

Спектроскопические и генерационные свойства новых бихромофоров

С.С. Ануфрик¹, М.М. Асимов², В.В. Тарковский^{1*}

¹Гродненский государственный университет им. Янки Купалы
230023, г. Гродно, ул. Ожешко, 22

²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Беларусь,
220072, г. Минск, пр. Независимости, 68

Поступила в редакцию 27.03.2008 г.

Проведено исследование генерационных свойств новых бихромоформных кумариновых красителей и влияния на них структурных изменений фрагмента кумарина молекулы. Новые бихромофоры позволяют получить генерацию при ламповой и лазерной накачке в спектральном диапазоне 585–640 нм, имеют высокую эффективность генерации (до 36%) и высокую фотохимическую стабильность, которые во многих случаях выше, чем у наиболее изученных и используемых кумаринов. Исследовано влияние спектрального состава накачки на эффективность генерации новых бихромофоров.

Ключевые слова: бихромофоры, кумариновые красители, лазер-преобразователь, ламповая накачка, лазерная накачка.

Введение

Известно, что открытие перестраиваемых лазеров на растворах органических соединений стимулировало синтез новых красителей, обладающих высоким квантовым выходом флуоресценции и генерационной эффективностью, при этом особое внимание уделялось фотостабильности вновь синтезируемых веществ. Одними из интересных и перспективных направлений являются исследование и разработка новых активных сред на основе бихромоформных молекул. Бихромофоры представляют собой соединения с двумя структурными группировками (хромофорами), каждая из которых, при наличии в ней протяженной π -системы, способна обусловить появление не только люминесцентных, но и генерационных свойств.

Бихромоформные молекулы являются перспективными преобразователями излучения накачки, вследствие более полного ее использования за счет эффективного внутримолекулярного переноса электронной энергии возбуждения от донора к акцептору. Такие соединения представляют большой интерес для использования их в качестве активных сред в лазерах с ламповой накачкой, так как в бихромоформных соединениях можно подобрать донор и акцептор таким образом, чтобы за счет внутримолекулярного переноса энергии эффективно дезактивировать триплетное состояние.

В данной статье приводятся результаты исследований спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик двух новых кумариновых бихромоформных соединений.

1. Описание экспериментальной установки и методики исследования

Основой экспериментальной установки явилась универсальная лазерная система на основе растворов красителей [1]. В данной работе использовался излучатель на основе модернизированного варианта коаксиальной лампы Дзюбенко [2]. Резонатор лазера на красителях с ламповой накачкой образован диэлектрическим плоским зеркалом с коэффициентом отражения $R = 100\%$ и стопой из двух плоскопараллельных пластин из стекла К-8, которая в данном случае является оптимальным выходным зеркалом. В разрядный контур входят 10 соединенных параллельно малоиндуктивных конденсаторов К75-48 общей емкостью 2,2 мкФ и игнитронный разрядник ИРТ-6. Напряжение питания составляло 17 кВ. Разрядный промежуток лампы заполняли ксеноном под давлением 20–30 торр. Длительность светового импульса накачки по уровню 0,5 составляла 2 мкс при фронте нарастания 0,8 мкс. Электрическая энергия импульса накачки равнялась 300 Дж. Энергия генерации регистрировалась измерителем ИМО-2Н. Временные характеристики импульсов накачки и генерации регистрировались фотоэлементом ФК-22, сигнал с которого подавался на двухлучевой универсальный запоминающий осциллограф С8-14. Спектры поглощения растворов красителей измерялись спектрофотометром «Spekord M-40» или СФ-26.

Для исследования генерационных характеристик кумариновых соединений в условиях когерентной накачки использовался двухступенчатый лазер-преобразователь на красителях, схема которого представлена на рис. 1.

* Славмир Степанович Ануфрик (anufrik@grsu.by);
Мустафо Мухаммедович Асимов (m.asimov@dragon.bas-net.by);
Викентий Викентьевич Тарковский (tarkovsky@grsu.by).

