
ВИСОКОЕФЕКТИВНІ ПОЛІМЕТИНОВІ БАРВНИКИ ДЛЯ ПАСИВНОЇ МОДУЛЯЦІЇ ДОБРОТНОСТІ І СИНХРОНІЗАЦІЇ МОД НЕОДИМОВИХ ЛАЗЕРІВ

О.О. Іщенко, Ю.Л. Сломінський, І.П. Шаранов

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.039>

Модуляція добротності дає можливість скорочувати тривалість лазерних імпульсів на кілька порядків і, відповідно, на таку саму величину збільшувати їх потужність [1, 2]. Додаткове підсилення цих процесів має місце, якщо воно відбувається в режимі самосинхронізації мод лазера [3—5]. Суть модуляції добротності полягає в підвищенні ККД лазера шляхом збільшення лавини підсилених фотонів за рахунок перешкоджання передчасному виходу випромінювання з резонатора крізь напівпрозоре дзеркало [3—5]. Це досягається введенням між активним елементом і дзеркалом затвора, який відкривається і закривається в певний час.

Розрізняють активні і пасивні модулятори добротності [1, 2]. Перші являють собою електромеханічні або електрооптичні пристрої, якими керують ззовні. Це складна високопрецензійна і дороговартісна апаратура, експлуатація якої потребує значних енерговитрат. Крім того, її проблематично синхронізувати з режимом генерації ультракоротких імпульсів (УКІ) у лазері. Як пасивні затвори використовують органічні барвники. Вони самі регулюють інтенсивність УКІ в резонаторі внаслідок нелінійного поглинання фотонів, що приводить до зростання ступеня його просвітлення. Воно стає повним, що відповідає відкритому затвору, коли вирівнюється населеність основного і збудженого станів барвника. Швидкість відкривання і закривання визначається часом життя (релаксації) збудженого стану τ абсорбера. Якщо величина τ велика, крім основного імпульсу через затвор пройдуть і сателіти, тобто не буде досягнуто максимального скорочення тривалості і зростання потужності моноімпульсу. В разі коротких τ сателіти відсікатимуться затвором. У результаті утвориться цуг одиноких коротких потужних імпульсів, які виникають синхронно з моментом відкриття затвора і періодично повторюються. Такий процес має назву пасивної синхронізації мод (ПСМ).

На відміну від активних, пасивні затвори прості, дешеві, не потребують додаткової апаратури та великих енерговитрат і можуть скорочувати УКІ до

фемтосекундної тривалості. З реалізацією ПСМ лазерного випромінювання відбувся революційний прорив у науці і техніці. Отримано УКІ з тривалістю, близькою до фундаментального ліміту — періоду світлової хвилі — 1—2 фс. Саме фемтосекундним часам відповідають такі важливі для хімії процеси, як розрив і утворення зв'язків у молекулах, рух електронів між атомами у твердих тілах, коливання фрагментів молекул. Стало можливим вивчення механізму перебудови сольватної оболонки молекули при її фотозбудженні та внутрішньомолекулярного фотоперенесення електрона або протона. Було встановлено, що саме відбувається при поглинанні світла на першому етапі фотосинтезу в природі, а також у світлочутливих клітинах ока. Більше того, за допомогою ультракоротких імпульсів можна керувати хімічними реакціями: один з УКІ збуджує молекулу, а другий, маючи довжину хвилі, відповідну певному зв'язку, може спрямовувати реакцію в іншому напрямку. На цьому принципі ґрунтується нова наука — фемтохімія. За роботи з дослідження хімічних реакцій за допомогою УКІ в 1999 р. було присуджено Нобелівську премію з хімії.

Другою важливою особливістю УКІ є висока пікова потужність P , яка досягається завдяки концентруванню енергії E в одиночному імпульсі ($P = E/t$, де t — тривалість імпульсу). На сьогодні досягнуто так званих гігантських УКІ петаватної (10^{15}) потужності. За таких потужностей виникає електричне поле світлової хвилі порядку 10^{21} Вт/см². Оптичні властивості матеріалу є наслідком взаємодії його електронів зі світлом. Електричне поле останнього стимулює коливання електрона в матеріалі з тією самою частотою, що й коливання поля світлової хвилі. В класичній оптиці амплітуда коливань електрона доволі мала, оскільки світлові потоки надто слабкі. Тому оптичні властивості матеріалів у таких потоках не залежать від інтенсивності світла. На противагу цьому, в лазерах з ПСМ, світлові поля сумірні з внутрішньоатомними кулонівськими полями взаємодії електрона і ядра. Внаслідок цього випромінювання таких лазерів може змінювати напруженість внутрішньоатомних полів, спричиняючи нові, порівняно з класичною оптикою, ефекти — генерацію гармонік, поліфотонне поглинання, фоторефракцію та ін., що є складовою частиною нелінійної оптики. За метод генерації високо інтенсивних оптичних УКІ у 2018 р. присуджено Нобелівську премію з фізики.

Вплив природи середовища на спектральні і релаксаційні характеристики поліметинових барвників

На сьогодні знайдено низку поліметинових барвників (ПБ), на основі яких створено пасивні затвори, що працюють у режимі самосинхронізації мод [6]. Залежно від поставленого завдання ці барвники використовуються в різних рідких і полімерних середовищах. Однак перехід до іншого середо-

