

Экспериментальное исследование нелинейного поглощения растворов полиметиновых красителей методом z-сканирования

В.А.Светличный

Методом z-сканирования с открытой диафрагмой измерены коэффициенты нелинейного поглощения β и отношения сечений поглощения в основном и возбужденном состояниях k трех полиметиновых красителей при возбуждении импульсами наносекундной длительности излучения второй гармоники (длина волны 532 нм) Nd:YAG-лазера. Измеренные значения k для красителей 789, 842 и 823 составляют 10, 11 и 11 соответственно и коррелируют с лимитирующими свойствами этих красителей.

Ключевые слова: полиметиновые красители, z-сканирование, нелинейное поглощение.

1. Введение

Среди прямых методов измерения нелинейно-оптических свойств веществ наибольшее развитие в последнее время получил метод z-сканирования. Впервые он был предложен в [1, 2] в качестве метода определения величины и знака нелинейного показателя преломления (z-сканирование с закрытой диафрагмой), а также коэффициента нелинейного поглощения (z-сканирование с открытой диафрагмой). Этот метод основан на измерении зависимости изменения интенсивности возбуждающего лазерного пучка, прошедшего через образец в дальней зоне, от положения образца относительно фокальной плоскости линзы. В настоящее время метод z-сканирования наряду с импульсным флеш-фотолизом широко используется для определения характеристик различных нелинейно-оптических процессов: рассеяния, двухфотонного поглощения, наведенного поглощения, тепловой дефокусировки и др. [3–6].

Большой интерес представляет изучение зависимости нелинейно-оптических свойств органических молекул от изменения населенности электронных состояний. Одним из эффективных механизмов ограничения оптической мощности, когда сечение поглощения из нижнего возбужденного синглетного или триплетного состояния молекулы превышает сечение поглощения из основного состояния на длине волны возбуждающего излучения, является механизм обратного насыщенного поглощения (ОНП). Использование метода z-сканирования с открытой диафрагмой в этом случае позволяет оценить отношение сечений поглощения из возбужденного и основного состояний на длине волны возбуждающего излучения, $k = \sigma_1/\sigma_0$ [7, 8].

В настоящей работе методом z-сканирования с открытой диафрагмой исследованы нелинейно-оптические

свойства трех полиметиновых красителей, используемых для эффективного ограничения мощности наносекундного лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм [9, 10].

2. Теоретическая часть

При прохождении мощного лазерного излучения через среду линейный закон поглощения Ламбэрта – Бера нарушается и пропускание среды T начинает зависеть от интенсивности возбуждающего излучения I . В этом случае ослабление интенсивности излучения можно представить в виде

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha_0 + \beta I)I, \quad (1)$$

где α_0 и β – линейный и нелинейный коэффициенты поглощения соответственно.

Связь между β и параметрами среды зависит от механизмов нелинейного поглощения. Например, в случае двухфотонного поглощения коэффициент β связан с мнимой частью нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$. В свою очередь

$$\text{Im}\{\chi^{(3)}\} = \frac{n_0^2 \varepsilon_0 c \lambda \beta}{2\pi} \quad (2)$$

связана с мнимой частью молекулярной гиперполяризуемости второго порядка γ :

$$\text{Im}\{\gamma\} = \frac{\text{Im}\{\chi^{(3)}\}}{f^4 C N_A}, \quad (3)$$

где n_0 – коэффициент преломления; ε_0 – диэлектрическая проницаемость; c – скорость света; λ – длина волны излучения; $f = (n_0^2 + 2)/3$ – лоренцев фактор локального поля; C – молярная концентрация; N_A – число Авогадро.

При исследовании ОНП мы имеем дело с перераспределением населенности основного и возбужденного состояний, и коэффициент β должен зависеть от интенсивности возбуждающего излучения. Такая зависимость имеет место, например, в [7], и, как будет показано ниже, в этом

В.А.Светличный. Сибирский физико-технический институт им. В.Д.Кузнецова при Томском государственном университете, Россия, 634059 Томск, Новособорная пл., 1; e-mail: svet@elefot.tsu.ru

Поступила в редакцию 17 февраля 2005 г., после доработки – 13 октября 2005 г.

случае оценивать нелинейное поглощение среды через $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$ и $\text{Im}\{\gamma\}$ некорректно.