Основной первой ступени А в случае когерентной микросекундной накачки являлся лазер на красителях с ламповой накачкой, описанный выше, а в случае когерентной наносекундной накачки использовался электроразрядный эксимерный XeCl-лазер. Резонатор второй ступени Б лазера-преобразователя был образован плоским «глухим» зеркалом, а в качестве выходного использовалась стопа. Возбуждение генерации производилось по квазипродольной схеме под углом 5–7° к оси резонатора.

В качестве активной среды в ступени А (см. рис. 1) использовались этанольные растворы стандартных эффективных лазерных красителей при концентрации $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрация исследуемых красителей в ступени Б выбиралась так, чтобы обеспечить на длине волны накачки коэффициент поглощения $K \sim 15\text{--}25 \text{ см}^{-1}$. Такое поглощение соответствует концентрации красителя $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (10^{-4} моль/л).

Растворы исследуемых красителей заливались в плоскопараллельную кювету с толщиной активного слоя 5 мм. Излучение накачки фокусировалось на кювету в пятно размером ~4 мм, а требуемый уровень интенсивности возбуждения задавался с помощью нейтральных светофильтров. Система регистрации генерационных характеристик была аналогична системе при ламповой накачке.

Исследование спектрально-люминесцентных характеристик растворов красителей производили на наносекундном импульсном спектрофлуориметре [3]. Блок-схема спектрофлуориметра изображена на рис. 2.

В качестве источника возбуждающего света в приборе используется ксеноновая лампа. Длительность импульсов возбуждения составляла ~1 нс. Прибор снабжен монохроматорами для выделения и возбуждающего, и испускаемого света.

