

В.А. Светличный, Т.Н. Копылова

## Генерация замещенных DCM при двухфотонном возбуждении излучением Nd–YAG-лазера наносекундной длительности

Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова при ТГУ, г. Томск

Поступила в редакцию 15.11.2005 г.

Представлены результаты исследования генерационных характеристик органических красителей ряда (дицианометилен)-пирана (DCM) при накачке излучением Nd–YAG-лазера (1064 нм) длительностью 15 нс. Проведена оптимизация параметров резонатора, концентрации активных молекул и уровня накачки для достижения максимальной эффективности генерации. Для эффективной генерации при двухфотонном возбуждении требуются органические молекулы, имеющие не только большое сечение двухфотонного поглощения, но и интенсивную флуоресценцию, слабо подверженные концентрационному тушению флуоресценции вследствие агрегатизации и реабсорбции. Кроме того, требуются оригинальные конструкции резонаторов для получения максимальной эффективности генерации в условиях слабого поглощения активной среды. Из исследованных соединений максимальный кпд генерации (более 0,5%) получен для молекулы DCM.

### Введение

Интенсивные исследования в области нелинейной оптики органических молекул в последние десятилетия привели к развитию лазерных технологий, в которых используется явление многофотонного поглощения. Некоторые технологии, связанные с многофотонным поглощением, в настоящее время широко используются в различных областях. В первую очередь это относится к двухфотонной конфокальной флуоресцентной микроскопии [1] и микропроизводству – двухфотонная микролитография, объемная двухфотонная полимеризация и т.п. [2, 3].

Другие интересные практические приложения в настоящее время находятся на стадии интенсивного развития: многофотонная фотодинамическая терапия и другие медико-биологические применения, трехмерная память [4], двухфотонные оптические лимитеры [5], двухфотонно-возбуждаемые лазеры [6, 7]. Использование двухфотонного поглощения (ДФП) для накачки лазеров на красителях открывает перспективы получения перестраиваемого излучения в видимой области спектра при накачке мощными короткоимпульсными лазерами красной и ближней ИК-области спектра, в том числе полупроводниковыми, без использования нелинейных кристаллов для генерации гармоник и параметрического преобразования частоты излучения.

Для успешного развития двухфотонно-возбуждаемых (ДФВ) лазеров требуются органические материалы с большим сечением ДФП и хорошими излучательными свойствами. Малое сечение ДФП требует использования больших концентраций красителей ( $> 10^{-2}$  М) и высокодобротных резонаторов, чтобы получить приемлемые кпд генерации. Круг органических молекул, удовлетворяющих требованиям к средам ДФВ-лазеров, весьма ограничен.

Настоящая статья посвящена исследованию ДФВ-генерации двух органических молекул ряда (дицианометилен)-пирана (DCM и DCM-доа) при возбуждении излучением Nd–YAG-лазера наносекундной длительности.

### Объекты исследования и методика эксперимента

Молекулы ряда (дицианометилен)-пирана – перспективный класс органических соединений для применения в нелинейной оптике и оптоэлектронике [8, 9]. Ранее нами исследовалось сечение ДФП нескольких соединений этого класса при возбуждении излучением наносекундного Nd–YAG-лазера [10] и фемтосекундного Ti–sapphire-лазера [11, 12]. На основании этих исследований, а также способности растворяться в больших концентрациях нами были выбраны два соединения (рис. 1): DCM (Kodak) и DCM-доа (НПФ «АЛЬФА-АКОНИС», г. Долгопрудный) в 1-метил,2-пирролидоне (МП).

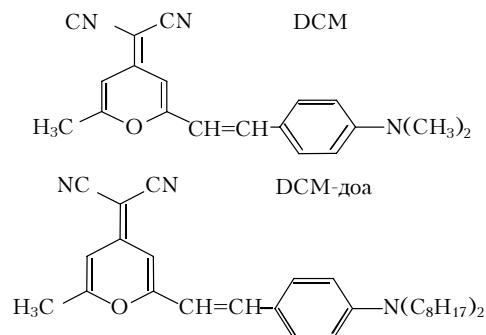


Рис. 1. Структурные формулы исследованных молекул

Эти красители — эффективные активные среды перестраиваемых лазеров, имеют высокий квантовый выход флуоресценции в МП ( $\eta_{fl} \geq 0,5$ ) и большой стоксов сдвиг, так что полосы поглощения и флуоресценции практически не перекрываются, в отличие, например, от ксантеновых красителей (рис. 2).

