

# Влияние поглощения из возбужденных синглетных состояний на генерационные характеристики полиметиновых красителей

В.А.Светличный, О.К.Базыль, Э.Р.Кашапова, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко

*Исследовано влияние поглощения из возбужденных состояний (синглет-синглетное поглощение) на генерационные характеристики ионных (катионных симметричных и несимметричных) и внутрионных (мероцианиновых) полиметиновых красителей при возбуждении наносекундным излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера (532 нм) и ХеСI-лазера (308 нм). Показано, что как на длине волны накачки, так и на длине волны генерации поглощение в канале возбужденных синглетных состояний влияет на спектральные и энергетические характеристики генерации растворов органических красителей.*

**Ключевые слова:** катионные и внутрионный полиметиновые красители, электронное строение, спектрально-люминесцентные и генерационные свойства, дальний красный диапазон, поглощение из возбужденных состояний.

## 1. Введение

Перестраиваемые лазеры на красителях используются в оптических технологиях уже более 40 лет. В последние несколько десятилетий области их применений сузились в связи с развитием лазеров с параметрическим преобразованием частоты излучения, перестраиваемых лазеров на сапфире с  $Ti^{3+}$  и некоторых других типов лазеров. К основным недостаткам импульсных лазеров на красителях, снижающих их конкурентоспособность, относятся использование жидких растворов в качестве активной среды и фотораспад красителя в процессе эксплуатации. Попытки использовать в качестве активной среды твердотельные элементы – полимеры, пористые стекла и т. д. – с лазерными красителями, несмотря на достижение генерационных характеристик, сравнимых с полученными в случае растворов, пока не нашли промышленного применения. Тем не менее благодаря наличию большого числа эффективных лазерных красителей, а также легкости перестройки длины волны генерации при импульсной лазерной накачке, лазеры на красителях продолжают использоваться как для научных исследований, например в спектроскопии, так и для ряда практических применений в медицине, при зондировании атмосферы, лазерном разделении изотопов [1–3].

Остаются актуальными поиск эффективных и стабильных лазерных красителей для некоторых диапазонов спектра, например синей (~400 нм) и дальней красной (700–800 нм) областей, а также изучение фотопроцессов в лазерных красителях, способных влиять на генерационные характеристики активной среды при мощном импульсном возбуждении. Одним из известных факторов, влияющих на эффективность генерации органических красителей, является поглощение из возбужденных со-

стояний (ВС). Достаточно хорошо изучено триплет-триплетное поглощение [4] и его влияние на генерационные свойства многих известных лазерных красителей, поскольку наличие даже незначительной синглет-триплетной конверсии и небольшого триплет-триплетного поглощения зачастую приводит к заметному ухудшению генерационной способности. Влиянию  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения на генерационные характеристики красителей уделялось гораздо меньшее внимание. Между тем, наличие интенсивных полос  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения также может вызвать изменение генерационных характеристик сред на основе органических красителей.

В настоящей работе проведено экспериментальное и теоретическое (квантово-химическое) исследование синглет-синглетного поглощения из ВС для трех полиметиновых красителей – катионного электрононесимметричного (1) и внутрионного (мероцианинового) (2) в сравнении с известным симметричным катионным красителем 3, представленным в каталогах красителей под коммерческим названием НТС. Изучено влияние  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения на их генерационные характеристики при наносекундном возбуждении.

## 2. Объекты и методика исследования

На рис.1 представлены структурные формулы исследованных красителей 1–3 [5, 6], содержащих в качестве одной из концевых групп фрагмент индолилидена. Это весьма удобно для исследования поглощения из ВС, т. к. оно часто обусловлено переходами, локализованными на концевых группах. К тому же красители 1 и 3 имеют одинаковую катионную природу с суммарным зарядом хромофора +1 и одинаковую длину полиметиновой цепи. Несимметричный краситель 1 содержит два разных концевых фрагмента, а симметричный 3 – одинаковые. У красителя 1 на более электронодонорном 1,3-дифенилбензимидазолиевом фрагменте в основном состоянии преимущественно локализуется положительный заряд. Это обуславливает значительную альтернатию простых и двойных связей в полиметиновой цепи. В первом случае усиливаются межмолекулярные взаимодействия со средой, а во втором – вибранные взаимодействия в молеку-

В.А.Светличный, О.К.Базыль, Э.Р.Кашапов. Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д.Кузнецова Томского государственного университета, Россия, 634050 Томск, пл. Новособорная, 1; e-mail: svet@spti.tsu.ru

Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко. Институт органической химии НАНУ, Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 5; e-mail: alexish@i.com.ua

Поступила в редакцию 1 октября 2008 г., после доработки – 28 января 2009 г.

