

УДК 547.97:621.373

А.А. Ищенко

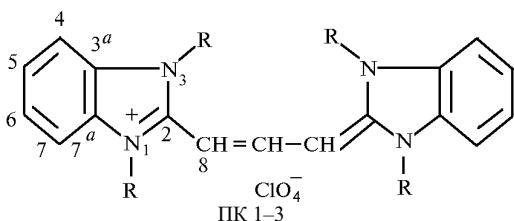
АКТИВНЫЕ ЛАЗЕРНЫЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Рассмотрены перспективы создания активных лазерных сред ближнего ИК-диапазона на основе полиметиновых красителей. Проанализированы основные пути оптимизации квантовых выходов флуоресценции, стоковых сдвигов, ширины полос, эффективности генерации в зависимости от строения полиметинов и природы растворителя. Показано, что наиболее перспективными для генерации в ближней ИК-области являются несимметричные полиметиновые красители.

Многие задачи, связанные с зондированием атмосферы и океана, требуют эффективного преобразования длин волн широко распространённых лазерных источников накачки (λ_p) УФ- (308 и 337 нм) и видимого (510, 532, 578, 694 нм) диапазонов в ближнюю ИК-область спектра [1, 2]. Для такого преобразования необходимы красители прежде всего с большим стоковым сдвигом (SS), а также высоким значением квантового выхода флуоресценции (ϕ) и широкими полосами поглощения [3].

Широко используемые в качестве активных сред арилметановые и ариламиновые красители имеют малые значения SS [4]. Более того, длинноволновая граница усиления их спектра лежит в области 700–750 нм [4]. Смещение ее в более красную область весьма проблематично. С этой точки зрения перспективнее симметричные полиметиновые (цианиновые) красители (ПК), на которых можно достигнуть интенсивного поглощения в наиболее длинноволновой среде органических красителей области спектра [4]. Однако симметричные ПК также обладают малыми значениями SS и узкими полосами поглощения, вследствие чего получить на них эффективную генерацию в области более 800 нм при λ_p меньше 600 нм затруднительно. Поэтому были предприняты попытки повысить их SS и ширину полос поглощения (σ).

Один из способов решения этой проблемы заключается во введении в гетероостатки заместителей с собственной π -системой [5]. Например, замена этильных групп у ПК 1 фенильными (ПК 2), а еще лучше гетарильными (ПК 3) приводит к росту SS, ϕ и σ .



ПК 1, R = Et, SS = 600 cm^{-1} ; ПК 2, R = Ph, SS = 1245 cm^{-1} ; ПК 3, R = Py, SS = 2000 cm^{-1}

Увеличение ϕ при введении заместителей с собственной π -системой уменьшает вероятность образова-

ния стереоизомеров (*цис*-, *транс*-) вследствие «утяжеления» молекул ПК этими заместителями. Деформационные колебания последних, по мнению авторов [5], уширяют полосы поглощения и флуоресценции ПК.

Рост SS интерпретирован в монографии [4]. В основном состоянии фенильные (пиридилные) группы у ПК 2 и 3 за счет стерических препятствий со стороны атомов водорода в положениях 4, 4', 7, 7' и 8, 8' в значительной степени выведены из плоскости основного хромофора. В возбужденном состоянии, как следует из данных квантово-химических расчетов, связи N_1C_2 , N_3C_2 , C_4C_3^a и C_7C_7^a сильно удлиняются [4]. Это уменьшает стерические препятствия для поворота фенильных групп, вследствие чего они могут в значительной степени уплощаться при возбуждении. Их уплощению будет благоприятствовать также то обстоятельство, что в возбужденном состоянии порядки связей NPh повышаются.

Более плоское строение фенил- (пиридил) замещенных ПК 2 и 3 в названном состоянии (по сравнению с основным) приводит к большим батохромным сдвигам в спектрах флуоресценции, чем в спектрах поглощения. Поэтому переход от ПК 1 к ПК 2 и 3 сопровождается ростом SS. Введение в молекулы ПК заместителей с собственной π -системой, способных уплощаться при возбуждении, приводит не только к увеличению SS, но и к снижению порога генерации и повышению КПД преобразования [5]. Тем не менее их введение позволяет лишь частично решить поставленную задачу, так как SS и σ недостаточно увеличиваются для преобразования излучения из области короче 600 нм в ИК-диапазон.