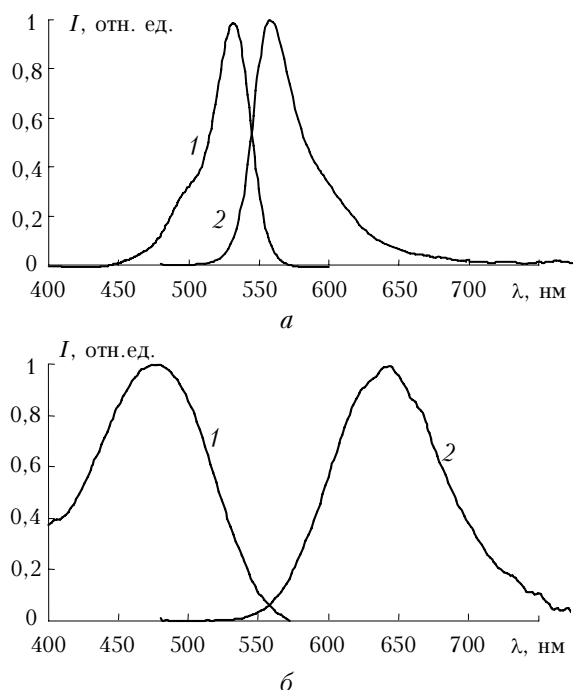


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) родамина 6Ж в этаноле (а) и DCM в МП (б)

Последнее свойство весьма важно для получения генерации при продольной накачке в условиях слабой инверсии, что и реализуется в ДФВ-лазерах. Длинноволновые полосы поглощения этих красителей в МП лежат в области 450–520 нм (рис. 2), что немного короче удвоенной частоты генерации основной гармоники Nd–YAG-лазера, применяемого нами для возбуждения. Поэтому используемая для двухфотонного возбуждения длина волны не оптимальна. Тем не менее такие красители имеют широкие полосы поглощения. Сравнимое с родамином 6Ж сечение ДФП при данном возбуждении превосходит сечение ДФП феналемина 512, ДФВ-генерация которого была получена нами ранее [13, 14].

ДФВ-генерация исследовалась в продольной схеме (рис. 3).

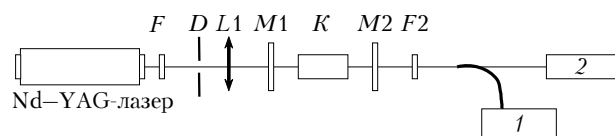


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для исследования ДФВ-генерации:  $F1,2$  — светофильтры;  $D$  — диафрагма;  $L1$  — линза;  $M1,2$  — зеркала;  $K$  — кювета с исследуемым раствором; 1 — анализатор спектра; 2 — пироэлектрический приемник ED-100А или юстировочный He–Ne-лазер

Резонатор состоял из двух плоскопараллельных зеркал. Зеркало  $M1$  имело коэффициент отражения 95% на длине волны генерации красителей (600–680 нм) и 15% на длине волны возбуждения (1064 нм), а зеркало  $M2$  — 20 и 15% соответственно. Фокусировка осуществлялась короткофокусной сферической линзой  $f = 5$  см в кювету с исследуемым раствором красителя. Использовались кюветы длиной 0,5; 1, 2 и 5 см. Концентрация красителя составляла  $10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  М. Оптимальное положение кюветы определялось экспериментально. Юстировка резонатора проводилась при помощи He–Ne-лазера. Нейтральный светофильтр  $F1$  использовался для изменения интенсивности возбуждения, а селективный светофильтр  $F2$  — для отсекающего излучения накачки при регистрации параметров ДФВ-генерации. Энергия накачки и генерации определялась чувствительным пироэлектрическим приемником ED-100А, а спектр генерации анализатором спектра «Ангстрем».

## Результаты исследования ДФВ-генерации

Результаты исследования ДФВ-генерации замещенных DCM приведены в таблице.

Характеристики ДФВ-генерации

Соединение/ растворитель	$\sigma_2 \eta_{fl}$ , ГМ*	$C \cdot 10^2$ , М	$L$ , см	$\lambda_{ген}$ , нм	$E_{пор}$ , мДж
Родамин 6Ж/ этанол	12,4	1	2	603	28
		2		Генерации нет	
DCM/МП	12,4	1	2	654	26,8
		5	1	653	26,8
			2	660	2,5
			5	660	5,6
DCM-доа/МП	18,2	1	2	658	4,7
		5		668	4,1

\* 1 ГМ (Гешперт–Майер) =  $10^{-50}$  см<sup>4</sup> · с · фот<sup>-1</sup> · мол.<sup>-1</sup>.

