

# Определение сечения двухфотонного поглощения дицианометилен-пиранов методом z-сканирования

С.С.Чуносова, В.А.Светличный, Ю.П.Мешалкин

*Методом z-сканирования с открытой диафрагмой измерены сечения двухфотонного поглощения трех красителей ряда дицианометилен-пирана (DCM) при возбуждении фемтосекундным излучением титан-сапфирового лазера. Приведены экспериментальные результаты и результаты численного моделирования кривых пропускания, на основе которых найдены сечения двухфотонного поглощения следующих красителей: DCM –  $5.1 \times 10^3$  ГМ, DCM-17 –  $5.7 \times 10^3$  ГМ, DCM-doa –  $8.4 \times 10^3$  ГМ ( $1 \text{ ГМ} = 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фот.}^{-1} \cdot \text{мол.}^{-1}$ ).*

**Ключевые слова:** метод z-сканирования с открытой диафрагмой, сечение двухфотонного поглощения красителей, фемтосекундные импульсы.

## 1. Введение

Прогресс лазерных технологий в последние двадцать лет привел к возможности получения импульсов длительностью несколько фемтосекунд. Неотъемлемой особенностью фемтосекундных режимов работы лазеров является высокая пиковая мощность излучения, благодаря которой успешно развиваются новые направления молекулярной оптики, основанные на двухфотонном взаимодействии лазерного излучения с органическими и биологическими молекулами. Это взаимодействие используется в флуоресцентной двухфотонной микроскопии [1], в двухфотонной литографии [2], при создании трёхмерной памяти с двухфотонной записью и считыванием информации [3], оптических ограничителей [4] и т.п. Для осуществления двухфотонных процессов помимо источников возбуждения с высокой пиковой мощностью необходимо иметь еще и вещества с большими сечениями двухфотонного поглощения (ДФП) на определённой длине волны. Поиск и синтез таких веществ осуществляется во многих лабораториях.

Чаще всего сечения ДФП определяются путем относительного измерения интенсивностей двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции исследуемого вещества и вещества с известным сечением ДФП на данной длине волны, используемого в качестве эталона [5, 6]. Подобные измерения являются косвенными, но отличаются высокой чувствительностью.

Среди прямых методов измерения нелинейных оптических свойств веществ, в частности сечений ДФП, наибольшее развитие получил метод z-сканирования. Впер-

вые он был предложен в [7, 8] как метод определения величины и знака нелинейного показателя преломления (z-сканирование с закрытой диафрагмой), а также коэффициента нелинейного поглощения (z-сканирование с открытой диафрагмой). Метод основан на измерении изменения интенсивности возбуждающего лазерного излучения, прошедшего через образец, в дальней зоне, в зависимости от положения образца относительно точки фокуса [9]. Этот метод обладает меньшей чувствительностью по сравнению с методом эталона, но позволяет измерять сечения ДФП не флуоресцирующих веществ. Так, с помощью z-сканирования были измерены сечения ДФП ряда новых несимметричных красителей, получивших обозначение AF, для которых были получены рекордно высокие значения: AF-50 – 11560 ГМ, AF-60 – 9700 ГМ, AF-70 – 3900 ГМ [10] (здесь  $1 \text{ ГМ} = 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фот.}^{-1} \cdot \text{мол.}^{-1}$ ).

В настоящей работе впервые методом z-сканирования с открытой диафрагмой были измерены значения коэффициента нелинейного поглощения фемтосекундного излучения титан-сапфирового лазера для трех красителей ряда дицианометилен-пирана, а также вычислены соответствующие сечения двухфотонного поглощения. Показано, что сечения ДФП красителей ряда дицианометилен-пирана сопоставимы по порядку величины с сечениями красителей ряда AF.

