

Генерационные характеристики дифторборатов производных 2,2'-дипирролилметена в твердотельных матрицах

Р.Т.Кузнецова, Ю.В.Аксенова, Т.А.Солодова, Т.Н.Копылова, Е.Н.Тельминов, Г.В.Майер, М.Б.Березин, Е.В.Антина, С.Л.Буркова, А.С.Семейкин

Изучены спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические характеристики лазерных сред на основе борфторидных комплексов дипирролилметенов, внедренных в твердотельные объемные матрицы полиметилметакрилата и его модификаций, связанных с добавлением в процессе полимеризации полиэдрального олигомерного силсесквиоксана, а также в полимерные пленки, в которых полиэдральный силсесквиоксан входит в состав мономерного звена.

Ключевые слова: производные дипирролилметенов, окрашенные твердотельные матрицы и пленки, спектры генерации, наноразмерные частицы полиэдрального силсесквиоксана, ресурсные характеристики.

1. Введение

Перестраиваемые лазеры на основе органических молекул, обладающие широкополосными спектрами усиления и генерации вынужденного излучения, могут быть использованы в высокотехнологичном оптическом производстве, например в качестве источников когерентного перестраиваемого возбуждающего излучения в спектроскопическом приборостроении и разделении изотопов. Следует отметить, что, несмотря на появление альтернативных источников, интерес к таким лазерам по-прежнему высок [1–12]. Растворы органических соединений для использования в лазерных устройствах изучаются достаточно давно, однако наиболее привлекательным с практической точки зрения, а также с точки зрения миниатюризации этих устройств является применение вместо растворов твердотельных полимерных матриц либо пленок, допированных сложными органическими люминофорами. Это стимулирует изучение свойств твердотельных образцов [5, 8, 9, 11–14]. Заметим, что к органическим красителям-люминофорам предъявляются высокие требования как по эффективности преобразования излучения накачки, так и по фотостабильности при мощном оптическом возбуждении, поскольку именно фотопревращения ответственны за ресурсные характеристики таких устройств [6–10]. Исследования показали, что используемые для создания лазерных сред во всей видимой области спектра кумариновые, родаминовые и полиметиновые лазерные красители уступают по эффективности и, особенно, по фотостабильности коммерческим дипиррометеновым комплексам (PM547, PM567 и т. д.) [1–7, 10, 15].

Р.Т.Кузнецова, Ю.В.Аксенова, Т.А.Солодова, Т.Н.Копылова, Е.Н.Тельминов, Г.В.Майер. Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 36; e-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru
М.Б.Березин, Е.В.Антина, С.Л.Буркова. Институт химии растворов РАН, Россия, 153045 Иваново, ул. Академическая, 1
А.С.Семейкин. Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, 153000 Иваново, просп. Энгельса, 7

Поступила в редакцию 29 июля 2013 г., после доработки – 5 декабря 2013 г.

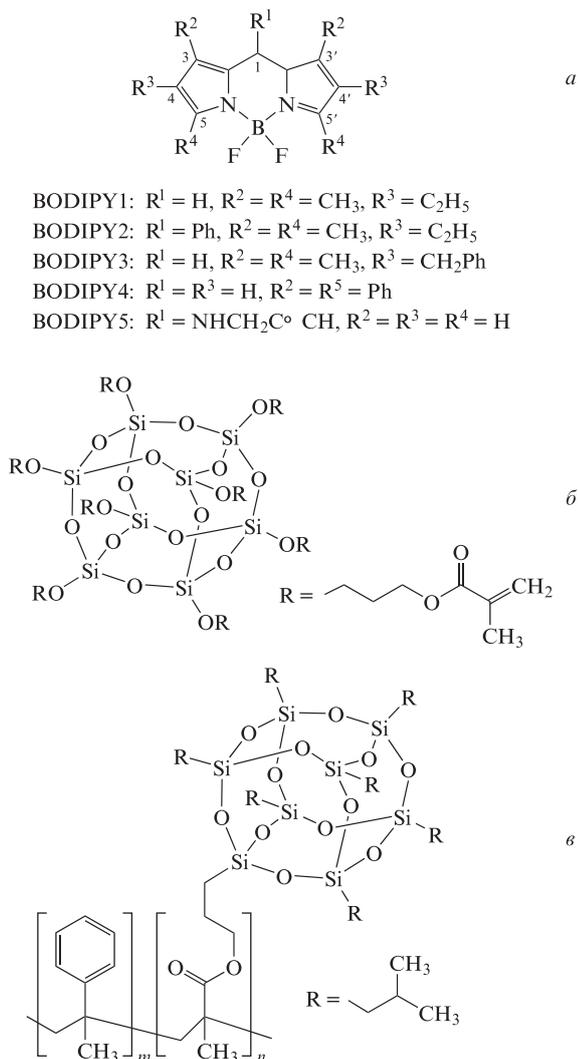
Следует отметить, что синтез и изучение борфторидных комплексов дипирролилметенов (BODIPY) с более широким кругом заместителей в ядре, существенно расширяющим спектральную область излучения, на данном этапе ограничивается единичными работами [16, 17], а для ряда заместителей (например, дибензил-BODIPY) отсутствует вообще. Только начато изучение влияния добавок полимерного силсесквиоксана, представляющего собой микро- и наноразмерные частицы, в растворы и синтезированные полимерные матрицы, которые неоднозначно влияют на генерационные характеристики красителей [14, 18].

Цель настоящей работы – исследование спектрально-люминесцентных и лазерных свойств (эффективности преобразования излучения накачки и ресурсных характеристик) различных по строению BODIPY, внедренных в объемные матрицы полиметилметакрилата (ПММА) и в матрицы, модифицированные путем добавления в метилметакрилат на стадии полимеризации частиц полиэдрального силсесквиоксана (8MMA-POSS), а также в полимерные пленки. В работе проводится сравнение характеристик исследуемых соединений с их аналогами в растворах для последующего создания компактных, эффективных и фотостабильных твердотельных лазерных сред.

