

Н.Н. Светличная, В.А. Светличный, Е.А. Вайтулевич,
Л.Г. Самсонова, Т.Н. Копылова

Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства лазерно-активных сред на основе замещенных ряда дистирилбензола в различных средах

Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете

Поступила в редакцию 26.11.2003 г.

Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства дистирилбензола и его хлор- и метилзамещенных исследованы в растворах толуола и полиметилметакрилата (ПММА). Показано, что все соединения являются хорошими флуорофорами и генерируют лазерное излучение с эффективностью до 31% в толуоле и 22% в ПММА при накачке эксимерным XeCl-лазером. Исследована фотостабильность соединений в растворах и полимерной матрице.

Введение

Повышение интереса к таким соединениям, как дистирилбензолы, в последнее десятилетие продиктовано перспективностью их использования: в оптических коммуникациях, в фотодинамической терапии и диагностике [1], в тонкопленочной микроэлектронике и оптоэлектронных устройствах, таких как светоизлучающие диоды, фотоэлектрические преобразователи [2–7], а также в качестве лимитеров оптического излучения и др. [8]. Красители этого ряда используются и в качестве активных сред жидкостных перестраиваемых лазеров.

В настоящее время активно проводятся исследования генерационной способности различных красителей в полимерных матрицах. Это обусловлено рядом преимуществ эксплуатации твердых лазерно-активных элементов по сравнению с жидкими растворами. Для красной области спектра созданы твердотельные активные среды, по эффективности преобразования энергии и фотостабильности не уступающие жидким лазерно-активным средам на основе ксантеновых и пиррометеновых красителей [9–15]. Для синего диапазона спектра ведутся исследования с целью создания такого рода элементов

с удовлетворительными параметрами, однако количество таких разработок невелико [16–18].

Так как дистирилбензолы эффективно генерируют лазерное излучение в неполярных растворителях, то нам представляются перспективными введение их в полимерную матрицу для создания твердотельных активных сред в синей области спектра и исследование влияния растворителя на оптические свойства исходных соединений.

1. Методика исследования

1.1. Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны дистирилбензол и его хлор- и метилзамещенные, поскольку известно [19], что введение стерильного заместителя в молекулу стирбена, который является основой выбранных красителей, приводит к значительному улучшению ее люминесцентных свойств. Также представляет несомненный интерес исследование такого рода молекул с точки зрения понимания особенностей фотофизических процессов, протекающих в молекулах, где при возбуждении возможна фотоизомеризация. Структурные формулы исследованных молекул приведены на рис. 1.

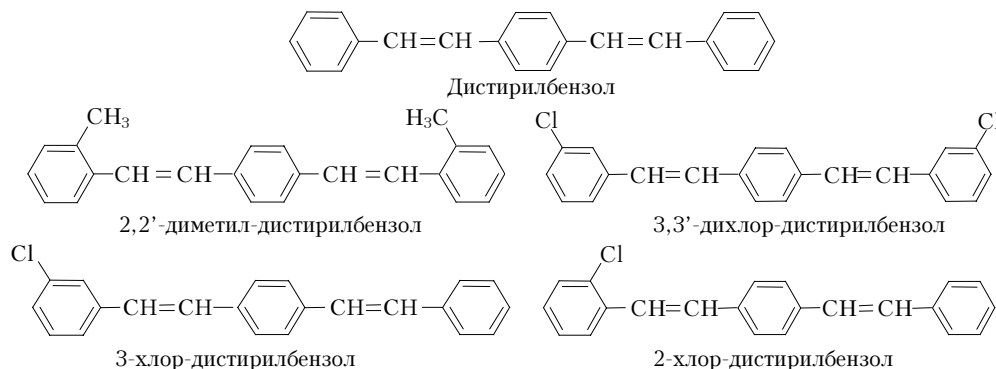


Рис. 1

В качестве материала полимерной матрицы был выбран полиметилметакрилат (ПММА), так как он имеет хорошие оптические характеристики (высокую прозрачность, оптическую однородность, лучевую стойкость), отработанную технологию получения, удовлетворительные эксплуатационные свойства (атмосферо-, влагостойкость и др.). Исходный мономер метилметакрилат (ММА) от фирмы Merck (Германия) был очищен от стабилизатора. В качестве растворителя использовали неполярный растворитель – толуол спектроскопического качества. Красители вводились в растворы и ПММА в концентрации, оптимальной для генерации в продольной схеме возбуждения, – 10^{-3} моль/л.