## 2. Образцы и методы исследования

Для исследования были взяты три красителя (рис.1) ряда дицианометилен-пиранов: DCM (Kodak), DCM-doa (НПФ «Альфа-Аконис», Долгопрудный) и DCM-17 (предоставлен А.П.Луговским, Минск, Белоруссия) в 1-метил-2-пирролидоне (МП) при концентрации  $10^{-2}$  М. Красители этого ряда – эффективные активные среды перестраиваемых лазеров – имеют высокий квантовый выход флуоресценции, большой стоков сдвиг (такой, что полосы поглощения и флуоресценции практически не перекрываются) и мало подвержены агрегации. Это позволяет использовать дицианометилен-пираны большой концентрации без снижения эффективности флуоресценции,

С.С.Чуносова. Институт лазерной физики Сибирского отделения РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 13/3  
В.А.Светличный. Сибирский физико-технический институт им.В.Д.Кузнецова при Томском государственном университете, Россия, 634059 Томск, Новособорная пл., 1; e-mail: svet.rff@elefot.tsu.ru  
Ю.П.Мешалкин. Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630092 Новосибирск, просп. К.Маркса, 20;  
ГУ НИИ физиологии Сибирского отделения РАМН, Россия, 630117 Новосибирск, ул. акад. Тимакова, 4

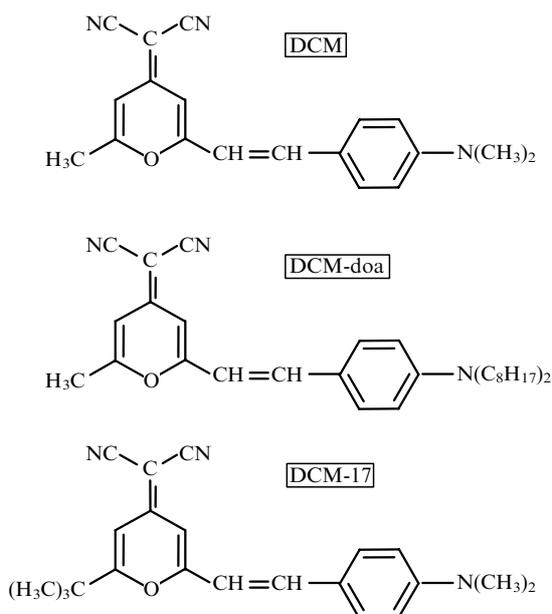


Рис.1. Структурные формулы исследованных молекул.

что важно для многих практических применений. Длинноволновые полосы поглощения этих красителей в МП лежат в области 450–520 нм (рис.2).

Экспериментальная схема измерений нелинейного поглощения методом  $z$ -сканирования представлена на рис.3. Для возбуждения использовался фемтосекундный лазер на титан-сапфире FemtoMed («Техноскан», Новосибирск), накачиваемый аргоновым лазером INVERsia Ar-5-150 («Инверсия», Новосибирск), со следующими характеристиками: длина волны 790 нм, длительность импульса 100 фс, частота следования импульсов 90 МГц, средняя мощность излучения  $300 \pm 10$  мВт.

Излучение фокусировалось сферической линзой с фокусным расстоянием 12 см. Исследуемый раствор красителя находился в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 мм, которая перемещалась вдоль оптической оси  $z$ . Средняя мощность излучения, прошедшего через кювету, измерялась фотоприемником ФП-2 (фотодиод ФП-24), располагавшимся на расстоянии 22 см от точки фокусировки. Входная апертура фотоприемника ФП-2 (12 мм) превышала диаметр возбуждающего луча примерно в 4 раза. Для отсека сигнала флуоресценции красителя и ослабления возбуждающего излучения с целью работы фотодиода в линейном режиме использовались нейтральные светофильтры. Фотоприемник ФП-1 (фотодиод ФП-24) использовался для контроля интенсивности

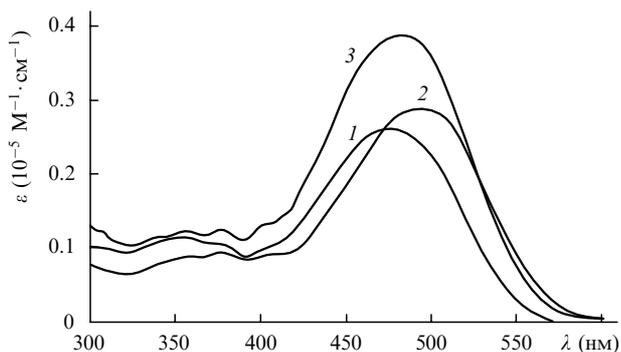
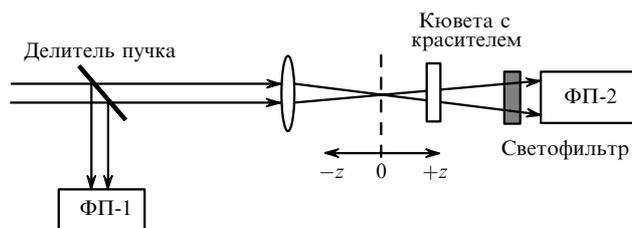


