

Двухфотонное возбуждение феналемина 512 излучением Nd:YAG-лазера наносекундной длительности

В.А.Светличный, Т.Н.Копылова, Ю.П.Мешалкин, Е.Н.Приходько

Методом двухквантового эталона определено сечение двухфотонного поглощения эффективного лазерного красителя в красной области спектра 6-(Cyclohexylamino)-3-trifluoromethyl-1H-phenalen-1-one (феналемина 512) в этаноле и полиметилметакрилате при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера (1064 нм) наносекундной длительности. При двухфотонном возбуждении получена генерация феналемина 512 в растворах, полимерной матрице и каплях.

Ключевые слова: лазерные красители, сечение двухфотонного поглощения, двухфотонно-возбуждаемая флуоресценция и генерация, двухфотонные лазеры.

1. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к изучению органических материалов с большим сечением двухфотонного поглощения (ДФП). Это связано с возможностью их практического использования в различных оптоэлектронных устройствах [1]. В ряде случаев необходимо, чтобы материал (молекула) кроме эффективного ДФП обладал хорошими излучательными свойствами при таком возбуждении.

Одно из интересных нелинейных оптических явлений, которое активно исследуется в настоящее время – генерация вынужденного излучения при двухфотонном возбуждении. Двухфотонно-возбуждаемая генерация (ДФВГ) открывает возможность получения перестраиваемого лазерного излучения органических соединений, излучающих в видимой и ближней УФ областях спектра, при накачке мощными красными и ИК лазерами. При этом исключается необходимость использования дорогостоящих нелинейных материалов, необходимых для получения гармоник и параметрического преобразования частоты, появляется возможность создания простых волоконных конфигураций лазерных систем с преобразованием частоты излучения.

При двухфотонном возбуждении получена генерация на целом ряде органических соединений различного строения. Для возбуждения ДФВГ в активных средах на основе органических молекул чаще всего используется импульсное излучение твердотельных лазеров ближней ИК области спектра пикосекундной длительности [2, 3]. При пикосекундном возбуждении легко достигаются плотности мощности возбуждающего излучения до десятков ГВт/см² без разрушения оптических элементов. Большие плотности мощности накачки позволяют получить

концентрацию возбужденных молекул, достаточную для эффективной генерации. Наряду с этим для получения ДФВГ используются и наносекундные лазеры [4, 5]. В работе [6] продемонстрировано вынужденное излучение органического хромофора GFP при двухфотонном возбуждении фемтосекундными импульсами титан-сапфирового лазера.

К настоящему времени получены КПД ДФВГ до 9 % от энергии накачки [3] и до 27 % от поглощенной активной средой энергии [5]. Актуален поиск новых высокоэффективных активных сред двухфотонно-возбуждаемых лазеров на основе сложных органических молекул и создание оригинальных лазерных систем с их использованием.

В настоящей работе продолжены исследования [7] излучательных характеристик двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции (ДФВФ) и генерации эффективного лазерного красителя феналемина 512 в растворах и полиметилметакрилате (ПММА) при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера (1064 нм) наносекундной длительности.

2. Эксперимент

Феналемин 512 (рис.1) – эффективный и фотостабильный лазерный краситель, излучающий в красной области спектра (590 – 630 нм), важной для медицинских примене-

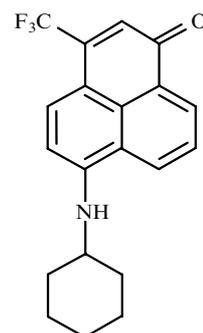


Рис.1. Структурная формула феналемина 512.

В.А.Светличный, Т.Н.Копылова, Е.Н.Приходько. Сибирский физико-технический институт при Томском государственном университете, Россия, 634050 Томск, пл. Новособорная, 1; e-mail: svet@elefot.tsu.ru

Ю.П.Мешалкин. Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630092 Новосибирск, просп. К.Маркса, 20

Поступила в редакцию 6 апреля 2004 г.