2. Объекты и методы

На рис.1,а приведены названия, структурные формулы и обозначения исследуемых люминофоров и полимеров. Следует заметить, что используемые здесь обозначения не являются общепринятыми и применяются только в рамках данной статьи. Синтез и определение структуры исследуемых соединений проведены методами масс-спектрометрии, ИК и ПМР-спектроскопии в Институте химии растворов РАН и Ивановском государственном химико-технологическом университете [19–21]. Для сравнения свойств твердотельных образцов и растворов в качестве растворителей использовались этанол, этилацетат и циклогексан квалификации ХЧ.

Методика синтеза твердотельных активных сред на основе ПММА и модифицированного ПММА – П(ММА + 8MMA-POSS), образованного сополимером ММА с по-



BODIPY1: R¹ = H, R² = R⁴ = CH₃, R³ = C₂H₅
 BODIPY2: R¹ = Ph, R² = R⁴ = CH₃, R³ = C₂H₅
 BODIPY3: R¹ = H, R² = R⁴ = CH₃, R³ = CH₂Ph
 BODIPY4: R¹ = R³ = H, R² = R⁵ = Ph
 BODIPY5: R¹ = NHCH₂C^o CH, R² = R³ = R⁴ = H

Рис.1. Структурные формулы и обозначения исследуемых соединений. BODIPY1: дифторборат 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диэтил-2,2'-дипирролилметена, BODIPY2: дифторборат 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диэтил-*мезо*-фенил-2,2'-дипирролилметена, BODIPY3: дифторборат 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дидибензил-2,2'-дипирролилметена, BODIPY4: дифторборат 3,3',5,5'-тетрафенил 2,2'-дипирролилметена, BODIPY5: дифторборат *мезо*-пропаргиламино-2,2'-дипирролилметена (а); 8MMA-POSS (б) и поли[(пропилметакрил-гептаизобутил-PSS)-со-стирол]-POSS-полимер (15 вес.% POSS) (в).

лиэдральным силсесквиоксаном (8MMA-POSS) (Hybrid Plastics) в количестве 13 вес.% (рис.1,б), а также технология приготовления лазерных элементов на их основе, которые представляли собой полуцилиндры высотой 1–1.3 см, описаны в работах [11, 12]. Концентрация BODIPY1 и BODIPY2 в объемных блоках составляла 0.5 мМ.

Кроме объемных блоков были приготовлены твердотельные полимерные пленки на основе поли[(пропилметакрил-гептаизобутил-полиэдрального силсесквиоксан)-со-стирола] (POSS-полимер), в состав мономерного звена которого входит полиэдральный силсесквиоксан в количестве 15 вес.% (Sigma-Aldrich) (рис.1,в). Пленки наносились методом «spin-coating» из раствора соответствующего BODIPY в циклогексане (BODIPY1, BODIPY3, BODIPY4) или в этилацетате (BODIPY5) с добавлением POSS-полимера в количестве 50 мг/мл. Концентрация красителей в растворе составляла 0.5–1 мМ. POSS-полимер набухал в растворах BODIPY в течение суток при непре-

рывном перемешивании, затем вязкий однородный раствор наносился на стеклянные подложки и центрифугировался со скоростью 2000 об/мин в течение 20–30 с. Таким методом последовательно наносились 1–3 слоя, после чего пленки сушились на воздухе в течение суток. Толщина пленок, приведенная в табл.1, измерялась с помощью профилометра MicroXAM-100 (США). Следует отметить, что в отличие от объемных блоков, где поверхности, через которые осуществляются накачка и генерация, отполированы и имеют высокую степень однородности, поверхность нанесенных пленок неоднородная, особенно в случае двух- и трехслойных пленок.

Спектрально-люминесцентные характеристики твердотельных элементов измерялись с помощью спектрометров Cary Eclipse (Varian) и CM2203 (СОЛАР, Белоруссия).

В качестве источника возбуждения образцов с BODIPY1–BODIPY4 использовалась вторая гармоника излучения Nd:YAG-лазера LQ129 (СОЛАР) с характеристиками λ_{las} = 532 нм, τ_p = 13 нс, E ≤ 70 мДж/импульс и горизонтальным направлением электрического вектора излучения (горизонтальная поляризация излучения). Растворы и пленки, окрашенные BODIPY5, который не поглощает на λ = 532 нм, накачивались третьей гармоникой излучения лазера LQ529B (СОЛАР) с параметрами соответственно 355 нм, 9 нс и E ≤ 30 мДж/импульс (вертикальная поляризация излучения).

Использовалась поперечная схема накачки. Резонатор длиной 2 см для формирования генерации растворов и всех объемных твердотельных элементов состоял из глухого зеркала и выходной грани кюветы или образца, т. е. параметры резонатора во всех случаях при накачке растворов и полимерных объемных образцов не изменялись. Излучение накачки фокусировалось на образец в полосу с размерами 0.05×0.95 см. В случае накачки полимерных пленок резонатор отсутствовал, размеры возбуждаемой полосы составляли 0.06×1.4 см, генерируемое излучение формировалось в планарном волноводе, работающем на полном внутреннем отражении, и выходило в обе стороны.

Для измерения энергетических характеристик излучения накачки и генерации использовались измерители энергии OPHIR NOVA (Израиль) и Gentec E100 (Канада) с чувствительностью до 10 мкДж и погрешностью измерения энергии 2%. Для варьирования интенсивности накачки использовался набор нейтральных светофильтров. Спектральные характеристики генерации измерялись оптоволоконным лазерным спектрометром AVANTES (Нидерланды) с погрешностью Δλ = 0.5 нм.