1.2. Условия получения полимерной матрицы

Для получения твердых лазерных сред на красителях составы, приготовленные методом растворения органического красителя в ММА, отверждали путем блочной радикальной полимеризации. Предварительно в мономере растворяли 0,1% термоинициатора. В качестве термоинициатора использовали динитрил азобисизомасляной кислоты, который был перекристаллизован по известным методикам. Образцы готовили из предварительно профильтрованных растворов красителя и инициатора в ММА. Для того чтобы избежать ингибирующего действия воздуха, растворы заливали в стеклянные формы и продували аргоном, после чего формы тщательно закрывали. Полимеризацию проводили в темноте в термостате при 35 °С в течение 2 сут. Затем температура была поднята до 50 °С, ступенчато по 5 °С в сутки, далее, чтобы разложить остаточный инициатор, медленно увеличена до 100 °С. После этого полученный материал постепенно охлаждали до комнатной температуры, чтобы избежать возникновения внутренних напряжений, и освобождали от форм. В результате получали прозрачные однородные блоки полиметилметакрилата, способные люминесцировать и генерировать в видимой области спектра. Оптическая обработка рабочих поверхностей элементов проводилась вручную.

1.3. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства

Спектры поглощения жидких растворов регистрировались на спектрофотометре SPECORD M40, спектры люминесценции – на спектрофлуориметре Hitachi 850. Квантовый выход флуоресценции определялся по стандартной методике [20] относительно дистирилбензола (ДСБ) в толуоле ($\phi = 0,78$) [21].

Лазерные свойства (генерационная фотостабильность (ресурс работы) и эффективность преобразования) красителей исследованы при возбуждении излучением ХеСl*-лазера с длиной волны $\lambda = 308$ нм, с энергией в импульсе $E_{\text{имп}} = 15 \div 25$ мДж, длительностью импульса $\tau_{0,5} = 12$ нс при плотности мощности возбуждения $W_{\text{имп}} = 25 \div 30$ МВт/см² при поперечной схеме накачки.

В растворах за генерационную фотостабильность красителя ($P_{0,5}$) принимали величину суммарной энергии возбуждения, которая была вкачана в единицу объема и приводила к уменьшению эффективности генерации в два раза за счет необратимых фотопревращений. Поскольку в полимерных матрицах отсутствует перемешивание молекул в объеме, а рабочий объем очень мал, за $P_{0,5}$ было принято количество суммарной энергии накачки, прошедшей через единицу поверхности образца до падения кпд вдвое. Приведенные в статье данные по фотостабильности полимерных лазерно-активных сред (ЛАС) получены без сканирования поверхности при возбуждении в одно и то же место образца.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Спектрально-люминесцентные свойства ДСБ и его замещенных

Спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых молекул были изучены в толуоле и в полимерной матрице ПММА. В табл. 1 приведены длины волн поглощения и флуоресценции, а также молярный коэффициент экстинкции и квантовый выход флуоресценции замещенных ДСБ в толуоле.

На рис. 2 представлен электронный спектр поглощения раствора ДСБ в толуоле. Спектральные исследования растворов красителей ряда дистирилбензола в этом же растворителе показали, что введение хлора в качестве заместителя в молекулу не влияет на форму электронных спектров и положение максимумов полос поглощения. Однако при замене хлора на СН₃-группу в *орто*-положении наблюдается коротковолновое смещение максимума полосы поглощения на 10 нм (гипсохромный эффект) относительно растворов самого ДСБ (табл. 1), что связано с нарушением плоского строения молекулы [22], при этом интенсивность поглощения всех красителей – замещенных ДСБ – снижается.