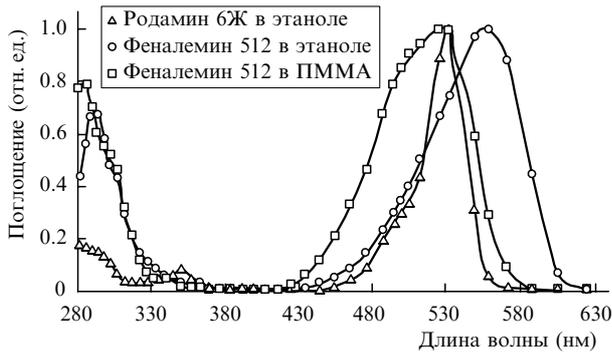


Рис.2. Спектры поглощения родамина 6Ж в этаноле и феналемина 512 в этаноле и ПММА.

ний, был предоставлен нам НПФ «АЛЬФА-АКОНИС» (Долгопрудный, Россия) и имел степень чистоты «для квантовой электроники». Феналемин 512 эффективно генерирует лазерное излучение при различных параметрах накачки. Максимум длинноволновой полосы поглощения этого красителя в этаноле находится на $\lambda_{abs} = 560$ нм. В неполярных растворителях и полимерах (толуол, этилацетат, ПММА) наблюдается коротковолновый сдвиг полосы поглощения феналемина 512. В ПММА положения максимумов поглощения феналемина 512 и родамина 6Ж практически совпадают (рис.2), но длинноволновая полоса поглощения этого красителя значительно шире ($\Delta\lambda_{1/2} = 80$ нм). КПД генерации феналемина 512 при возбуждении излучением 2-й гармоники Nd:YAG-лазера достигает в растворах 50 %, а в полимерных матрицах – 39 %, что сравнимо или превышает КПД генерации ксантеновых красителей и пиррометенов, излучающих в этой области спектра [7, 8]. Хорошую эффективность генерации и фотостабильность феналемина 512 демонстрирует и при УФ возбуждении (XeCl-лазер, 308 нм): КПД генерации составляет 25 % в растворах и 16 % в ПММА [7].

Полимерные материалы были также предоставлены НПФ «АЛЬФА-АКОНИС», из них вырезались параллелепипеды размером $20 \times 10 \times 10$ мм, которые затем подвергались ручной полировке. Использовались растворители – этанол и пропиленгликолькарбонат (ПГК). Этанол подвергался дополнительной очистке, ПГК фирмы «Merck» применялся без дополнительной подготовки. Спектрально-люминесцентные характеристики феналемина 512 при линейном возбуждении исследовались по стандартным методикам при помощи спектрофотометра Spexord M40 и спектрофлуориметра Hitachi 850.

Сечение ДФП оценивалось методом двухквантового эталона на экспериментальной установке для исследования спектров ДФВФ [9] по формуле

$$\delta_x = \frac{\delta_{et} \eta_{et} C_{et} I_x^{TPF}}{\eta_x C_x I_{et}^{TPF}}, \quad (1)$$

где δ_{et} – сечение ДФП эталона; η_{et} и η_x – квантовый выход флуоресценции эталона и исследуемого вещества; C_{et} и C_x – концентрация эталона и исследуемого вещества; I_{et}^{TPF} и I_x^{TPF} – интенсивности ДФВФ эталона и исследуемого вещества.