Квантовый выход фотопревращений, характеризующий молекулярную фотостабильность, оценивался по изменению спектров поглощения облученных растворов после поглощения измеряемого количества энергии накачки, как показано в работах [6, 7]. Ресурсные характеристики объемных твердотельных элементов (генерационная фотостабильность) измерялись числом импульсов накачки при частоте следования 2 Гц, в процессе которой КПД лазера уменьшался на 10% и составлял 90% от первоначального значения КПД₀ (без смещения возбуждаемого объема). Кроме этого, для сравнения с растворами была проведена оценка суммарной поглощенной в единице возбужденного объема энергии накачки P₉₀, при которой первоначальный КПД генерации уменьшался на 10%. Поглощающий (возбужденный) объем представлял собой прямоугольную призму с высотой, равной длине полосы накачки, и основаниями в форме треугольников, проникающих в глубь

твердотельного элемента. Такие треугольники регистрировались непосредственно на выходной грани образца в виде отпечатков на чувствительной фотобумаге. При измерении ресурсных характеристик полимерных пленок, окрашенных красителями, поглощающий объем был равен объему прямоугольного параллелепипеда, с площадью основания, равной площади пятна накачки, и высотой, равной толщине пленки. При этом поглощенная энергия накачки вычислялась с учетом прошедшего сквозь тонкую пленку излучения накачки. Преимуществом этого метода оценки ресурсных характеристик является возможность измерения ресурса не только числом импульсов генерации, когда начальный КПД уменьшался до условной величины, но и в единицах удельной энергии накачки (Дж/см³ или Дж/моль). Эта характеристика используется для сравнения разных сред и различных вариантов возбуждения в работе [9] при поиске образцов с повышенным ресурсом.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Объемные полимерные матрицы

Спектрально-флуоресцентные и генерационные характеристики изученных твердотельных образцов, окрашенных BODIPY, а также (для сравнения) растворов BODIPY приведены в табл.1. Эти данные показывают, что влияние заместителей в лиганде BODIPY является определя-

ющим для спектров этих соединений. Алкильное и бензильное замещение в ядре BODIPY дает флуорофоры с максимумом излучения в области 540–570 нм (BODIPY1, BODIPY3). При введении замещенной аминогруппы в мезо-положение (R¹) либо фенильных фрагментов по периферии BODIPY спектральная область максимума флуоресценции изменяется от 470–480 (BODIPY5) до 599–601 нм (BODIPY4) в растворах и от 490 до 605 нм в твердотельных образцах. Результаты квантово-химических расчетов [22] показали, что наличие четырех фенильных циклов (BODIPY4), лежащих практически в плоскости ядра, расширяет π-систему, что и приводит к длинноволновому сдвигу спектральных характеристик. При этом близкая к плоской структура является оптимальной, а барьеры вращения фенильных циклов высокие, что приводит к высокому выходу флуоресценции (табл.1). Низкие значения КПД₀, полученные для растворов BODIPY4, связаны с наведенным поглощением в области генерации из возбужденных состояний [22]. С другой стороны, введение в мезо-положение (R¹) замещенной аминогруппы (рис.1,а, BODIPY5) сдвигает полосы поглощения примерно на 90 нм, а флуоресценции – на 40 нм в коротковолновую область по сравнению с незамещенным BODIPY. При этом соединение BODIPY5 также является отличным флуорофором, что позволяет использовать его в качестве лазерно-активной среды для сине-зеленой области спектра. Впервые это соединение в качестве активной среды было

Табл.1. Спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические характеристики изученных BODIPY (длины волн приведены в нм, интенсивности излучения накачки – в МВт/см², P₉₀ – в Дж/см³, ε – в дм³·моль⁻¹·см⁻¹).

Соединение (растворитель)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{S}0-\text{S}1}$ (ε)	λ_{fl} (λ _{ex})	$\gamma_{\text{fl}} \pm 10\%$ (λ _{ex})	λ_{las} (λ _{ex} , W _p)	КПД _{las} (%) (λ _{ex} , W _p)	$\varphi_{\text{ph}} \times 10^5$ (λ _{ex} , W _p) [P ₉₀]
BODIPY1 (этанол) (циклогексан)	538 (57 400) 532 (91 600)	545 (475) 544 (470)	0.82 (475)	560 (532, 25)	74 (532, 25)	7 (532, 25) [500]
BODIPY1 матрица ПММА	528	555 (450)		558.7 (532, 3)	38 (532, 3) 70 (532, 20)	(532, 3) [720]
BODIPY 1 матрица ПММА + 8MMA-POSS	536	557 (450)		562–566 (532, 3)	58 (532, 3) 90 (532, 70)	(532, 3) [762]
BODIPY1 пленка POSS-полимера, l = 4 мкм	535	544 (470)		560–570 (532, 15)		
BODIPY2 (этанол) (циклогексан)	522 (72 650) 526 (64 700)	538 (470) 543 (470)	0.83 (470) 0.18 (330)	551 (532, 25)	56 (532, 25)	4 (532, 20) [1800]
BODIPY2 матрица ПММА	522	551 (450)		556.4 (532, 3) 558.6 (532, 20)	32 (532, 3) 57 (532, 70)	(532, 3) [3690]
BODIPY3 (циклогексан)	531 (119 380)	539 (500)	0.98 (500)	557 (532)	76 (532, 40)	(532, 20) [650]
BODIPY3 пленка POSS-полимера, l = 8 мкм	534	556		569 (532, 45)	20 (532, 12)	(532, 12) [4803]
BODIPY4 (циклогексан)	568 (28 500)	601 (550)	0.9 (520)	604 (532, 15)	7.8 (532, 40)	
BODIPY4 пленка POSS-полимера, l = 7 мкм	570	605 (550)		605–612 (532, 40)		
BODIPY5 (этилацетат)	409 (37 390)	470 (370)	0.9 (370)	475 (355, 1) 478 (355, 70)	38 (355, 10)	400 (355) [7]
BODIPY5 пленка POSS-полимера, l = 7 мкм	416	490 (370)		493 (355, 15)		

использовано в работе [16]. В нашей работе получены более высокая эффективность генерации при возбуждении VODIPY5 третьей гармоникой излучения Nd:YAG-лазера, но меньший ресурс.