В экспериментах с использованием z -сканирования с открытой диафрагмой для тонкого образца, когда исследуется только нелинейное поглощение среды, нормированное пропускание в зависимости от положения z кюветы в случае малого линейного поглощения и гауссова временного профиля пучка описывается выражением [11]

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{(1 + z^2/z_0^2)^m (m+1)^{3/2}} \simeq 1 - \frac{q_0(z)}{2\sqrt{2}}, \quad (4)$$

где

$$q_0(z) = \frac{\beta I L_{\text{eff}}}{1 + (z/z_0)^2}; \quad (5)$$

z_0 – дифракционная длина пучка; I – интенсивность излучения, падающего на образец;

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0} \quad (6)$$

– эффективная длина образца; α_0 – линейный коэффициент поглощения среды на исследуемой длине волны; L – толщина образца.

Для ОНП q_0 согласно [11] связано с сечением поглощения в возбужденном состоянии σ_1 соотношением

$$q_0 = \frac{\alpha_0 \sigma_1 F_0 L_{\text{eff}}}{2h\nu}, \quad (7)$$

где F_0 – плотность энергии.

С другой стороны, можно определить нелинейное поглощение растворов органических соединений, решая систему дифференциальных уравнений для населенности энергетических состояний молекул [7, 9, 12].

Фотопроцессы в исследуемых в работе полиметиновых красителях можно описать по трехуровневой схеме (рис.1):

$$\frac{dn_0}{dt} = -\frac{\sigma_0 I}{h\nu} n_0 + \frac{n_1}{\tau_{10}}, \quad (8)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{\sigma_0 I}{h\nu} n_0 - \frac{\sigma_1 I}{h\nu} n_1 - \frac{n_1}{\tau_{10}}, \quad (9)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{\sigma_1 I}{h\nu} n_1 - \frac{n_2}{\tau_{21}}, \quad (10)$$

где n_0, n_1, n_2 – населенности S_0 -, S_1 - и S_n -состояний.

Ранее в результате подробного исследования спектрально-люминесцентных свойств этих молекул мы получили спектры поглощения из возбужденных состояний в видимой области спектра и зависимости пропускания растворов T от интенсивности падающего излучения I [9, 10]. Экспериментальные зависимости $T(I)$ были аппроксимированы в рамках трехуровневой схемы (отсутствие влияния триплетных состояний). Часть данных была получена из результатов квантово-химических расчетов (константы скоростей переходов) и эксперимента (сечение поглощения из основного состояния). Сечение поглощения σ_1 являлось подгоночным параметром. В работах [8, 12] соединения этого класса также описывались по трехуровневой модели, а в [8, 13] применялась и пятиуровневая схема, поскольку была обнаружена анизотро-

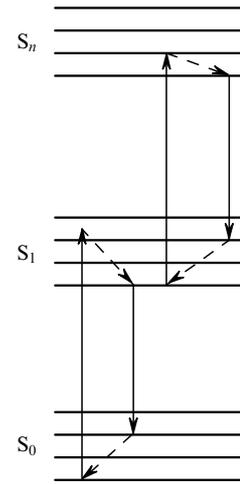


Рис.1. Трехуровневая схема, описывающая фотопроцессы в исследуемых полиметиновых красителях при наносекундном возбуждении (показаны только наиболее вероятные переходы). Вертикальные линии, направленные вверх, – поглощение лазерного излучения из основного (S_0) и нижнего возбужденного (S_1) электронных синглетных состояний, вниз – безызлучательная релаксация между электронными состояниями, штриховые линии – колебательно-вращательная релаксация внутри электронного состояния.

пия поглощения исследуемых молекул в возбужденном состоянии и выявлено наличие еще одной системы возбужденных синглетных состояний.

Затухание лазерного импульса при прохождении через среду с учетом поглощения из возбужденных состояний можно представить в следующем виде:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I = -(\sigma_0 n_0 + \sigma_1 n_1) I. \quad (11)$$

Выражение (11) показывает, что для механизма ОНП ослабления интенсивности лазерного излучения имеет значение не абсолютная величина сечения σ_1 , а отношение сечений поглощения в возбужденном и основном состояниях $k = \sigma_1/\sigma_0$.

