

Новые эффективные лазерные красители для красной области спектра. Ч.1. Периинденоны

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

Исследованы генерационные характеристики этанольных растворов двадцати впервые синтезированных красителей, относящихся к периинденонам, включая бензантроны и феналемины. Измерены перестроечные кривые этих красителей, генерирующих в оранжевой и красной областях спектра, определены области перестройки длины волны. Измерены зависимости энергии генерации от энергии накачки в неселективном резонаторе. Показано, что некоторые синтезированные красители превосходят широко применяемые лазерные красители по энергетической эффективности и ширине области перестройки длины волны генерации.

Ключевые слова: лазер на красителе, генерационные характеристики, бензантроны, феналемины, область перестройки, энергетическая эффективность.

1. Введение

Лазеры на красителях интенсивно исследовались и совершенствовались на протяжении более чем 40 лет. Благодаря возможности перестройки длины волны излучения в широком диапазоне спектра такие лазеры получили широкое распространение в спектроскопии, медицине, в качестве лазеров УКИ и т. д. В настоящее время область применения лазеров на красителях заметно сузилась, поскольку УКИ сейчас генерируются лазерами на титане в сапфире, форстерите с хромом или LiSAF, LiCAF с хромом, а фотодинамическую терапию рака удобнее осуществлять с использованием подешевевших мощных полупроводниковых лазеров. Однако остаются области применения, где лазеры на красителях практически незаменимы. Это, например, спектроскопия или лазерное разделение изотопов, где часто возникает необходимость в генерации излучения с любой наперед заданной длиной волны и очень узкой линией. В частности, для выделения изотопа ^{168}Yb требуется излучение с длиной волны 581.067 нм [1]. Такую длину волны трудно реализовать с помощью титан-сапфирового лазера, лазера на хrome или гармоник

их излучения. Параметрические генераторы, имеющиеся на рынке, хотя и позволяют получать перестраиваемое излучение в очень широком диапазоне спектра, не обеспечивают ширину линии менее нескольких обратных сантиметров. В книге [2] в качестве основного варианта перестраиваемых лазеров, используемых для лазерного разделения изотопов, рассматриваются именно лазеры на красителях.

Возникают и новые области применения лазеров на красителях. Например, красители как активные лазерные вещества используются в плазменных нанолазерах и наноскопических когерентных оптических источниках [3–5]. Лазеры на красителях с распределенной обратной связью применяются в качестве сенсоров малых изменений показателя преломления биологических растворов [6].

Лазеры на красителях «закрывают» диапазон спектра 310–1800 нм, не требуют мощностей накачки, близких к порогам разрушения оптических материалов, позволяют легко получать ширину линии в единицы пикометров и менее, масштабируемы для реализации больших мощностей и энергий. Однако наиболее эффективные красители в основном сосредоточены в желтой и оранжевой областях спектра (родамины и пиррометены), их КПД достигает значений свыше 80% [7, 8]. Эффективность красителей, генерирующих в других областях спектра, заметно ниже, хотя для этого нет видимых физических причин. Возможно, хорошие красители для этих областей спектра еще будут найдены. Поэтому поиск новых красителей с повышенной эффективностью в зеленой и красной областях по-прежнему актуален.

Эффективность лазерных красителей зависит от многих факторов, самыми существенными из них являются триплет-триплетное поглощение и синглет-синглетное поглощение возбужденных молекул на длине волны генерации за счет переходов $S_1 \rightarrow S_n$ в еще более высокие возбужденные состояния. Рассчитать вероятности этих процессов с приемлемой точностью в настоящее время невозможно, измерить их сложнее, чем генерационные характеристики новых веществ. Были попытки выявить закономерности,

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. 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 область, 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

Поступила в редакцию 29 апреля 2016 г.