Добавление 8MMA-POSS в полимерную матрицу, содержащую VODIPY1, вызывает дополнительный длинноволновый сдвиг максимума флуоресценции, что указывает на уменьшение полярности среды в таких образцах (табл.1). Спектры генерации расположены на длинноволновом крыле спектров флуоресценции как в растворах, так и в твердотельных образцах (рис.2). Из данных табл.1 следует, что эффективность преобразования излучения накачки в лазерное излучение твердотельными образцами не ниже, чем в растворах, а для ПММА-образца, окрашенного VODIPY1 с добавлением 8MMA-POSS, существенно выше. На рис.3 приведены зависимости КПД (W_p), из которых видно, что все твердотельные образцы имеют низкие пороги генерации (менее 1 МВт/см²), для них практически отсутствует уменьшение эффективности в области больших накачек (свыше 50 МВт/см²). Наибольшая эффективность (КПД до 90%) получена для образца VODIPY1 в модифицированной матрице П(ММА + 8MMA-POSS): при энергии накачки $E = 50$ мДж выходная энергия составляет 45 мДж (рис.3). Для этого образца наблюдается самый низкий порог генерации (менее 0.2 МВт/см²), а при $W_p = 0.4$ МВт/см² КПД достигает 9%. Спектр генерации VODIPY1 в немодифицированной ПММА-матрице глад-

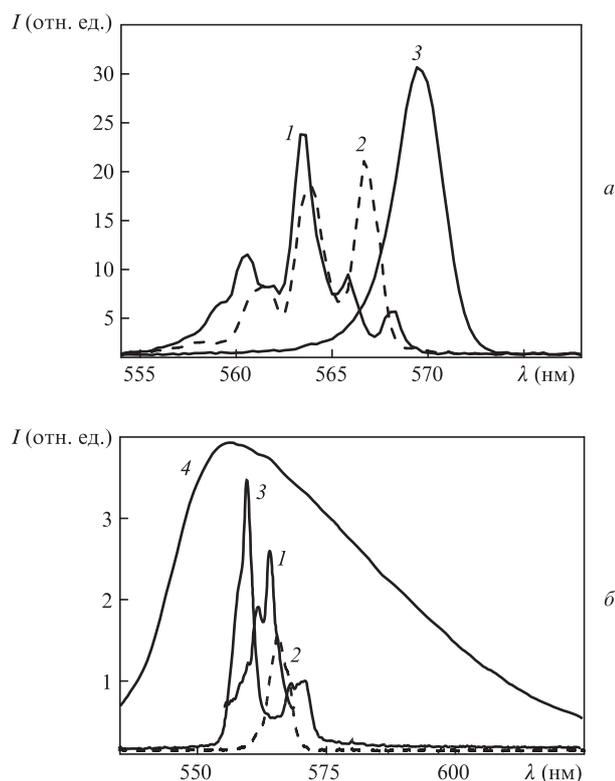


Рис.2. Спектры генерации VODIPY1 в матрице П(ММА + 8MMA-POSS) при возбуждении первым импульсом накачки, зарегистрированные с разных участков генерирующего объема (1, 2) и после генерации серии импульсов, приводящих к уменьшению КПД на 10% ($W_p = 3$ МВт/см², $\lambda_{max} = 569.7$ нм (3) (a). Спектры генерации VODIPY1 в матрице П(ММА + 8MMA-POSS) (1, 2), в пленке POSS-полимера (3) и спектр флуоресценции VODIPY1 в матрице П(ММА + 8MMA-POSS) (4): 1 и 3 – при возбуждении первым импульсом накачки; 2 – после генерации серии импульсов ($W_p = 20$ МВт/см², $\lambda_{max} = 565.5$ нм) (б).

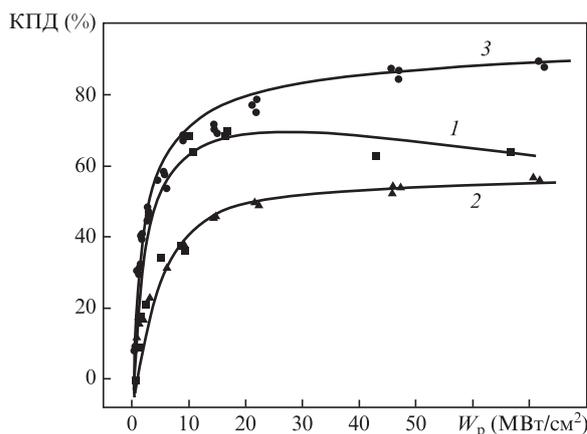


Рис.3. Зависимости КПД преобразования в лазерное излучение второй гармоники излучения Nd:YAG-лазера от его интенсивности твердотельными образцами на основе ПММА (1, 2) и с добавлением 8MMA-POSS (13 вес.%) (3). Образцы окрашены VODIPY1 (1, 3) и VODIPY2 (2).

кий с максимумом в области 558 нм, в то время как в матрице, модифицированной добавлением 8MMA-POSS, при аналогичных условиях возбуждения спектр представлен несколькими узкими максимумами, полуширина каждого из которых менее 1 нм (рис.2,а). Наличие нескольких узких максимумов проявляется более существенно при низких интенсивностях возбуждения ($W_p \leq 3-8$ МВт/см²). При увеличении интенсивности накачки отдельные максимумы уширяются и сливаются, уменьшая число максимумов в спектре (рис.2,б, кривая 1). В целом, «центр тяжести» спектра генерации VODIPY1 в модифицированном П(ММА + 8MMA-POSS)-образце расположен в более длинноволновой области ($\lambda_{max} = 564$ нм) по сравнению с таким же ПММА-образцом ($\lambda_{max} = 558$ нм) (рис.2, табл.1).