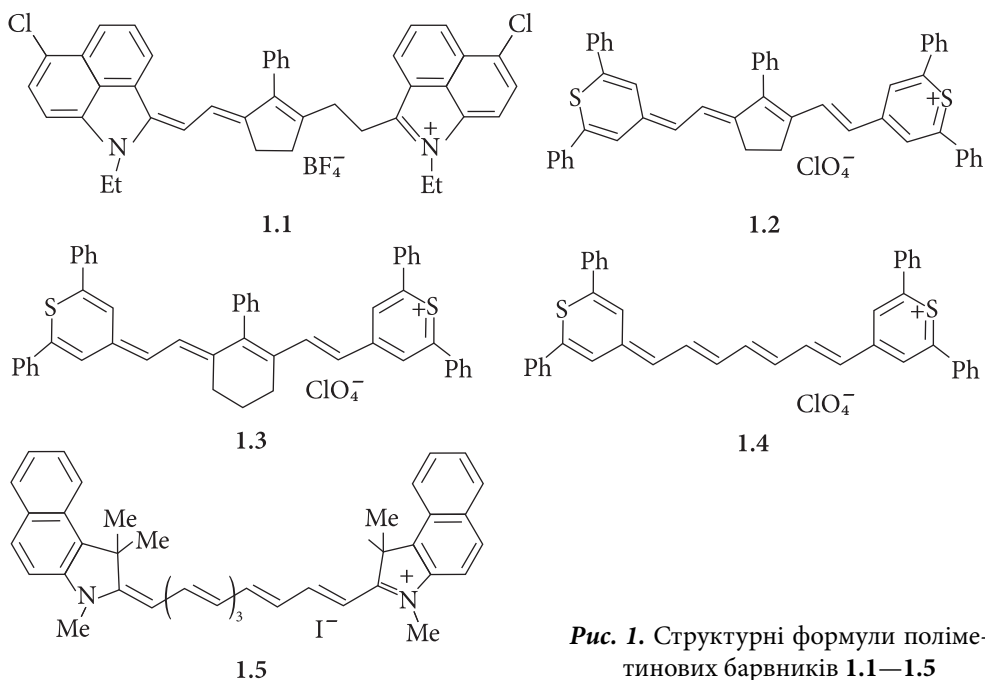


Рис. 1. Структурні формули поліметинових барвників 1.1—1.5

вища супроводжується зміною основних параметрів пасивного затвора [7], одним з яких є час релаксації його просвітленого стану [8]. Критеріїв, які б прогнозували зміну τ залежно від типу барвників під дією розчинника, немає, і тому ми поставили собі за мету сформулювати їх. Для цього було визначено часи релаксації τ поліметинових барвників **1.1**—**1.5** (рис. 1), що використовуються як пасивні затвори в неодимовому лазері [6] (**1.1**, **1.1a** — 3274у відповідно з аніонами BF_4^- і I^- ; **1.2** — 3262у; **1.3**, **1.3a**, **б** — 3261у з ClO_4^- , Cl^- , I^- ; **1.4** — 2535у; **1.5**, **1.5a** — 3955 з ClO_4^- і I^-) в рідких розчинниках — дихлоретані (ДХЕ), етанолі і полімерній плівці з поліметилметакрилату (ПММА).

Вимірювання τ проводили на автоматизованому спектрально-часовому комплексі для вивчення швидкоплинних процесів, описаному в роботі [8]. Результати вимірювань наведено в табл. 1.

З табл. 1. видно, що серед досліджуваних сполук барвники **1.1** і **1.1a** мають найменший час релаксації, причому їхні τ мало залежать від природи середовища (рідкого чи полімерного) і аніона. У барвника **1.2**, навпаки, розчинник впливає на час релаксації. Перехід від сполуки **1.2** до її гетероциклічних аналогів — **1.3** і **1.4** супроводжується ще більшою залежністю τ від природи середовища, причому абсолютні значення часів релаксації цих барвників на порядок перевищують аналогічні величини для **1.1** і **1a**. Для барвників **1.3** і **1.4**, на відміну від **1.1**, **1a**, спостерігається значна зміна часів релаксації при переході від рідкого розчину до полімерної матриці, а

у барвника **1.4** з'являється залежність τ від природи аніона. У барвників **1.5**, **1.5a** час релаксації є сильно чутливим до зміни полярності середовища. Крім того, порівняно з останніми у барвників **1.5**, **1.5a** проявляється вплив природи аніона на часи релаксації в ДХЕ (табл. 1).

За даними табл. 1 можна також дійти висновку, що для барвників **1.1**—**1.5** різняться не лише часи релаксації, а й певною мірою ширини смуг поглинання σ_a , розраховані на підставі другого центрального моменту [9]. Зміна σ_a визначається переважно величиною вібронних (ВВ) і міжмолекулярних взаємодій (ММВ) [10]. Можна припустити, що ці взаємодії є відповідальними і за зміну τ барвників.

Для кількісної оцінки ВВ скористаємося введеною нами величиною квадратичних змін порядків зв'язків при збудженні δ [11]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^m (P^* - P^0)_i^2}, \quad (1.1)$$

де P^* , P^0 — порядки зв'язків у збудженому і основному станах, m — число зв'язків.

Ця величина за відсутності сильної сольватації змінюється симбатно з експериментальними ширинами смуг [12]. На форму смуг поглинання катіонних ПБ найбільш сильно впливає специфічна сольватація, яка зумовлена насамперед електростатичними взаємодіями розподіленого позитивного заряду в катіонах ПБ в основному стані з диполями молекул розчинника (нуклеофільна сольватація) [13]. Ця сольватація тим значніша, чим більше порушення рівномірності в розподілі заряду в катіоні барвника і нуклеофільність середовища [13, 14]. Ступінь цього порушення можна оцінити за величинами сумарних зарядів на основних структурних фрагментах барвника — гетерозалишках Σq_N і поліметиновому ланцюзі Σq_C . При цьому сумарний заряд катіона завжди дорівнює +1. Значення Σq_N і Σq_C було отримано в результаті квантово-хімічних розрахунків барвників **1.1**—**1.5** методом DFT і TD-DFT. Розрахунки проводили аналогічно тому, як описано в роботі [15], з використанням найбільш популярного гібридного функціоналу B3LYP, що давало хороші результати в наших попередніх дослідженнях, наприклад при вивченні електрохімічних потенціалів поліметинових барвників різної іонності [16]. Аналіз порядків зв'язків та зарядів на атомах у хромофорах барвників виконано з використанням методу натуральних атомних орбіталей (NAO). Усі розрахунки проведено з урахуванням впливу полярності середовища в рамках моделі поляризованого континууму (IEFPCM) самоузгодженого реакційного поля. Результати розрахунків наведено в табл. 1.