Значительное повышение стоковых сдвигов и уширение полос цианинов может быть достигнуто при введении в мезоположение заместителей, разветвляющих ПЦ, т.е. приводящих к образованию трехъядерных ПК [6]. Значения SS и σ последних существенно превышают аналогичные характеристики двухъядерных ПК.

Столь сильный эффект обусловлен тем, что при возбуждении у трехъядерных ПК в отличие от двухъядерных значительно изменяется геометрия. В основном состоянии первые красители имеют пропеллерообраз-

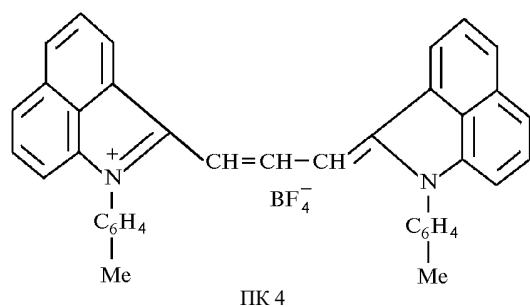
ное строение, а в возбужденном – каждая из ветвей поочередно становится перпендикулярно к плоскости двух других [6]. Однако рост SS и σ у трехъядерных ПК сопровождается резким снижением ϕ . Это связано с тем, что у них нарушена копланарность и значительно сильнее выражено чередование связей в ПЦ, чем у соответствующих двухъядерных [6]. В результате у первых по сравнению с последними усиливаются ВВ и конформационные процессы, вследствие чего трехъядерные ПК флуоресцируют гораздо слабее, чем двухъядерные. Поэтому последние неперспективны в качестве активных сред.

Большие значения SS при достаточно высоких ϕ могут быть достигнуты на некоторых ПК с помощью обратимых фотохимических реакций переноса протона [7]. Это позволило бы получить генерацию в области 720–810 нм при $\lambda_p = 530$ нм [7]. Фотохимические реакции с переносом протона весьма чувствительны к незначительному изменению pH среды и характерны для небольшого числа ПК. Эти обстоятельства ограничивают их широкое применение в качестве активных лазерных сред.

В ряде случаев можно достигнуть хороших результатов по смещению полосы генерации в ближнюю ИК-область спектра путем использования смесей красителей (в качестве длинноволнового компонента ПК) [8] или химически связанных соединений на их основе – бифлуорофоров [3]. Такой подход оправдан при значительном перекрытии полосы поглощения акцептора и полосы флуоресценции донора, а также при высоком значении ϕ последнего. Эти обстоятельства сильно ограничивают использование таких систем для получения генерации.

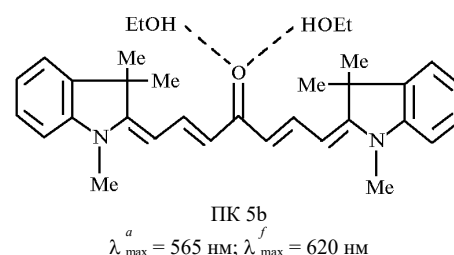
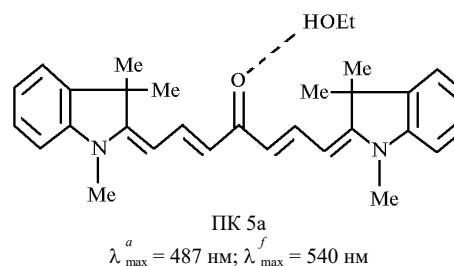
В [9] продемонстрирована возможность колоссального смещения полос поглощения и флуоресценции в длинноволновую область спектра за счет образования ассоциатов ионных пар ПК с углом между направлениями хромофоров 180° . У таких ассоциатов согласно экситонной теории в электронных спектрах проявляется только длинноволновая полоса, bathochromно смещенная относительно полосы мономера [9].

Так, у ПК 4 в хлористом метилена $\lambda_{\max}^a = 780$ нм, $\lambda_{\max}^f = 810$ нм, тогда как у его агрегата ионных пар в смеси хлористого метилена с 90% гексана $\lambda_{\max}^a = 950$ нм, $\lambda_{\max}^f = 995$ нм.