Здесь же представлена эффективность ДФВ-флуоресценции, равная произведению сечения ДФП на квантовый выход флуоресценции  $\sigma_2 \eta_{fl}$ . Из эксперимента были определены энергетические пороги возникновения генерации  $E_{пор}$  и длина волны генерации. В ходе экспериментов изменялись концентрация красителей  $C$  и длина оптического пути  $L$ .

При концентрации  $10^{-2}$  М генерируют все исследованные соединения и эталон — родамин 6Ж, порог возникновения ДФВ-генерации соответствует эффективности ДФВ-флуоресценции. При увеличении концентрации до  $2 \cdot 10^{-2}$  М или длины слоя  $L$  до 5 см генерация в растворе родамина 6Ж не достигалась. Это связано с увеличением потерь в среде вследствие реабсорбции и агрегатизации красителя.

Генерация замещенных пирана наблюдалась и при концентрации  $5 \cdot 10^{-2}$  М при толщине слоя от 1 до 5 см. Лучшие результаты по генерации DCM при двухфотонном возбуждении (минимальный порог и наибольшая эффективность) получены для концентрации  $5 \cdot 10^{-2}$  М и  $L = 2$  см. Увеличение порога и уменьшение эффективности генерации при

увеличении длины кюветы до 5 см связаны в основном с нелинейной дефокусировкой излучения накачки при мощном возбуждении среды.

При концентрации  $10^{-2}$  М и слое  $L = 2$  см наименьший порог возникновения ДФВ-генерации имеет DCM-доа — 4,7 мДж. При повышении концентрации лучше генерирует DCM — порог 2,5 мДж. DCM-доа при этой концентрации генерирует с порогом 4,1 мДж. Наиболее вероятной причиной того, что эффективность генерации DCM-доа при увеличении концентрации не возрастает, является уменьшение квантового выхода флуоресценции из-за начала агрегации красителя, так как реабсорбция всех изученных замещенных DCM (вторая возможная причина уменьшения эффективности генерации) на длине волны генерации незначительна и примерно одинакова. Появление в растворе слабоизлучающих молекулярных комплексов (например, димеров), снижает эффективность флуоресценции и, следовательно, генерации.

Поскольку корректные измерения квантового выхода флуоресценции концентрированных растворов осуществить сложно, были проведены дополнительные исследования генерационных характеристик замещенных DCM в МП при однофотонном возбуждении. Накачка осуществлялась излучением второй гармоники Nd-YAG-лазера в поперечной схеме. Исследования показали, что для DCM переход от концентрации  $10^{-3}$  М к концентрации  $10^{-2}$  М сопровождается падением КПД генерации с 55 до 45%, т.е. примерно в 1,2 раза, что можно объяснить в основном увеличением дифракционных потерь из-за неоптимальной геометрии возбуждаемого объема при увеличении концентрации. Для DCM-доа КПД генерации уменьшается от 59 до 20%, т.е. почти в 3 раза, без изменения максимума полосы генерации в неселективном резонаторе, что подтверждает предположение о снижении излучательной эффективности среды.

Поскольку эффективность ДФВ-генерации исследуемых соединений при наносекундном возбуждении излучением Nd-YAG-лазера мала, то КПД был оценен только для соединения DCM, показавшего лучший результат — 0,5% от полной энергии, падающей на кювету. Стоит отметить, что лучшие результаты по эффективности ДФВ-генерации при накачке лазером наносекундной длительности (5–8 нс) в плоскопараллельном резонаторе составляют 3–5% [6]. Использование специальных резонаторов [7] позволяет поднять эффективность генерации до 10%, а применение для накачки пикосекундных лазеров — до 15% и более.

Возбуждение замещенных DCM излучением с длиной волны 1064 нм не оптимально для получения ДФВ-генерации, поскольку максимум сечения ДФП этих соединений лежит в более коротковолновой области. Так, при возбуждении излучением с длиной волны 780 нм сечение ДФП и эффективность ДФВ-флуоресценции исследованных соединений более чем на порядок превосходят эти же характеристики, измеренные при возбуждении излучением с длиной волны 1064 нм [10, 11]. Таким образом, использование коротковолновых (750–1000 нм)

и короткоимпульсных (0,05–1 нс) источников накачки позволит значительно повысить эффективность генерации данного класса соединений.

## Заключение

Исследование ДФВ-генерации замещенных пирана показало, что большое сечение ДФП и эффективность ДФВ-флуоресценции не являются достаточными условиями для получения эффективной ДФВ-генерации. Замещенные пирана генерируют при двухфотонном возбуждении более эффективно, чем родамин 6Ж, имеющий близкое значение эффективности ДФВ-флуоресценции. Малая степень перекрытия спектров и слабая способность агрегации позволяют использовать красители ряда DCM для получения ДФВ-генерации при концентрациях до  $5 \cdot 10^{-2}$  М и больших оптических слоях (до 5 см).