Уравнение (11) с учетом системы (8)–(10) можно решить численно [9]. В настоящей работе мы воспользуемся квазистационарным приближением, поскольку времена релаксации в рассматриваемых системах составляют $10^{-12} - 10^{-9}$ с, что много меньше длительности импульса возбуждения. Тогда приближенное решение уравнения (11) можно представить в виде [7]

$$\alpha(I, I_{\text{sat}}, k) = \alpha_0 \left(1 + \frac{I}{I_{\text{sat}}}\right)^{-1} \left(1 + k \frac{I}{I_{\text{sat}}}\right), \quad (12)$$

где $I_{\text{sat}} = h\nu/(\sigma_0 \tau_{10})$ – интенсивность насыщения.

В нашем случае (ОНП в канале синглетных состояний) k – это отношение сечений поглощения при $S_1 \rightarrow S_m$ и $S_0 \rightarrow S_n$ на длине волны излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера (532 нм). При $k > 1$ с увеличением интенсивности возбуждения пропускание среды должно уменьшаться.

По определению коэффициент поглощения среды

$$\alpha(I, I_{\text{sat}}, k) = -\frac{\ln T}{L}, \quad (13)$$

где T – нормированное пропускание, определяемое из эксперимента. Подставив выражение (13) в (12), можно определить k и σ_1 .

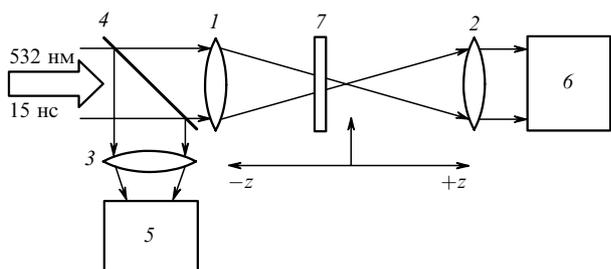


Рис.2. Схема z-сканирования установки с открытой диафрагмой: 1 – 3 – сферические линзы с $F = 12$ см; 4 – светоделительная пластина; 5 – пирозлектрический приемник ED-100A; 6 – калориметр КТП-2; 7 – кювета с исследуемым раствором.

3. Эксперимент

Экспериментальная схема измерений нелинейного поглощения методом z-сканирования представлена на рис.2. Для возбуждения использовалось излучение второй гармоники наносекундного Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм, длительностью импульса на полувысоте 15 нс (временной профиль – гауссов), частотой следования 1 – 10 Гц и энергией в импульсе 0.07 – 1 мДж.

Поскольку в экспериментах с использованием z-сканирования важную роль играет пространственный профиль пучка, была измерена плотность энергии излучения в поперечном сечении пучка (рис.3). Для несфокусированного пучка измерения проводились двумя способами: методом отсекающей диафрагмы и при помощи сканирования оптоволоконном с диаметром в поперечном сечении пучка 0.125 мм. Как видно из рисунка, пространственный профиль соответствует гауссову. Излучение фокусировалось сферической линзой с фокусным расстоянием 12 см. Оптическая система предполагалась линейной и безаберрационной, т. е. не искажающей гауссов пучок. Радиус перетяжки в фокальной плоскости оценивался по методике, описанной в [14], и составлял 33 мкм.

Исследуемый раствор красителя находился в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 мм, которая перемещалась вдоль оптической оси z с шагом 0.2 мм. Интенсивность излучения, прошедшего через кювету, измерялась прецизионным микрокалориметром КТП-2, откалиброванным по пирозлектрическому приемнику ED-100A (фирма Gentec EO). Входная апертура КТП-2 (20 мм) превышала диаметр падающего на приемник излучения примерно в пять раз. Большое расстояние до приемника, малая концентрация красителя и низкий квантовый выход флуоресценции (~ 0.15) [9] исключали влияние сигнала флуоресценции на показания калориметра. При

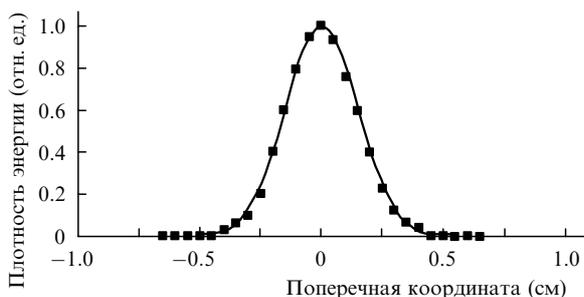


Рис.3. Поперечное распределение плотности энергии в пучке несфокусированного лазерного импульса; точки – экспериментальные значения, сплошная кривая – гауссово распределение $\exp[-2(r/\omega)^2]$, где $\omega = 0.3$ см.

