

Новые эффективные лазерные красители для красной области спектра. Ч.2. Производные пиранов

С.П.Белов, О.А.Бурдукова, И.В.Комлев, В.А.Петухов, В.А.Поведайло, О.В.Пономарева, М.А.Тавризова, М.А.Семенов

Исследованы генерационные характеристики этанольных растворов ряда красителей, относящихся к производным 2Н- и 4Н-пиранов, а также нескольких структурно близких модельных флуорофоров. Измерены перестроечные кривые этих красителей, генерирующих в оранжевой и красной областях спектра, определены области перестройки длин волн. Измерены также зависимости энергии генерации от энергии накачки в неселективном резонаторе. Показано, что некоторые соединения превосходят по своим характеристикам широко применяемые лазерные красители в данных спектральных областях.

Ключевые слова: лазер на красителе, генерационные характеристики, производные 2Н- и 4Н-пиранов, область перестройки, энергетическая эффективность.

1. Введение

В первой части данного исследования [1] были представлены результаты измерения генерационных характеристик впервые синтезированных красителей, относящихся к периинденонам (бензантроны и феналемины). Некоторые из них представляют интерес для практического использования, поскольку имеют широкую область перестройки длины волны при высокой энергетической эффективности.

Настоящая статья посвящена исследованию лазерных свойств синтезированных флуорофоров на основе 2Н- и 4Н-пиранов, а также нескольких красителей со сходной структурой. Общей характерной чертой пиранов является наличие в шестичленном цикле атома кислорода, который размыкает хромофорную цепь, что значительно уменьшает вероятность перехода молекул красителя из синглетного в триплетное состояние и, таким образом, может улучшать люминесцентные и генерационные характеристики согласно «правилу петли» Дрексхейджа [2]. Поэтому среди пиранов найдено много эффективных лазерных красителей, особенно кумаринов. Однако боль-

шинство известных кумаринов излучают только в синей и зеленой областях спектра. Нам известны лишь единичные соединения этого класса, люминесцирующие в красной области. Возможен синтез флуорофоров для красной области и на основе производных 4-пиранов, что представляет интерес в связи с тем, что пока для красной и ближней ИК областей не найдено столь же эффективных красителей, как пиррометены и родамины, используемые в желтой и оранжевой областях спектра [3]. Цель настоящей работы – синтез и исследование генерационных характеристик флуорофоров на основе 2Н- и 4Н-пиранов, а также нескольких структурно сходных модельных красителей. Синтез изученных производных осуществлен по различным схемам в условиях, близких к описанным ранее [4–9].

2. Эксперимент

Структурные формулы молекул всех исследованных веществ приведены на рис.1.

Были измерены перестроечные кривые, т.е. зависимости энергии генерации в селективном резонаторе от выбранной длины волны при фиксированной энергии накачки. Для наиболее эффективных веществ были также измерены зависимости энергии генерации от энергии накачки при использовании широкополосного резонатора с целью определения дифференциального КПД и пороговой энергии накачки. Для сравнения исследуемых красителей с известными веществами в тех же условиях измерялись генерационные характеристики родамина 6Ж, родамина 101, DCM и пиридина-1. Методики измерений и схемы измерительных стендов подробно описаны в [1], поэтому в данной статье ограничимся кратким описанием эксперимента.

При измерении зависимости энергии генерации от энергии накачки растворы исследуемых красителей заливались в кювету с двумя параллельными окнами. Одно окно представляло собой пластинку из стекла ТФ-1 и служило выходным зеркалом с коэффициентом отражения 6%, второе окно имело интерференционное покрытие на

С.П.Белов. Брянский государственный университет им. акад. И.Г.Петровского, Россия, 241036 Брянск, ул. Бежицкая, 14

О.А.Бурдукова. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9

И.В.Комлев, О.В.Пономарева, М.А.Тавризова. ООО «Научно-производственная фирма «Делтарус»», Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Лихачевский пр-д, 5

В.А.Петухов. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9; e-mail: petukhov@sci.lebedev.ru

В.А.Поведайло. Институт физики им. Б.И.Степанова НАНБ, Белоруссия, 220072 Минск, просп. Независимости, 68