З табл. 1 видно, що величини δ барвників **1.1** і **1.1a** значно перевищують аналогічні характеристики барвників **1.3**—**1.5**. Отже, ВВ у цих барвників максимальні серед досліджуваних сполук. Це підтверджується тим, що в

слабко нуклеофільному ДХЕ смуги поглинання барвників **1.1** і **1.1a** значно ширші, ніж відповідні смуги ПБ **1.2—1.4**. Посилення ВВ у **1.1** і **1.1a**, ймовірно, є найбільш ефективним «каналом» дезактивації їх збудженого стану, а отже, скорочення τ . Наявність такого потужного «каналу», мабуть, значно нівелює роль інших чинників деградації енергії, в тому числі й ММВ. Однак роль останніх у цих барвників має бути послаблена і з іншої причини. Серед досліджуваних барвників у них, як впливає з величин Σq_N і Σq_C (табл. 1), заряд найбільш рівномірно розподілений у катіоні, а тому вони меншою мірою, ніж сполуки **1.2—1.5**, піддаються нуклеофільній сольватації.

Нуклеофільна сольватація зарядів катіона молекулами розчинника приводить до утворення специфічно сольватованих форм барвників (ССФБ),

Таблиця 1

Максимуми (λ_{\max}) і ширина довгохвильових смуг поглинання (σ_a), часи релаксації збудженого стану (τ), квадратичні зміни порядків зв'язків (δ), сумарні заряди на кінцевих групах (Σq_N) і в поліметиновому ланцюзі (Σq_C) поліметинових барвників **1.1—1.5**

Поліметиновий барвник	Середовище	τ , пс	λ_{\max} , нм	σ_a , см ⁻¹	δ	Σq_N	Σq_C
1.1, 1.1a	ДХЕ	15	1068	996	0,1302	0,82	0,18
	Етанол	9	1055	1050	—	—	—
1.1	ПММА	14	1065	1070	—	—	—
1.1a	ПММА	11	1067	1080	—	—	—
1.2	ДХЕ	42	1070	808	0,0927	0,96	0,04
	Етанол	13	1054	1021	—	—	—
1.3, 1.3a, 1.3б	ДХЕ	50	1040	869	0,0899	0,97	0,03
	Етанол	14	1030	1126	—	—	—
1.3	ПММА	75	1040	1260	—	—	—
1.3a	ПММА	93	1040	1272	—	—	—
1.3б	ПММА	80	1040	1291	—	—	—
1.4	ДХЕ	92	1020	951	0,0812	0,99	0,01
	Етанол	30	1000	1311	—	—	—
	ПММА	74	1012	1505	—	—	—
1.5	ДХЕ	75	1035	1457	0,0683	1,02	—0,02
	Етанол	50	1010	2390	—	—	—
1.5a	ДХЕ	97	1035	1505	—	—	—
	Етанол	40	1010	2390	—	—	—

тобто до неоднорідного уширення смуг, внесок якого в сумарну величину δ зростає з посиленням зазначеної сольватації [14]. У ПБ з неоднорідно розширеними спектрами має місце безвипромінювальне спрямоване перенесення енергії збудження від «синіх» до «червоних» сольватів, що приводить до скорочення τ [17]. У нашому випадку аналогічне перенесення повинно здійснюватися від ССФБ до неспецифічно сольватованих форм барвників (НСФБ), оскільки останні поглинають у більш довгохвильовій ділянці спектра, ніж перші. Це припущення узгоджується з різким звуженням смуг флуоресценції досліджуваних сполук порівняно з їхніми смугами поглинання. За наявності описаного перенесення енергії звуження має статися внаслідок того, що у випромінюванні братимуть участь переважно НСФБ (до них можуть домішуватися «червоні» ССФБ), а в поглинанні — всі НСФБ і ССФБ. У разі заміни ДХЕ більш нуклеофільним етанолом імовірність утворення ССФБ зростає. Це, мабуть, і зумовлює зменшення часів релаксації барвників **1.1**—**1.5** в етанолі порівняно з ДХЕ.

У малополярних середовищах, типовими представниками яких є полімерні матриці, поліметинові барвники перебувають у вигляді іонних пар або їх асоціатів [18—20]. Тому в цих середовищах у процесі дезактивації збуджених станів бере участь аніон, внаслідок чого з'являється залежність спектрально-релаксаційних характеристик від його природи [21, 22]. Утворення іонних пар можна представити як нуклеофільну атаку зарядів катіона аніоном. Тому ймовірність їх утворення повинна зростати в тому самому ряду барвників, що й нуклеофільна сольватація розчинником, тобто зі збільшенням різниці між величинами Σq_N і Σq_C . Дійсно, в найменш сольватованих серед досліджуваних сполук барвників **1.1** і **1.1a** аніон аналогічно розчиннику незначно впливає як на δ , так і на τ , тоді як сполуки **1.5** і **1.5b**, що характеризуються більшою нерівномірністю в розподілі заряду і, відповідно, сольватохромією, утворюють іонні пари навіть у значно більш полярному, ніж ПММА, ДХЕ, про що свідчить залежність їхніх спектрально-релаксаційних характеристик у ДХЕ від природи аніона (табл. 1).

