

Исследование времен релаксации полиметиновых красителей для пассивной синхронизации мод твердотельных лазеров, генерирующих в области 750–850 нм

Р.Григонис*, Н.А.Дервянко**, А.А.Ищенко**, В.Сируткайтис*

Прямой метод возбуждения–зондирования определены времена релаксации τ просветленного состояния полиметиновых красителей (ПК), поглощающих свет в области 750–850 нм. Обсуждено влияние строения красителей и природы растворителя на время релаксации τ . Проанализирована роль различных типов внутри- и межмолекулярных взаимодействий в дезактивации электронно-возбужденного состояния красителей. Найдены перспективные ПК ($\tau = 11–75$ пс) для пассивной синхронизации мод в лазерах на кристаллах $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$, $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$, $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$.

Ключевые слова: время релаксации, дезактивация возбужденного состояния, пассивная синхронизация мод, полиметиновые красители.

1. Введение

В последнее время появились новые активные среды на электронно-колебательных переходах хрома, такие как $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$, $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$, $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$, максимумы полос генерации которых находятся на $\lambda = 758$, 794 и 830 нм [1]. В связи с этим возникла необходимость создания новых пассивных модуляторов для этих длин волн с малыми временами релаксации просветленного состояния τ с целью генерации сверхкоротких импульсов света. Поскольку ранее пассивная синхронизация мод (ПСМ) осуществлялась в основном в рубиновом лазере ($\lambda_g = 694.3$ нм), лазере на александрите (725–775 нм) и в неодимовых лазерах (1055–1079 нм) [2], то пассивные модуляторы для лазеров, генерирующих в области 750–850 нм, практически не были известны. Целью настоящей работы явился поиск красителей с малыми τ для создания на их основе пассивных затворов для лазеров на упомянутых выше новых активных средах. В качестве объектов исследования использовались симметричные катионные полиметиновые красители (ПК) ПК-1–ПК-16 (см. рис.1).

Выбор ПК среди других классов органических красителей для ПСМ обусловлен особенностями их спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств, изложенных в обзоре [2].

2. Эксперимент

В качестве растворителей использовались очищенные по специальным методикам этанол и ацетон, а в некоторых случаях – метанол, дейтерометанол. Измерение времен релаксации просветленного состояния красителей

проводилось в пикосекундном диапазоне прямым методом возбуждения–зондирования, т.к. он является наиболее экономичным и оперативным способом отбора красителей и растворителей для создания быстро релаксирующих модуляторов [3, 4]. Поскольку нас интересовали времена релаксации τ красителей, поглощающих вблизи $\lambda = 800$ нм, то в качестве генератора сверхкоротких импульсов применялся параметрический генератор света (ПГС) с перестраиваемой длиной волны. В качестве задающего генератора использовался импульсный лазер на неодимовом стекле с ПСМ и отрицательной обратной связью. Частота следования импульсов накачки составляла 0.5 Гц. Излучение такого лазера представляло собой пучок импульсов с длительностью каждого импульса 2 пс и интервалом между ними 11 нс. Из середины пучка при помощи элементов Поккельса выделялась последовательность, состоящая примерно из 180 импульсов.

После усиления последовательность импульсов направлялась на кристалл КДР, где генерировалась вторая гармоника, излучение которой использовалось для синхронной накачки ПГС на кристалле КДР. Поворачивая кристалл относительно оси ПГС, можно перестраивать длину волны генерируемого излучения от 770 до 1400 нм. На выходе из ПГС длительность отдельного импульса равнялась 1.5 пс, а его энергия составляла около 0.8 мкДж на длине волны 800 нм.