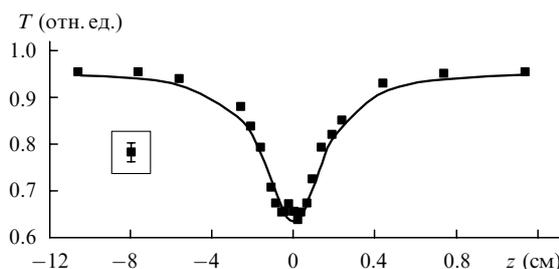


Рис.4. Результаты, полученные при z-сканировании с открытой диафрагмой и наносекундном возбуждении для ПК 823 при энергии в импульсе 0.35 мДж; точки – эксперимент, сплошная кривая – аппроксимация для трехуровневой модели ОНП.

максимальной интенсивности возбуждения (в фокусе) вклад излучения красителя составлял менее 0.1%, что позволяло не использовать селективные светофильтры на приемнике, регистрирующем прошедшее через раствор излучение. Перед фокусирующей линзой располагалась светоделительная пластина, которая для контроля падающей энергии отводила часть излучения на пирозлектрический приемник ED-100A. Нормированное отношение падающей и прошедшей через кювету с раствором исследуемого красителя энергии возбуждающего излучения при различных положениях кюветы относительно фокуса линзы равнялось пропусканию $T(z)$. Кроме того, пропускание кюветы с растворителем (этанолом) было измерено как при линейном возбуждении – на спектрофотометре, так и при лазерном возбуждении – с использованием z-сканирования. Это позволило учесть отражение от стенок кюветы и нелинейное поглощение растворителя.

4. Результаты

На рис.4 приведены результаты экспериментального измерения пропускания этанольного раствора полиметинового красителя ПК 823 в схеме с открытой диафрагмой при энергии в импульсе 0.35 мДж, что соответствует интенсивности возбуждения в фокальной плоскости ($z = 0$) 610 МВт/см². Измерение нелинейного пропускания при различных интенсивностях возбуждающего излучения позволило построить зависимость нелинейного коэффициента поглощения β , рассчитанного по формуле (4), от интенсивности излучения I (рис.5). Значение β зависит от интенсивности, поскольку связано с изменением населенности энергетических состояний молекул. От интенсивности падающего излучения зависит и сечение σ_1 , рассчитанное с учетом (7). Заметим, что σ_1 является спе-

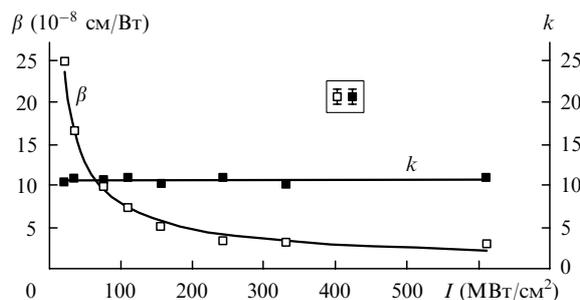


Рис.5. Зависимости нелинейного коэффициента поглощения β и отношения сечений поглощения в возбужденном и основном состояниях k для ПК 823 от интенсивности возбуждения.

ктроскопической константой исследуемого вещества. Изменение сечения поглощения σ_1 возможно только при напряженности возбуждающего поля, много большей напряженности внутримолекулярных полей, что не достигается в экспериментах по z -сканированию при нано- и пикосекундном возбуждении. Таким образом, оценку сечения поглощения σ_1 данным способом проводить не корректно. В первую очередь это связано с тем, что в формулах (1)–(7) не учитывается перераспределение населенности электронных состояний при мощном лазерном возбуждении.

Тем не менее отметим, что в литературе безусловно имеет место оценка нелинейности органических молекул, связанной с ОНП на языке нелинейной восприимчивости $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$ и гиперполяризуемости $\text{Im}\{\gamma\}$, а также оценка сечения поглощения в возбужденном состоянии σ_1 по выражениям (1)–(7), особенно при сравнении нелинейных свойств рядов сходно построенных молекул [7, 15].