Отже, величини δ , Σq_N і Σq_C розраховані квантово-хімічними методами, можна використовувати як теоретичні характеристики, що дозволяє проводити цілеспрямований пошук барвників і розчинників для пасивних затворів із заданими часом релаксації. Так, барвники з великими значеннями δ повинні мати короткі τ , які передусім визначатимуться ВВ і мало залежатимуть від ММВ, особливо в разі близьких значень Σq_N і Σq_C . Такі сполуки придатні для створення швидко релаксуючих затворів у рідких і полімерних середовищах. Підбором відповідного розчинника для такого типу барвників можна підвищити розчинність, фотохімічну стійкість, поперечний переріз, зменшити нелінійні негативні ефекти, змістити максимум поглинання, істотно не змінюючи при цьому τ . Навпаки, барвники з малими величинами δ повинні мати великі часи релаксації. Безвипромі-

новальне перенесення енергії в цьому випадку здійснюється переважно за рахунок ММВ. Роль останніх підвищується, якщо Σq_N і Σq_C сильно різняться. Варіюючи природу розчинника, можна керувати часом релаксації таких барвників, а отже, і вихідними параметрами лазерного випромінювання в досить широкому діапазоні.

Зважаючи на описані вище передбачення, можна очікувати, що барвники на основі ядра бенз[с,d]індолу матимуть короткі часи просвітленого стану при високих поперечних перерізах молекули. Їхні спектральні й нелінійно-оптичні властивості мало залежатимуть від природи середовища, зокрема при переході від рідин до полімеру. Тому ми поставили за мету розробити ПБ саме на основі ядра бенз[с,d]індолу. Оскільки нас цікавила область генерації неодимових лазерів 1,05—1,08 мкм, передусім найбільш поширений діапазон 1,06 мкм, ми сконцентрували увагу на синтезі гептаметинціанів (трикарбоціанів), тому що саме при такій довжині поліметинового ланцюга досягається область генерації лазера на основі цього гетероциклу. Синтезу і дослідженню цих барвників присвячено наступний розділ.

Синтез і оптичні властивості поліметинових барвників, що інтенсивно поглинають світло в області генерації неодимових лазерів 1,05—1,08 мкм

Твердотільні лазери, що випромінюють УКІ світла, широко застосовують у різних дослідженнях надшвидкісних процесів, у яких необхідно використовувати високі пікові потужності [1—5]. Найпростіший спосіб отримання УКІ — в режимі ПСМ із застосуванням поглиначів, що насичуються, на основі органічних барвників [2, 6]. Вимоги до нелінійно-оптичних і спектроскопічних характеристик зазначених поглиначів є такими: висока ефективність і фотостійкість, малі часи релаксації просвітленого стану і великі перетини поглинання σ_λ , технічно прийнятний ресурс з напрацювання, зручність в експлуатації [23, 24]. Останній вимозі повною мірою відповідають твердотільні пасивні лазерні затвори (ПЛЗ) на основі полімерних матеріалів, забарвлених органічними барвниками [23]. Перехід від рідинних ПЛЗ до твердотільних підвищує відтворюваність тимчасових і енергетичних параметрів випромінювання, істотно спрощує конструкцію лазерів.

Синтез нових поліметинових барвників. Було синтезовано нові поліметинові барвники **2.1—2.12** (рис. 2).

Синтез мезо-заміщених гептаметинціанінів **2.1—2.7** з шестичленним циклом проведено в три стадії (рис. 3). Кінцевим продуктом першої є альдегід **2.14**, отриманий з циклогексанону **2.13**. Після взаємодії сполуки **2.14** з тетрафлюороборатом бенз[с,d]індольної солі **2.15** в оцтовому ангідриді в присутності триетиламіну утворюється мезо-хлорозаміщений індогептаметинціанін **2.16**, який, у свою чергу, використовується як вихідна сполука для