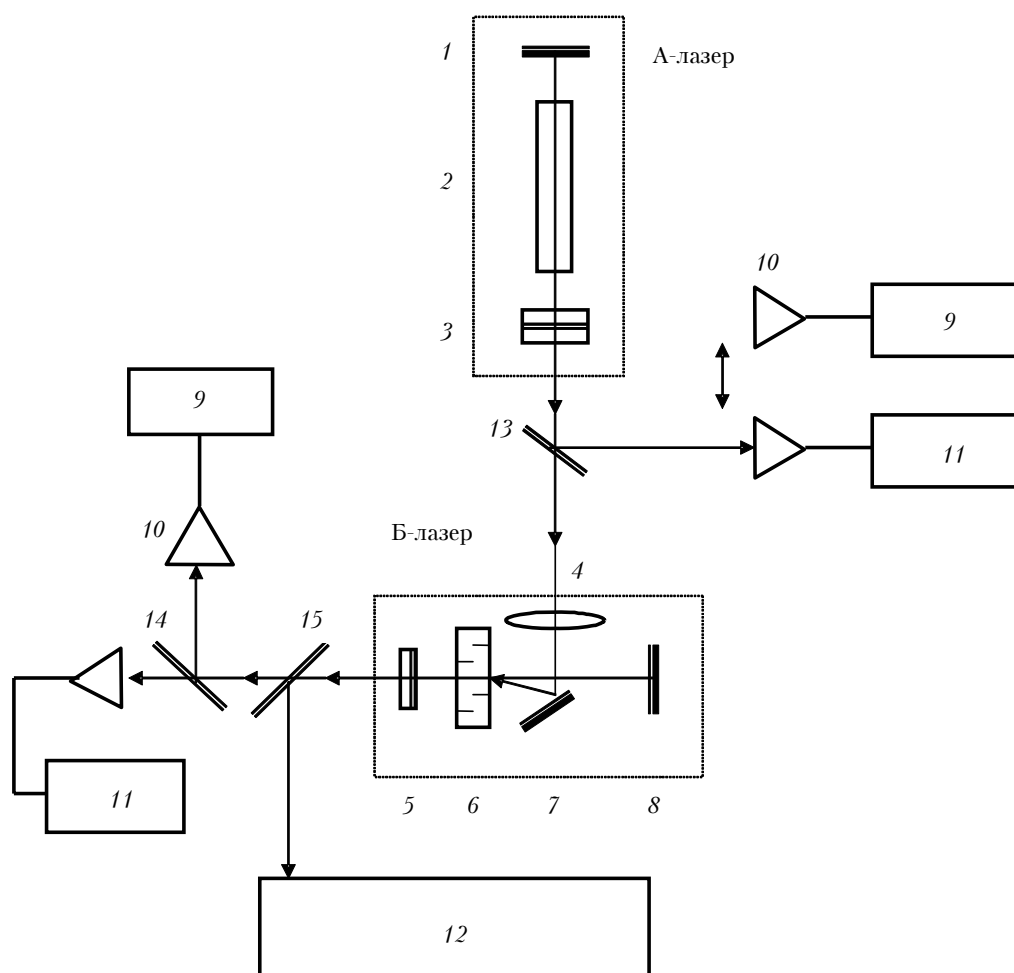


Рис. 1. Схема установки на основе двухступенчатого лазера-преобразователя на красителях: А-лазер на красителях на основе коаксиальной лампы-кюветы; Б-лазер на красителях с когерентной микросекундной накачкой (лазер-преобразователь): 1 – «глухое» зеркало резонатора лазера на красителях с ламповой накачкой; 2 – коаксиальная лампа-кювета; 3 – стопа – выходное зеркало лазера на красителях с ламповой накачкой; 4 – фокусирующая линза; 5 – выходное зеркало лазера-преобразователя; 6 – кювета с этанольным раствором исследуемого красителя; 7 – поворотное зеркало; 8 – «глухое» зеркало лазера-преобразователя; 9 – двухлучевой запоминающий осциллограф С8-14; 10 – измеритель ФК-22; 11 – измеритель ИМО-2Н; 12 – дифракционный спектрограф ДФС-8; 13, 14, 15 – стеклянные поворотные пластинки

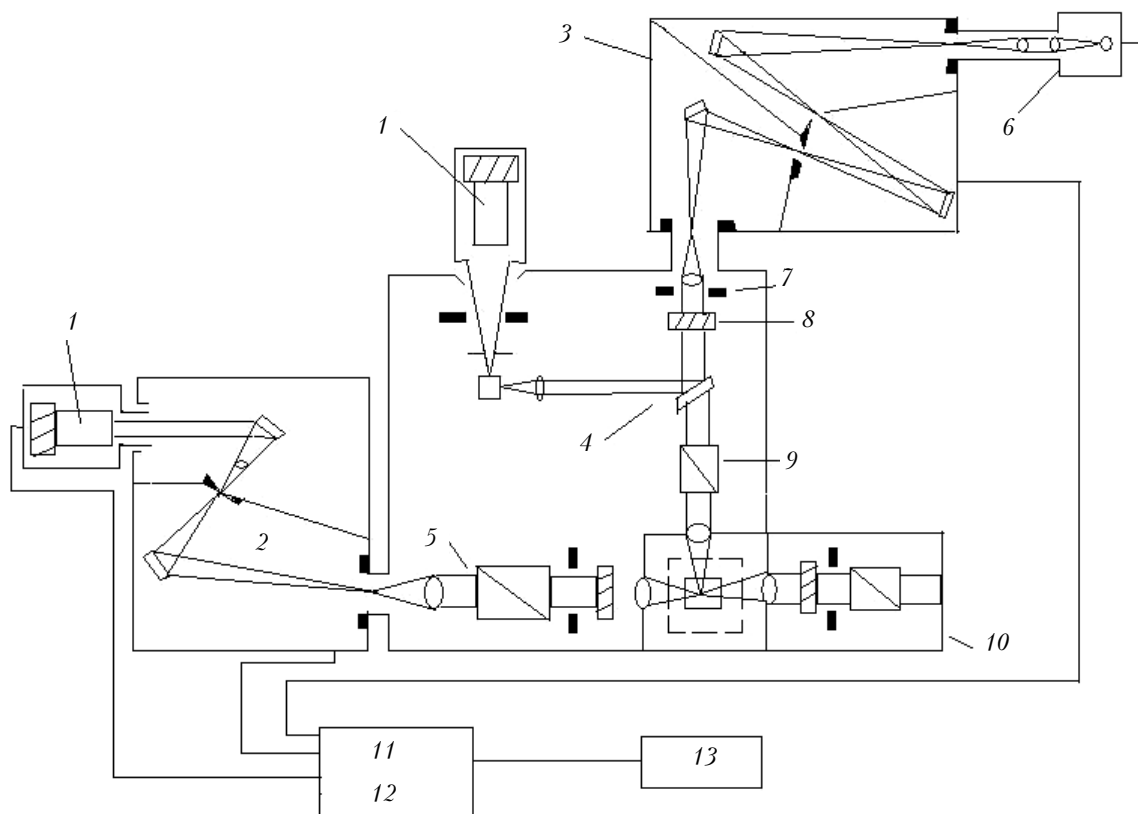
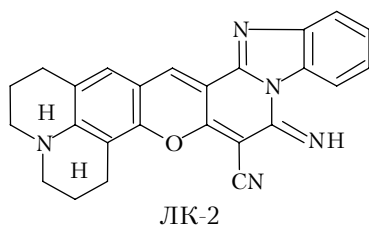
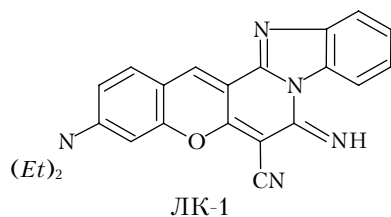