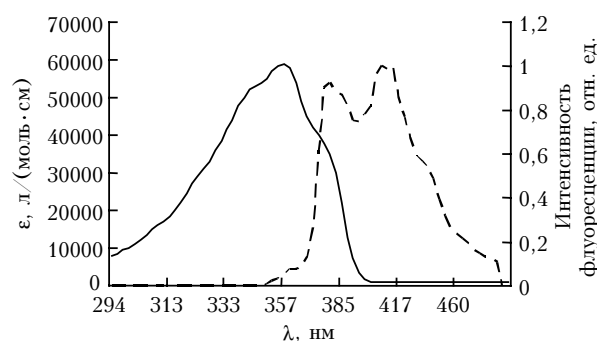


Рис. 2. Спектры поглощения (сплошная кривая) и флуоресценции (штриховая кривая) ДСБ в толуоле

Спектры флуоресценции ДСБ (рис. 2) и всех его замещенных имеют структурный характер в отличие от спектров поглощения, что, возможно, говорит об уплотнении молекул в возбужденном состоянии. Молекулы с симметричными метил- и хлорзаместителями в *орто*- и *мета*-положениях

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные свойства красителей в толуоле ($C = 10^{-3}$ моль/л)

Соединение	$\lambda_{\text{погл.}}$, нм	ϵ , л/(моль·см)	$\lambda_{\text{фл.}}$, нм	ϕ , отн.ед.	$\Delta\nu$, см $^{-1}$
	357,0	59000	392,0 413,5	0,78	3800
	347,0	58000	396,5 421,9	0,94	5100
	358,0	48000	394,0 416,0	0,78	4900
	358,4	56000	394,5 416,0	0,95	3900
	358,4	48300	398,0 421,0	0,46	4200

Примечание. ϵ — молярный коэффициент экстинкции; ϕ — квантовый выход флуоресценции; $\Delta\nu$ — стоксов сдвиг.

при поглощении кванта света испытывают более глубокие изменения в геометрии скелета молекулы, о чем свидетельствует увеличение их стоксова сдвига до 5100 и 4900 см $^{-1}$ соответственно (см. табл. 1). Исследованные молекулы в толуоле обладают сильной флуоресценцией, квантовый выход которой для большинства исследованных красителей составляет 78–95%. Исключение составляет соединение с хлором в *орто*-положении, излучательная способность которого вдвое ниже. В этом случае сказываются вызываемые заместителем пространственные помехи [22].

Исследование спектрально-люминесцентных свойств полимерных образцов показало, что замена толуола на ПММА не сопровождается значительным смещением полос флуоресценции данных красителей, что можно было ожидать, поскольку

диэлектрическая проницаемость толуола (~ 2,3) и ПММА (~ 6,0) отличаются незначительно.

Стоит отметить, что из всех замещенных ДСБ метилированное соединение испытывает при этом наибольший гипсохромный сдвиг (~ 7 нм) при переходе от толуола к ПММА.

2.2. Лазерные свойства

Генерационные свойства ДСБ и его замещенных исследованы как в толуоле, так и в полимерной матрице. Длина волны генерации, эффективность генерации и генерационная фотостабильность молекул представлены в табл. 2. Спектры генерации незначительно смещены относительно максимумов спектров флуоресценции и лежат практически в одной области (414–425 нм) друг относительно друга.