Сравнение энергетических и спектральных параметров генерации VODIPY1 и VODIPY2 в объемной ПММА-матрице показывает качественное соответствие характеристик генерации аналогичным характеристикам для растворов в этаноле (табл.1). Эффективность генерации твердотельных образцов при одинаковых интенсивностях накачки для VODIPY1 выше, чем для VODIPY2, спектры излучения VODIPY1 в матрице ПММА расположены в более длинноволновой области по сравнению со спектрами VODIPY2, что прослеживается и в растворах этих соединений. С увеличением интенсивности накачки спектры генерации твердотельных образцов, окрашенных VODIPY1 и VODIPY2, смещаются в длинноволновую область на 3–4 нм (так же, как и в растворах) [6, 7]. Сравнение характеристик VODIPY1 в обычной матрице ПММА и в модифицированной матрице подчеркивает влияние частиц 8MMA-POSS на генерационные характеристики образцов (повышение КПД, понижение порога). С одной стороны, такие особенности спектров генерации могут быть связаны с неоднородностями в объеме и разным качеством обработки поверхности граней (непараллельность, сферичность, несоосность), что может выразиться в многопиковой структуре спектра. С другой стороны, наши результаты согласуются с результатами, приведенными в [14, 18] для ряда красителей в растворах и объемных полимерных матрицах, которые также показывают увеличение эффективности и понижение порога при возникновении «лазероподобного» излучения в образцах, содержащих наноразмерные частицы 8MMA-POSS (13%), по

сравнению с образцами, в которых такие модификации отсутствуют. В работе [18] сообщается также, что в модифицированной матрице ПММА коэффициент теплопроводности повышается от 0.182 Вт/(м·К) для чистой матрицы до 0.233 Вт/(м·К) для матрицы, содержащей 50% 8ММА-POSS, что может оказывать влияние на улучшение лазерных характеристик. Однако это не главная причина таких особенностей, поскольку в кремнийсодержащих гель-матрицах подобное увеличение не приводит к улучшению лазерных характеристик [23]. Авторы работ [14, 18] объясняют эти особенности генерации увеличением длины свободного пробега фотона в резонаторе из-за рассеяния излучения на наночастицах, которое и приводит к уменьшению порога и увеличению КПД генерации.

3.2. Пленки на основе POSS-полимера

Из данных табл.1 следует, что спектры флуоресценции и генерации твердотельных POSS-полимерных пленок, окрашенных разными VODIPY, как и в объемных матрицах, испытывают длинноволновые сдвиги по отношению к аналогичным спектрам в растворах. Поскольку толщина пленки мала, наиболее благоприятной для измерения КПД по сравнению с другими соединениями является пленка POSS-полимера, окрашенная VODIPY3, т.к. в этом случае накачка производится почти в максимум длинноволновой полосы поглощения. Для этой пленки КПД с учетом пропускания излучения накачки и двухстороннего выхода генерируемого излучения в плоском волноводе составляет 20% при $W_p = 15$ МВт/см² и уменьшается до 14% при $W_p = 60$ МВт/см². Для других VODIPY поглощенная энергия существенно меньше, поэтому энергия генерации ниже чувствительности ОРНИР, что не позволяет определить КПД. Для пленок на основе POSS-полимера также характерны спектры, содержащие несколько максимумов (рис.2,б). Следует отметить, что в работе [14] сообщается о длинноволновых сдвигах и многопиковой структуре спектров генерации в пленочных ПММА-образцах алкилзамещенного пиррометена 567 (PM567) с добавлением 8ММА-POSS, которые возникают только при концентрации последнего не менее 50%. Авторы [14, 18] объясняют эти особенности рассеянием усиливающегося излучения на POSS-наночастицах. Для более детального объяснения особенностей генерации в матрице ПММА, модифицированной 8ММА-POSS, необходимы дополнительные исследования.

Приведенные в табл.1 спектральные характеристики генерации растворов, матриц и пленок POSS-полимера, окрашенных производными VODIPY, показывают, что область генерации изученных VODIPY-комплексов начинается от сине-зеленой (470–510 нм), закрывает желто-оранжевую (550–580 нм) и включает красную область (580–620 нм), что очень существенно для практического использования таких сред при условии достаточного ресурса их работы.

3.3. Ресурсные характеристики твердотельных образцов

Ресурсные характеристики для ряда алкилпроизводных VODIPY в качестве лазерных сред (PM567, PM597), приведены в работах [4–9, 18, 24], однако, как замечено выше, напрямую их сравнивать трудно.

Во-первых, следует отметить, что для эффективной активной среды на основе VODIPY5, генерирующей в

синие-зеленой области спектра с КПД₀ = 38%, как молекулярная, так и генерационная фотостабильность в растворе очень низкая: квантовый выход фотопревращений в этилацетате на два порядка выше, чем, например, для этанольного раствора VODIPY2. Однако надо иметь в виду, что VODIPY5 изучался при УФ возбуждении с $\lambda_p = 355$ нм, в то время как возбуждение VODIPY2 осуществлялось излучением с $\lambda_p = 532$ нм (табл.1). Ресурс лазерной среды на основе VODIPY5, генерирующей в очень востребованной спектральной области, весьма важен, и требуются дальнейшие исследования ее фотостабильности с целью возможного увеличения ресурса за счет изменения длины волны возбуждения и повышения молекулярной фотостабильности, которая не превышает на данный момент фотостабильности кумариновых красителей, генерирующих в этой же синие-зеленой области.