Рис. 2. Блок-схема спектрофлуориметра: 1 – ФЗУ; 2 – монохроматор испускания; 3 – монохроматор возбуждения с двумя решетками; 4 – ячейка сравнения; 5 – оптический модуль; 6 – источник света (ксеноновая дуговая лампа); 7 – затвор; 8 – держатель фильтра; 9 – поляризатор; 10 – кюветное отделение; 11 – управляющее устройство для монохроматоров; 12 – получение и анализ данных; 13 – вывод данных (программно-аппаратный комплекс на основе IBM-совместимого компьютера)

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

В качестве объекта исследования использовались два кумариновых бихромофора на основе производных бензопирана, отличающихся природой заместителя в 7-м положении кумаринового кольца:



У ЛК-1 в 7-м положении находится диэтиламиногруппа, а у ЛК-2 – приконденсированный насыщенный гетероцикл.

Такое изменение структуры молекулы существенно повлияло на спектрально-люминесцентные характеристики. У ЛК-2 по сравнению с ЛК-1 полоса поглощения и люминесценции сдвинута bathochromно почти на 20 нм. Приконденсированный насыщенный гетероцикл в 7-м положении ЛК-2 обеспечил более жесткую компланарную структуру молекулы, что привело к существенному увеличению времени жизни возбужденного состояния и квантового выхода люминесценции.

Сравнение спектрально-люминесцентных характеристик данных соединений ЛК-2 показало, что удлинение цепи сопряжения у кумариновых красителей позволяет существенным образом, вплоть до красной области, сместить спектры поглощения и люминесценции.

Установлено наличие у бихромофора ЛК-1 двух центров излучения, в то время как у ЛК-2 он один. Можно предположить, что присоединение в положении 7 кумаринового кольца приконденсированного насыщенного гетероцикла повышает донорные возможности хромофора по сравнению с диэтиламиногруппой. Как следствие, увеличивается подвижность π -электронов и, благодаря более жесткой структуре молекулы ЛК-2, свободнее и эффективнее происходит внутримолекулярный перенос энергии по сравнению с ЛК-1. Поэтому ЛК-2 обладает только одним центром излучения.

Исследование генерационных характеристик рассматриваемых соединений проводилось в условиях мощной некогерентной ламповой накачки, а также в условиях лазерной накачки. В таблице приведены название, структурная формула, кпд генерации $\eta_{\text{ген}}$, спектральный диапазон генерации $\Delta\lambda_{\text{ген}}$ для этанольных растворов двух изученных соединений при оптимальной концентрации и трех различных видах накачки — ламповой и двух видов лазерной (микросекундной и наносекундной длительности).