Энергия импульсов определялась измерителем энергии ИМО-2Н. Излучение, выходящее из ПГС, направлялось на клинообразную делительную пластинку 1 (рис.2), где оно делилось на три пучка. Наиболее интенсивный пучок с помощью зеркала 2 поступал на кювету 8 с красителем. Отраженный от передней поверхности пластины пучок направлялся на линию задержки 3, после чего попадал также на кювету с красителем и использовался для зондирования изменений поглощения. Однородность возбуждения зондируемого объема обеспечивалась подбором диаметра зондирующего пучка, который был в два раза меньше диаметра возбуждающего пучка. С помощью фильтра 4, помещенного на пути зондирующего пучка, отношение интенсивностей возбуждающего

*Центр лазерных исследований Вильнюсского университета, Литва, 2040 Вильнюс, ул. Саулетеке, 10; e-mail: valdas.sirutkaitis@ff.vu.lt

**Институт органической химии НАН Украины, 02094 Киев, ул. Мурманская, 5

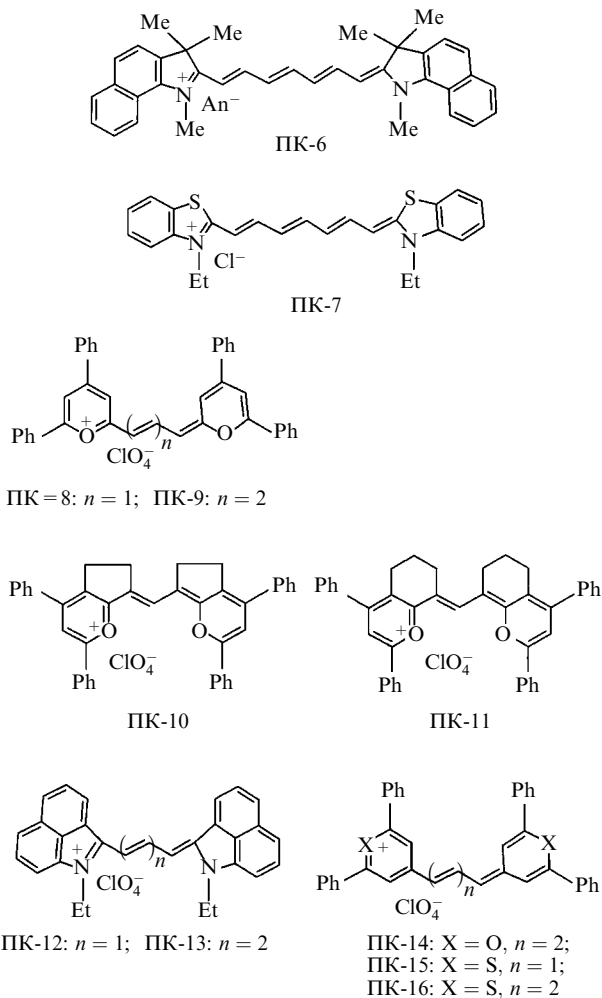
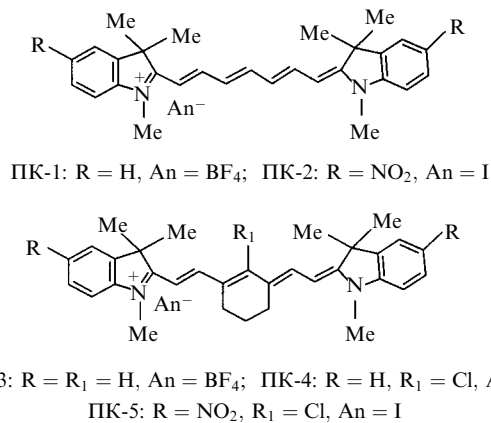


Рис.1. Структурные формулы полиметиновых красителей.

и зондирующего излучений подбиралось ~ 500. Получить большее отношение интенсивностей затруднительно, т. к. в этом случае существенную помеху создавало попадающее в зондирующий канал рассеянное возбуждающее излучение.

Для повышения точности, чувствительности и оперативности измерений использовался комплекс обработки данных и управления экспериментом на базе микроЭВМ. Энергии падающего на кювету и прошедшего через нее импульсов измерялись фотодиодами 10. Эти данные через интерфейсный блок вводились в память ЭВМ. Обработка данных включала в себя дискриминацию по

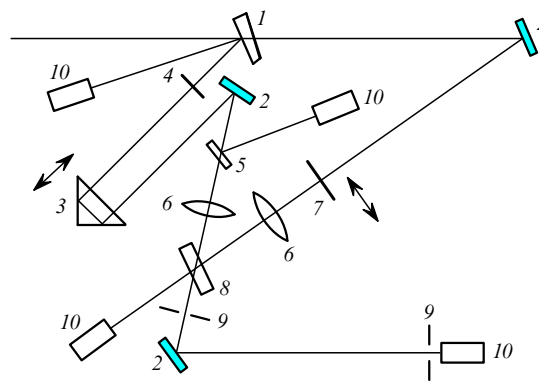


Рис.2. Схема экспериментальной установки для измерения времен релаксации красителей:

1 – клинообразная делительная пластинка; 2 – зеркала; 3 – линия задержки; 4 – фильтр; 5 – делительная пластинка; 6 – линзы; 7 – затвор; 8 – кювета с красителем; 9 – диафрагмы; 10 – фотодиоды.

амплитуде, ограничивающую флуктуации энергии в пределах 30 % от среднего значения, расчет погрешности измерений и окончательную обработку. Временная развертка в пределах 1000 пс осуществлялась с помощью линии задержки, управляемой ЭВМ. Применялся также электромагнитный затвор 7, позволяющий измерять пропускание кюветы как при возбуждении, так и без него. Это дало возможность в реальном масштабе времени измерять изменение оптической плотности

$$\Delta A = \lg \left[\frac{T_0}{T(t)} \right],$$

где $T(t)$ и T_0 – пропускание раствора красителя соответственно при возбуждении в момент времени t и без возбуждения.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Основные результаты измерений представлены в табл.1. В ней также приведены длины волн максимумов полос поглощения ПК λ_{\max} и сечения поглощения σ_{\max} в этих максимумах. Характерные зависимости от времени задержки изменения оптической плотности на примере растворов ПК-5 в этаноле и ацетоне изображены на рис.3. Сразу отметим, что различие в природе противоиона у ПК-1 - ПК-16 не влияет на времена релаксации в выбранной паре полярных растворителей, поскольку в них исследуемые красители находятся в диссоциированном состоянии [5].

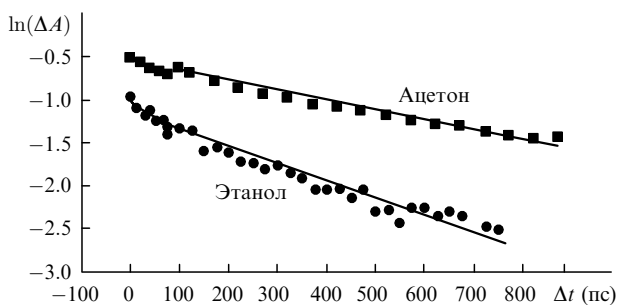


Рис.3. Зависимости $\ln(\Delta A)$ от времени задержки Δt для растворов красителя ПК-5 в ацетоне и этаноле.

Табл.1. Времена релаксации просветленного состояния и характеристики длинноволновых полос поглощения ПК-1–ПК-16 в этаноле и ацетоне.

Краситель	Этанол			Ацетон		
	λ_{\max} (нм)	σ_{\max} (10^{-16} см ²)	τ (пс)	λ_{\max} (нм)	σ_{\max} (10^{-16} см ²)	τ (пс)
ПК-1	742	8.9	306 ± 20	742	8.2	615 ± 20
ПК-2	762	9.0	403 ± 20	762	9.1	1100 ± 20
ПК-3	748	10.4	590 ± 25	748	10.1	–
ПК-4	778	10.0	574 ± 25	778	9.3	830 ± 25
ПК-5	798	7.2	508 ± 20	801	8.5	915 ± 20
ПК-6	793	7.3	265 ± 15	793	6.5	480 ± 15
ПК-7	765	8.5	585 ± 20	765	8.5	900 ± 20
ПК-8	803	2.7	75 ± 5	796	2.5	88 ± 5
ПК-9	898	3.3	13 ± 1	898	3.3	–
ПК-10	861	3.8	60 ± 5	858	3.9	90 ± 5
ПК-11	833	2.1	13 ± 1	833	1.9	–
ПК-12	762	5.1	35 ± 3	762	5.0	20 ± 3
ПК-13	861	7.3	18 ± 3	861	7.4	–
ПК-14	796	9.2	453 ± 20	796	9.7	578 ± 20
ПК-15	759	4.0	1060 ± 30	757	6.0	746 ± 20
ПК-16	876	7.8	96 ± 10	876	7.1	90 ± 10