На рис.4 представлены относительные эффективности генерации твердотельных объемных ПММА-матриц с VODIPY1 и VODIPY2 в зависимости от числа импульсов генерации, а также от суммарной поглощенной энергии накачки в единице облучаемого объема при интенсивности возбуждения $W_p = 3$ МВт/см². Из рисунка следует, что в этих условиях наибольшим ресурсом работы обладает образец, окрашенный VODIPY2: $P_{90} = 3690$ Дж/см³ (10 600 импульсов). Образцы, окрашенные VODIPY1, как в чистом ПММА, так и в модифицированном П(ММА +

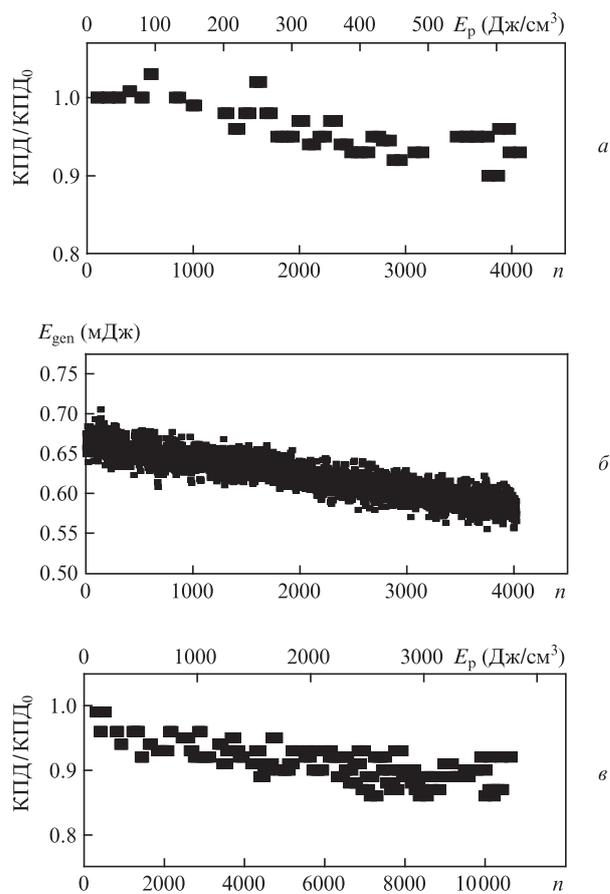


Рис.4. Зависимости относительной эффективности генерации от числа импульсов n и от суммарной поглощенной в единице объема энергии накачки (a, v), а также зависимость энергии импульса генерации E_{gen} от числа импульсов (b) для образцов VODIPY1 (a, b) и VODIPY2 (v) в твердотельной ПММА-матрице. $P_{90} = 720$ Дж/см³ (4500 имп.) (a, b); $P_{90} = 3690$ Дж/см³ (10600 имп.) (v); $W_p = 3$ МВт/см², КПД₀ = 38% (a, b) и 32% (v).

8MMA-POSS) имеют существенно меньший ресурс, чем BODIPY2 в ПММА-матрице, а между собой различаются мало: $P_{90} = 720$ и 762 Дж/см³ соответственно, что заметно больше, чем для раствора BODIPY1 в этаноле (табл.1). При этом число импульсов, отвечающее этому уменьшению начального значения КПД₀, равно 4500 и 2400 соответственно. Такое несоответствие ресурсных характеристик в разных единицах измерения (Дж/см³ и число импульсов) возникает в данном случае из-за различия излучающих объемов, в которых поглощается излучение накачки в твердотельных образцах. В случае модифицированной П(ММА + 8MMA-POSS)-матрицы поглощающий (генерирующий) объем почти в два раза меньше, чем в чистой ПММА-матрице. Поскольку обе матрицы имеют одинаковую концентрацию BODIPY1, на данном этапе можно предположить, что уменьшение возбуждаемого объема, т.е. уменьшение проникновения накачки в глубь образца в матрице с добавлением 8MMA-POSS, возникает вследствие многократного рассеяния излучения накачки на POSS-наночастицах и меньшего его проникновения в глубину образца. Этот вопрос также требует дальнейшего изучения.

Полученные результаты, если сравнивать образцы BODIPY1 и BODIPY2 в чистой ПММА-матрице, качественно согласуются с характеристиками фотостабильности этих соединений в растворе (табл.1). Это означает, что причиной уменьшения КПД в процессе генерации как в растворах, так и в твердой матрице являются фотопревращения, которые в случае BODIPY1 в растворе в одинаковых условиях возбуждения второй гармоникой Nd:YAG-лазера происходят почти в два раза эффективнее, чем в случае BODIPY2 (табл.1).

Увеличение генерационной фотостабильности в твердотельных образцах по сравнению с растворами (табл.1) согласуется с результатами, полученными нами для других лазерных красителей [24], а также для BODIPY-производных [9], и объясняется частичной геминальной рекомбинацией промежуточных фотопродуктов в твердотельной матрице, в то время как в растворах рекомбинация образующихся фотопродуктов затруднена вследствие подвижности сольватной оболочки.

Результаты, приведенные на рис.4, получены при низкой интенсивности возбуждения, когда начальный КПД не оптимален (рис.3). Попытки увеличить КПД₀ твердотельных образцов с BODIPY за счет повышения интенсивности накачки дали отрицательный результат. Начиная с интенсивности 9 МВт/см², в генерирующем объеме образцов с BODIPY1 в П(ММА + 8MMA-POSS) и BODIPY2 в ПММА после большого числа импульсов возбуждения образовывались трещины, что приводило к существенному уменьшению КПД, не связанному с фотопревращениями красителей и обусловленному исключительно повреждениями твердотельной матрицы в процессе генерации вынужденного излучения. Трещины возникали не на поверхности образца (вплоть до интенсивности $W_p = 70$ МВт/см²), а внутри генерирующего объема. Данные, приведенные в табл.2, показали, что в наиболее эффективно генерирующем образце BODIPY1 в П(ММА + 8MMA-POSS) интенсивность генерируемого излучения W_{las} при $W_p = 15$ МВт/см² и КПД₀ = 69% составляет в среднем 365 МВт/см² (при этом происходит разрушение матрицы). Эта величина снижается до 132 МВт/см² при $W_p = 9$ МВт/см². Однако и в этом случае в образце возникают микротрещины. В немодифицированной ПММА-

Табл.2. Интенсивности лазерного излучения W_{las} объемных матриц, окрашенных BODIPY, при различных интенсивностях возбуждения.