Из анализа данных, представленных в таблице, видно, что впервые получена генерация у двух новых соединений при трех рассматриваемых видах возбуждения. Новые бихромофоры позволяют получать генерацию в спектральном диапазоне 585–640 нм. Наибольшая генерационная эффективность при мощной некогерентной накачке получена у соединения ЛК-2, а при лазерном возбуждении — у ЛК-1, причем как при микросекундной, так и наносекундной накачке.

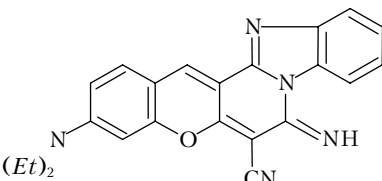
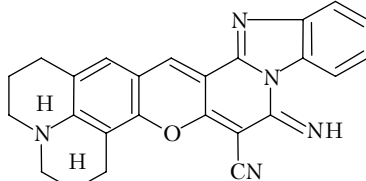
Как видно из данных таблицы, при когерентном микросекундном возбуждении у ЛК-1 достигнут коэффициент преобразования свыше 36% и наблюдается двухполосная генерация. Более высокую эффективность преобразования у бихромофора ЛК-1 в случае указанных видов когерентной накачки можно объяснить наличием двух эффективно излучающих центров в молекуле. Более низкая эффективность генерации ЛК-1 по сравнению с ЛК-2 при ламповой накачке объясняется более низкой фотостойкостью этого соединения. Известно, что юлолидин-кумарины, к которым принадлежит ЛК-2, обладают существенно более высокой фотостабильностью по сравнению с 7 диэтиламино- и 7 гидроксикумаринами.

Экспериментальные исследования спектральной эффективности генерации этанольных растворов рассматриваемых бихромофоров при когерентной микросекундной накачке показали (рис. 3), что существует anomальная зависимость эффективности генерации, а также спектральных характеристик от длины волны накачки, которая выражается в том, что кпд генерации по мере изменения длины волны возбуждающего излучения вначале возрастает, затем вблизи максимума полосы поглощения падает с последующим ростом на длинноволновом склоне.

Полученные зависимости кпд преобразования от спектрального состава накачки имеют тот же характер, что и для этанольных растворов других различных классов красителей, описанных в [3, 4]. Что касается поведения спектров генерации при изменении длины волны накачки, то при ее увеличении происходит расширение генерируемой полосы в область коротких длин волн, а в области «провала» у ЛК-1 при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda_{\text{нак}}^{\text{max}} = 550$ нм наблюдалась, как указывалось выше, двухчастотная генерация. Вследствие того что молекула ЛК-1 обладает двумя излучающими центрами, в зависимости кпд преобразования от длины волны возбуждения возникают два характерных «провала» (см. рис. 3).

Для полного объяснения наблюдаемого эффекта требуется проведение детальных исследований. Однако уже сейчас имеющиеся литературные данные о спектральных характеристиках поглощения в канале возбужденных синглетных уровней для этанольных растворов некоторых кумариновых, родаминовых и оксазиновых красителей позволяют дать удовлетворительное объяснение наблюдаемым эффектам [5, 6]. На рис. 4, а–в кривые 3 представляют собой спектры коэффициента Эйнштейна для

Генерационные параметры новых бихромофоров

№ п/п	Структурная формула соединения	Генерационные характеристики					
		Ламповая микросекундная накачка		Когерентная микросекундная накачка		Когерентная наносекундная накачка	
		$\eta_{\text{ген}}$, %	$\Delta\lambda_{\text{ген}}$, нм	$\eta_{\text{ген}}$, % ($\lambda_{\text{нак}}$)	$\Delta\lambda_{\text{ген}}$, нм	$\eta_{\text{ген}}$, %	$\Delta\lambda_{\text{ген}}$, нм
1	<p>ЛК-1</p> 	0,03	620–625	36,4 (550)	585–600 605–620	2	590–605 610–625
2	<p>ЛК-2</p> 	0,2	635–640	16,6 (550)	605–616	Порог	610