В настоящей работе расчет отношения k сечений поглощения в возбужденном и основном состояниях для полиметиновых красителей был проведен на основе уравнений (1)–(13). Результаты расчета представлены в табл.1. Здесь же даны результаты измерения нелинейного коэффициента поглощения β и для сравнения – данные для раствора DCM-620, производного (дицианометилена)-пирана, использование которого, так же как и по-

лиметиновых красителей, ограничивает излучение с длиной волны 532 нм [9].

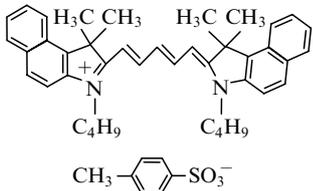
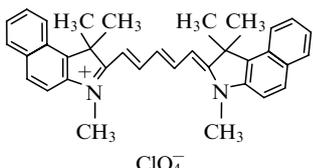
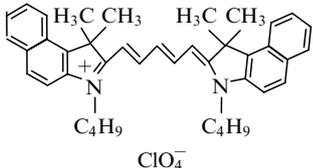
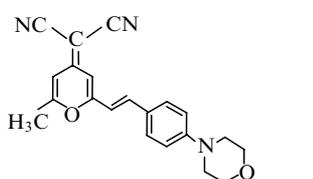
Экспериментальная зависимость пропускания раствора ПК 823 от положения кюветы относительно фокальной плоскости линзы, представленная на рис.4, аппроксимирована (сплошная линия) с учетом (12), (13), где интенсивность соответствует интенсивности при фокусировке гауссова пучка. Радиус перетяжки при моделировании составил 35 мкм, что хорошо согласуется с экспериментальным измерением этого параметра.

Подтверждением правильности выбранной схемы описания фотопроцессов в данных экспериментальных условиях может служить и независимость сечения поглощения σ_1 (или параметра k) от интенсивности возбуждения (рис.5). Стоит отметить, что при построении данной зависимости подгоночным параметром было время жизни τ_{10} состояния S_1 , предварительные данные для которого взяты из результатов квантово-химических расчетов [10].

Из табл.1 также видно, что отношение сечений поглощения в основном и возбужденном состояниях коррелирует с лимитирующей способностью молекул, определяемой коэффициентом ослабления K_{100} :

$$K_{100} = \frac{T_0}{T_{100}}, \quad (14)$$

Табл.1. Спектральные и нелинейно-оптические характеристики исследованных молекул.

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{аб}}^{\text{max}}$ (нм)	σ_0^{max} (10^{-16} см 2)	σ_0 (10^{-18} см 2) ($\lambda = 532$ нм)	α_0 (см $^{-1}$) ($\lambda = 532$ нм)	β (10^{-8} см/Вт)	τ_{10} (нс)	$k = \sigma_{\text{ex}}/\sigma_0$ ($\lambda = 532$ нм)	K_{100}
ПК 842 	этанол	687	7.0 ± 0.3	7.6 ± 0.3	0.46 ± 0.02	$3.3 \pm 0.3^*$	0.7	11 ± 1.5	7
ПК 789 	этанол	682	7.2 ± 0.3	8.7 ± 0.3	0.53 ± 0.03	$3.3 \pm 0.3^*$	0.7	10 ± 1.2	6.5
ПК 823 	этанол	687	7.2 ± 0.3	7.6 ± 0.3	0.46 ± 0.02	$3.2 \pm 0.3^*$	0.7	11 ± 1.5	7
DCM-620 	этилацетат	435	0.99 ± 0.05	2.5 ± 0.1	1.5 ± 0.2	$6.7 \pm 0.7^{**}$	4	3.5 ± 0.4	2.4

Примечание: K_{100} – коэффициент ослабления импульсного излучения с длиной волны 532 нм и длительностью 6 нс при интенсивности возбуждения $I \approx 100$ МВт/см 2 [9]; * при интенсивности возбуждения 610 МВт/см 2 ; ** при интенсивности возбуждения 310 МВт/см 2 .

где T_0 – линейное пропускание (в таблице приведены данные для $T_0 = 70\%$); T_{100} – пропускание при плотности мощности возбуждения 100 МВт/см^2 .