Образованию ассоциата с углом между хромофорами 180° у этого красителя благоприятствуют толильные группы у атомов азота. Они из-за стерических препятствий, как и у ПК 2, выведены из плоскости хромофора, вследствие чего препятствуют образованию «сэндвичей» ионных пар, которые в силу специфики строения цианинов наиболее выгодны для них [4]. Действительно, замена толильной группы у ПК 4 менее объемистой алкильной группой в тех же условиях дает 100%-й «сэндвич» с $\lambda_{\max}^a = 679$ нм [9]. Показательно, что сдвиг полос поглощения и люминесценции ассоциата ПК 4 по отношению к полосам мономера составляет 200 нм, что равносильно удлинению ПЦ на две виниленовые группы. К сожалению, люминесценция этих ассоциатов весьма слабая вследствие усиления интеркомбинационной конверсии при агрегации красителей [4]. По той же причине малы значения ϕ и для химически связанных димеров ПК – бисцианинов [4]. Эти обстоятельства пока препятствуют эффективному применению в качестве активных сред лазеров как ассоциатов полиметинов, так и бисцианинов.

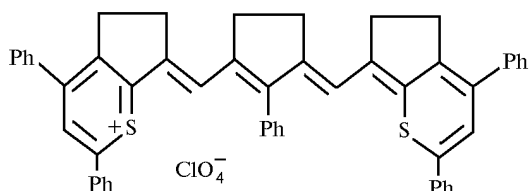
Возможно увеличение стоксовых сдвигов и квантовых выходов флуоресценции у кетодицианинов в протонодонорных растворителях [10]. В них кетодицианин образует два типа комплексов – ПК 5а и ПК 5б.



Вероятность их образования усиливается в возбужденном состоянии, поскольку отрицательный заряд на атоме кислорода при возбуждении увеличивается. Это приводит к росту SS по сравнению с апротонными растворителями ($\lambda_{\max}^a = 465$ нм, $\lambda_{\max}^f = 475$ нм в гептане). Кроме того, ϕ увеличивается примерно на порядок. Это вызвано насыщением карбонила водородными связями, приводящими к повышению жесткости комплексов и закреплению всюду *транс*-конформации [10]. Благодаря большому SS и ϕ кетодицианины в спиртовых растворах эффективно генери-

ругуют в области 620–650 нм как при лазерной [11], так и при ламповой [12] накачке. Однако пока отсутствуют соединения типа ПК 5a(b), способные преобразовывать излучение в ближний ИК-диапазон.

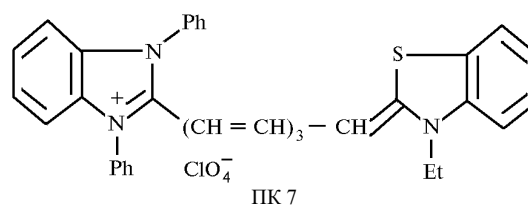
Интересное явление обнаружено в высококонцентрированных растворах три-, тетра- и пентакарбодиазонинов [13, 14], поглощающих свет в области 1270–1500 нм. Так, у красителя ПК 6 превышение концентрации 10^{-3} моль/л вызывает наряду с тушением основной его полосы флуоресценции с $\lambda_{\text{max}}^f = 1283$ нм появление новой, гораздо более интенсивной (примерно в 3 раза) и длинноволновой полосы излучения с $\lambda_{\text{max}}^f = 1613$ нм [14]. Спектр поглощения этого соединения не изменяется во всем рабочем интервале концентраций $10^{-5} - 10^{-2}$ моль/л. Интенсивность излучения пропорциональна квадрату концентрации. Оно имеет узкую угловую направленность. Его спектральный состав зависит от расстройки длины резонатора. На основании этих данных высказано предположение, что длинноволновая люминесценция связана с процессами четырехфотонного параметрического взаимодействия, при котором стокова волна рассеянного излучения с частотой ν_s возникает в результате нелинейного взаимодействия на «бегущей решетке» электронной поляризуемости возбужденных молекул красителя [14]. Она, по-видимому, создается за счет интерференции полей накачки и суперфлуоресценции с частотами ν_1 и ν_2 ($\nu_1 > \nu_2$) соответственно. При этом происходит bathochromное смещение ν_s (нм) согласно соотношению $\nu_s = 2\nu_1 - \nu_2$ [14].