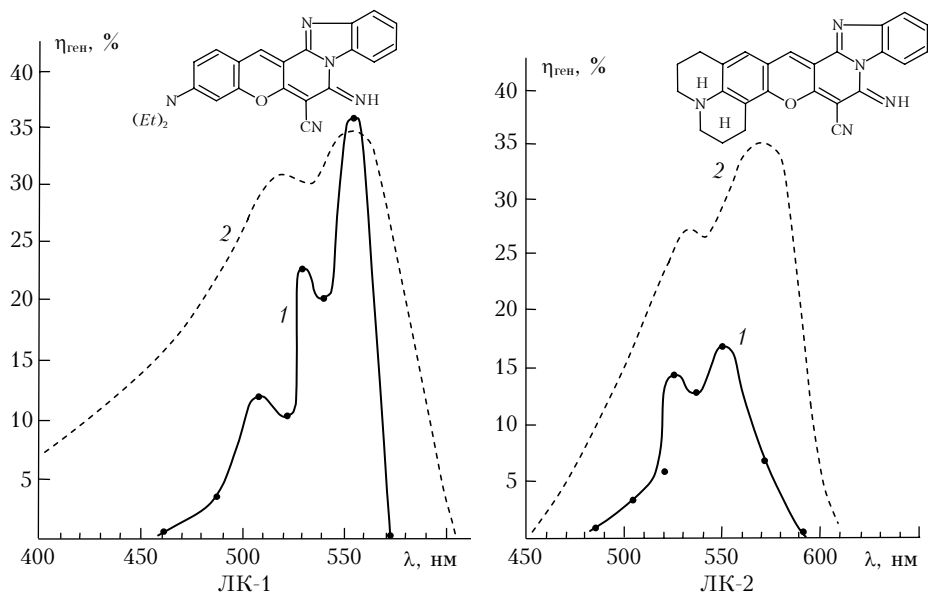


Рис. 3. Зависимость кпд генерации этанольных растворов бихромофоров ЛК-1 и ЛК-2 от длины волны накачки (1); контур основной полосы поглощения (2)