Проанализируем сначала времена релаксации τ в этаноле в группе родственных по химическому строению соединений – производных индолтрикарбоцианина ПК-1 – с незамещенной полиметиновой цепью. Введение насыщенных триметиленовых групп в γ - и γ' -положения этой цепи (ПК-3 и ПК-4) приводит к значительному увеличению времени релаксации. Подобный эффект наблюдается и в ряду их 5,5'-динитрозамещенных красителей ПК-2 и ПК-5. Такой рост τ можно объяснить повышением жесткости структуры при циклизации звеньев полиметиновой цепи. Известно, что именно изомеризационные процессы, возникающие за счет поворотов вокруг ее связей (или крутильные колебания вокруг них), являются основным безызлучательным каналом дезактивации электронно-возбужденных состояний полиметинов [5].

Обращает на себя внимание то, что бензannelирование красителя ПК-1 по связям С6–С7 и С6'–С7' (ПК-6) гетероостатка, которое не должно существенно влиять на фотоизомеризационные процессы вокруг связей полиметиновой цепи, уменьшает время релаксации этого соединения примерно в 2 раза. Вероятнее всего, столь сильное уменьшение τ связано с усилением внутренней конверсии за счет существенного уменьшения энергетического зазора между S_0 - и S_1 -состояниями при переходе от соединения ПК-1 к ПК-6.

Батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения при таком переходе составляет более 50 нм и λ_{\max} достигает области поглощения 800 нм, начиная с которой названная конверсия у ПК играет весомую роль в дезактивации их электронно-возбужденного состояния [5]. Роль конверсии также весьма существенна в винилогических рядах красителей, в которых удлинение полиметиновой цепи (увеличение n) на одну виниленовую группу сопровождается батохромным сдвигом полосы на 100 нм [5]. Так, переход от карбоцианинов (ПК-8, ПК-12, ПК-15) к соответствующим дикарбоцианинам (ПК-9, ПК-13, ПК-16) приводит к значительному уменьшению τ .

Аналогичные тенденции могут также иметь место при замене гетероатомов при постоянной длине полиметиновой цепи. Например, тиопирилоцианин ПК-16, полоса поглощения которого значительно сдвинута от 800

нм в длинноволновую область, обладает почти в 5 раз меньшим временем релаксации, чем его кислородный аналог ПК-14 с $\lambda_{\max} < 800$ нм. Однако замена изопропилиденовых групп в гетероостатках ПК-1 атомами серы (ПК-7) в противоположность аналогичной замене в паре ПК-14 и ПК-16 заметно увеличивает τ . По-видимому, рост τ связан со значительным ослаблением вибронных взаимодействий (ВВ), характерным для такого рода замен [6]. В области поглощения этих красителей внутренняя конверсия является более слабым каналом дезактивации их возбужденного состояния, чем ВВ. По этой причине, вероятнее всего, и более короткий винилог соединения ПК-16 краситель ПК-15 имеет весьма высокое время релаксации.

Дополнительная диссипация энергии возбуждения ПК-7, ПК-15 и ПК-16 может быть связана с усилением интеркомбинационной конверсии из-за наличия в молекулах этих красителей тяжелых атомов серы. При этом у последнего красителя она должна быть гораздо больше, чем у первых двух, за счет сближения синглетных и триплетных уровней в результате углубления окраски при переходе от ПК-7 и ПК-15 к ПК-16. Действительно, при таком переходе τ резко уменьшается.

Особенно заметное усиление ВВ достигается у ПК, содержащих гетероостатки α -пирилия [7] и бенз[с,d]индолия [8]. На основе последнего созданы широко известный краситель 3274y и его аналоги с малыми τ для ПСМ-лазеров, генерирующих в области 1060 нм [9–11]. Действительно, среди исследуемых соединений наименьшие времена релаксации имеют ПК-8–ПК-11 (α -пирильный гетероостаток) и ПК-12, ПК-13 (бенз[с,d]индолий гетероостаток). Роль ВВ в дезактивации возбужденных состояний ПК весьма показательна при сравнении соединений, содержащих на концах полиметиновой цепи изомерные гетероостатки. Так, у α -пирилоцианинов (ПК-8–ПК-11) существенный рост названных взаимодействий происходит вследствие способности некоторых связей гетероостатков резко изменять свой порядок (длину) при возбуждении [6, 7]. Замена этих гетероостатков изомерными им гетероостатками γ -пирилия (ПК-14) или γ -тиопирилия (ПК-15, ПК-16), у которых такого типа