W_p (МВт/см ²)	W_{las} (МВт/см ²) BODIPY1, матрица ПММА	W_{las} (МВт/см ²) BODIPY1, матрица ПММА + 8MMA-POSS	W_{las} (МВт/см ²) BODIPY2, матрица ПММА
3	15.5	40	28
9		132	
15	51	365	200
23			264

матрице, окрашенной BODIPY1, интенсивность генерации уменьшается как за счет меньшего КПД, так и за счет увеличенного возбуждаемого объема. Даже при интенсивности накачки 15 МВт/см² интенсивность лазерного излучения не превышает 50 МВт/см² (табл.2), поэтому микротрещин в этих условиях не возникает, а ресурс, измеренный для этого образца при $W_p = 15$ МВт/см² ($P_{90} = 750$ Дж/см³), близок к ресурсу, измеренному для него же при $W_p = 3$ МВт/см².

Образец ПММА, окрашенный BODIPY2, имеет малый генерирующий объем, поэтому долговременная работа с этим образцом возможна тоже только при $W_p \leq 3$ МВт/см².

Как замечено выше, количественные ресурсные характеристики при исследовании пленок POSS-полимера микронных толщин могут быть получены только для пленки, окрашенной BODIPY3. Поскольку генерирующий объем пленки толщиной 8 мкм мал, то при интенсивности $W_p = 12$ МВт/см² уменьшение КПД₀ от 20% до 18% наступает после 204 импульсов, что соответствует (с учетом пропускания $T = 77\%$) $P_{90} = 4803$ Дж/см³. Эта величина близка к ресурсу твердотельной объемной матрицы, окрашенной BODIPY2. При этом интенсивность генерируемого излучения в пленке составляет 78 МВт/см², однако нарушения целостности пленки при этом не происходит, что может быть связано с малым числом импульсов, «вкочанных» в этот объем.

При изучении ресурсных характеристик спектры генерации регистрировались до и после измерения ресурса в одном и том же объеме твердотельных образцов. Для твердотельного образца BODIPY1 в модифицированной П(ММА + 8MMA-POSS)-матрице в результате облучения при $W_p = 3$ МВт/см² в спектре исчезает многопиковая структура и наблюдается более существенный длинноволновый сдвиг его «центра тяжести» – от 564 до 569.7 нм при суммарной плотности поглощенной энергии накачки 800 Дж/см³ (рис.2,а), что может быть связано с образованием фотопродуктов, поглощающих излучение в коротковолновой части спектра генерации. Для выяснения вопроса о влиянии частиц 8MMA-POSS на спектры и фотостабильность BODIPY-производных необходимы дальнейшие исследования. На данном этапе можно предположить, что в процессе лазерного облучения в среде с наночастицами изменяются флуктуации, вызывающие рассеяние излучения.

Спектр генерации образца с наиболее высоким ресурсом работы (BODIPY2 в ПММА, $P_{90} = 3690$ Дж/см³) испытывает самые малые сдвиги (1–0.7 нм), что согласуется с высокой фотостабильностью этого соединения при возбуждении на $\lambda_p = 532$ нм, а значит, и с меньшей способностью вызывать спектральные сдвиги в облученных образцах при взаимодействии с образующимися фотопродуктами.

4. Заключение

На основании полученных результатов установлено, что спектральные характеристики VODIPY1 и VODIPY2 в ПММА-матрице качественно согласуются с аналогичными характеристиками в растворе. Модификация матрицы наноразмерными частицами 8ММА-POSS, способными к сополимеризации, а также введение VODIPY-производных в POSS-полимерные пленки незначительно изменяет спектральные характеристики и существенно влияет на эффективность и порог генерации.

Наиболее эффективной является твердотельная активная среда на основе VODIPY1 в модифицированной П(ММА + 8ММА-POSS)-матрице (КПД = 90% вместо 70% для немодифицированной).

Наибольшая генерационная фотостабильность при $W_p = 3$ МВт/см² получена для немодифицированной ПММА-матрицы, окрашенной VODIPY2 ($P_{90} = 3690$ Дж/см³ или 7.4×10^9 Дж/моль, что соответствует 10 600 импульсам, «вкочанном» в один объем). Повышение интенсивности излучения накачки нежелательно, поскольку ведет к увеличению эффективности и интенсивности генерируемого излучения, результатом чего является разрушение ПММА-матрицы, как модифицированной, так и немодифицированной.

Ресурсные характеристики VODIPY1 незначительно увеличиваются в модифицированной матрице – от 720 до 762 Дж/см³, что существенно меньше, чем для VODIPY2 в немодифицированной ПММА. С другой стороны, если судить по числу импульсов генерации, при котором КПД₀ уменьшается на 10%, зависимость обратная: 4500 импульсов для чистой ПММА-матрицы и 2400 – для П(ММА + 8ММА-POSS)-матрицы, что связано с различием возбуждаемых объемов в этих случаях. Выяснение причины изменения возбуждаемых объемов требует дальнейшего изучения.