позволяющие предсказать эффективность генерации разных соединений [9–12], но эти закономерности либо имеют слишком общий характер, как, например, безусловно полезное «правило петли» Дрексхейджа [9], утверждающего, что молекулы с замкнутой хромофорной системой обладают большей вероятностью перехода в триплетное состояние, что мешает эффективной генерации, либо относятся к узкой группе веществ. Например, в [12] показано, что из четырех самых распространенных пиррометеновых красителей и трех феналеминовых наибольшую эффективность в пределах одного класса имеют молекулы с максимальным относительным (нормированным на ширину спектра поглощения) стоксовым сдвигом между максимумами спектров поглощения и флуоресценции. Однако среди других классов красителей можно найти много примеров веществ с большим стоксовым сдвигом, вообще не генерирующих ни при каких накачках. Поэтому выработать четкие рекомендации по целенаправленному синтезу новых эффективных красителей не представляется возможным. Тем не менее практический опыт позволяет сделать разумный выбор при планировании

синтеза новых красителей, но для окончательной оценки синтезированных веществ необходимы измерения эффективности генерации.

Один из главных недостатков наиболее распространенных жидкостных лазеров на красителях – необходимость прокачки активной среды из-за термооптических искажений и быстрого «выгорания» молекул красителей, что стимулировало работы по созданию твердотельных лазеров на красителях на основе полимеров, золь-гельных и пористых стекол [13–16]. В активных элементах таких лазеров использовались те же активные вещества, что и в растворах. Были созданы твердотельные композиции с ресурсом более миллиона импульсов накачки в одну точку [17].

Другим существенным недостатком лазеров на красителях является сложность систем накачки. Вследствие малого времени жизни молекул красителей в возбужденном состоянии для обеспечения заметного усиления необходима плотность мощности возбуждения порядка 1 МВт/см² (при продольной накачке). Это заставляет использовать для накачки либо хорошо фокусируемое лазерное излу-