На высококонцентрированных растворах цианинов получена генерация в наиболее длинноволновой области 1400–1800 нм при $\lambda_p = 1060$ нм [13]. Этот способ должен быть перспективным для ее получения и в области свыше 1200 нм, поскольку позволяет существенно увеличить не только SS, но и φ . Отметим, что значительно повысить квантовый выход флуоресценции мономерных органических красителей, поглощающих в этой области, путем структурных изменений весьма проблематично [3]. Это вызвано тем, что в диапазоне свыше 1200 нм вследствие малого энергетического интервала и эффективной прототирующей роли высокочастотных СН колебаний внутренняя конверсия является мощным каналом деградации электронного возбуждения. Поэтому даже при $\lambda_p = 1060$ нм генерация, полученная на симметричных цианинах, в областях более 1000 нм малоэффективна [15].

Описанное явление в высококонцентрированных растворах ПК до настоящего времени наблюдалось только в области свыше 1200 нм и для узкого круга цианинов. Природа его окончательно не выяснена. Поэтому поиск ПК, способных при высоких концентрациях давать новые полосы люминесценции с большим стоковым сдвигом и генерировать излучение в ближнем ИК-диапазоне при $\lambda_p = 308, 337, 510, 578$ нм, пока затруднен.

Спектрально-люминесцентные свойства несимметричных ПК – наиболее подходящие для решения этой задачи [16–18]. В основном состоянии у них заряд значительно смещен на более электронодонорный (основной) гетероостаток (его смещение тем больше, чем сильнее электронная асимметрия красителя [16]). Например, суммарные заряды на бензимидазольном и бензотиазольном остатках ПК 7 различаются более чем в два раза (равны соответственно 0,8583 и 0,3877) [16]. В результате такого смещения заряда у несимметричных ПК по сравнению с симметричными усиливается сольватохромия и возникает чередование порядков связей от гетероостатка к гетероостатку, обуславливающее появление девиаций (девиация является количественной мерой электронной асимметрии), затухание виниленовых сдвигов и уширение полос в их спектрах поглощения [16]. В возбужденном состоянии картина резко изменяется [17, 18]. Так, у ПК 7 заряды на вышеупомянутых гетероостатках практически выравниваются (суммарные заряды равны соответственно 0,6401 и 0,6309). Это в значительной степени уменьшает чередование порядков связей [17, 18]. Следовательно, в возбужденном состоянии даже типичные электроно-несимметричные красители приближаются к симметричным. Поэтому в спектрах флуоресценции первых, в отличие от спектров поглощения, практически отсутствуют девиации, сохраняются, как и в симметричных ПК, постоянство виниленовых сдвигов (≈ 100 нм), узкость и универсальность контура полос, независимость его от природы растворителя [17, 18]. Поскольку в цианинах поглощение света происходит при геометрии основного состояния, а излучение – возбужденного [19], то столь сильное различие в электронном строении этих состояний у несимметричных ПК обуславливает большие стоковы сдвиги. Особенности спектрально-люминесцентных свойств несимметричных цианинов позволили создать на их основе перспективные активные среды ближнего ИК-диапазона [20], которые обладают следующими преимуществами.



Во-первых, у несимметричных цианинов можно достигнуть столь значительных σ , что полоса одного такого ПК практически перекроет всю видимую область спектра поглощения. Это дает возможность, в отличие от симметричных цианинов, кумаринов, родаминов и других широко применяемых для генерации красителей [4, 21], использовать один несимметричный цианин в качестве активной среды для нескольких источников накачки, с существенно различными λ_p [20].

Во-вторых, несимметричные ПК обладают наибольшими среди органических красителей значениями SS (575 нм (7670 см⁻¹ [22])), поэтому они способны переизлучать поглощенную световую энергию из весьма коротковолновой области спектра в ИК-диапазон, трудно доступный для других генерирующих органических красителей.

В-третьих, значительное уширение полос поглощения и увеличение стоковых сдвигов у них могут быть осуществлены при довольно высоких квантовых выходах флуоресценции [17, 18]. В-четвертых, значения σ и SS у несимметричных ПК можно варьировать в широких пределах путем подбора растворителей.