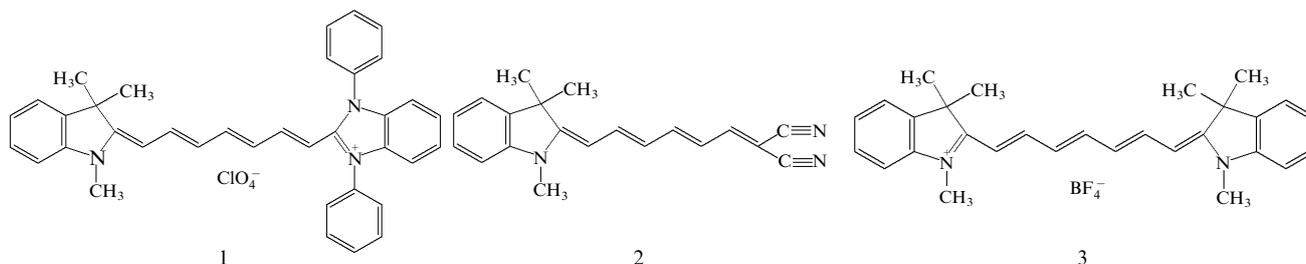


Рис.1. Структурные формулы исследованных молекул полиметиновых коасителей.

ле [5]. Оба фактора обуславливают значительное уширение полос поглощения по сравнению с полосами его симметричного аналога 3. Внутриионный мероцианин 2 также принадлежит к несимметричным полиметином, однако его хромофор электронейтрален. В основном состоянии краситель 2 по электронному строению приближается к нейтральному полиену с сильно альтернирующимися простыми и двойными связями. Поэтому он, так же как и катионный краситель 1, имеет широкую полосу поглощения. Изменение полярности растворителя вызывает противоположные эффекты в их спектрах. У соединения 1 ее увеличение приводит к уширению и гипсохромному сдвигу полосы (отрицательная сольватохромия), у 2 – к сужению и bathохромному сдвигу (положительная сольватохромия).

В возбужденном состоянии электронное строение как катионного (1) [5], так и внутриионного (2) красителей [6], несмотря на их разный ионный характер, схоже со строением симметричных полиметинов. Поэтому они имеют узкие полосы флуоресценции. Сильное различие электронных строений красителей 1 и 2 в основном и возбужденном состояниях обуславливает их значительный Stokes сдвиг (СС) по сравнению со СС у симметричного красителя 3, у которого строения этих состояний схожи [5]. Большие СС и широкие полосы поглощения красителей 1 и 2 делают привлекательным их использование в качестве активных сред лазеров. Первое обстоятельство обеспечивает значительное смещение в красную область полосы генерации относительно частоты накачки и малую реабсорбцию, второе – эффективное возбуждение при использовании различных источников накачки.

Спектрально-люминесцентные характеристики растворов красителей исследовались при их концентрации  $10^{-6} - 10^{-4}$  М, генерационные – при концентрации  $2 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}$  М. Растворителем служил пропиленкарбонат (ПрК) марки ОСЧ без дополнительной отчистки, выбор которого обусловлен тем, что для всех исследованных молекул с ним достигаются наибольшие КПД генерации. Это обусловлено высокой полярностью и вязкостью ПрК [5]. Высокая полярность приводит к существенному увеличению растворимости соединений 1–3, обеспечивая достижение больших оптических плотностей на частотах накачки, и исключает образование ионных пар и их ассоциатов у солеобразных красителей 1 и 3, приводящее к тушению флуоресценции [5]. Вязкость растворителя повышает квантовый выход флуоресценции всех исследуемых красителей вследствие торможения вращения вокруг связей полиметиновой цепи. Именно фотоизомеризация является мощным каналом безызлучательной дезактивации ВС полиметиновых красителей [5].

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Hitachi Nicolet Evolution 600, а спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC.

С использованием полуэмпирического квантово-химического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) со спектроскопической параметризацией [7] были получены схемы энергетических состояний молекул, на основании которых рассчитаны спектры электронного поглощения из основного и первых возбужденных синглетного ( $S_1 \rightarrow S_n$ ) и триплетного ( $T_1 \rightarrow T_n$ ) состояний. Данный метод учитывает только электронные переходы (между нулевыми колебательными уровнями разных электронных состояний) и не позволяет оценивать ширину полосы электронно-колебательного перехода, определяемую взаимодействиями чисто электронного перехода с колебательными подуровнями электронных состояний.

Генерационные характеристики красителей в растворах исследовались при накачке излучением двух лазеров: второй гармоники Nd:YAG-лазера (532 нм, 12 нс, 30 мДж) и ХеСl-лазера (308 нм, 12 нс, 30 мДж). Использовались поперечная схема накачки и однозеркальный плоскопараллельный неселективный резонатор, образованный алюминиевым зеркалом и гранью кюветы с активной средой – раствором красителя. Длина активной среды в кварцевой кювете составляла 1 см, база резонатора – 1.5 см. Энергетические характеристики лазерного излучения регистрировались калориметром ИМО-2Н и пироэлектрическим приемником ED-100-uv (Gentec EO), спектры генерации – спектрометром S100 (Solar LC). Схема экспериментальной установки для исследования генерационных характеристик подробно описана в [8]. Для сравнения эффективностей генерации красителей, излучающих в разных спектральных диапазонах, или при возбуждении излучением с разными длинами волн использовался, кроме энергетического КПД, квантовый КПД генерации, равный произведению энергетического КПД на отношение энергий фотонов накачки и генерации.