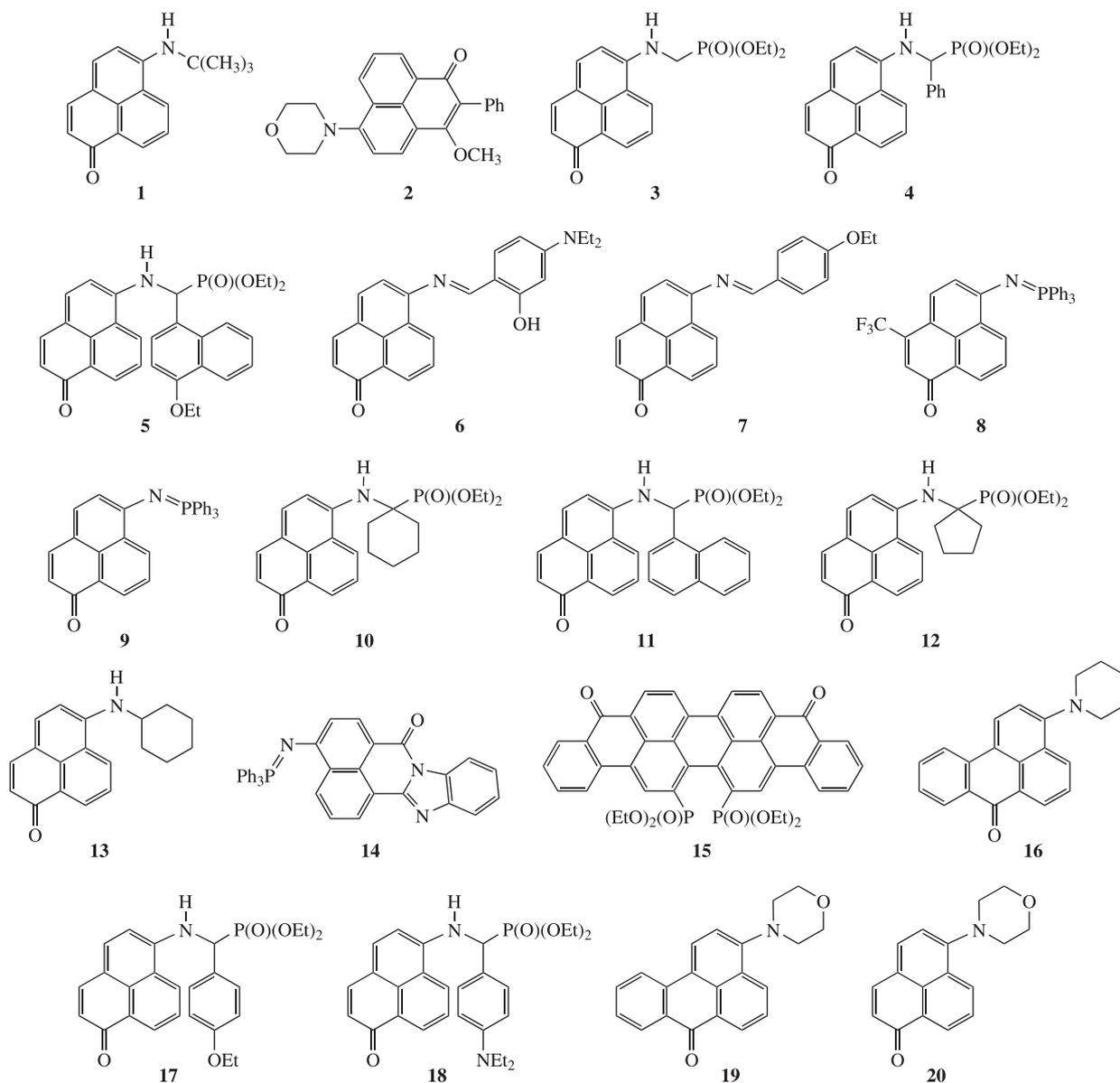


Рис.1. Структурные формулы исследованных веществ. Номера красителей соответствуют их номерам в табл.1.

чение, либо импульсные лампы со сложной высоковольтной системой питания. В результате вся система становится сложной и дорогостоящей. Данный недостаток скорее всего будет преодолен при переходе к накачке полупроводниковыми лазерами, но для этого необходимо найти красители с минимальными порогами накачки.

В настоящей работе измерены генерационные характеристики нескольких десятков впервые синтезированных красителей, относящихся к классу периинденонов. Производные периинденонов, в частности бензантрона и феналенена, в последнее время вызывают большой интерес. Среди них найдены не только эффективные люминофоры различного назначения, но и устойчивые соединения с высокой лазерной эффективностью [18–20]. Особое внимание привлечено к фосфорсодержащим производным этих красителей с иминофосфорильными и фосфонатными группировками, которые отличаются значительным Stokes-сдвигом (до 150 нм), большим квантовым выходом флуоресценции и высокими параметрами генерации [21–24].

2. Эксперимент

Синтез периинденонов и модельных соединений осуществлялся по различным схемам и описан ранее [23–25]. Структурные формулы молекул исследованных веществ приведены на рис.1.

Были измерены перестроечные кривые, т. е. зависимости выходной энергии излучения лазера на исследуемых веществах от длины волны генерации при продольной накачке с фиксированной энергией, одинаковой для всех веществ. Для наиболее эффективных красителей были также измерены зависимости энергии генерации в неселективном резонаторе от энергии накачки с целью определения порогов накачки и дифференциальных КПД генерации. В качестве растворителя во всех случаях использовался этанол.

Накачка растворов исследуемых красителей осуществлялась второй гармоникой излучения Nd:YAG-лазера с длительностью импульса 25 нс. Оптическая схема установки для измерения перестроечных кривых представлена на рис.2. Исследуемые растворы заливались в прямоугольную стеклянную кювету с толщиной слоя красителя 5 мм. Концентрация для каждого вещества подбиралась