Рис.2. Спектры поглощения замещенных дицианометилен-пирана DCM (1), DCM-doa (2) и DCM-17 (3) в МП.

Рис.3. Схема измерений методом  $z$ -сканирования.

сти падающего на кювету излучения. Нормированное отношение интенсивности сигналов фотоприемника ФП-2 к ФП-1 равнялось пропусканию ( $T_z$ ) исследуемого раствора при различных положениях кюветы относительно фокуса линзы. Фотоприемники ФП-1 и ФП-2 были прокалиброваны по калориметрическому измерителю мощности. Сигналы с фотоприемников поступали на плату сбора и обрабатывались компьютером.

Линейное поглощение в исследуемых растворах красителей на длине волны излучения титан-сапфирового лазера отсутствует. При увеличении интенсивности возбуждения за счет фокусировки излучения накачки в среде возникает нелинейное поглощение, вызванное в данном случае ДФП. Из полученных таким образом зависимостей пропускания от положения кюветы с исследуемым раствором относительно фокуса линзы можно вычислить коэффициент нелинейного поглощения  $\beta$ , а через него – сечение ДФП  $\sigma_2$  [8].

Для измерений методом  $z$ -сканирования принципиальное значение имеет диаметр перетяжки возбуждающего излучения в фокальной плоскости, который определяли следующим способом: поперечный профиль лазерного пучка измерялся на расстоянии 3 и 4 см от точки фокуса путем перемещения оптоволоконного с диаметром 125 мкм. С этой целью оптоволоконное помещалось на автоматизированное сканирующее устройство (с управлением от компьютера), перемещаемое по сечению пучка с шагом 10 мкм (полученный профиль лазерного пучка при фемтосекундном режиме приведен на рис.4). Диаметр пучка измеряли на уровне  $1/e^2$ , а затем, используя формулу для гауссовых пучков, вычисляли радиус перетяжки в фокусе, который составил 16 мкм.

Для проверки двухфотонной природы взаимодействия излучения титан-сапфирового лазера с красителями ряда дицианометилен-пиранов были получены зависимости интенсивности флуоресценции красителей от мощности возбуждающего излучения, оказавшиеся близкими к квадратичным. Пример одной из таких зависимостей приведен на рис.5.

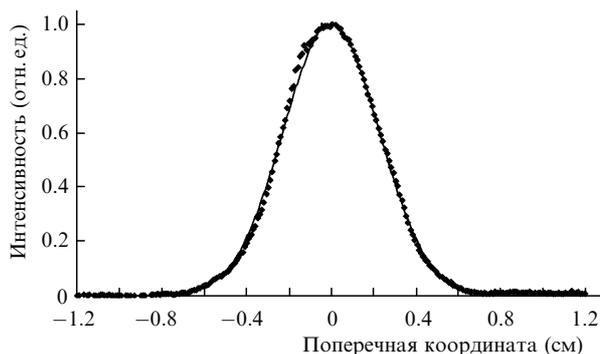


Рис.4. Профиль лазерного пучка на расстоянии 3 см от точки фокуса.

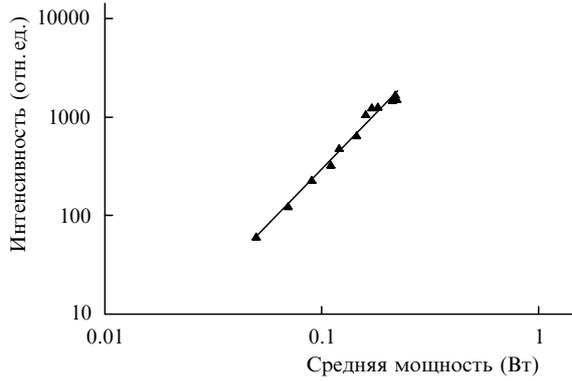


Рис.5. Зависимость интенсивности двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции DCM-doa от интенсивности возбуждающего излучения (тангенс угла наклона кривой 2.27).