Спектры поглощения из ВС исследовались на оригинальной установке методом накачка – зонд [1] с наносекундным временным разрешением. Установка позволяет регистрировать интегрально за один импульс спектр наведенной в среде оптической плотности и разделять (с использованием оптической линии задержки) короткоживущее (в течение импульса накачки) и долгоживущее (более 40 нс) наведенное поглощение. Схема, принцип действия и характеристики установки описаны в [9].

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Линейные спектрально-люминесцентные характеристики

Экспериментальные спектры поглощения и флуоресценции красителей 1–3 приведены на рис.2, а их спектрально-люминесцентные характеристики (экспериментальные и расчетные) представлены в табл.1.

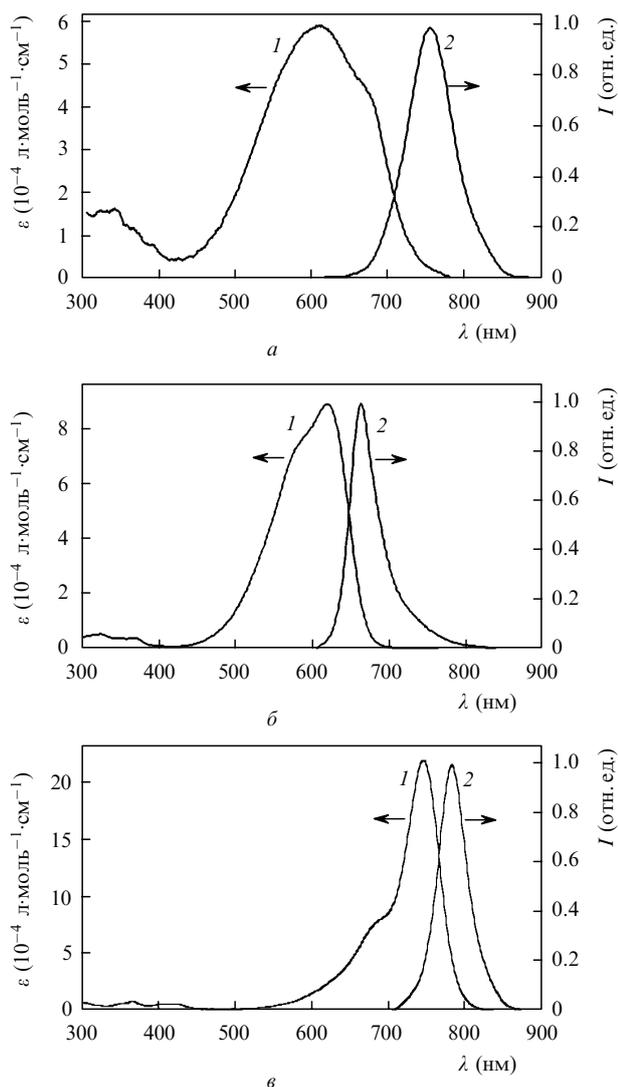


Рис.2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) растворов в ПрК красителей 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

Как видно из рис.2, более коротковолновые, с широкими спектрами поглощения красители 1 и 2 хорошо поглощают излучение с длиной волны 532 нм, тогда как коэффициент экстинкции  $\epsilon$  красителя 3 на этой длине волны почти в 10 раз меньше (табл.1), что должно сказываться на эффективности генерации. На длине волны 308 нм красители 2 и 3 обладают недостаточным поглощением для получения эффективной генерации.

Важной характеристикой, влияющей на генерационные свойства, является перекрытие спектров поглощения и флуоресценции красителей, которое характеризуется стоксовым сдвигом и полушириной полос погло-

щения и флуоресценции. Наименьшее перекрытие спектров поглощения и флуоресценции наблюдается для красителя 2, наибольшее – для красителя 3. У соединения 1, несмотря на большой стоксов сдвиг, также проявляется существенное перекрытие спектров поглощения и флуоресценции за счет широкого бесструктурного спектра поглощения.

Квантовый выход флуоресценции  $F_{\text{fl}}$  исследуемых красителей лежит в диапазоне 0.15–0.28. Основными каналами безызлучательной релаксации данных красителей в растворах являются внутренняя конверсия и фотоизомеризация [5, 6].

Экспериментальные данные по положению полос спектров поглощения и флуоресценции коррелируют с расчетными. Экспериментально наблюдаемый длинноволновый сдвиг максимумов полос поглощения и флуоресценции относительно расчетных полос может быть объяснен влиянием растворителя, поскольку расчет не учитывает влияния среды и выполнен для чисто электронного перехода изолированной молекулы.