Таблица 2

Генерационные свойства растворов исследованных красителей ($C = 10^{-3}$ моль/л)

Соединение	Растворитель	λ , нм	кпд, %	$P_{0,5}$	
				Дж/см 3	имп. (Дж/см 2)
	толуол	414	30,0	198	
	ПММА	413	22,2		9 (2,9)
	толуол	425	31,0	175	
	ПММА	417	14,6		11 (3,3)
	толуол	418	28,0	113	
	ПММА	416	14,7		10 (3,2)
	толуол	417	25,0	70	
	ПММА	415	19,2		9 (2,9)
	толуол	420	24,0	120	
	ПММА	417	22,0		10 (3,2)

Эффективность преобразования излучения ХеСl-лазера этими соединениями составляет 25–30% в толуоле и 14–22% в ПММА, причем кпд генерации 2-хлор-ДСБ практически одинаков в растворах толуола и ПММА и составляет 24 и 22% соответственно. Высокую эффективность генерации в ПММА имеют также незамещенный и 3-хлор-замещенный ДСБ.

Исследованные дистирилы в толуоле обладают хорошей генерационной фотостабильностью для соединений, излучающих в этой области спектра. Как видно из табл. 2, ресурс работы незамещенного ДСБ и 2,2'-диметил ДСБ составляет примерно 200 Дж/см³, для всех остальных соединений он несколько ниже.

Ресурс работы полимерных ЛАС составляет около 3 Дж/см², что соответствует примерно 10 «жестким» импульсам накачки с интенсивностью ~ 25–30 МВт/см². Для практического использования полимерных ЛАС эта характеристика не является удовлетворительной, и необходимо искать пути ее улучшения. Наиболее простым способом увеличения ресурса работы является снижение интенсивности импульса накачки и сканирование поверхности образца, что может многократно увеличить срок службы таких ЛАС.

Заключение

Таким образом, нами исследован ряд дистирилзамещенных бензола и установлены закономерности изменения их спектрально-люминесцентных свойств в зависимости от строения молекул и растворителя.

Показано, что введение метил- и хлорзаместителя в молекулу ДСБ слабо влияет на ее спектрально-люминесцентные свойства.

Все исследуемые красители эффективно (до 31% в растворе толуола и до 22% в ПММА) генерируют лазерное излучение в синей области спектра.

Все соединения в толуоле, кроме высокой эффективности преобразования, имеют хорошую фотостабильность, что делает их перспективными при использовании в качестве активных сред для перестраиваемых лазеров в синей области спектра.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 02-02-08104-инно, 02-02-39013-ГФЕН и гранта Президента РФ МК-416.2003.02.

1. Boonlaksiri C., Oonant W., Kongsaree P., Kittakoop P., Tanticharoen M., Thebtaranonth Y. An antimalarial stilbene from *Artocarpus integer* // *Photochem.* 2000. V. 54. P. 415–417.
2. Ni J.P., Ueda Y., Ichino Y., Yase K., Wang D.K. Effect of end substitution on optical properties and molecular orientation of distyrylbenzene derivatives in thin film // *Thin Solid Films.* 2000. V. 363. P. 86–89.
3. Lupton J.M., Hemingway L. R., Samuel I.D.W., Burn P.L. Electroluminescence from a new distyrylbenzene based triazine dendrimer // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. P. 867–871.