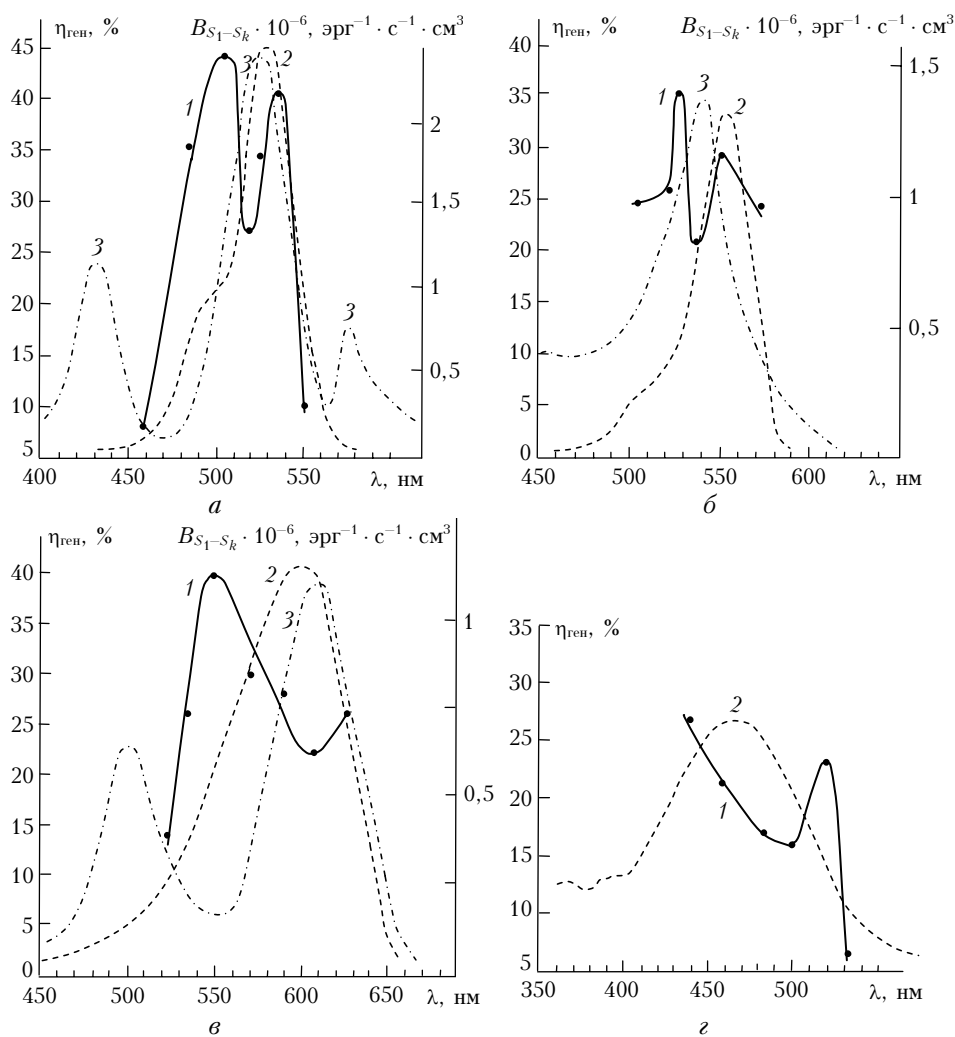


Рис. 4. Зависимость кпд генерации этанольных растворов некоторых лазерных красителей от длины волны возбуждения (1); контуры основных полос поглощения (отн. ед.) (2); спектры коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней (3) для родамина 6Ж (а), родамина С (б), оксазина 9 (в)

поглощения в канале возбужденных синглетных уровней $Bs_1 \rightarrow s_k(v)$ для раствора родамина 6Ж, родамина С и оксазина 9 соответственно, полученные из данных работы [5].

Сравнение спектрального хода потерь в канале возбужденных синглетных уровней с зависимостью кпд генерации указанных соединений от длины волны возбуждения позволяет предположить, что при микросекундной когерентной накачке растворов красителей (так же как и в случае наносекундной накачки) в результате поглощения излучения в канале возбужденных синглетных уровней образуются обратимые фотопродукты, которые имеют сильное поглощение в определенной спектральной области усиления, что приводит к падению эффективности генерации.

В [7] приводятся результаты лазерного флеш-фотолиза этанольного раствора родамина 6Ж при разных уровнях интенсивности возбуждения. Получены интегральные спектры поглощения продуктов фотовозбуждения в диапазоне 550–670 нм при зондировании синхронно накачке и с задержкой во времени ~25 нс. Сильная структурированность спектра при $P \geq 1,5$ Дж/см² и наблюдаемые различия для обоих вышеуказанных вариантов свидетельствуют о возникновении коротко- и долгоживущих продуктов фотовозбуждения, которые поглощают в широком спектральном интервале, включая область генерации. Оценки показывают, что вероятность фотопревращения для молекулы родамина 6Ж при трехступенчатом возбуждении излучением с $\lambda = 532$ нм достигает достаточно большой величины ~0,005–0,007.

Еще одним подтверждением появления обратимых фотопродуктов, образующихся в результате синглет-синглетного поглощения излучения накачки, является проведенный эксперимент по измерению некоторых спектрально-люминесцентных характеристик этанольного раствора красителя DCM (см. рис. 4, з) (выбор в качестве объекта исследования красителя DCM был обусловлен исключительно с точки зрения удобства эксперимента).

С использованием в качестве источника возбуждения полупроводникового пикосекундного лазера были измерены кинетика и квантовый выход люминесценции для двух длин волн возбуждающего излучения: 408 и 500 нм. Как видно из рис. 4, з, эти длины волн соответствуют максимальному и минимальному кпд генерации. Люминесценция регистрировалась на длине волны 620 нм. Эксперименты показали, что в области «провала» на длине волны 500 нм уменьшается время жизни возбужденного состояния с 1,96 (на $\lambda = 408$ нм) до 1,76 нс. Также наблюдается некоторое уменьшение квантового выхода флуоресценции с 57 до 54%. Эти экспериментальные данные говорят о том, что образующиеся фотопродукты тушат люминесценцию и приводят к падению кпд генерации.