### 3.2. Поглощение из возбужденных состояний

На рис.3 представлены экспериментальные нестационарные спектры поглощения исследуемых молекул при наносекундном возбуждении. Спектры зарегистрированы в диапазоне 400–600 нм. В более длинноволновой области регистрация нестационарного поглощения на используемой экспериментальной установке была затруднена интенсивным поглощением из основного состояния или флуоресценцией исследуемых красителей. Кривые на рисунке соответствуют случаю, когда временная задержка между импульсами возбуждения и зондирования отсутствует (синхронное возбуждение и зондирование). При задержке 40 нс  $\Delta D$  практически равно нулю. Следовательно, релаксация наведенной оптической плотности

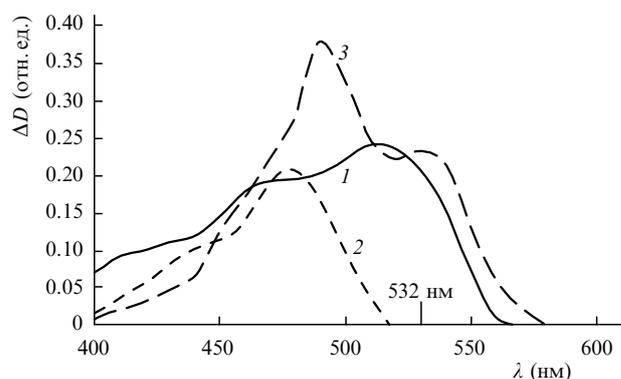


Рис.3. Наносекундные нестационарные спектры поглощения исследуемых молекул ( $\Delta D$  – изменение оптической плотности). Задержка между импульсами возбуждения и зондирования равна нулю, номера кривых соответствуют номерам исследуемых молекул.

Табл.1. Экспериментальные (растворитель ПрК) и расчетные (изолированная молекула) линейные спектрально-люминесцентные характеристики исследованных красителей.

| Краситель | Поглощение                  |        |  |        |   |        | Флуоресценция              |             |                 |   | СС (нм) |
|-----------|-----------------------------|--------|--|--------|---|--------|----------------------------|-------------|-----------------|---|---------|
|           | $\lambda_{\text{abs}}$ (нм) |        | $\Delta\nu_{\text{abs}}$ (см <sup>-1</sup> ) |        | $\epsilon$ (10 <sup>-4</sup> л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> ) |        | $\lambda_{\text{fl}}$ (нм) |             | $F_{\text{fl}}$ | $\Delta\nu_{\text{fl}}$ (см <sup>-1</sup> ) |         |
|           | Эксперимент                 | Расчет | Эксперимент                                  | Расчет | $\lambda_{\text{max}}$ (нм)   | 532 нм | 308 нм                     | Эксперимент | Расчет          | Эксперимент                                 |         |
| 1         | 610                         | 592    | 4730   | 6      | 3.4   | 1.5    | 753                        | 701         | 0.15            | 1240  | 143     |
| 2         | 620                         | 545    | 3030   | 9      | 2.9   | 0.7    | 663                        | 590         | 0.15            | 900   | 43      |
| 3         | 744                         | 750    | 1020   | 22     | 0.3   | 0.7    | 782                        | 754         | 0.28            | 740   | 38      |

происходит в наносекундном временном интервале, и наблюдаемое поглощение соответствует короткоживущему  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощению.

Спектр наведенной оптической плотности для красителя 2 совпадает со спектром, полученным для этой молекулы при пикосекундном возбуждении [10], также интерпретируемым авторами как  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощение.

Экспериментальные данные подтверждаются и результатами квантово-химических расчетов. Расчет электронных спектров  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения проведен для диапазона 300–900 нм, его результаты даны в табл.2. Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными (расхождения в положении пиков не превышают  $1000 \text{ см}^{-1}$ ) в тех спектральных областях, в которых получены экспериментальные спектры наведенной оптической плотности (диапазон 400–600 нм).

Расчет позволил, в дополнение к эксперименту, получить данные о  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощении в областях с интенсивным поглощением из основного состояния –  $S_0 \rightarrow S_n$ , а также в области флуоресценции исследованных молекул (диапазон 600–900 нм). Согласно расчету наиболее интенсивные  $S_1 \rightarrow S_n$ -переходы во всех трех молекулах расположены в красной области спектра и перекрываются с длинноволновой полосой поглощения  $S_0 \rightarrow S_n$  (для красителя 1) или флуоресценции (для красителей 2, 3). Как видно из табл.2,  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощение молекул кра-

сителей 1 и 3 в этом спектральном диапазоне обусловлено одним электронным переходом ( $S_1 \rightarrow S_4$  и  $S_1 \rightarrow S_3$  соответственно), а молекулы 2 – двумя ( $S_1 \rightarrow S_2$  и  $S_1 \rightarrow S_5$ ). В поглощение из ВС в этой области наибольший вклад вносят молекулярные орбитали (МО) красителей, локализованные на полиметиновой цепи. МО концевых фрагментов почти не участвуют в формировании спектра  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения в длинноволновой области.