М.А.Семенов. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

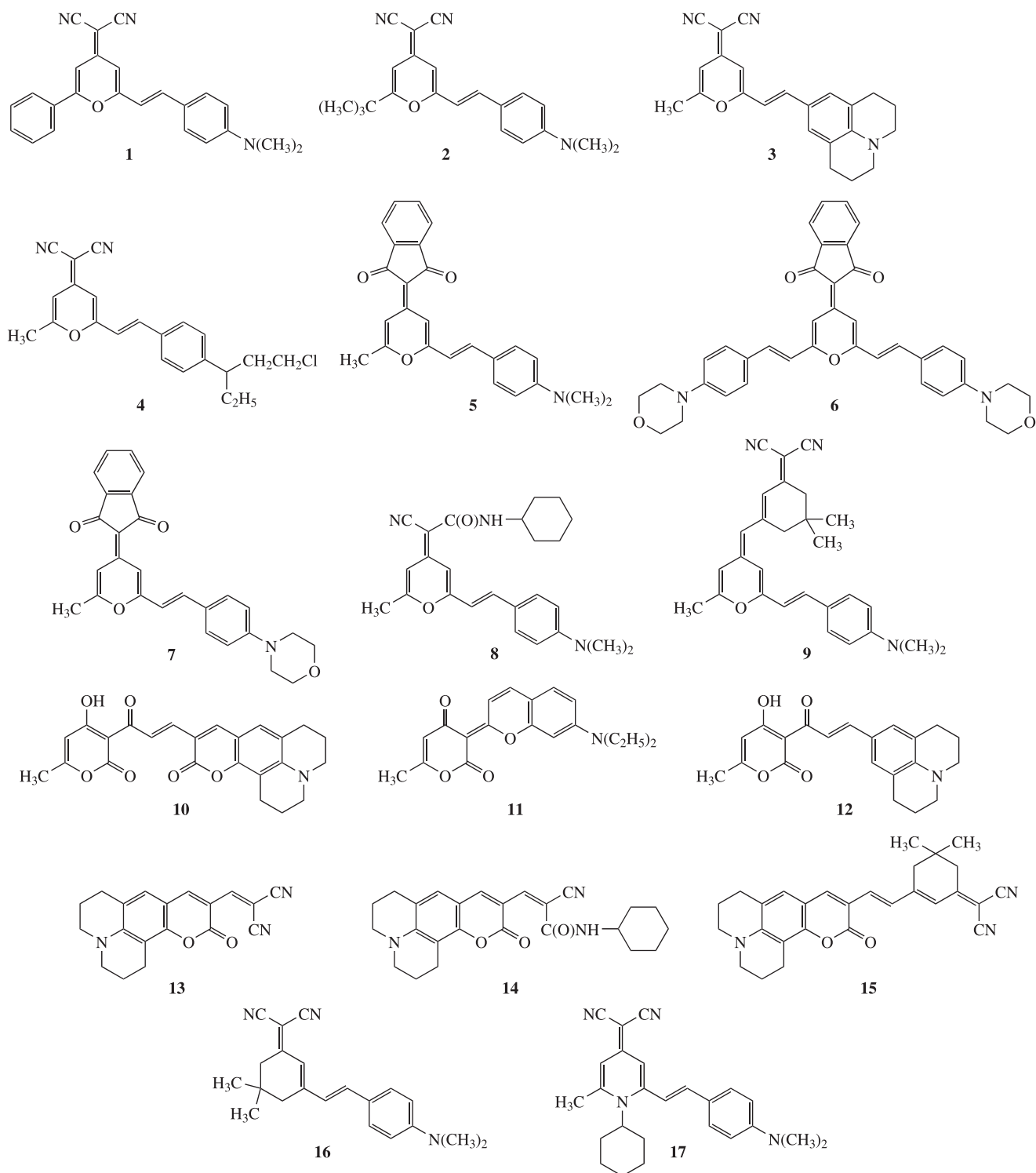


Рис.1. Структурные формулы исследованных красителей. Номера красителей соответствуют их номерам в табл.1.

внешней поверхности и являлось глухим зеркалом с коэффициентом отражения $\sim 99\%$. Толщина слоя красителя составляла 8 мм, общая длина резонатора – 2.4 см. Накачка осуществлялась квазипродольно сквозь выходное окно. Ее излучение фокусировалось в пятно диаметром 3 мм с резкими краями и близким к равномерному распределением интенсивности по площади. Для накачки использовалась вторая гармоника излучения импульсного лазера на гранате с неодимом с длительностью импульса 25 нс. Дифференциальный КПД определялся как тангенс угла наклона кривой при превышении порога в два-три

раза. Пороговые энергии накачки определялись экстраполяцией начального линейного участка зависимостей к нулевой энергии генерации.

При измерении перестроенных кривых для селекции длины волны в качестве диспергирующего элемента использовалась пара брестеровских призм внутри резонатора. Исследуемые растворы заливались в прямоугольную стеклянную кювету с толщиной слоя красителя 5 мм. Кювета помещалась под углом Брюстера в резонатор, образованный брестеровской призмой-крышей и стопой из двух стеклянных пластинок, используемой в качестве вы-

ходного зеркала. Применялась квазипродольная накачка второй гармоникой излучения лазера на гранате с неодимом под небольшим углом к оси резонатора, излучение накачки фокусировалось в область диаметром ~0.8 мм. Энергия накачки была равна 7 мДж, длительность импульса – 20 нс. Длина волны генерации регистрировалась измерителем длин волн лазерного излучения, имеющим точность 0.01 нм.