4. Lane P.A., Mellor H., Martin S.J., Hagler T.W., Bleyer A., Bradley D.D.C. Electroabsorption spectroscopy of distyrylbenzene derivatives // *Chem. Phys.* 2000. V. 257. P. 41–49.
5. Hanack M., Behnisch B., Hackl H., Martinez-Ruiz P., Schweikart K.-H. Influence of the cyano group on the optical properties of oligomeric PPV-derivatives // *Thin Solid Films.* 2002. V. 417. P. 26–31.
6. Spano F.C. Absorption and fluorescence in distyrylbenzene nanoaggregates // *Synth. Metals.* 2001. V. 116. P. 339–342.
7. Yoshiki A., Matsuoka N., Kondo M., Yanagi H. Electroluminescence from self-assembled microdots of distyrylbenzene derivative // *Thin Solid Films.* 2003. V. 438 – 439. P. 308–312.
8. Andraud C., Anemian R., Collet A., Nunzi J.-M., Morel Ya., Baldeck P. L. Theoretical molecular engineering for nonlinear absorption by two-photon absorption in the visible // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2000. V. 2. P. 284–288.
9. Maslyukov A., Sokolov S., Kailova M., Nyholm K., Popov S. Solid-state dye laser with modified poly (methyl methacrylate) – doped active elements // *Appl. Opt.* 1995. V. 34. № 9. P. 1516 – 1518.
10. Faloss M., Canva M., George P., Brun A., Chaput F., Boilo J.P. Toward millions of laser pulsels with pyromethene- and perylene – doped xerogels // *Appl. Opt.* 1997. V. 36. № 27. P. 6760–6763.
11. Ahmad M., King T.A., Ko D.K., Cha B.H., and Lee J. Photostability of lasers based on pyromethene 567 in liquid and solid-state host media // *Opt. Commun.* 2002. V. 203. № 3–6. P. 327–334.
12. Costela A., Florido F., Garcia-Moreno I., Duchowicz R., Amat-Guerri F., Figuera J.M., Sastre R. Solid-state dye lasers based on copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl methacrylate doped with rhodamine 6G // *Appl. Phys. B.* 1995. V. 60. P. 383–389.
13. Costela A., Garcia-Moreno I., Figuera J.M., Amat-Guerri F., Sastre R. Solid-state dye lasers based on polymers incorporating covalently bonded modified rhodamine 6G // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. № 5. P. 593–595.
14. Allik T. H., Chandra S., Fox J., Swim C. Tunable UV source based on solid-state dye laser technology // *Proc. Int. Conf. Laser's 95* (McLean, STS Press, VA). 1996. P. 391–396.
15. Costela A., Garcia-Moreno I., Figuera J.M., Amat-Guerri F., Mallavia R., Santa-Maria M.D., Sastre R. Solid-state dye lasers based on modified rhodamine 6G dyes copolymerized with methacrylic monomers // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 80. № 6. P. 3167–3173.
16. Costela A., Garcia-Moreno I., Figuera J.M., Amat-Guerri F., Borroso J., Sastre R. Solid-state dye laser based on Coumarin 540A-doped polymeric matrices // *Opt. Commun.* 1996. V. 130. № 1–3. P. 44–50.
17. Costela A., Garcia-Moreno I., Borroso J., Sastre R. Laser performance of Coumarin 540A dye molecules in polymeric host media with different viscosities: From liquid solution to solid polymer matrix // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83 № 2. P. 650–660.
18. Costela A., Garcia-Moreno I., Borroso J., Sastre R. Studies on laser action from polymeric matrices doped with Coumarin 503 // *Appl. Phys. B.* 1998. V. 67. P. 167–173.
19. Грузинский В.В., Десяренко К.М., Копылова Т.Н., Кузнецов А.Л., Новиков А.Н., Сарычева Т.А. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства

новых активных сред синего диапазона спектра // Ж. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 1. С. 52–56.
20. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 320 с.

21. *Berlman J.B.* Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. N.Y. and L., 1971. 459 p.
22. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.: Химия, 1976. 344 с.

N.N. Svetlichnaya, V.A. Svetlichnyi, E.A. Vaitulevich, L.G. Samsonova, T.N. Kopylova. **Spectral-luminescence and lasing properties of the laser active media based on distyrylbenzene derivatives family in different media.**

Spectral-luminescence and lasing properties of distyrylbenzene (DSB) and its chlorin and methyl derivatives were investigated in the toluol and polymethylmethacrylate (PMMA) solutions. It was shown that all compounds were well luminescent and generate laser radiation with the efficiency of 31% in toluol and 22% in PMMA under the XeCl laser (308 nm) excitation. The photostability of these compounds was investigated in toluol and PMMA.