### 3. Результаты и их обсуждение

Нелинейная восприимчивость третьего порядка  $\chi^{(3)}$  в случае ДФП такова:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}. \quad (1)$$

Здесь мнимая часть связана с коэффициентом ДФП  $\beta$  следующим образом:

$$\chi_I^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta, \quad (2)$$

где  $n_0$  – показатель преломления среды;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума;  $c$  – скорость света в вакууме;  $\omega$  – частота возбуждающего лазера.

В этом случае общее поглощение среды будет складываться из линейного поглощения среды  $\alpha$  и нелинейного ДФП:

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I, \quad (3)$$

где  $I$  – интенсивность падающего излучения.

Для гауссова импульса полученная методом z-сканирования с открытой диафрагмой нормированная энергия излучения, прошедшего через образец, определяется следующим выражением [11]:

$$T(z) = 1 - \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{2\sqrt{2}} \frac{1}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (4)$$

где  $z$  – положение образца относительно точки фокуса;  $I_0$  – интенсивность лазерного пучка в точке фокуса ( $z = 0$ );  $z_0$  – дифракционная длина пучка;  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ ;  $L$  – длина среды.

В гауссовом приближении  $z_0$  и радиус перетяжки лазерного пучка в фокусе  $w_0$  связаны между собой выражением

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (5)$$

где  $\lambda$  – длина волны лазерного излучения.

На рис.6 представлены характерные зависимости пропускания кюветы с красителями ряда ДСМ при концентрации  $10^{-2}$  М от положения образца относительно точки фокусировки. Интенсивность прошедшего излучения симметрична относительно  $z = 0$ . Кривыми показаны аппроксимирующие зависимости для экспериментальных данных, полученные методом численного моде-

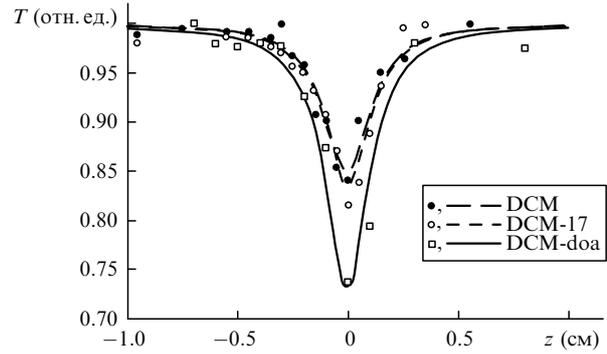


Рис.6. Зависимости пропускания  $T$  кюветы с красителями ряда ДСМ от положения образца  $z$  относительно точки фокусировки. Кривые – результаты аппроксимации, полученные методом численного моделирования, точки – эксперимент.

лирования. Этот же метод был использован для получения нелинейного коэффициента  $\beta$  и радиуса перетяжки. Последний параметр, найденный с помощью аппроксимирующих кривых, составляет 17.64 мкм, что хорошо соответствуют экспериментальным данным.

Зная коэффициент нелинейного поглощения, можно вычислить сечение ДФП [12]:

$$\sigma_2 = \frac{h\omega\beta}{2\pi N}, \quad (6)$$

где  $N$  – концентрация молекул в  $\text{см}^3$ ,  $h\omega/2\pi$  – энергия фотона возбуждающего импульса. Нелинейные коэффициенты поглощения и сечения ДФП исследованных красителей представлены также в табл.1. Таким образом, красители ряда ДСМ имеют высокие сечения ДФП на длине волны титан-сапфирового лазера, сопоставимые с сечениями, полученными для красителей серии АФ [10], и могут использоваться, например, в качестве визуализаторов мощного ИК излучения и фемтосекундного режима лазеров [13], а также для получения двухфотонно-возбуждаемой генерации.