Иначе обстоит дело в сине-зеленой и УФ областях спектра. Там, помимо МО полиметиновой цепочки, в образовании спектра принимают участие и концевые фрагменты молекул. Так,  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощение молекулы 1 в зеленой области спектра, соответствующей длине волны излучения Nd:YAG-лазера, формируют два электронных перехода ( $S_1 \rightarrow S_8$  и  $S_1 \rightarrow S_9$ , табл.2), локализованных на полиметиновой цепи и общем для всех молекул индолилиденовом фрагменте. Такую же локализацию имеют электронные переходы  $S_1 \rightarrow S_{12}$  и  $S_1 \rightarrow S_5$  молекул 2 и 3 соответственно.

В формирование более коротковолновой области  $S_1 \rightarrow S_n$ -спектра, помимо МО, локализованных на полиметиновой цепи, заметный вклад вносит цианогруппа молекулы 2 (переход  $S_1 \rightarrow S_{19}$ ), фенильные кольца обоих концевых фрагментов в молекуле 1 (переходы  $S_1 \rightarrow S_{13}$  и  $S_1 \rightarrow S_{16}$ ) и фенильные кольца индолилиденовых фрагментов в молекуле 3 (переход  $S_1 \rightarrow S_6$ ).

### 3.3. Генерационные характеристики

Результаты исследований генерационных характеристик красителей представлены в табл.3 и на рис.4.

При поперечной накачке излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера в неселективном резонаторе соединение 1 в ПрК генерирует лазерное излучение с энергетическим КПД до 36%. Максимальный КПД достигается при концентрации красителя  $10^{-3}$  М. КПД генерации симметричного красителя 3 с такой же длиной полиметиновой цепи в несколько раз меньше – 5.7%. Для удобства сравнения зависимостей КПД генерации от плотности мощности возбуждения при разных длинах волн возбуждения КПД генерации для красителя 3 при возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{pump}} = 532$  нм увеличены в шесть раз (кривая 5, рис.4).

Квантовый КПД генерации ( $\lambda_{\text{pump}} = 532$  нм) для красителя 1 достигает 54%, а для красителя 3 – 9.1%. Такое различие в первую очередь связано с существенно большим поглощением красителя 1 на длине волны накачки 532 нм (см. рис.2). Молярный коэффициент экстинкции  $\varepsilon$  ( $\lambda_{\text{pump}} = 532$  нм) у несимметричного соединения 1 равен  $34000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , тогда как у симметричного полиметинового красителя 3 он составляет всего лишь около  $3000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Отметим, что увеличение концентрации раствора красителя 3 не приводит к повышению КПД генерации, поскольку при малом СС и узких полосах поглощения и флуоресценции при больших концентрациях значительно возрастает реабсорбция лазерного излучения, снижающая эффективность генерации.

Табл.3. Генерационные характеристики растворов полиметиновых красителей в ПрК,  $C = 10^{-3}$  моль/л.

| Краситель | $\lambda_{\text{gen}}$ (нм) | Энергетический/квантовый КПД генерации (%) |                                  |
|-----------|-----------------------------|--|----------------------------------|
|           |                             | $\lambda_{\text{pump}} = 308$ нм           | $\lambda_{\text{pump}} = 532$ нм |
| 1         | 794                         | 20/51                                      | 36/54                            |
| 2         | 720                         | 12/28                                      | 46/62                            |
| 3         | 845                         | 12/33                                      | 5.7/9.1                          |

Табл.2. Экспериментальные (растворитель ПрК) и расчетные (изолированная молекула) данные для спектров  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения красителей 1–3.