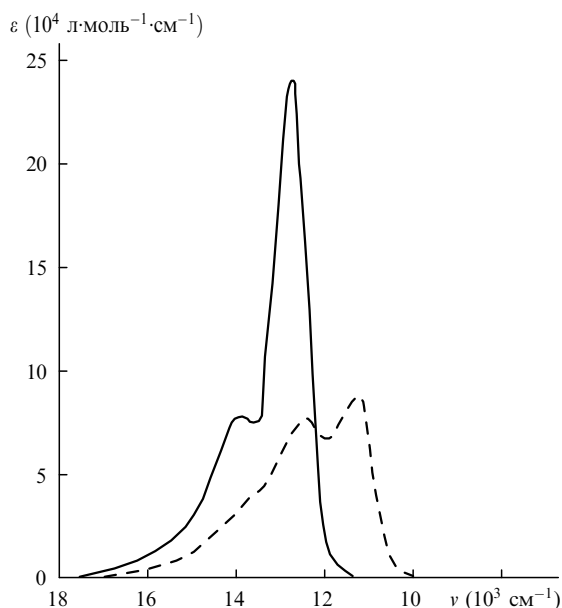


Рис.4. Спектры экстинкции ε растворов ПК-9 (штриховая кривая) и ПК-14 (сплошная кривая) в этаноле.

связи отсутствуют, резко ослабляет ВВ [6, 7]. В результате у соединений ПК-14–ПК-16 по сравнению с красителями ПК-8–ПК-11 величины τ и σ_{\max} значительно возрастают, а полосы поглощения сильно сужаются (см. табл.1, рис.4).

Следует, однако, отметить, что α -пирилоцианины поглощают свет в гораздо более длинноволновой области (сдвинутой примерно на 100 нм), чем их γ -изомеры (ср. ПК-9 и ПК-14, табл.1 и рис.4). В связи с этим можно предположить, что уменьшение τ при переходе от последних к первым связано с усилением внутренней конверсии за счет сильного уменьшения энергетического зазора между S_0 - и S_1 -состояниями изомерных красителей. Однако у α -пирилокарбоцианина ПК-8 и γ -пирилодикарбоцианина ПК-14, обладающих практически одинаковыми λ_{\max} , описанная выше тенденция в изменении τ также сохраняется (табл.1). Следовательно, дезактивация возбужденных состояний α -пирилоцианиновых красителей осуществляется, в первую очередь, за счет ВВ.

Дополнительного уменьшения τ у соединений типа ПК-8 и ПК-9 можно достичь путем введения насыщенных ди- и триметиленовых мостиковых групп в положения 2,2',7,7' их хромофора (ПК-10 и ПК-11). Такая циклизация звеньев хромофора усиливает ВВ [12], внутреннюю конверсию и стерические препятствия в молекуле (нарушает копланарность структуры) [13]. Все эти факторы способствуют уменьшению τ . Шестиузелный цикл в меньшей степени, чем пятиузелный, усиливает ВВ [12] и внутреннюю конверсию (меньший батохромный сдвиг при переходе от ПК-8 к ПК-11, чем при переходе к ПК-10), но существенно нарушает копланарность хромофора [12]. Последнее обстоятельство, вероятнее всего, обуславливает большее уменьшение τ у ПК-11 по сравнению с ПК-10.