Изученные VODIPY-производные являются новыми активными средами, литературные данные по генерационным характеристикам для них, кроме наших работ по растворам этих соединений [6, 7], отсутствуют. Сравнив ресурсные характеристики, полученные нами для VODIPY1, и литературные данные для коммерческого VODIPY (PM567), приведенные в [9] для немодифицированной ПММА-матрицы, мы провели оценку, которая показала, что для VODIPY1 $P_{90} = 1.4 \times 10^7$ Дж/моль, а для PM567 $P_{90} \approx 1.5 \times 10^7$ Дж/моль. Эти величины качественно согласуются с данными по фотостабильности, полученными для этанольных растворов соединений: $P_{90} = 500$ Дж/см³ для VODIPY1 и $P_{90} = 570$ Дж/см³ для PM567 [6], что указывает на незначительное различие ресурсных характеристик близких по структуре VODIPY1 и PM567. В то же время VODIPY2 с фенильным заместителем в мезо-положении ядра VODIPY обладает более высоким ресурсом как в растворах, так и в ПММА-матрицах при выбранных условиях возбуждения.

Полученные в работе результаты показывают, что с помощью изученных VODIPY-производных можно получить эффективную генерацию излучения практически

во всем видимом диапазоне спектра (470–620 нм), и позволяют наметить пути миниатюризации лазерных сред, что важно для практического использования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-90008-Бел_а) и гранта Президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-512.2012.2.

1. Benstead M., Mehl G.H., Boyle R.W. *Tetrahedron*, **67**, 3573 (2011).
2. Loudet A., Burgess K. *Chem. Rev.*, **107**, 4891 (2007).
3. Shankarling G.S., Jarag K.L. *Resonance*, N9, 804 (2010).
4. Costela A., Garcia-Morena I., Gomez C., Sastre R., Amat-Guerri F., Liras M., Lopez-Arbeloa F., Banuelos Prieto J., Lopez-Arbeloa I. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7736 (2002).
5. Costela A., Garcia-Moreno I., Sastre R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (3), 4745 (2003).
6. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Тельминов Е.Н., Самсонова Л.Г., Майер Г.В., Копылова Т.Н., Антипа Е.В., Ютанова С.Л., Березин М.Б., Гусева Г.Б. *Оптика и спектроскопия*, **112**, 785 (2012).
7. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Орловская О.О., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н., Майер Г.В., Антипа Е.В., Ютанова С.Л., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Антипа Л.А., Семейкин А.С. *Химия высоких энергий*, **46**, 464 (2012).
8. Cerdan L., Costela A., Garcia-Morena I., Garcia O., Sastre R. *Appl. Phys. B*, **97**, 73, (2009).
9. Costela A., Garcia-Moreno I., Barroso J., Sastre R. *Appl. Phys. B*, **70**, 367 (2000).
10. Jagtap K., Maity D., Ray A., Dasgupta K., Ghosh S. *Pramana*, **75**, 985 (2010).
11. Копылова Т.Н., Ануфрик С.С., Майер Г.В., Солодова Т.А., Тельминов Е.Н., Дегтяренко К.М., Самсонова Л.Г., Гадиров Р.М., Никонов С.Ю., Понявина Е.Н., Тарковский В.В., Сазонко Г.Г. *Изв. вузов. Физика*, **55** (10), 32 (2012).
12. Рубинов А.Н., Ануфрик С.С., Ляликов А.М., Тарковский В.В., Сазонко Г.Г., Копылова Т.Н., Солодова Т.А., Дегтяренко К.М., Гадиров Р.М., Тельминов Е.Н., Понявина Е.Н. *Материалы междунар. конф. «Лазерная физика и применение лазеров»* (Гродно, 2012, т. 1, с. 176).
13. Liao Y., Meallet-Renault R., Audibert J.-F., Lemaistre J.-P., Clavier G., Retailleau P., Pansu R.B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3186 (2013).
14. Cerdan L., Costela A., Garcia-Moreno I., Garcia O., Sastre R. *Opt. Express*, **18** (10), 10247 (2010).
15. Pavlopoulos T., Boyer J.H., Shah M., Thangaroy K., Soong M.L. *Appl. Opt.*, **29**, 3885 (1990).
16. Bañuelos J., Martín V., Gómez-Durán C.F.A., Córdoba I.J.A., Peña-Cabrera E., García-Moreno I., Costela Á., Pérez-Ojeda M.E., Arbeloa T., López-Arbeloa Í. *Chem. Eur. J.*, **17**, 7261 (2011).
17. Perez-Ojeda M.E., Thivierge C., Martin V., Costela A., Burgess K., Garcia-Moreno I. *Opt. Mater. Express*, **1** (2), 243 (2011).
18. Costela A., Garcia Morena I., Cerdan L., Martin V., Garcia O., Sastre R. *Adv. Mater.*, **21**, 4163 (2009).
19. Березин М.Б., Семейкин А.С., Антипа Е.В., Пашанова Н.А., Лебедева Н.Ш., Букушина Г.Б. *Журнал общей химии*, **69**, 2040 (1999).
20. Березин М.Б., Семейкин А.С., Антипа Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И. *Журнал общей химии*, **82**, 1189 (2012).
21. Ютанова С.Л., Березин М.Б., Семейкин А.С., Антипа Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И. *Журнал общей химии*, **83**, 492 (2013).
22. Valiev R.R., Sinelnikov A.N., Aksenova Y.V., Kuznetsova R.T., Berezin M.B., Semeikin A.S., Cherepanov V.N. *Spectrochim. Acta A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **117**, 323 (2014).
23. Garcia O., Sastre R., Garcia-Moreno I., Martin V., Costela A. *J. Phys. Chem.*, **112**, 14710 (2008).
24. Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Манекина Ю.А., Светличный В.А., Тельминов Е.Н., Арабей С.М., Павич Т.А., Соловьев К.Н. *Оптика и спектроскопия*, **102**, 234 (2007).