3. Результаты

Измеренные кривые перестройки приведены на рис.2, зависимости энергии генерации от энергии накачки – на рис.3. В табл.1 представлены результаты измерений основных характеристик: длины волны в максимуме поглощения λ_{abs}^{max} , длины волны в максимуме генерации λ_{gen}^{max} , ширины области перестройки $\Delta\lambda$, дифференциального КПД η и пороговой энергии накачки в неселективном резонаторе E_{pump}^{th} .

Из рис.2 видно, что краситель 16 превосходит по эффективности широко используемое вещество пиридин-1 за счет более низкого порога, обеспечивая при этом аналогичную область перестройки, что позволяет рекомендовать его к применению. Красители 13 и 14, относящиеся к кумаринам, обеспечивают эффективную генерацию в области 590 нм между областями генерации родаминов 6Ж и 101, незначительно уступая по КПД роданину 101. Обычно в этой области используется краситель роданин В, который также имеет эффективность, сравнимую с эф-

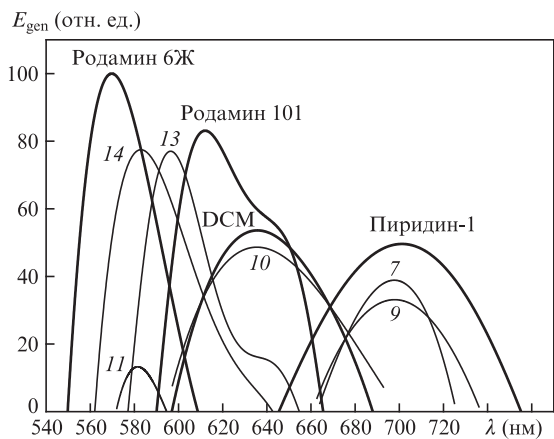
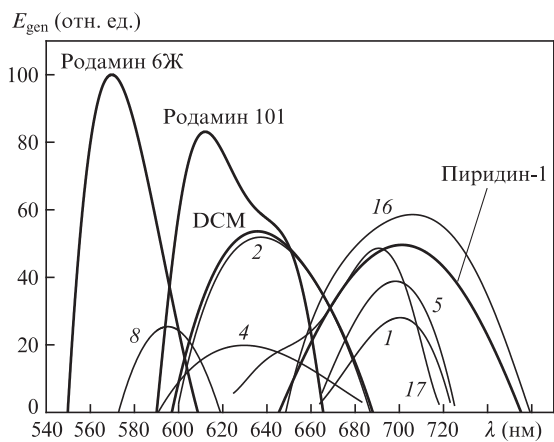


Рис.2. Зависимости энергии генерации от длины волны в селективном резонаторе при фиксированной энергии накачки. Здесь и на рис.3 номера кривых соответствуют номерам красителей в табл.1.

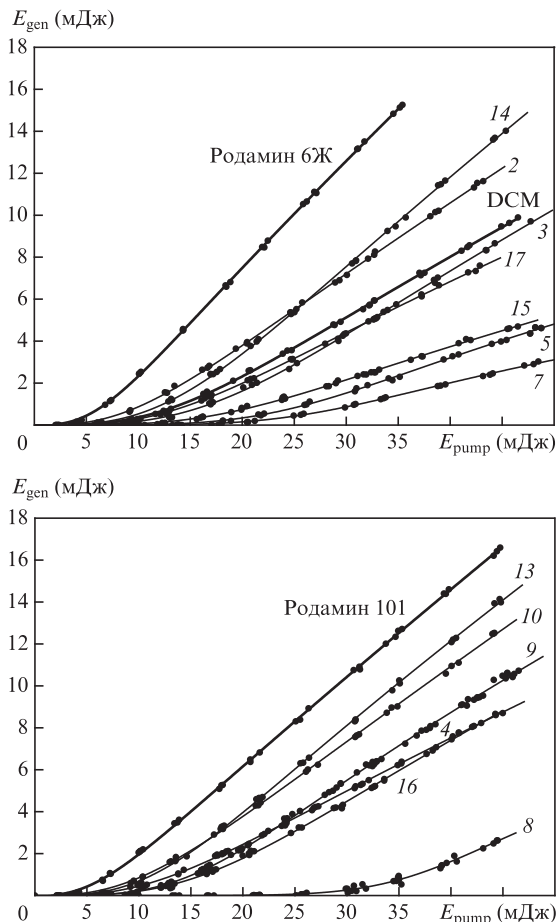


Рис.3. Зависимости энергии генерации от энергии накачки в неселективном резонаторе.