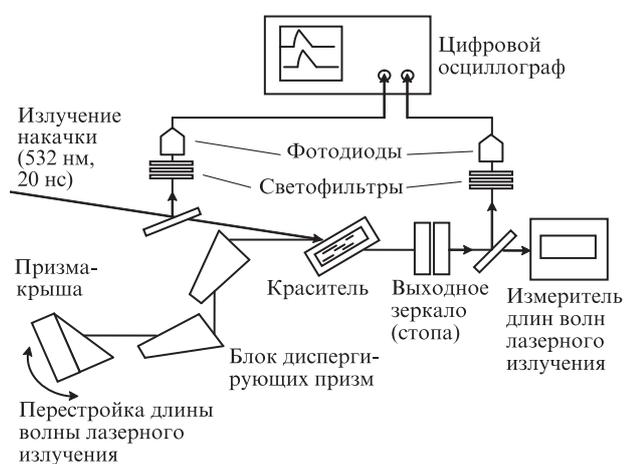


Рис.2. Схема установки для измерения кривых перестройки лазерных красителей.

такой, чтобы излучение накачки практически полностью поглощалось слоем красителя, а его пропускание составляло доли процента. Кювета помещалась под углом Брюстера в дисперсионный резонатор, образованный брюстеровской призмой-крышей и стопой из двух стеклянных пластинок, используемой в качестве выходного зеркала. Селекция длины волны осуществлялась двумя брюстеровскими призмами из стекла ТФ-1. Такой резонатор обеспечивал практически одинаковую добротность на выбранной длине волны для всех веществ, генерирующих в разных областях спектра. Излучение накачки фокусировалось в область диаметром ~ 0.8 мм, энергия накачки равнялась 7 мДж. На каждой длине волны проводилось несколько измерений, затем результаты усреднялись. Прокладка не осуществлялась, для устранения влияния термооптических искажений выдерживался достаточный интервал (около 1 мин) между импульсами накачки. Длина волны генерации регистрировалась измерителем длин волн лазерного излучения производства СКБ Физического приборостроения, имеющим точность 0.01 нм. Энергии накачки и генерации измерялись в относительных единицах фотодиодами ФД-24 с коррекцией на их спектральную чувствительность. Сигналы с фотодиодов регистрировались цифровым осциллографом Goodwil Instek GDS-2104. Для сравнения исследуемых красителей с известными веществами в тех же условиях измерялись генерационные характеристики родамина 6Ж, родамина 101 и DCM.

При измерении зависимости энергии генерации от энергии накачки растворы исследуемых красителей заливались в круглую кювету, одно окно которой представляло собой пластинку из стекла ТФ-1. Наружная поверхность этой пластинки выполняла роль выходного зеркала с коэффициентом отражения 6%. На наружную поверхность второго окна, которое служило глухим зеркалом, было нанесено отражающее покрытие с коэффициентом отражения $\sim 99\%$. Толщина слоя красителя составляла 8 мм, общая длина резонатора – 2.4 см. Концентрация красителей подбиралась, как и в предыдущем случае, для практически полного поглощения излучения накачки.

Схема измерительной установки изображена на рис.3. Накачка осуществлялась через выходное зеркало под небольшим углом к оси резонатора в пятно диаметром 3 мм с резкими краями и близким к равномерному распределению интенсивности по площади. Это позволяет с минимальной погрешностью найти пороговую плотность энергии накачки. Равномерное распределение интенсивности достигалось за счет того, что из пучка накачки вырезалась центральная часть круглой диафрагмы, которая затем отображалась линзой на кювету с красителем. Энергии накачки и генерации измерялись двумя калориметрическими головками ВЧД-2 производства ОКБ

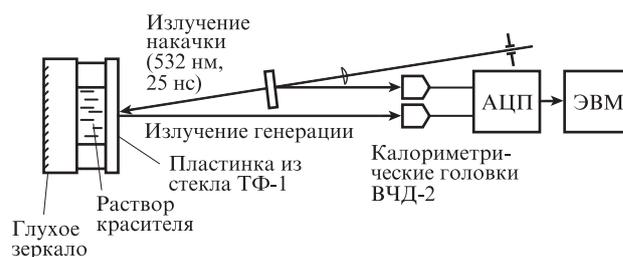


Рис.3. Схема установки для измерения зависимости энергии генерации от энергии накачки.