Однако для широкого круга применений важным свойством красителей является способность эффективно излучать при двухфотонном возбуждении. В этом случае целесообразно использовать другую характеристику –

эффективность ДФВФ, равную произведению сечения ДФП на квантовый выход флуоресценции:

$$\delta_x \eta_x = \frac{\delta_{et} \eta_{et} C_{et} I_x^{TPF}}{C_x I_{et}^{TPF}}, \quad (2)$$

В качестве эталона применялся этанольный раствор родамина 6Ж при концентрации 10^{-4} моль/л с известным сечением ДФП: $\delta = 1.3 \times 10^{-49}$ см⁴·с·фот.⁻¹·мол.⁻¹ [10]. Возбуждающий лазер имел следующие характеристики излучения: $\lambda_{las} = 1064$ нм, $P = 1.2$ Вт, $t_{1/2} = 200$ нс, $f = 3$ кГц, $E_p = 0.4$ мДж, $W_p = 5$ МВт/см².

Использовать данную методику измерения сечения ДФП можно в случае линейности двухфотонного процесса, т. е. когда зависимость интенсивности ДФП от плотности мощности возбуждения $I^{TPF}(W_p)$ является квадратичной или близкой к ней. При больших плотностях мощности возбуждения (десятки и сотни МВт/см²) такая зависимость часто нарушается [11]. В этом случае можно говорить об относительной эффективности ДФВФ. Однако и эта характеристика важна, поскольку именно в таких жестких условиях работают двухфотонно-возбуждаемые лазеры.

Относительная эффективность ДФВФ при мощном лазерном возбуждении (300 МВт/см²) исследовалась на установке, представленной на рис.3,а. Излучение основной гармоники Nd:YAG-лазера (1064 нм) проходило через диафрагму Д диаметром 4 мм и фокусировалось длиннофокусной линзой Л с фокусным расстоянием $F = 350$ мм. Кювета с исследуемым раствором или полимерным образцом помещалась на расстоянии 300 мм от фокусирующей линзы в сходящемся пучке. Ослабление из-

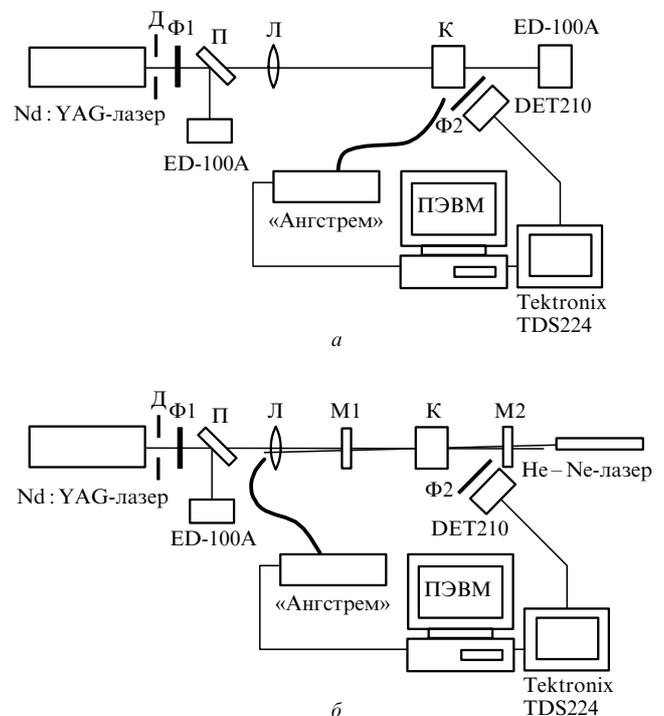


Рис.3. Схема экспериментальной установки для исследования ДФВФ (а) и ДФВГ (б):

Д – диафрагма; $\Phi 1, \Phi 2$ – светофильтры; M1, M2 – зеркала резонатора; Л – сферическая линза; П – делительная пластина; К – исследуемый образец; ED-100A – пьезоэлектрические приемники; DET210 – фотодиод; «Ангстрем» – спектрометр; Tektronix TDS224 – осциллограф.

лучения осуществлялось нейтральными светофильтрами Ф1. Контроль падающего и прошедшего через образец излучения осуществлялся пироэлектрическими приемниками ED-100А фирмы «Gentec EO». ДФВФ наблюдалась с помощью лазерного спектрометра на основе фотодиодной линейки («Ангстрем», Новосибирск) с оптоволоконным вводом (диаметр волокна 0.3 мм) в перпендикулярном к возбуждающему излучению направлению.