| Краситель | Эксперимент                 | Расчет                    |                             |        |     |       |
|-----------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------|-----|-------|
|           | $\lambda_{\text{abs}}$ (нм) | Переход $1 \rightarrow n$ | $\lambda_{\text{abs}}$ (нм) | $f^*$  |     |       |
| 1         | 430<br>460<br>515           | 1 → 49                    | 301                         | 0.010  |     |       |
|           |                             | 1 → 32                    | 344                         | 0.011  |     |       |
|           |                             | 1 → 26                    | 366                         | 0.011  |     |       |
|           |                             | 1 → 25                    | 381                         | 0.022  |     |       |
|           |                             | 1 → 24                    | 385                         | 0.017  |     |       |
|           |                             | 1 → 16                    | 420                         | 0.067  |     |       |
|           |                             | 1 → 13                    | 451                         | 0.020  |     |       |
|           |                             | 1 → 11                    | 475                         | 0.010  |     |       |
|           |                             | 1 → 9                     | 488                         | 0.084  |     |       |
|           |                             | 1 → 8                     | 508                         | 0.024  |     |       |
|           |                             | 1 → 6                     | 536                         | 0.024  |     |       |
|           |                             | 1 → 5                     | 550                         | 0.013  |     |       |
|           |                             | 1 → 4                     | 586                         | 1.220  |     |       |
|           |                             | 2                         | 450<br>478                  | 1 → 27 | 337 | 0.036 |
|           |                             |                           |                             | 1 → 19 | 390 | 0.047 |
| 1 → 13    | 466                         |                           |                             | 0.016  |     |       |
| 1 → 12    | 478                         |                           |                             | 0.012  |     |       |
| 1 → 7     | 592                         |                           |                             | 0.042  |     |       |
| 1 → 5     | 682                         |                           |                             | 0.590  |     |       |
| 1 → 2     | 803                         |                           |                             | 0.542  |     |       |
| 3         | 490<br>535                  | 1 → 29                    | 318                         | 0.014  |     |       |
|           |                             | 1 → 15                    | 408                         | 0.037  |     |       |
|           |                             | 1 → 13                    | 435                         | 0.011  |     |       |
|           |                             | 1 → 11                    | 444                         | 0.017  |     |       |
|           |                             | 1 → 6                     | 512                         | 0.240  |     |       |
|           |                             | 1 → 5                     | 568                         | 0.018  |     |       |
|           |                             | 1 → 4                     | 629                         | 0.012  |     |       |
|           |                             | 1 → 3                     | 634                         | 1.018  |     |       |
| 1 → 2     | 856                         | 0.038                     |                             |        |     |       |

\* – сила осциллятора электронного перехода.

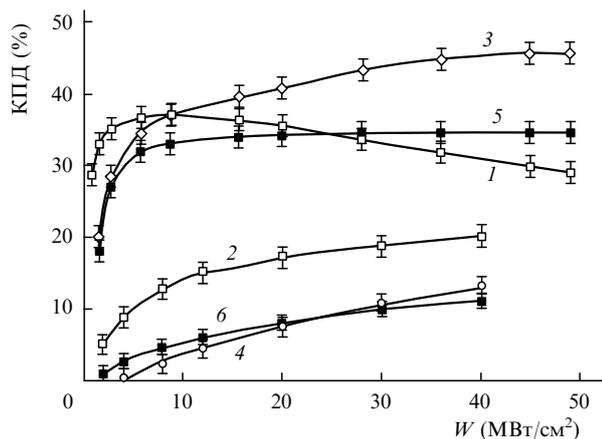


Рис. 4. Зависимости КПД генерации от плотности мощности возбуждения  $W$  для растворов исследуемых красителей в ПрК,  $C = 10^{-3}$  моль/л (1 – 1, 2; 2 – 3, 4; 3 – 5, 6) при возбуждении излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера ( $\lambda_{\text{pump}} = 532$  нм) – 1, 3, 5 и ХеСl-лазером (308 нм) – 2, 4, 6. Ординаты точек кривой 5 увеличены в шесть раз.

Длина волны генерации для красителя 3 на 51 нм больше, чем для красителя 1 (845 и 794 нм соответственно). Однако, поскольку спектр флуоресценции несимметричного красителя 1 значительно шире (см. табл. 1), чем у симметричных полиметиновых красителей, использование селективного резонатора с перестройкой длины волны позволяет получить эффективную генерацию на красителе 1 и в более длинноволновой области.

Несмотря на высокую эффективность генерации, краситель 1 имеет один существенный недостаток. На рис. 4 представлены зависимости КПД генерации от плотности мощности накачки  $W$ . Видно, что уже при  $W = 5 - 7$  МВт/см<sup>2</sup> наблюдается насыщение КПД, а при дальнейшем увеличении плотности мощности накачки и его падение (кривая 1). Причиной этого могут быть потери, возникающие в среде при мощном лазерном возбуждении.

Одна из возможных причин, вызывающих уменьшение КПД генерации, – образование термической линзы [11], приводящей к оптическим неоднородностям в среде, была отвергнута, поскольку возбуждение осуществляется достаточно коротким импульсом (12 нс). Зависимости, подобные кривой 1 на рис. 4, наблюдались для красителя 1 при возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{pump}} = 532$  нм, а также в других растворителях с различными теплофизическими характеристиками. В то же время при возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{pump}} = 308$  нм (тепловые потери в среде в этом случае гораздо больше) такого насыщения КПД генерации не наблюдается (рис. 4, кривая 2) и качество пучка излучения генерации не ухудшается. Кроме того, в используемой оптической схеме реализуется режим так называемой двухпроходной суперлюминесценции [12], и термооптические искажения при наносекундном возбуждении не должны влиять на энергетические характеристики излучения, в отличие от случая перестраиваемых лазеров на красителях, в которых используются сложные резонаторы [13]. Наиболее вероятной причиной такой зависимости КПД, на наш взгляд, является поглощение из ВС, которое будет рассмотрено ниже.