Ранее для ПК-1 и ПК-7 были измерены τ в наносекундном временном диапазоне [14–16]. В спирте для ПК-1 получено $\tau = 1.13 \pm 0.08$ нс [14] и 1.2 нс [15], а для ПК-7 – 1.3 нс [16]. Обращает на себя внимание то, что эти значения существенно выше измеренных нами аналогичных величин для тех же красителей в пикосекундном диапа-

зоне (табл.1). Эти различия, вероятнее всего, связаны с тем, что в каждом временном диапазоне регистрируются разные по длительности промежуточные релаксационные состояния красителя. Действительно, такие состояния обнаруживаются при исследовании мгновенных спектров [14, 17]. Например, в спектрах ПК-1 (с временным разрешением 200 фс) в этаноле зарегистрированы две компоненты с $\tau = 2.9 \pm 0.3$ пс и 300 ± 100 фс [17]. В зависимости от временного интервала промежуточными релаксационными состояниями могут быть перестраивающиеся сольватные оболочки красителей (динамическое неоднородное уширение) [5], фотоизомеры [5] и состояния, обладающие сильной колебательной релаксацией [17].

Оптимизации времени релаксации ПК можно достигнуть в результате использования растворителей различной природы [9, 10, 18]. Такая возможность имеется для всех исследуемых красителей (табл.1). В зависимости от их строения варьированием природы растворителя время τ удается изменить в 1.5–2.5 раза. Наиболее чувствительны к изменению природы растворителя трикарбоцианины, а наименее – карбоцианины. Это обусловлено тем, что удлинение полиметиновой цепи увеличивает степень нарушения равномерности распределения заряда в хромофорах красителей, следствием чего является усиление специфических электростатических взаимодействий заряженных центров ПК с молекулами среды [19].

Наибольшее нарушение равномерности такого распределения достигается у трикарбоцианина ПК-2, содержащего в гетероостатке сильно электронно-акцепторную нитрогруппу. Введение этой группы понижает электронодонорность индоленинового гетероцикла и приводит к отклонению ее от средней. Такое отклонение, как и удлинение полиметиновой цепи, сопровождается усилением сольватационных эффектов [19], поэтому соединение ПК-2 имеет максимальный среди исследуемых красителей диапазон изменения τ при переходе от этанола к ацетону.

Введение электронодонорных насыщенных триметиленовых групп в γ - и γ' -положения цепи несколько выравнивает распределение заряда в хромофоре [12]. В результате чувствительность времени релаксации трикарбоцианинов ПК-3–ПК-5 к изменению природы растворителя уменьшается по сравнению с чувствительностью соответствующих красителей с незамещенной полиметиновой цепью ПК-1 и ПК-2. Аналогичная тенденция наблюдается при переходе от ПК-8 к ПК-10 и ПК-11. Наибольшая равномерность в распределении заряда среди ПК с используемыми в данной работе гетероостатками достигается у красителей на основе бенз[с,д]индолия [8], поэтому карбоцианин ПК-12 имеет минимальный среди исследуемых красителей диапазон изменения времени релаксации τ .

Из полученных данных, а также результатов работ [9, 10] следует, что ПК, поглощающие свет в ближнем ИК диапазоне, имеют, как правило, наименьшие времена релаксации в спиртах. Это связано с тем, что молекулы последних могут дезактивировать возбужденные состояния красителей не только за счет специфической сольватации их заряженных центров, но и в результате перекрытия обертонов валентных колебаний гидроксильной группы спиртов с длинноволновыми электронными переходами ПК. Действительно, замена метанола его дейтерированным аналогом CD_3OD вызывает увеличение τ в

ПК-1 от 173 до 180 пс, а в ПК-12 от 25 до 32 пс. Наоборот, использование метилового спирта вместо этилового несколько уменьшает τ , например на 2 пс в ПК-1 и ПК-11. Это вызвано тем, что процентное содержание гидроксильных групп в молекуле метанола максимально в ряду гомологических спиртов. Аналогичный эффект в ПК, поглощающих свет в области 1000 нм, при такой замене растворителей выражен сильнее вследствие большого перекрытия обертонов высокочастотных колебаний молекул среды с длинноволновым электронным переходом красителей [5].

Таким образом, уменьшение τ в ПК может быть достигнуто путем удлинения полиметиновой цепи, введением гетероостатков со связями, способными сильно изменять свою длину при возбуждении, тяжелых атомов и насыщенных мостиковых групп в определенные положения хромофора. При этом необходимо учитывать, что любые структурные изменения, приводящие к батохромным сдвигам полос поглощения ПК в область $\lambda > 800$ нм заметно уменьшают времена жизни за счет усиления внутренней конверсии. Дополнительное уменьшение τ достигается в полярных, особенно гидроксилсодержащих, растворителях.