Для всех исследованных полиметиновых красителей значения k близки и составляют 10–11, как и значения K_{100} , равные 6.5–7. Для DCM-620 k значительно ниже (3.5), что сказывается на лимитирующей способности молекулы: $K_{100} = 2.4$. Для полиметиновых молекул, которые можно описать трехуровневой схемой, параметр k связан только с синглет-синглетным поглощением. Для молекулы DCM-620, которая в общем случае описывается пятиуровневой схемой, k является обобщенной характеристикой синглет-синглетного ($S_1 \rightarrow S_n$) и триплет-триплетного ($T_1 \rightarrow T_n$) поглощений.

5. Заключение

Экспериментально исследованы нелинейно-оптические свойства трех полиметиновых красителей при импульсном лазерном возбуждении. Определено отношение k сечений поглощения молекул в возбужденном и основном состояниях. Показано, что существует связь между данным параметром и лимитирующей характеристикой этих красителей – коэффициентом ослабления. Отношение сечений k для сред, которые используются в качестве ограничителей мощности лазерного излучения, является более важным параметром, чем абсолютное значение поглощения из возбужденного состояния σ_1 , поскольку при наличии интенсивного поглощения из основного состояния σ_0 на данной длине волны лимитирующие свойства молекул могут не проявляться [16].

Определен коэффициент нелинейного поглощения β полиметиновых красителей, который, в отличие от параметра k , зависящего от спектроскопических характеристик молекул – сечений поглощения, обусловлен интенсивностью возбуждения, т. к. нелинейное поглощение связано с изменением населенности электронных энергетических состояний молекул.

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. Sheik-Bahae M., Said A.A., Van Stryland E.W. *Opt. Lett.*, **14**, 955 (1989).
2. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
3. Ганеев Р.А., Риснянский А.И., Кодиров М.К., Усманов Т. *Квантовая электроника*, **30**, 1087 (2000).
4. Ганеев Р.А., Каманина Н.В., Кулагин И.А., Риснянский А.И., Тугушев Р.И., Усманов Т. *Квантовая электроника*, **32**, 781 (2002).
5. Kyoung M., Lee M. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 26 (2000).
6. He G.S., Yuan L., Cheng N., D.Bhawalkar., Prasad P.N. *J. Opt. Soc. Am. B*, **14**, 1079 (1997).
7. O'Flaherty S.M., Hold S.V., Cook M.J., Torres T., Chen Y., Hanack M., Blau W.J. *Advanced Mater.*, **15**, 19 (2003).
8. Lim J.H., Przhonska O.V., Khodja S., Yang S., Ross T.S., Hagan D.J., Van Stryland E.W., Bondar M.V., Slominsky Y.L. *Chem. Phys.*, **245**, 79 (1999).
9. Копылова Т.Н., Светличный В.А., Майер Г.В., Резниченко А.В., Подгаецкий В.М., Пономарева О.В., Самсонова Л.Г., Филинов Д.Н., Помогаев В.А., Тельминов Е.Н., Лапин И.Н., Светличная Н.Н., Синченко Е.И. *Квантовая электроника*, **33**, 967 (2003).
10. Светличный В.А., Синченко Е.И., Вайтулевич Е.А., Светличная Н.Н., Лапин И.Н. *Оптика атмосферы и океана*, **16**, 747 (2003).
11. Van Stryland E.W., Sheik-Bahae M., in *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*. M.G. Kuzyk, C.W. Dirk (Eds) (New York: Marcel Dekker, Inc., 1998, p. 655–692).
12. Oulianov D.A., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. *Opt. Commun.*, **205**, 427 (2002).
13. Przhonska O.V., Hagan D.J., Novikov E., Lepkovicz R., Van Stryland E.W., Bondar M.V., Slominsky Y.L., Kachkovski A.D. *Chem. Phys.*, **273**, 235 (2001).
14. Чуносова С.С., Светличный В.А., Мешалкин Ю.П. *Квантовая электроника*, **35**, 415 (2005).
15. Unnikrishnan K.P., Thomas J., Nampoori V.P.N., Vallabhan C.P.G. *Appl. Phys. B*, **75**, 871 (2002).
16. Wang Ji., Cao W.-F., Su Ji.-H., Tian H., Huang Yu.-H., Sun Zh.-R. *Dyes and Pigments*, **57**, 171 (2003).