Для получения генерации (в продольной схеме возбуждения) использовалась линза Л с фокусным расстоянием $F = 100$ мм и резонатор Фабри–Перо с базой 80 мм, который юстировался при помощи He–Ne-лазера (рис.3.б). Коэффициенты отражения R диэлектрических зеркал М1 и М2 на длине волны возбуждения (1064 нм) были равны 0.20 и 0.50, а на длине волны генерации феналемина 512 (~600 нм) – 0.30 и 0.95 соответственно. Таким образом, излучение генерации выводилось навстречу пучку накачки. Уменьшение базы резонатора приводило к разрушению диэлектрического покрытия зеркал мощным сфокусированным излучением накачки (порог разрушения при моноимпульсном возбуждении составлял не менее 200 МВт/см²). Спектр излучения генерации также регистрировался спектрометром «Ангстрем».

Флуоресценция и вынужденное излучение в капле, которая подвешивалась в воздухе на металлическом капилляре, возбуждалась по схеме, приведенной на рис.3.а. Особенности формирования устойчивых капель описаны ниже. Временные характеристики излучения регистрировались скоростными pin-фотодиодами Thorlabs DET210 и осциллографом Tektronix TDS224.

3. Результаты исследований

Измерение сечения ДФП и эффективности ДФВФ. Результаты измерений для феналемина 512 при возбуждении основной гармоникой Nd:YAG-лазера (1064 нм) представлены в табл.1. Положения максимумов и форма спектров флуоресценции при линейном и двухфотонном возбуждении феналемина 512 и родамина 6Ж совпадают [7].

На рис.4 показаны зависимости интенсивности ДФВФ от мощности возбуждения. Видно, что в исследуемом диапазоне мощностей возбуждения зависимость $I^{TRF}(W_p)$ близка к квадратичной, что говорит о корректности определения сечения ДФП.

Сечение ДФП (9.2×10^{-50} см⁴·с·фот.⁻¹·мол.⁻¹) и эф-

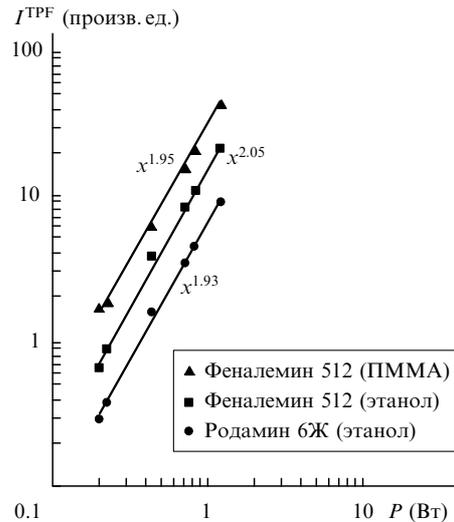


Рис.4. Зависимости интенсивностей ДФВФ феналемина 512 и родамина 6Ж от мощности возбуждающего излучения (точки). Сплошные линии – аппроксимация степенной функцией.

фективность ДФВФ феналемина 512 в ПММА выше, чем в растворе. Для родамина 6Ж сечение ДФП в этаноле и ПММА не изменяется. Анализ литературных данных показал, что обычно в твердой матрице сечение ДФП ниже, чем в растворах [10, 12]. Проведенные нами ранее эксперименты с другими красителями феналеминового ряда также показали, что в растворах эффективности ДФВФ у них выше, чем в ПММА [7]. Таким образом, феналемин 512 представляет интерес как краситель, эффективно флуоресцирующий в твердых матрицах при двухфотонном возбуждении. Изучение влияния матрицы на ДФП органических красителей – предмет дальнейших исследований.