4. Заключение

Наиболее подходящими ПК для создания на их основе пассивных модуляторов для лазеров, генерирующих в области 750–850 нм, являются красители ПК-8–ПК-13, т.к. они имеют сравнительно малые времена релаксации при высоких сечениях поглощения. К тому же максимумы полос поглощения ПК-12 (760 нм), ПК-8 (792 нм) и ПК-11 (833 нм) практически совпадают с максимумами полос генерации соответственно кристаллов $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ (758 нм), $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ (794 нм) и $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ (830 нм). В связи с этим упомянутые красители могут применяться для осуществления ПСМ в данных лазерах. Важно, что ПСМ реализуется при использовании нетоксичных растворителей типа спиртов, в которых слабо выражены побочные нелинейно-оптические эффекты, например самофокусировка. ПК-1–ПК-7 и

ПК-14–ПК-16 из-за больших времен релаксации просветленного состояния мало пригодны в лазерах с ПСМ для генерации сверхкоротких импульсов. Однако они должны представлять интерес для модуляции добротности твердотельных лазеров, излучающих в области 750–850 нм.

Таким образом, временами релаксации ПК можно целенаправленно управлять путем изменения строения ПК и природы растворителя, руководствуясь закономерностями, полученными в настоящей работе.

1. Митягин М.В., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шкадаревич А.П., Ягудин Ш.И. *Изв.АН СССР.Сер.физич.*, **54**, 1512 (1990).
2. Ищенко А.А. *Квантовая электроника*, **21**, 513 (1994).
3. Eason R.W., Greenhow R.G., Mattew J.A.D. *IEEE J. Quantum Electron.*, **17**, 95 (1981).
4. Bruckner V., Feller K.-H., Grumid U.-V. *Applications of time-resolved optical spectroscopy* (Leipzig, Akademische Verlag-gesellschaft, 1990).
5. Ищенко А.А. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей* (Киев, Наукова думка, 1994).
6. Ищенко А.А. *Оптика и спектроскопия*, **77**, 771 (1994).
7. Ищенко А.А. *Изв.АН. Сер.химич.*, № 9, 2194 (1996).
8. Ищенко А.А., Демчук М.И., Михайлов В.П., Юмашев К.В., Прокошин П.В. *ЖПС*, **48**, 487 (1988).
9. Барейка Б.Ф., Данелюс Р.В., Дикчюс Г.А., Дядюша Г.Г., Ищенко А.А., Кудинова М.А., Пискаркас А.С., Сируткайтис В.А., Толмачев А.И. *Квантовая электроника*, **9**, 2289 (1982).
10. Grigonis R., Ishchenko A., Sinkevicius G., Sirutkaitis V., Slominskij Yu. *Lasers and Ultrafast Process*, **4**, 38 (1991).
11. Grigonis R., Eidenas M., Sirutkaitis V., Bezrodnyi V., Ishchenko A., Slominskij Yu. *Ultrafast process in spectroscopy* (N.Y., Plenum Press, 1996, p. 449–453).
12. Ищенко А.А., Кудинова М.А., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. *Журн.органической химии*, **22**, 170 (1986).
13. Кудинова М.А., Деревянко Н.А., Дядюша Г.Г., Ищенко А.А., Толмачев А.И. *Химия гетероциклических соединений*, № 9, 1195 (1981).
14. Muller A., Schulz-Hennig J., Tashiro H. *Appl.Phys.*, **12**, 333 (1977).
15. Beddard G.S., Doust T., Porter G. *Chem.Phys.*, **61**, 17 (1981).
16. Деркачева Л.Д., Петухов В.А., Тренева Е.Г. *Оптика и спектроскопия*, **41**, 971 (1976).
17. Martini I., Hartland G.V. *Chem.Phys.Letts*, **258**, 180 (1996).
18. Soper S.A., Mattingly Q.L. *J.Amer.Chem.Soc.*, **116**, 3744 (1994).
19. Ищенко А.А. *Изв.АН.Сер.химич.*, № 7, 1227 (1994).