ФИИА. Головки калибровались по измерителю энергии лазерного излучения ИМО-2Н. Сигналы с калориметрических головок оцифровывались 14-битным АЦП USB-3000 и заносились в память персонального компьютера. Обработка результатов измерений показала, что зависимости энергии генерации от энергии накачки выше пороговой представляют собой прямые линии только в первом приближении: тангенс угла наклона уменьшается при превышении порога в несколько раз. Для определенности дифференциальный КПД находился как тангенс угла наклона при превышении порога в два-три раза. Пороговые энергии накачки определялись экстраполяцией начального линейного участка в область нулевой энергии генерации.

3. Результаты и их обсуждение

Перестроечные кривые исследованных красителей приведены на рис.4. На рис.5 представлены зависимости энергии генерации от энергии накачки для наиболее эффективных красителей в широкополосном резонаторе. При этом под энергией накачки понимается энергия излучения, прошедшего через выходное зеркало и реально достигающего раствора красителя. Итоговые результаты измерений сведены в единую табл.1.

Из рис.4 видно, что некоторые из новых красителей имеют высокую эффективность, сравнимую с эффектив-

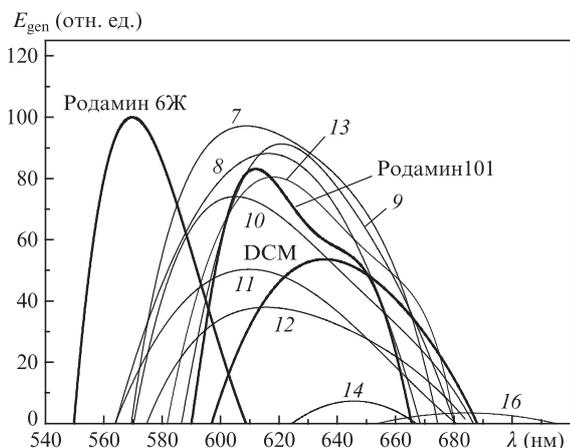
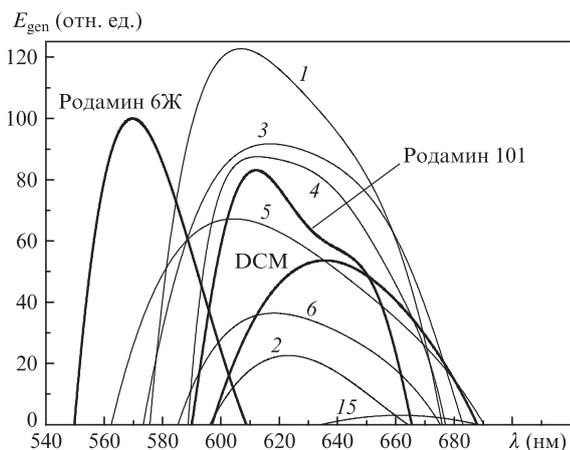


Рис.4. Зависимости энергии генерации красителей от длины волны в селективном резонаторе. Номера кривых соответствуют номерам красителей в табл.1. Масштаб по вертикали выбран так, что энергия генерации родамина 6Ж в максимуме равна 100.