В табл.2 приведены результаты измерения относительной эффективности ДФВФ при мощном лазерном возбуждении ($W_p = 300$ МВт/см²), когда зависимость $I^{TRF}(W_p)$ не является квадратичной. За единицу принята эффективность ДФВФ родамина 6Ж в этаноле при данной плотности мощности. Измерения зависимости $I^{TRF}(W_p)$ в интервале 250–500 МВт/см² показали, что для этанольных растворов родамина 6Ж тангенс угла наклона кривой составляет 1.3, а для растворов феналемина 512 он равен 1.15. Это говорит о наличии в воз-

Табл.1. Спектрально-люминесцентные характеристики, сечение ДФП и эффективность ДФВФ красителей.

Соединение	Раствор или матрица	λ_{abs} (нм)	λ_{fl} (нм)	Стоксов сдвиг (нм)	Квантовый выход флуоресценции	Сечение ДФП (10^{-50} см ⁴ ·с·фот. ⁻¹ ·мол. ⁻¹)	Эффективность ДФВФ (10^{-50} см ⁴ ·с·фот. ⁻¹ ·мол. ⁻¹)
Родамин 6Ж	Этанол	532	560	28	0.95	13* [10]	12
	ПММА	535	565	30	0.95 ± 0.05	13.5 ± 0.5	12.5 ± 0.5
Феналемин 512	Этанол	560	600	40	0.70 ± 0.05	4.1 ± 0.5	2.9 ± 0.5
	ПММА	530	580	50	0.52 ± 0.05	9.2 ± 0.5	4.8 ± 0.5

Табл.2. Относительная эффективность ДФВФ при мощном возбуждении ($W_p = 300$ МВт/см²) и характеристики ДФВГ.

Соединение	Раствор или матрица	Относительная эффективность ДФВФ	λ_{las} (нм)	Порог ДФВГ (МВт/см ²)
Родамин 6Ж	Этанол	1	603*	1000*
	ПММА	0.53 ± 0.03	–	–
Феналемин 512	Этанол	0.43 ± 0.03	629*, 637**	400*, 800**
	ПММА	0.55 ± 0.03	615***	350***

*Длина кюветы 20 мм; ** длина кюветы 50 мм; *** длина образца 17 мм.

бужденной среде нелинейных процессов, понижающих эффективность ДФВФ. При мощном лазерном возбуждении эффективность ДФВФ феналемина 512 в ПММА, как и при менее мощном возбуждении, выше, чем в этанольном растворе. Для родамина 6Ж при мощном возбуждении эффективность ДФВФ в ПММА понижается по сравнению с таковой в растворе.

ДФВГ в растворах и ПММА. Генерация родамина 6Ж и феналемина 512 в растворах и полимерных матрицах исследовалась в продольной схеме возбуждения на установке, описанной выше. Раствор исследуемого красителя помещался в прямоугольную кювету. Длина оптического пути в растворе составляла от 20 до 50 мм, в полимерном образце – 17 мм.

Определены длины волн излучения генерации и ее пороговые характеристики (КПД генерации не измерялся). Результаты представлены в табл.2. Для родамина 6Ж получена генерация в кювете длиной 20 мм при концентрации красителя 10^{-2} моль/л. Пороговая плотность мощности накачки $W_{th} = 1000$ МВт/см². При изменении использованных в эксперименте длины кюветы или концентрации родамина 6Ж генерация не наблюдалась. Причиной высокого порога генерации, по-видимому, является то, что спектры поглощения и флуоресценции у родамина 6Ж значительно перекрываются (стоксов сдвиг составляет около 30 нм). Это приводит к значительной реабсорбции и затрудняет получение генерации при продольном возбуждении. Длина волны ДФВГ $\lambda_{TRL} = 603$ нм из-за реабсорбции значительно сдвинута в длинноволновую область относительно длины волны $\lambda_{fl} = 560$ нм, соответствующей максимуму полосы флуоресценции.