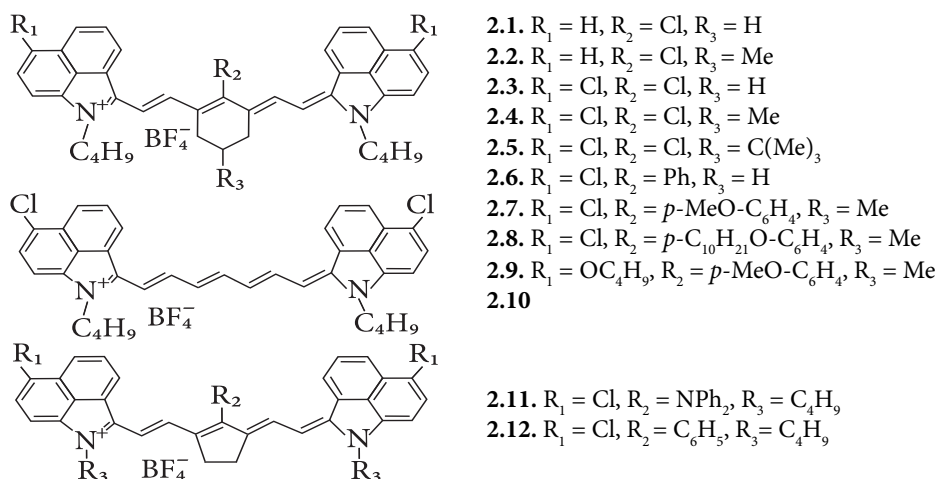


Рис. 2. Структурні формули синтезованих поліметинових барвників 2.1–2.12

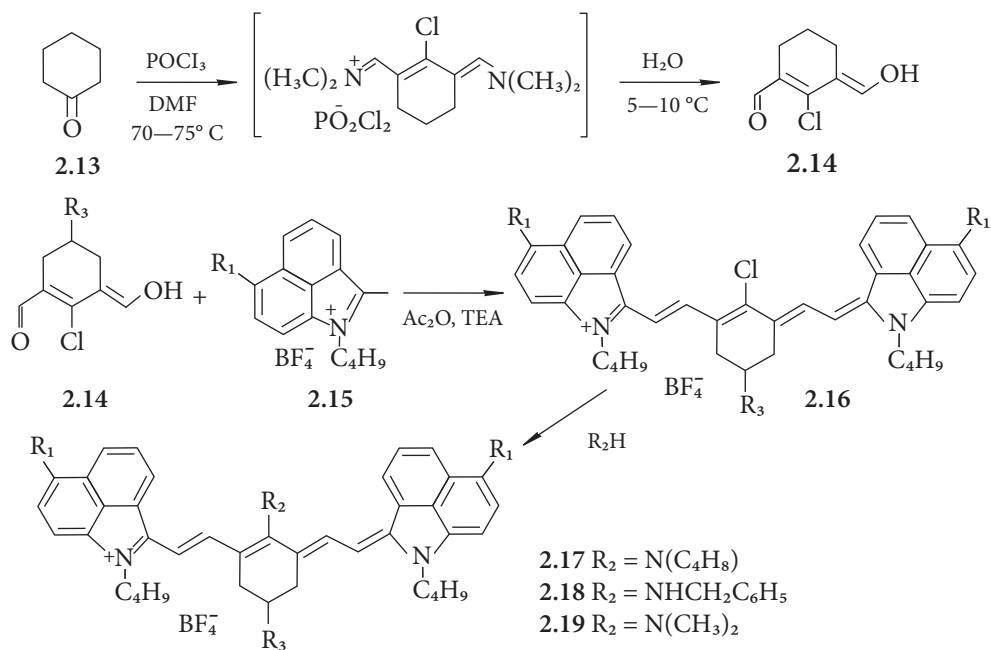


Рис. 3. Схема синтезу мезо-заміщених гептаметинціанінів 2.16–2.19

синтезу похідних бенз[с,д]індотрикарбоціанінів із замісниками різної електронної природи у мезо-положенні поліметинового хромофору 2.17–2.19.

Для отримання мезо-(4-алкоксифеніл)-бенз[с,д]індогептаметинціанінів 2.7–2.9 розроблено альтернативний метод синтезу взаємодією

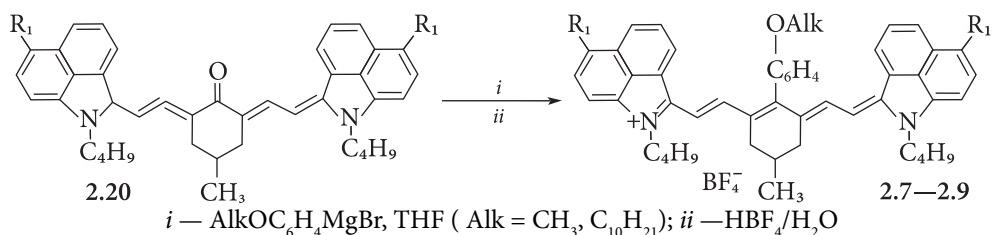


Рис. 4. Схема синтезу мезо-алкоксифенілбенз[с,д]індогептаметинціанінів 2.7—2.9

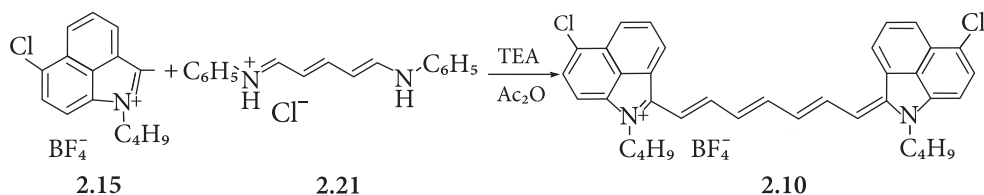


Рис. 5. Схема синтезу незаміщеного в мезо-положенні гептаметинціаніну 2.10

(4-алкоксифеніл)магній бромідом і наступною обробкою реакційної маси кислотою з кетоціаніну 2.20 шляхом його метилювання (рис. 4).

Отримання незаміщеного в мезо-положенні гептаметинціаніну 2.10 здійснюється в одну стадію реакцією четвертинної солі бенз[с,д]індолу та хлориду N -((1E,2E,4E)-5-(феніламіно)пента-2,4-діен-1-іліден)бензамінію 2.21, як описано в роботі [25] (рис. 5).

Синтез гептаметинціаніну 2.11 з п'ятичленим циклом у поліметиновому ланцюзі здійснено нуклеофільним заміщенням атома хлору у сполучі 2.24 (рис. 6), а гептаметинціаніну 2.12 — конденсацією солі 2.15 з (E)- N -(((E)-2-феніл-3-((феніламіно)метил)циклопент-1-ен-1-ил)метил)бензенамініум хлоридом 2.25 (рис. 7).

Спектральні і нелінійно-оптичні характеристики барвників 2.1—2.12 порівняно з широківідомим ПБ 1.1 (3274у) в етанолі наведено в табл. 2.

Оптичні властивості розроблених пасивних лазерних затворів. Електронна і стерична будова синтезованих барвників максимально відповідає сформульованим в огляді [6] критеріям (рівномірний розподіл заряду в хромофорі і наявність об'ємних замісників у молекулі барвника), при яких схильність поліметинов до агрегації має бути зведена до мінімуму. Як відомо, процеси агрегації барвників можуть призвести не лише до спотворення форми смуг і зменшення σ_λ на довжині хвилі генерації лазера, а й до зниження фотостійкості, променевої міцності і зменшення енергії УКІ ПЛЗ [6, 19, 26].

Особливо критичними ці процеси є в тонких полімерних шарах, в яких концентрація барвника на кілька порядків вища за його концентрацію, яку найчастіше використовують для спектральних вимірювань у кюветі товщиною 1 см [27].