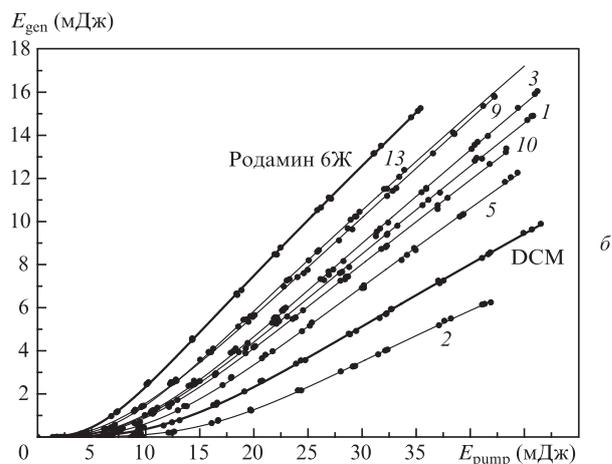
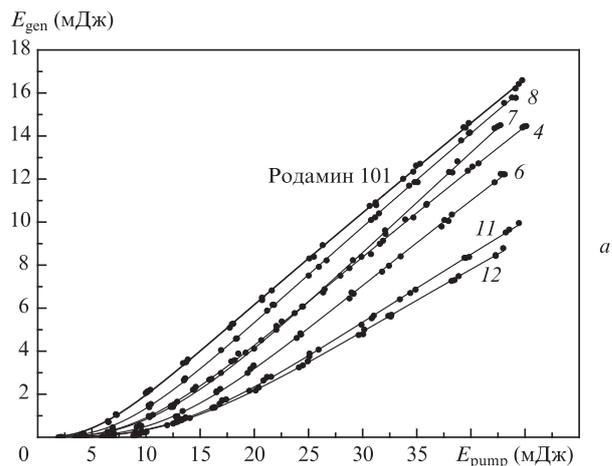


Рис.5. Зависимости энергии генерации красителей от энергии накачки в широкополосном резонаторе. Номера кривых соответствуют номерам красителей в табл.1.

ностью широко используемых красителей (родамин 6Ж, родамин 101, DCM) или превышающую ее. Все исследованные вещества хорошо поглощают вторую гармонику излучения неодимового лазера. При этом новые красители обеспечивают широкую область перестройки, существенно превосходя по данному параметру родаминовые красители. Это позволяет рекомендовать их к применению. Некоторые красители перспективны для накачки полупроводниковыми лазерами. Например, вещества с номерами 9 и 13 хорошо поглощают излучение зеленых лазерных диодов (520 нм), незначительно уступают родамину 6Ж по пороговой энергии накачки и дифференциальному КПД, но имеют в полтора раза большую ширину области перестройки.

4. Заключение

Для растворов 20 впервые синтезированных красителей были измерены генерационные характеристики в селективном и широкополосном резонаторах. Исследованные красители генерируют в оранжевой и красной областях спектра. У некоторых красителей ширина области перестройки длины волны заметно превышает 100 нм, что больше, чем у красителя DCM и существенно больше, чем у родаминовых красителей. Измерены зависимости энергии генерации от энергии накачки в неселективном резонаторе. Энергетическая эффективность лучших

Табл.1. Периинденоны и эталонные вещества.

Вещество	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (нм)	Селективный резонатор		Широкополосный резонатор	
		$\lambda_{\text{gen}}^{\text{max}}$ (нм)	$\Delta\lambda$ (нм)	η (%)	$E_{\text{pump}}^{\text{th}}$ (мДж)
1	522	605	576–674	40.6	6.7
2	454	623	596–663	23.0	11.0
3	518	619	577–681	43.1	7.4
4	503	612	565–666	40.3	7.7
5	506	603	565–689	35.4	9.3
6	537	618	585–674	39.4	9.8
7	503	607	570–673	45.7	7.9
8	538	615	590–675	43.6	6.6
9	552	620	578–677	45.4	5.9
10	515	604	572–687	39.1	7.3
11	501	610	565–681	30.3	10.0
12	519	615	576–681	27.6	9.45
13	552	623	583–680	46.7	5.5
14	495	644	627–667		
15	610	670	636–687		
16	457	690	656–715		
17	519		Генерация на пороге	13.5	20.0
18	499		Нет генерации		
19	444		Нет генерации*		
20	462		Нет генерации		
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

* Слабое поглощение на длине волны накачки, недостаточная растворимость.

Примечания: $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ – длина волны в максимуме поглощения; $\lambda_{\text{gen}}^{\text{max}}$ – длина волны в максимуме генерации; $\Delta\lambda$ – ширина области перестройки; η – дифференциальный КПД; $E_{\text{pump}}^{\text{th}}$ – пороговая энергия накачки.