Для феналемина 512 в этанольном растворе наблюдалась генерация при концентрации красителя 10^{-2} моль/л и длинах кюветы L от 20 до 50 мм. При $L = 20$ мм пороговая плотность мощности $W_{th} = 400$ МВт/см², а при $L = 50$ мм имеем $W_{th} = 800$ МВт/см², при этом длина волны генерации $\lambda_{TRL} = 629$ и 637 нм соответственно. Стоксов сдвиг для феналемина 512 в этаноле составляет 40 нм, и влияние реабсорбции на излучение концентрированного раствора слабее, поэтому при меньшей эффективности ДФВФ порог генерации для этого соединения меньше, чем для родамина 6Ж.

Для феналемина 512 в ПММА генерация исследовалась в образце длиной 17 мм при концентрации красителя 10^{-2} моль/л. Порог генерации феналемина 512 в ПММА понизился до 350 МВт/см², длина волны генерации $\lambda_{TRL} = 615$ нм. Понижение порога генерации феналемина 512 в ПММА по сравнению с таковым в этанольных растворах связано с увеличением стоксова сдвига до 50 нм, и более высокой эффективностью ДФВФ.

Стоит отметить, что кроме реабсорбции на порог генерации значительно влияет концентрационное тушение флуоресценции. Для родамина 6Ж этот процесс начинает сказываться уже при концентрациях $C \leq 10^{-3}$ моль/л. Для феналемина 512 мы наблюдали концентрационное тушение при $C > 5 \times 10^{-3}$ моль/л.

Особенности ДФВГ в капле. Возможность наблюдения вынужденной флуоресценции в каплях показана в ряде работ [13, 14]. Диэлектрическая сфера (капля), являясь резонатором, обладает набором собственных колебаний. При совпадении частоты падающей на каплю световой волны с частотой одной из собственных мод сферы внутреннее оптическое поле в ней может многократно

усиливаться, особенно в области максимумов (в $10^4 - 10^6$ раз) [15]. Резонансные свойства сферических частиц открывают перспективы создания на их основе уникальных источников излучения с высоким КПД. Изучение ДФВГ в каплях представляет несомненный интерес.

Исследование ДФВФ и ДФВГ феналемина 512 в каплях проводилось на той же установке, что и исследование ДФВФ в растворах (рис.3,а). Концентрация красителя $C = 10^{-2}$ моль/л. В качестве растворителя применялся ПГК. Излучательные характеристики феналемина 512 в ПГК (спектр, квантовый выход, КПД генерации) не отличаются от таковых в этаноле, в то же время ПГК имеет большую вязкость и малую скорость испарения. Висячие капли из ПГК устойчивы в воздухе продолжительное время. Капли подвешивались на конце металлического капилляра и имели диаметр от 1 до 2 мм. Особенности эксперимента по исследованию генерации излучения феналемина 512 в капле описаны в [7].

Спектр ДФВФ феналемина 512 в капле не отличается от спектра обычной флуоресценции в растворе. Наблюдаемая интенсивная ДФВФ легко регистрировалась при облучении даже не сфокусированным излучением, когда $W_p = 20$ МВт/см², т.к. плотность мощности возбуждения внутри капли, обладающей фокусирующими свойствами, значительно превышала падающую.

При увеличении плотности мощности накачки наблюдалась генерация. Длина волны ДФВГ в капле ($\lambda_{TRL} = 649$ нм) сдвинута по сравнению с растворами в красную область (в растворе при $L = 50$ мм $\lambda_{TRL} = 637$ нм). Сдвиг длины волны генерации связан с наличием реабсорбции в среде и высокой добротностью мод шепчущей галереи в сферическом резонаторе, поскольку в высокодобротном резонаторе увеличивается время жизни фотонов, что приводит к более сильному влиянию реабсорбции. Генерация в капле наблюдается на фоне интенсивного спонтанного излучения. В зависимости от диаметра капли, размеров поперечного сечения падающего излучения и места падения излучения накачки на каплю пороговая плотность мощности излучения, при которой возникла генерация, изменялась от 100 до 600 МВт/см².