Табл.1.

Вещество	λ_{abs}^{max} (нм)	Селективный резонатор		Широкополосный резонатор	
		λ_{gen}^{max} (нм)	$\Delta\lambda$ (нм)	η (%)	E_{pump}^{th} (мДж)
1	491	698	665–722		
2	470	637	602–684	33.8	7.0
3	512	675		30.1*	11.4*
4	467	635	590–680	25.5	8.5
5	513	700	671–720	16.7	18.2
6	503			0*	
7	482	695	665–726	11.4	20.5
8	510	593	574–618	22.5	28
9	507	706	641–756	32.2	13.0
10	470	638	590–694	35.8	7.4
11	512	582	573–594	6.0	40
12	520			0	
13	550	595	579–648	40.6	8.3
14	507	584	563–635	40.7	9.7
15	540			15.5	12.9
16	510	711	650–755	28.6	12.4
17	475	690	624–725	24.4	9.82
Родамин 6Ж		570	550–618	50.9	4.9
Родамин 101		612	593–665	42.3	4.6
DCM		635	595–691	28.9	7.4
Пиридин-1		700	654–746	26.7	18.8

* Слабое поглощение на длине волны накачки, недостаточная растворимость.

фektivностью родамина 101, но характеризуется небольшой шириной области перестройки (~450 нм), заметно уступая по данному параметру красителям 13 и 14. Еще один кумариновый краситель 10 генерирует излучение с еще большей длиной волны с максимумом в области 640 нм. Следует подчеркнуть, что обычно кумарины генерируют в более коротковолновой области, например в известном справочнике по лазерным красителям фирмы Lambda Physik [3] самое «длинноволновое» вещество данного класса – кумарин 540А (кумарин 153) с длиной волны в максимуме генерации 540 нм. Нам неизвестны более «длинноволновые» кумариновые лазерные красители. Краситель 10 имеет неплохую эффективность, невысокий порог и при этом за счет большого стоксового сдвига хорошо поглощает излучение мощных полупроводниковых лазеров, работающих на длине волны 445 нм. Поэтому данное вещество перспективно для создания лазеров на красителях с полупроводниковой накачкой.

4. Заключение

Для растворов 17 новых красителей были измерены генерационные характеристики в селективном и широкополосном резонаторах. Исследованные красители генерируют в оранжевой и красной областях спектра. Измерены перестроечные кривые, а также зависимости энергии генерации от энергии накачки в неселективном резонаторе. Определены области перестройки и дифференциальные КПД. По энергетической эффективности лучшие из ис-

следованных веществ не уступают широко используемым красителям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы президиума РАН «Фундаментальные и прикладные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов» (1.25П), а также Учебно-научного комплекса ФИАНА.

1. Белов С.П., Бурдукова О.А., Комлев И.В., Петухов В.А., Поведаило В.А., Семенов М.А. *Квантовая электроника*, **46**, 589 (2016).
2. Drexhage К.Н. *Proc. VII Int. Quantum Electronics Conf.* (Monreal, Canada, 1972).
3. Brackmann U. *Lambdachrome Laser Dyes* (Goettingen: Lambda Physik, 2000).
4. Пономарева О.В., Луговский А.П., Луговский А.А., Самцов М.П., Комлев И.В., Нифантьев Э.Е. *Журн. общей химии*, **81**, 1853 (2011).
5. Белов С.П., Комлев И.В., Пономарева О.В., Тавризова М.А., Петухов В.А., Нифантьев Э.Е. *Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология*, **52**, 50 (2009).
6. Петухов В.А., Семенов М.А., Белов С.П., Комлев И.В., Пономарева О.В. *Сб. научных трудов II Всерос. конф. «Фотоника и информационная оптика»* (М., НИЯУ «МИФИ», 2013, с. 46).
7. Пономарева О.В., Комлев И.В., Петухов В.А., Калининченко В.Н., Тавризова М.А., Белов С.П., Нифантьев Э.Е. *Сб. научных трудов XX Междунар. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине»* (М., МНТОРЭС им. А.С.Попова, 2009, т.20, с. 156).
8. Пономарева О.В., Петухов В.А., Комлев И.В., Калининченко В.Н., Белов С.П., Нифантьев Э.Е. *Сб. научн. трудов XX Междунар. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине»* (М., МНТОРЭС им. А.С.Попова, 2009, т.20, с. 169).
9. Пономарева О.В. *Канд. дисс.* (М., МПГУ, 2012).