Исследования генерационных характеристик соединения 1 при возбуждении излучением ХеСl-лазера ( $\lambda_{\text{pump}} = 308$  нм) показали, что этот краситель эффективно генерирует и при УФ накачке. Получен энергетический КПД

20 %, при этом квантовый КПД генерации близок к таковому при накачке с  $\lambda_{\text{pump}} = 532$  нм – 51 % и 54 % соответственно. Быстро насыщения КПД генерации с увеличением плотности мощности возбуждения при УФ накачке не происходит (рис. 4, кривая 2).

Краситель 2 излучает в более коротковолновой (710 – 720 нм) области спектра, чем соединение 1. Энергетическая эффективность генерации при накачке с  $\lambda_{\text{pump}} = 532$  нм достигает 46 % (см. рис. 3), при этом квантовый КПД превышает 60 % (см. табл. 2). Генерационные характеристики красителя 2 превосходят аналогичные данные для известного лазерного красителя оксазин 1, излучающего в этой же спектральной области.

При возбуждении УФ излучением (308 нм) краситель 2 генерирует хуже: максимальный энергетический КПД для концентрации  $C = 10^{-3}$  моль/л составляет всего 12 % (квантовый – 28 %). Это в первую очередь связано со слабой поглощательной способностью красителя 2 в этой спектральной области:  $\epsilon = 7000$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (см. табл. 1). При увеличении концентрации до  $2 \times 10^{-3}$  моль/л КПД возрастает до 19 %.

### 3.4. Влияние $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения из ВС на генерационные характеристики

Проанализируем влияние синглет-синглетного поглощения из ВС на генерационные характеристики исследованных красителей. Рассмотрим случай, когда накачка производится излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера ( $\lambda_{\text{pump}} = 532$  нм). Сечения  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения красителей 1 и 3 на длине волны 532 нм значительно превышают сечения поглощения из основного состояния ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) на этой длине волны. Полоса  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения красителя 2 сдвинута в коротковолновую область спектра и менее интенсивна (см. рис. 3). Как следует из расчетных данных, в области флуоресценции у красителей 1 и 3 синглет-синглетное поглощение слабое, а у красителя 2 вблизи максимума полосы флуоресценции имеются интенсивные полосы  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения (см. табл. 2). Таким образом, красители 1 и 3 имеют полосы поглощения из ВС на длине волны накачки, а краситель 2 – на длине волны флуоресценции.

Характерной особенностью красителя 1 является насыщение КПД генерации при  $W < 10$  МВт/см<sup>2</sup> и дальнейшее его уменьшение с увеличением  $W$  (рис. 4, кривая 1). На наш взгляд, такое поведение КПД вызвано интенсивным синглет-синглетным поглощением излучения накачки, приводящим к эффективной разгрузке верхнего лазерного уровня за счет  $S_1 \rightarrow S_n$ -переходов. Насыщение КПД генерации при  $W > 20$  МВт/см<sup>2</sup> наблюдается и для соединения 3 (рис. 4, кривая 5), что также вызвано поглощением из ВС излучения накачки.

Различие в зависимостях КПД генерации от  $W$ , вероятнее всего, связано не только с  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощением, но и с разной интенсивностью линейного поглощения на длине волны излучения накачки. Краситель 1 имеет широкую полосу поглощения (4730 см<sup>-1</sup> по уровню 1/2) и эффективно возбуждается второй гармоникой Nd:YAG-лазера – молярный коэффициент экстинкции  $\epsilon$  на длине волны накачки составляет 34000 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Более «длинноволновый» краситель 3 (см. рис. 2) с узким спектром поглощения (1020 см<sup>-1</sup> по уровню 1/2) имеет коэффициент  $\epsilon$  ( $\lambda_{\text{pump}} = 532$  нм) всего  $\sim 3000$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. При сравнимых временах жизни возбужденного состояния интенсивности насыщения состояния  $S_1$  различаются

для этих красителей почти на порядок. Поскольку общая эффективность поглощения пропорциональна сечению поглощения и концентрации молекул на конкретном уровне, при одинаковой интенсивности накачки насыщенные КПД генерации для молекулы с большим линейным поглощением наступает раньше, что мы и наблюдаем для пары молекул 1 и 3.

Малое значение  $\varepsilon$  красителя 3 на длине волны накачки является причиной низкого КПД – он примерно в 6 раз ниже, чем у красителей 1 и 2. Увеличение концентрации красителя до значений, превышающих  $10^{-3}$  моль/л, практически не приводит к росту КПД генерации. Подробно влияние величины  $\varepsilon$  на эффективность генерации в ряду симметричных карбоцианиновых красителей с различной длиной полиметиновой цепи было исследовано нами ранее [8].