Заключение

В результате проведенных исследований предложены новые кумариновые бихромофорные краси-

тели, генерирующие при ламповой и лазерной накачке в спектральном диапазоне 585–640 нм, имеющие высокую генерационную эффективность (~36%) и высокую фотохимическую устойчивость, которая в ряде случаев выше таковой для наиболее известных и используемых кумаринов.

Показано, что присоединение насыщенного гетероцикла в 7-м положении кумаринового кольца обеспечивает более жесткую компланарную структуру молекулы, что приводит к существенному увеличению времени жизни возбужденного состояния и квантового выхода люминесценции. Это повышает донорные возможности группировки гетероцикла по сравнению с диэтиламиногруппой. В результате увеличивается подвижность осцилляции π -электронов и благодаря более жесткой структуре молекулы существенно возрастает внутримолекулярный перенос энергии.

У бихромофорных кумариновых красителей обнаружена аномальная зависимость эффективности генерации, а также спектральных характеристик от длины волны накачки, которая выражается в том, что кпд генерации по мере изменения длины волны возбуждающего излучения вначале возрастает, а затем вблизи максимума полосы поглощения падает с последующим ростом на длинноволновом склоне.

Наблюдаемые аномальные зависимости энергетических и спектральных параметров генерации бихромофорных красителей от длины волны возбуждающего излучения могут быть объяснены наличием перепоглощения излучения накачки в системе возбужденных синглетных уровней, которое приводит к образованию обратимых фотопродуктов, имеющих сильное поглощение в определенной спектральной области усиления.

1. Ануфрик С.С., Тарковский В.В. Многоцелевая универсальная лазерная система на основе растворов красителей // Тр. III конф. по лазерной физике и спектроскопии. Минск: Ин-т физики им. Степанова Академии наук Беларуси, 1997. С. 196–199.
2. Дзюбенко М.И., Науменко И.Г., Пелепенко В.П., Солдатенко С.Е. Лазер видимого диапазона на красителях с высоким кпд // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 18. Вып. 1. С. 43–46.
3. Тарковский В.В., Курстак В.Ю., Ануфрик С.С. Зависимость эффективности генерации от частоты возбуждения при накачке раствора родамина 6Ж лазерными импульсами микросекундной длительности // Ж. прикл. спектроскопии. 2002. Т. 69. № 6. С. 747–750.
4. Тарковский В.В., Курстак В.Ю., Ануфрик С.С. Аномальная зависимость генерационных характеристик растворов красителей от спектрального состава возбуждающего излучения при микросекундной когерентной накачке // Квант. электрон. 2003. Т. 33. № 10. С. 869–875.
5. Батище С.А., Ганжа В.А., Мостовников В.А., Малевич Н.А., Перлов Д.И., Шифрин В.П. Исследование работы лазерной системы на растворах красителей при накачке излучением второй гармоники моноимпульсного лазера на неодимовом стекле с большой энергией // Тез. III Всесоюз. конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение». Минск: Ин-т физики АН БССР, 1980. С. 233.

6. Батище С.А., Гурленя В.И., Малевич Н.А., Мостовников В.А., Мышалов П.И., Татур Г.А. Особенности создания мощных широкодиапазонных лазерных систем на основе растворов красителей // Ж. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 44. № 2. С. 214–219.

7. Малевич Н.А. Широкодиапазонные импульсно-периодические лазерные системы на основе лазера на АИГ:Nd³⁺ с обращением волнового фронта: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск, 1993.

S.S. Anufrik, M.M. Asimov, V.V. Tarkovsky. Spectral and generation properties of new bichromophores.

Generation properties of new bichromophore coumarin dyes have been carried out and the influence on them of the structure change of a molecule coumarin fragment has been established. New combinations allow generation at lamp and laser pumping in a spectral range of 585–640 nm, have high generative efficiency (up to 36%) and high photochemical stability, which in some cases is higher than that for the most known and usable coumarins. The influence of spectral pumping composition on efficiency of new bichromophore generation has been investigated.