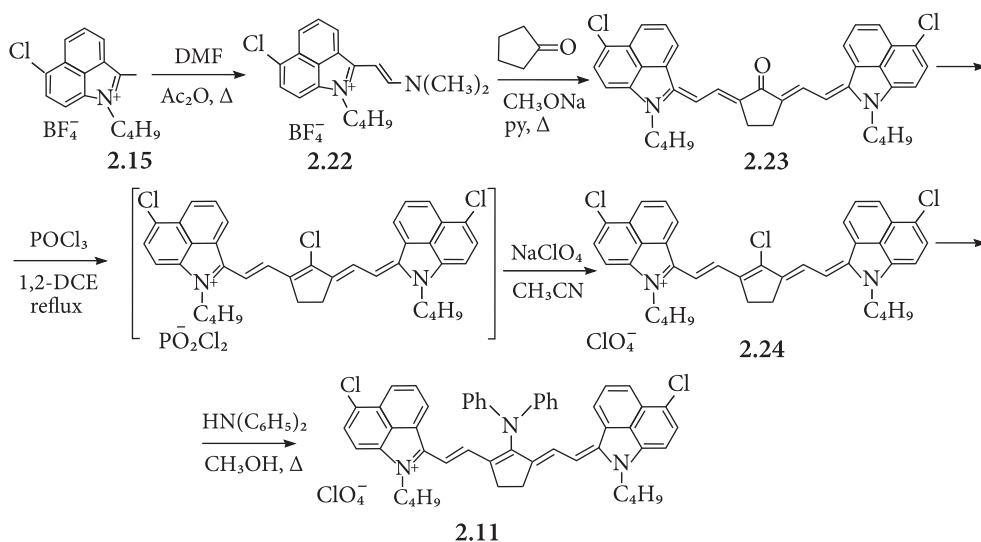


Рис. 6. Схема синтезу гептаметинціаніну 2.11

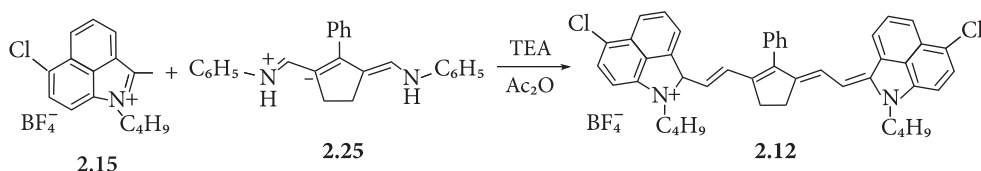


Рис. 7. Схема синтезу гептаметинціаніну 2.12

Переваги будови нових ПБ в поєднанні з високою полярністю і нуклеофільністю обраної полімерної матриці (саме такі властивості матриці знижують схильність барвників до агрегації) [6, 26] дозволили без істотних побічних агрегаційних ефектів працювати при товщині забарвленого полімерного шару близько 40 мкм. Форма електронних смуг поглинання розглянутих ПБ у поліуретані подібна до такої в етанолі. У полімері смуги лише розширені і зміщені порівняно зі спиртом у більш довгохвильову ділянку спектра. Перше є наслідком посилення специфічних, а останнє — дисперсійних взаємодій при переході від рідини до полімеру. Посилення зазначених взаємодій зумовлено, відповідно, великим значеннями нуклеофільності і показника заломлення поліуретану порівняно зі спиртом (показник заломлення поліуретану залежно від співвідношення складових компонентів має значення від 1,48 до 1,52) [28].

Батохромний зсув смуги поглинання ПБ при заміні етанолу поліуретаном забезпечує високі значення σ_λ в області 1,05—1,08 мкм, у якій генерують випромінювання найважливіші неодимові лазери на кристалах і на стеклах (фосфатних, силікатних та ін.), що значною мірою сприяє реалізації режиму ПСМ.

Часи релаксації просвітленого стану ПБ **2.1—2.12**, визначені в етанолі за методикою, описаною в роботах [7, 8], приблизно такі самі, як і у барвника 3274у. Мала чутливість величин τ до зміни хімічної будови ПБ **1.1, 2.1—2.12** свідчить про те, що основний внесок у дезактивацію електронно збудженого стану робить бенз[с,d]індольний гетероцикл [29, 30]. Високі значення σ_λ в області 1,05—1,08 мкм при таких малих часах релаксації досліджуваних барвників дозволяють легко просвітлювати їх у неодимових лазерах при невеликих інтенсивностях (близько 10 МВт/см²).

При переході від етанольних розчинів до полімерної матриці величини τ досліджуваних ПБ дещо зростають. Це можна пояснити зменшенням ролі фотоізомеризаційних процесів у деградації енергії збудження внаслідок збільшення структурної жорсткості молекул барвників у полімері [27, 31]. Однак, незважаючи на зростання часів релаксації ПБ, у полімерній матриці їх величини є цілком достатніми для лазерів з ПСМ, що генерують надкороткі імпульси (наприклад, ПБ **2.3, 2.6, 2.9**).

Практичний інтерес становить фотостійкість до інтегрального опромінення видимим світлом розчинів барвників як рідких, так і твердих. У літературі надто мало даних, необхідних для порівняння подібних об'єктів. Наприклад, є відомості щодо світлостійкості полімерної плівки фірми Eastman Kodak при опроміненні імпульсами світла лампи накачування, але вони недостатні через відсутність інформації про енергетичні параметри

Т а б л и ц я 2

**Спектральні і нелінійно-оптичні характеристики
рідинних пасивних лазерних затворів на основі поліметинових барвників
1.1 та 2.1—2.12 в етанолі**