Уширение полос поглощения и повышение стокова сдвига легко реализуются при усилении электронной асимметрии ПК как за счет увеличения разности электродонорностей концевых групп, так и удлинения ПЦ [4]. Полиметины типа 7 эффективно генерируют в ближнем ИК-диапазоне (кпд не менее 15%) при $\lambda_p = 308, 510, 532, 578$ и 694 нм [20]. Для широкого практического применения разработан комплект высокоэффективных несимметричных ПК. Их использование в качестве активных лазерных сред позволяет, например, насыщать оптические переходы атомов K, Rb, Cs, He, лежащие в области 760–900 нм, что, в свою очередь, дает возможность решать различные геологические и экологические задачи [1, 2, 23] с помощью

маломощных лазеров без дополнительного каскада усиления.

1. *Фадеев В.В., Бунин Д.К., Венедиктов П.С.* // Квантовая электроника. 1996. Т. 23. № 11. С. 963–973.
2. *Захаров В.М., Костко О.К., Бирич Л.Н. и др.* Лазерное зондирование атмосферы из космоса. Л.: Гидрометеоздат, 1988. 213 с.
3. *Ищенко А.А.* // Квантовая электроника. 1994. Т. 21. № 6. С. 513–534.
4. *Ищенко А.А.* Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994. 232 с.
5. *Пржегонская О.В., Тихонов Е.А.* // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 44. № 3. С. 480–485.
6. *Bricks Yu.L., Ishchenro A.A., Kachkovski A.D., Tolmachev A.I.* // Dyes and Pigments. 1987. V. 8. № 2. P. 353–369.
7. *Иржонская О.В., Тихонов Е.А., Михайленко Ф.А., Шевчук Л.И.* // ЖПС. 1982. Т. 37. № 1. С. 54–60.
8. *Денисов Л.К., Белега Е.Д., Ужинов Б.М.* // Электронная техника. Сер. 11. 1988. № 4. С. 38–56.
9. *Ishchenko A.A., Kramarenko F.G., Maydannic A.G. et al.* // J. Inf. Rec. Mater. 1991. V. 19. № 2. P. 207–219.
10. *Данилов В.В., Дядюша Г.Г., Рыков А.А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 4. С. 919–924.
11. *Данилов В.В., Еременко А.С., Мазуренко Ю.Т. и др.* // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 1. С. 195–198.
12. *Аристов А.В., Данилов В.В., Денисов Л.К. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 43. № 5. С. 945–948.
13. *Polland H.J., Elsaesser T., Seilmeier A. et al.* // Appl. Phys. B. 1983. V. 32. № 1. P. 53–57.
14. *Бабенко В.А., Сычев А.А.* // Труды ФИАН. 1991. Т. 214. С. 144–155.
15. *Бабенко В.А., Сычев А.А.* // Квантовая электроника. 1996. Т. 23. № 5. С. 413–416.
16. *Ищенко А.А., Зубаровский В.М., Громова Г.А., Деревянко Н.А.* // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 3. С. 621–630.
17. *Ищенко А.А., Свидро В.А., Деревянко Н.А.* // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71. № 3. С. 457–461.
18. *Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Svidro V.A.* // Dyes and Pigments. 1992. V. 19. № 3. P. 169–177.
19. *Ищенко А.А., Свидро В.А., Деревянко Н.А. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. № 6. С. 1302–1306.
20. *Бондар М.В., Деревянко Н.А., Дядюша Г.Г. и др.* // Квантовая электроника. 1984. Т. 11. № 3. С. 462–471.
21. *Степанов Б.И., Бычков Н.Н., Левшин Л.В. и др.* // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 14. № 7. С. 653–656.
22. *Ищенко А.А.* // ЖПС. 1991. Т. 55. № 5. С. 717–724.
23. *Лазерная аналитическая спектроскопия* / Под ред. В.С. Летохова. М.: Наука, 1986. 317 с.

Институт органической химии,
Национальная Академия наук Украины

Поступила в редакцию
9 октября 1997 г.

A. A. Ishchenko. Active Laser Media Based on Polymethine Dyes.

Perspectives of the creation of active laser media based on polymethine dye for the near infrared range are considered. An analysis of basic ways of optimisation of fluorescence quantum yield, Stokes shifts, band's width, efficiency lasing in dependence on the structure of the polymethines and nature of the solvent is conducted. It is shown that asymmetrical polymethine dye is best suited for the lasing in the near infrared range.