Метод z-сканирования может быть легко реализован при измерении сечений ДФП фемтосекундного излучения как флуоресцирующих, так и не флуоресцирующих веществ. Поскольку красители ряда ДСМ – хорошо флуоресцирующие молекулы с достаточно высоким квантовым выходом флуоресценции (до 0.85 в МП), это позволяет провести измерения сечений ДФП при возбуждении фемтосекундным излучением титан-сапфирового лазера методом эталона. Сопоставление результатов измерений сечений ДФП прямым (z-сканирование) и косвенным (флуоресцентным) методами представляет методический интерес, т. к. данные, полученные разными методами для одних и тех же веществ, существенно различаются. Например, в случае родамина 6G сечение ДФП при фемто-

Табл.1. Спектрально-люминесцентные и нелинейные характеристики замещенных дицианометилен-пирана в МП при средней мощности излучения лазера 300 мВт.

Краситель	$\lambda_{\text{аб}}$ (нм)	$\lambda_{\text{п}}$ (нм)	$\beta$ (см/ГВт)*	$T_0$ (отн. ед.)**	$\sigma_2$ ( $10^{-3}$ ГМ)
DCM-doa	495	644	$2.0 \pm 0.2$	0.75	$8.4 \pm 0.8$
DCM	474	640	$1.22 \pm 0.16$	0.85	$5.1 \pm 0.5$
DCM-17	482	642	$1.37 \pm 0.17$	0.83	$5.7 \pm 0.6$
AF-50	390	492	5.6	–	11.56 [10]

\* При концентрации  $10^{-2}$  М; \*\* пропускание в фокальной плоскости линзы  $z = 0$ .

секундном возбуждении, измеренное флуоресцентным способом на длине волны 800 нм, составляет 134 ГМ, что более чем на порядок выше значения, полученного методом  $z$ -сканирования, – 12.8 ГМ [14]. По нашим предварительным данным в случае красителей ряда DCM флуоресцентный метод дает более низкие значения. Детальное сопоставление результатов измерений сечений ДФП дицианометилен-пиранов разными методами будет предметом наших дальнейших исследований.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16515), Министерства образования и науки РФ (проекты 15459 и 4175) и совместной Российско-американской программы BRNE (грант Y2-P-16-01).

1. Denk W., Stricler J., Webb W. *Science*, **248**, 73 (1990).
2. Miwa M., Juodkasis S., Kawakami T., Matsuo S., Misawa H. *Appl. Phys. A*, **73**, 561 (2001).
3. Parthenopoulos D.I., Rentzepis P.M. *Science*, **24**, 843 (1989).
4. He G.S., Bhawalkar J.D., Zhao C.F., Prasad P.N. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2433 (1995).
5. Catalano I.M., Cingolani A. *Appl. Opt.*, **21**, 477 (1982).
6. Алфимов Е.Е., Грошев Д.Е., Макуха В.К., Мешалкин Ю.П. *Оптика и спектроскопия*, **78**, 400 (1995).
7. Sheik-Bahae M., Said A.A., Van Stryland E.W. *Opt. Lett.*, **14**, 955 (1989).
8. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
9. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Кодиров М.К., Усманов Т. *Квантовая электроника*, **30**, 1087 (2000).
10. Reinhardt V.A., Brott L.L., Clarson S.J., Dillard A.G., Bhatt J.C., Kannan R., Yuan L., He G.S., Prasad P.N. *Chem. Mater.*, **10**, 1863 (1998).
11. Lin Y., Zhang J., Brzozowski L., Sargent E.N., Kumacheva E. *J. Appl. Phys.*, **91**, 522 (2002).
12. De Boni L., Rodrigues J.J. Jr., dos Santos D.S. Jr., Silva C.H.T.P., Balogh D.T., Oliveira O.N. Jr., Zilio S.C., Misoguti L., Mendonca C.R. *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 209 (2002).
13. Мешалкин Ю.П., Светличный В.А., Резниченко А.В., Мячин А.Ю., Бахарева С.С., Долотов С.М., Копылова Т.Н., Пономаренко Е.П. *Квантовая электроника*, **33**, 803 (2003).
14. Oulianov D.A., Tomov I.V., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. *Opt. Commun.*, **191**, 235 (2001).