ПБ	λ_{\max} , мкм	$\sigma_\lambda, 10^{16}$ (см ²)				E, Дж/см ²	τ , пс	η_{\max} , %
		$\lambda = \max$	$\lambda = 1,055$	$\lambda = 1,064$	$\lambda = 1,079$			
2.1	1,021	8,8	3,4	2,0	0,75	62	7,5	54
2.2	1,021	8,2	3,1	1,8	0,69	80	10,5	52
2.3	1,049	8,5	8,3	7,3	4,5	27	6,0	52
2.4	1,049	7,9	7,6	6,6	3,9	52		62
2.5	1,047	7,6	7,1	6,1	4,1	36	8,5	60
2.6	1,030	8,2	5,4	3,8	2,0	54	7,3	51
2.7	1,028	8,7	5,9	4,4	2,5	63	6,0	50
2.8	1,025	8,6	4,2	2,6	0,98	45	—	52
2.9	1,058	8,2	8,2	7,9	5,6	49	6,0	53
2.10	1,004	8,6	2,0	1,2	0,52	50	15,0	38
2.11	1,015	7,5	5,3	4,3	2,7	48	7,0	55
2.12	1,053	9,4	9,4	8,9	6,7	12	8,0	32
1.1	1,053	9,4	9,4	8,9	6,7	12	9,0	32

випромінювання. У нашій роботі проводилися випробування на порівняльну фотостійкість рідких (етанольних) розчинів барвників при опроміненні інтегральним світлом ртутної дугової лампи надвисокого тиску ДРК-120 з інтенсивністю опромінення в зоні зразків 35 мВт/см^2 . Зміну оптичної щільності D залежно від енергетичної дози (наведеної на одиницю площі) падаючого світла контролювали в максимумі смуги поглинання барвника. Значення дози опромінення E , за якої величина D зменшувалася вдвічі, наведено в табл. 2. З цих даних випливає, що фотостійкість нових ПБ в етанолі значно перевищує фотостійкість барвника 3274у (ПБ 1.1) і його аналога ПБ 2.12, що зумовлено тим, що нові ПБ, за винятком сполук 2.10—2.12, у поліметиновому ланцюзі містять насичений шестичленний цикл. Його метиленові групи мають набагато меншу реакційну здатність, ніж відповідні групи п'ятичленного циклу ПБ 1.1 і 2.12, особливо відносно ініціаторів вільнорадикальних реакцій, наприклад УФ-опромінення.

Аналогічний тест на фотостійкість було проведено зі зразками полімерних ПЛЗ і знайдено, що стійкість барвників у використовуваній поліуретановій матриці була на кілька порядків вищою за їх стійкість в етанолі.

Однією з причин значно вищої фотостійкості барвників у полімері порівняно з рідиною є менша ймовірність зіткнень молекул ПБ з молекулами кисню внаслідок послаблення дифузії останніх у матриці. В результаті ймовірність утворення сенсibilізованого синглетного кисню, який спричиняє сильну деструкцію ПБ [26], значно менша в полімерному середовищі, ніж у рідині.

Досліджувані зразки затворів з різними значеннями D_0 перевірялися на ефективність модуляції добротності η при генерації моноімпульсів. Наведені в табл. 2 значення η_{max} вказують на збільшення ефективності модуляції добротності нових ПЛЗ відносно ефективності затвора на ПБ 1.1 як в етанолі, так і в полімері (числові значення η_{max} у цих середовищах мало відрізняються один від одного). Цей результат свідчить про перспективність використання розроблених ПЛЗ для отримання моноімпульсного режиму генерації.

Отже, запропоновано використовувати величини δ , Σq_N і Σq_C , розраховані квантово-хімічними методами, як теоретичні характеристики, які дозволяють здійснювати цілеспрямований пошук барвників і розчинників для пасивних затворів із заданим часом релаксації. Керуючись цими величинами, було спрогнозовано нові поліметинові барвники на основі бенз[c,d]-індолу, що інтенсивно поглинають світло в області генерації неодимових лазерів. Розроблено методи їх синтезу. Оптичні дослідження підтвердили справедливості теоретичних передбачень, а саме — короткий час релаксації просвітленого стану, високу ефективність модуляції і фотостійкість.

Отримані результати досліджень експлуатаційних параметрів ПЛЗ на основі нових ПБ 2.1—2.12 в оптимізованій поліуретановій матриці показали, що ці затвори при генерації УКІ цілком можуть замінити рідинні прокачувані пристрої (кювету, насос), оскільки мають великий ресурс напра-