из исследованных красителей не уступает эффективности широко используемых красителей.

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. Ткачев А.Н., Яковленко С.И. *Квантовая электроника*, **33**, 581 (2003).

2. Бохан П.А., Бучанов Б.Б., Закревский Д.Э., Казарян М.А., Прохоров А.М., Фатеев Н.В. *Оптическое и лазерно-химическое разделение изотопов в атомарных парах* (М.: Физматлит, 2010).
3. Noginov M.A., Zhu G., Belgrave A.M., Bakker R., Shalaev V.M., Narimanov E.E., Stout S., Herz E., Suteewong T., Wiesner U. *Nature*, **460**, 08318 (2009).
4. Meng X., Liu J., Kildishev A.V., Shalaev V.M. *Laser Photonics Rev.*, **8**, 896 (2014).
5. Yang A., Hoang T.B., Dridi M., Deeb C., Mikkelsen M.H., Schatz G.C., Odom T.W. *Nat. Commun.*, **6**, 6939 (2015).
6. Vannahme C., Dufva M., Kristensen A. *Light: Science & Applications*, **4**, e269 (2015).
7. Hermes R.E., Allik T.H., Chandra S., Hutchinson A. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 877 (1993).
8. Allik T.H., Hermes R.E. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2115**, 240 (1994).
9. Drexhage K.H. *Proc. VII Int. Quantum Electronics Conf.* (Monreal, Canada, 1972).
10. Pavlopoulos T.G. *Opt. Commun.*, **38**, 397 (1981).
11. Бондар М.В., Пржонская О.В., Тихонов Е.А., Федоткина Н.М. *ЖПС*, **52**, 554 (1990).
12. Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В., Маненков А.А., Покотило И.Л. *Квантовая электроника*, **34**, 115 (2004).
13. Rahn M.D., King T.A. *Appl. Opt.*, **34**, 8260 (1995).
14. Копылова Т.Н., Майер Г.В., Резниченко А.В. и др. *Квантовая электроника*, **30**, 387 (2000).
15. Безродный В.И., Деревянок Н.А., Ищенко А.А., Карабанова Л.В. *ЖТФ*, **71**, 72 (2001).
16. Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В., Луговой В.Б., Маненков А.А., Петухов В.А., Пономаренко Е.П., Роскова Г.П., Цехомская Т.С. *Квантовая электроника*, **32**, 669 (2002).
17. Yuji Oki, Shinichi Miyamoto, Mitsuo Maeda. *Opt. Lett.*, **14**, 1220 (2002).
18. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Нарожная Л.Г. и др. *Оптика атмосферы и океана*, **15**, 251 (2002).
19. Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Землянов А.А., Ушакова В.Г., Майер Г.В., Донченко В.А., Васильев А.В. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **45**, 10 (2002).
20. Zhytniakivska O., Trusova V., Gorbenko G., Kirilova E., Kalnina I., Kirilov G., Kinnunen P. *J. Lumin.*, **146**, 307 (2014).
21. Хролова О.Р., Кунавин Н.И., Комлев И.В., Тавризова М.А., Трофимова С.И., Мадий В.А., Петухов В.А. *ЖПС*, **41**, 53 (1984).
22. Крымова А.И., Петухов В.А. *Квантовая электроника*, **13**, 657 (1986).
23. Komlev I.V., Mezentseva G.A., Reznichenko A.V., Tavrizova M.A., Khrolova O.R., Petukhov V.A., Semenov M.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4761**, 188 (2002).
24. Нифантьев Э.Е., Белов С.П., Комлев И.В., Петухов В.А., Семенов М.А., Мезенцева Г.А., Тавризова М.А., Пономарева О.В. *Журн. общей химии*, **78**, 400 (2008).
25. Белов С.П., Комлев И.В., Кузнецов С.В., Нифантьев Э.Е. *Журн. общей химии*, **79**, 2061 (2009).