Использование более коротковолнового источника возбуждения (750–1000 нм) с субнано- или пикосекундной длительностью позволит получить ДФВ-генерацию замещенных пирана с большой эффективностью.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16515) и Российско-американской программы BRNE (проект № Y2-P16-01).

1. Dierolf V., Sandmann C. Confocal two photon emission microscopy: A new approach to waveguide imaging // J. Luminescence. 2003. V. 102–103. P. 201–205.
2. Yokoyama Sh., Nakahama T., Miki H., Mashiko Sh. Fabrication of three-dimensional microstructure in optical-gain medium using two-photon-induced photopolymerization technique // Thin Solid Films. 2003. V. 438–439. P. 452–456.
3. Miwa M., Juodkazis S., Kawakami T., Matsuo S., Misawa H. Femtosecond two-photon stereo-lithography // Appl. Phys. A. 2001. V. 73. P. 561–566.
4. Polyzos I., Tsigaridas G., Fakis M., Giannetas V., Persephonis P., Mikroyannidis J. Two-photon absorption properties of novel organic materials for three-dimensional optical memories // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 369. P. 264–268.
5. Ehrlich J.E., Wu X.L., Lee L.-Y.S., Hu Z.-Y., Rockel H., Marder S.R., Perry J.W. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes // Opt. Lett. 1997. V. 22. N 24. P. 1843–1845.
6. He G.S., Lin T.-Ch., Hsiao V.K.S., Cartwright A.N., Prasad P.N. Tunable two-photon pumped lasing using a holographic polymer-dispersed liquid-crystal grating as a distributed feedback element // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. N 14. P. 2733–2735.
7. Bhawalkar J.D., He G.S., Park Ch.-K., Zhao Ch.F., Ruland G., Prasad P.N. Efficient, two-photon pumped green upconverted cavity lasing in a new dye // Opt. Commun. 1996. P. 33–37.
8. Jung B.-J., Yoon Ch.-B., Shim H.-K., Do L.-M., Zyung T. Pure-red dye for organic electroluminescent devices: bis-condensed DCM derivatives // Adv. Func. Mater. 2001. V. 11. N 6. P. 430–434.
9. Mukherjee A. Two-photon-pumped upconverted lasing in dye-doped polymer waveguide // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. N 26. P. 3423–3425.

10. Светличный В.А. Сечение двухфотонного поглощения производных DCM в растворах и полиметилметакрилате // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18. № 4. С. 321–324.
11. Мешалкин Ю.П., Светличный В.А., Чуносова С.С., Копылова Т.Н. Двухфотонная флуоресценция и электронная структура замещенных дцианометиленпирана в растворах при фемтосекундном возбуждении // Изв. вузов. Физ. 2005. Т. 48. № 11 (в печати).
12. Чуносова С.С., Светличный В.А., Мешалкин Ю.П. Измерение сечения двухфотонного поглощения дцианометиленпиранов методом z-сканирования // Квант. электрон. 2005. Т. 35. № 5. С. 415–418.
13. Светличный В.А., Копылова Т.Н. Двухфотонно-возбуждаемая генерация феналемина 512 в растворах, полимерных матрицах и каплях // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 10. С. 952–957.
14. Светличный В.А., Копылова Т.Н., Мешалкин Ю.П., Приходько Е.Н. Двухфотонное возбуждение феналемина 512 излучением Nd–YAG-лазера наносекундной длительности // Квант. электрон. 2004. Т. 34. № 8. С. 722–725.

*V.A. Svetlichnyi, T.N. Kopylova. Generation of DCM substitutes under impact of two-photon excitation by Nd–YAG-laser radiation of nanosecond duration.*

The results of lasing characteristics of organic dyes of dicyanomethylene-pyrene substitutes (DCM) are submitted at pumping by Nd–YAG-laser radiation (1064 nm) with duration of 15 ns. Optimization of resonator parameters, concentration of active molecules, and a pump level for achievement of peak efficiency of generation has been conducted. For effective two-photon pumped upconversion lasing, organic molecules are needed, which have a large TPA section, and the intensive fluorescence, poorly subject to concentration suppression of fluorescence, owing to dimerization and reabsorption. In addition, original designs of resonators for reception of peak efficiency of generation in conditions of weak absorption of the active environment are required. From the investigated connections the maximal efficiency of generation of more than 0.5% for molecule DCM is received.