цювання в локальну робочу зону, а за світлостійкістю і стійкістю при зберіганні значно перевершують їх. Описані переваги нових ПЛЗ характерні не лише для лазерів на алюмо-ітрієвому гранаті, а й поширюються на інші неодимові лазери з областю генерації 1,05—1,08 мкм.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Тихонов Е.А., Шпак М.Т. *Нелинейные оптические явления в органических соединениях*. Киев: Наук. думка, 1979. 388 с.
2. Redeckas K., Voiciuk V., Ishchenko A.A., Vengris M. Dark states of symmetric polymethine dyes revealed by pump—dump—probe spectroscopy. *Lithuanian Journal of Physics*. 2018. Vol. 58, No. 4. P. 346—357.
3. Drexhage K.H. Structure and Properties of Laser Dyes. In: Schafer F.P. (ed.). *Topics and Applied Physics*. Vol. 1. Laser Dyes. Berlin: Springer-Verlag, 1990. P. 144—193.
4. Крюков П.Г. *Фемтосекундные импульсы*. Москва: Физматлит, 2008. С. 205.
5. Penzkofer A. Passive Q—switching and mode—locking for the generation of nanosecond to femtosecond pulses. *Appl. Phys. B*. 1988. Vol. 46, No. 1. P. 43—60.
6. Ishchenko A.A. Laser media based on polymethine dyes (Reviews). *Quantum Electronics*. 1994. Vol. 24, No. 6. P. 471—492.
7. Bareika B.F., Danelyus R.V., Dikchyus G.A., Dyadyusha G.G., Ishchenko A.A., Kudinova M.A., Piskarskas A.P., Sirutkaitis V.A., Tolmachev A.I. Influence of solvents on the relaxation times of polymethine dyes in the picosecond range. *Soviet Journal of Quantum Electronics*. 1982. Vol. 12, No. 11. P. 1485—1489.
8. Grigonis R., Sirutkaitis V.A., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Study of relaxation times of polymethine dyes used for passive mode locking of solid-state lasers emitting between 750 and 850 nm. *Quantum Electronics*. 2001. Vol. 31, No. 11. P. 1027—1031.
9. Ishchenko A.A., Svidro V.A., Derevyanko N.A. Solvatofluorochromy of the cationic cyanine dyes. *Dyes and Pigments*. 1989. Vol. 10, No. 2. P. 85—96.
10. Ishchenko A.A. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russ. Chem. Rev.* 1991. Vol. 60, No. 8. P. 865—884.
11. Ishchenko A.A. Nature of heteroatom and luminescence properties of pyrilocyanine dyes. *Optics and Spectroscopy*. 1994. Vol. 77, No. 5. P. 691—695.
12. Ishchenko A.A. Structure of terminal heterocyclic group and fluorescence-spectral properties of polymethine dyes. *Russ. Chem. Bull.* 1996. Vol. 45, No. 9. P. 2079—2089.
13. Derevyanko N.A., Dyadyusha G.G., Ishchenko A.A., Tolmachev A.I. Influence of nature of solvent on position, intensity, and shape of absorption bands of polymethine dyes. *Theor. Experim. Chem.* 1983. Vol. 19, No. 2. P. 150—157.
14. Ishchenko A.A. Derevyanko N.A., Zubarovskii V.M., Tolmachev A.I. Influence of length of the polymethine chain on width of absorption bands of symmetric cyanine dyes. *Theor. Experim. Chem.* 1984. Vol. 20, No. 4. P. 415—422.
15. Kulinich A.V., Ishchenko A.A. Electronic structure of merocyanine dyes derived from 3H-indole and malononitrile in the ground and excited states: DFT/TD-DFT analysis. *Computat. Theor. Chem.* 2019. Vol. 1154. P. 50—56.
16. Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Gusyak N.B., Kobasa I.M., Romańczyk P.P., Kurek S.S. Structure and redox properties of polymethine dyes: electrochemical and DFT/TDDFT study. *Dyes and Pigments*. 2019. Vol. 161. P. 24—33.

17. Томин В.И., Рубинов А.Н. Спектроскопия неоднородного конфигурационного уширения в растворах красителей. *Журн. прикл. спектроскопии*. 1981. Т. 35, № 2. С. 237—251.
18. Ishchenko A.A. Photonics and molecular design of dye—doped polymers for modern light sensitive materials. *Pure Appl. Chem.* 2008. Vol. 80, No. 7. P. 1525—1538.
19. Ishchenko A.A., Shapovalov S.A. Heterogeneous association of the ions of dyes in solutions (Review). *J. Appl. Spectr.* 2004. Vol. 71, No. 5. P. 605—629.
20. Ishchenko A.A., Kramarenko F.G., Maydannic A.G, Sereda S.V., Vasilenko N.P. Structure and association of carbocyanines of the benzo[cd]indole series in binary mixtures of solvent. *J. Inf. Rec. Mater.* 1991. Vol. 19, No. 3. P. 207—219.
21. Demchuk M.I., Ishchenko A.A., Mikhailov V.P., Avdeeva V.I. The influence of the anion on the excited-state relaxation time of cationic polymethine dyes. *Chem. Phys. Lett.* 1988. Vol. 144, No. 1. P. 99—103.
22. Demchuk M.I., Ishchenko A.A., Krasnaya Zh.A., Mikhailov V.P. The excited-state relaxation times of cationic-anionic polymethine dyes. *Chem. Phys. Lett.* 1990. Vol. 167, No. 1-2. P. 170—174.
23. Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A. Laser media based on colored polyurethane. *Quantum Electronics*. 2000. Vol. 30, No. 12. P. 1043—1048.
24. Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A. High-energy single pulse and multispikes operation with a passive polymer Q-switch. *Optics and Laser Technology*. 2002. Vol. 34, No. 1. P. 7—13.
25. Tolmachev A.I., Slominskii Yu.L., Ishchenko A.A. New cyanine dyes absorbing in the NIR region. In: Daehne S., Resch-Genger U., Wolfbeis O.S. (eds.) *Near-Infrared Dyes for High Technology Applications*. NATO ASI Series. 3. High Technology. Dordrecht—Boston—London: Kluwer Academic Publishers, 1998. Vol. 52. P. 385—415.
26. Ishchenko A.A., Grabchuk G.P. Physical and chemical problems of the creation of photostable converters of light energy on the basis of dyed polymers (Review). *Theor. Experim. Chem.* 2009. Vol. 45, No. 3. P. 143—167.
27. Kulinich A.V., Ishchenko A.A. Structures and fluorescence spectra of merocyanine dyes in polymer films. *J. Appl. Spectroscopy*. 2019. Vol. 86, No. 1. P. 35—42.
28. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. *Справочник по химии полимеров*. Киев: Наук. думка, 1971. 636 с.
29. Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Kulinich A.V. Deeply coloured and highly fluorescent dipolar merocyanines based on tricyanofuran. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22, No. 5. P. 2748—2762.
30. Kulinich A.V., Ishchenko A.A. Structural background of fast nonradiative deexcitation of benzo[cd]indole polymethine dyes. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2020. Vol. 1178. P. 112782 (1—5).
31. Kulinich A.V., Ishchenko A.A., Chibisov A.K., Zakharova G.V. Effect of electronic asymmetry and the polymethine chain length on photoprocesses in merocyanine dyes. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2014. Vol. 274. P. 91—97.