4. Заключение

Методом двухквантового эталона нами определено сечение ДФП феналемина 512 при воздействии на него наносекундного излучения Nd:YAG-лазера (1064 нм), которое составило 4.1 и 9.2×10^{-50} см⁴·с·фот.⁻¹·мол.⁻¹ в этаноле и ПММА соответственно, что сравнимо с сечением ДФП родамина 6Ж. Высокая эффективность ДФВФ феналемина 512 в ПММА делает его перспективным двухфотонным материалом.

Показано, что при мощном лазерном возбуждении эффективность излучения при двухфотонном возбуждении феналемина 512 остается высокой.

Получена ДФВГ феналемина 512 в растворах, ПММА и капле миллиметрового размера. Исследованы пороговые и спектральные характеристики ДФВГ.

Изучено влияние реабсорбции на характеристики ДФВГ. Установлено, что для двухфотонно-возбуждаемых лазеров (по сравнению с обычными лазерами на красителях) потери на длине волны генерации значительно уменьшают ее эффективность. В связи с этим актуален поиск активных сред с минимальной реабсорбцией.

Установлено, что пороговый уровень возбуждения

ДФВГ в капле уменьшается, упрощается схема возбуждения генерации и уменьшаются размеры активного элемента. При одинаковой плотности мощности падающего излучения в кювете и каплях интенсивность ДФВФ в последнем случае значительно выше за счет фокусирующего действия капли, что можно использовать в практических целях.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-416.2003.02 и грантов РФФИ № 04-02-16515-а и 02-02-08104-инно.

1. Bhawalkar J.D., He G.S., Prasad P.N. *Rep. Prog. Phys.*, **59**, 1041 (1996).
2. Wang D., Wang X., Zhou G., Xu X., Shao Z., Jiang M. *Appl. Phys. B*, **73**, 227 (2001).
3. Lei H., Wang H.Z., Ren Y., Fang Q., Zheng X.G., Wei Z.C., Xu N.S., Jiang M.H. *Opt. Commun.*, **187**, 231 (2001).
4. Bhawalkar J.D., He G.S., Park C.-K., Zhao C.F., Ruland G., Prasad P.N. *Opt. Commun.*, **124**, 33 (1996).
5. Zheng Q., He G.S., Lin T.-C., Prasad P.N. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2499 (2003).
6. Pikas D.J., Kirkpatrick S.M., Tewksbury E., Brott L.L., Naik R.R., Stone M.O., Dennis W.M. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4831 (2002).
7. Светличный В.А., Копылова Т.Н. *Оптика атмосферы и океана*, **16**, 952 (2003).
8. Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В., Луговой В.Б., Маненков А.А., Петухов В.А., Пономаренко Е.П., Роскова Г.П., Цехомская Т.С. *Квантовая электроника*, **32**, 669 (2002).
9. Мешалкин Ю.П., Алфимов Е.Е., Васильев Н.Е., Денисов А.Н., Макуха В.К., Огиренко А.П. *Квантовая электроника*, **29**, 227 (1999).
10. Canva M., Roger G., Cassagne F., Levy Y., Brun A., Chaput F., Boilot J.-P., Rapaport A., Heerdt C., Bass M. *Opt. Mater.*, **18**, 391 (2002).
11. Тихонов Е.А., Шпак М.Т. *Нелинейные оптические явления в органических соединениях* (Киев: Наукова думка, 1979).
12. Mukherjee N., Mukherjee A., Reinhardt V.A. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1524 (1997).
13. Tzeng H.M., Long M.B., Chang R.K., Barber P.W. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **573**, 80 (1985).
14. Qian S.-H., Chang R.K. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 926 (1986).
15. Chylek P. *J. Opt. Soc. Am.*, **66**, 285 (1976).