У красителя 2, как мы отметили выше,  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощение на длине волны накачки мало, и КПД генерации продолжает монотонно возрастать при увеличении  $W$  вплоть до 50 МВт/см<sup>2</sup> (рис.4, кривая 3). Согласно данным квантово-химических расчетов, наличие интенсивного  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения у красителя 2 в области флуоресценции практически не сказывается на эффективности генерации, а приводит только (благодаря широкому спектру флуоресценции) к дополнительному длинноволновому сдвигу спектра генерации в неселективном резонаторе в область, где потери в среде минимальны.

При накачке излучением ХеСl-лазера ( $\lambda_{\text{pump}} = 308$  нм) для всех красителей наблюдается увеличение КПД генерации при повышении плотности мощности возбуждения в исследуемом интервале значений, что подтверждает отсутствие значительного  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения на длине волны накачки, т.е. поглощения, величина  $\varepsilon$  для которого превышает  $\varepsilon$  для поглощения из основного состояния на этой длине волны.

#### 4. Заключение

Экспериментальные и теоретические исследования катионных и внутрионных полиметиновых красителей показали, что наличие значительного  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения на длине волны накачки является наиболее вероятной причиной снижения эффективности генерации при больших плотностях мощности возбуждения, когда создается относительно большая населенность  $S_1$ -состояния. Так, для соединения 1, имеющего такое поглощение на длине волны 532 нм, при накачке излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера КПД генерации насыщается уже при  $W = 5 - 8$  МВт/см<sup>2</sup>.

В отличие от  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения на длине волны накачки, аналогичное паразитное поглощение на длине волны излучения красителей, на наш взгляд, не вызывает драматических изменений в эффективности генерации, а приводит, совместно с реабсорбцией, к сдвигу спектра генерации в спектральную область, где достигается опти-

мум между потерями в среде на поглощение и коэффициентом усиления. Следовательно, при выборе красителей и источников накачки следует обращать особое внимание на  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощение на длине волны накачки.

При использовании для генерации катионных несимметричных полиметиновых красителей типа 1 с широким спектром поглощения, эффективно поглощающих излучение с длиной волны 532 нм, представляется перспективным для улучшения генерационных характеристик исследовать его аналоги с другими концевыми фрагментами, поскольку они эффективно участвуют в образовании спектров  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения из ВС.

Другим способом, позволяющим уменьшить влияние  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения на длине волны накачки на эффективность генерации при ее больших интенсивностях, является формирование импульса накачки специальной формы. Такой импульс должен состоять из предимпульса длительностью 3–5 нс (оптимальное время зависит от спектрально-люминесцентных характеристик конкретного красителя) с плотностью мощности  $\sim 1$  МВт/см<sup>2</sup>, для развития генерации в среде, которая приведет к значительному уменьшению времени жизни  $S_1$ -состояния за счет вынужденного излучения [14], и следующего сразу за ним основного импульса с большой плотностью мощности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00155-а).

1. Tkachenko N. *Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations* (Amsterdam: Elsevier B.V., 2006).
2. Земский В. И., Колесников Ю. Л., Мешковский И. К. *Физика и техника импульсных лазеров на красителях* (СПб.: изд. СПбГУ ИТМО, 2005).
3. Бохан П.А., Бучанов В.В., Закревский Д.Э., Казарян М.А., Калугин М.М., Прохоров А.М., Фатеев Н.В. *Лазерное разделение изотопов в атомарных парах* (М.: Физматлит, 2004).
4. Carmichael I., Hug G. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, 1 (1986).
5. Ищенко А.А. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей* (Киев: Наукова думка, 1994).
6. Ищенко А.А., Кулинич А.В., Бондарев С.Л., Кнюкшто В.Н. *Оптика и спектроскопия*, **104**, 64 (2008).
7. Артюхов В.Я., Галеева А.И. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **29**, 96 (1986).
8. Светличный В.А., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Лапин И.Н., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. *Квантовая электроника*, **37**, 118 (2007).
9. Savenkova N.S., Kuznetsova R.T., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A., Mayer G.V., Shatunov P.A. *J. Mol. Structure*, **787**, 184 (2006).
10. Бондарев С.Л., Тихомиров С.А., Кнюкшто В.Н., Турбан А.А., Ищенко А.А., Кулинич А.В. *Оптика и спектроскопия*, **99**, 55 (2005).
11. Kuznetsova R.T., Kopylova T.N., Mayer G.V., Telminov E.N., Samsonova L.G., Svetlichnyi V.A., Sergeev A.K. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3403**, 186 (1998).
12. Шефер Ф.П. (ред.) *Лазеры на красителях* (М.: Мир, 1976).
13. Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Лазеры на основе сложных органических соединений* (М.: изд-во МГУ, 1992).
14. Светличный В.А., Филинов Д.Н., Лапин И.Н. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **47**, 54 (2003).