

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-04-112-122

УДК 535.342, 535.372, 535.212, 544.228

Каскадное возбуждение люминесценции и генерация второй гармоники в кристаллическом порошке DAST

ЕВГЕНИЙ СЕРГЕЕВИЧ МЕДЯНЦЕВ¹✉, НАТАЛЬЯ АНАТОЛЬЕВНА ЛОБОВА²,
АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ КОШКИН³, АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ЛАНИН⁴,
АНАТОЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ИВАНОВ⁵

^{1, 2, 3, 5}КККиФ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

^{1, 2}Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская обл., Россия

^{4, 5}Российский квантовый центр, Сколково, Московская область, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

¹evgenkupffer@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-0153-1332>

²lobova_n_a@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6347-7258>

³avk@photonics.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4553-4685>

⁴lanin@physics.msu.ru

<https://orcid.org/0000-0003-1007-9018>

⁵ivanov.photonics@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-7069-5539>

Аннотация

Предмет исследования. Спектральные и нелинейно-оптические свойства микрокристаллического порошка красителя DAST, спектральные свойства растворов красителя DAST. **Цель работы.** Исследование нелинейно-оптических и люминесцентных свойств микрокристаллического порошка красителя DAST как перспективного объекта для создания новых материалов. Анализ спектрального поведения красителя DAST в растворах различной природы с целью установления взаимосвязей структура — свойство. **Метод.** Электронные спектры регистрировали методами спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. Размер кристаллического фрагмента уточняли методом конфокальной микроскопии. Генерацию второй гармоники и возбуждение люминесценции в кристаллическом порошке DAST осуществляли фемтосекундным излучением с длиной волны 1250 нм на экспериментальной установке. **Основные результаты.** Исследованы спектральные свойства красителя DAST в растворителях и микрокристаллическом порошке. Приведены результаты по генерации второй гармоники и каскадному возбуждению люминесценции в порошке DAST. Зарегистрирован спектр люминесценции кристаллического DAST с изолированной полосой на длине волны 725 нм. Показано, что органические кристаллы порошка DAST эффективно генерируют вторую гармонику при условиях фокусировки и параметрах фемтосекундного излучения на длине волны 1250 нм, которые используются в микроскопии биологических объектов и являются перспективными для создания наносенсоров и оптических элементов для преобразования фемтосекундного лазерного излучения с длиной волны 1250 нм. **Практическая значимость.** Краситель DAST может быть использован в качестве нанометок в многофотонной микроскопии, сенсоров вязкости растворов, а также оптических элементов в лазерной технике и спектрокопии.

Ключевые слова: органический краситель, DAST, нелинейно-оптические свойства, генерация второй гармоники, фемтосекундный лазер на хром-форстерите, микрокристаллический порошок, каскадное возбуждение люминесценции

Благодарность: работа выполнена в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт» в части получения микрокристаллических образцов красителя, исследования спектральных свойств, конфокальной микроскопии и Российского научного фонда (проект № 22-22-00792) в части исследования нелинейно-оптических свойств микрокристаллов стироловых красителей.

Ссылка для цитирования: Медянцев Е.С., Лобова Н.А., Кошкин А.В., Ланин А.А., Иванов А.А. Каскадное возбуждение люминесценции и генерация второй гармоники в кристаллическом порошке DAST // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 4. С. 112–122. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-04-112-122>

Коды OCIS: 190.4710, 180.1790, 300.6280, 300.2530.

Cascade excitation of luminescence and second harmonic generation in crystalline powder DAST

EVGENY S. MEDIANTSEV¹✉, NATALYA A. LOBOVA², ALEKSANDR V. KOSHKIN³,
ALEKSANDR A. LANIN⁴, ANATOLY A. IVANOV⁵

^{1, 2, 3, 5}NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

^{1, 2}Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

^{4, 5}Russian Quantum Center, Skolkovo, Moscow, Russia

⁴Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

¹evgenkupper@gmail.com <https://orcid.org/0000-0003-0153-1332>

²lobova_n_a@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-6347-7258>

³avk@photonics.ru <https://orcid.org/0000-0002-4553-4685>

⁴lanin@physics.msu.ru <https://orcid.org/0000-0003-1007-9018>

⁵ivanov.photonics@mail.ru <https://orcid.org/0000-0001-7069-5539>

Abstract

The subject of study is the spectral and nonlinear optical properties of microcrystalline DAST dye powder, spectral properties of DAST dye solutions. **The aim of study** is the investigation of nonlinear optical properties of microcrystalline DAST dye powder as a promising object for creating new materials, and the analysis of the spectral behavior of the DAST dye in solutions of various natures in order to establish structure-property relationships. **Method.** The electronic spectra were recorded using spectrophotometry and spectrofluorimetry. The size of the crystal fragment was determined by confocal microscopy. The generation of the second harmonic and excitation of fluorescence in crystalline DAST powder was carried out by femtosecond radiation with a wavelength of 1250 nm in an experimental setup. **Main results.** The spectral properties of the DAST dye in solvents and microcrystalline powder were investigated. The results on SHG and cascade excitation of luminescence in DAST powder are presented. The luminescence spectrum of the crystalline DAST with an isolated band at a wavelength of 725 nm has been recorded. It is shown that the organic crystals of DAST powder effectively generate the second harmonic under the focusing conditions and parameters of femtosecond radiation at a wavelength of 1250 nm, which are used in microscopy of biological objects and are promising for creating nanosensors and optical elements for converting femtosecond laser radiation with a wavelength of 1250 nm. **Practical significance.** The DAST dye can be used as nanomarkers in multiphoton microscopy, solution viscosity sensors, as well as optical elements in laser technology and spectroscopy.

Keywords: organic dye, DAST, nonlinear optical properties, second harmonic generation, femtosecond chromium-forsterite laser, microcrystalline powder, cascade excitation of luminescence

Acknowledgment: the work was carried out within the State Assignment of the NRC «Kurchatov Institute» in terms of “obtaining microcrystalline dye samples, studying spectral properties, confocal microscopy” and of the Russian Science Foundation (Project № 22-22-00792) regarding the “research of nonlinear optical properties.”

For citation: Mediantsev E.S., Lobova N.A., Koshkin A.V., Lanin A.A., Ivanov A.A. Cascade excitation of luminescence and second harmonic generation in crystalline powder DAST [in Russian] // Opticheskii Zhurnal. 2024. V. 91. № 4. P. 112–122. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-04-112-122>

OCIS codes: 190.4710, 180.1790, 300.6280, 300.2530.

ВВЕДЕНИЕ

Нелинейно-оптические кристаллы широко используются для преобразования длины волны лазерного излучения и играют важную роль в современной лазерной технике и спектроскопии. Характеристики большинства неорганических нелинейно-оптических кристаллов подробно описаны в книге [1]. Преобразование длины волны лазерного излучения осуществляется при генерации оптических гармоник суммарной и разностной частоты, а также в параметрических генераторах и усилителях. Преобразование длины волны в нелинейных кристаллах позволяет получать когерентное излучение высокой интенсивности с плавной перестройкой и смещением длины волны лазера в коротковолновую и длинноволновую область, в том числе, в терагерцовый (ТГц) диапазон длин волн. Эффективное преобразование длины волны лазерного излучения в нелинейных кристаллах определяется двумя основными факторами. Во-первых, возможностью выполнения в кристалле фазового синхронизма процесса преобразования — равенства нулю суммы волновых векторов \mathbf{k} взаимодействующих волн ($\mathbf{k} = n/\lambda$, где \mathbf{k} — волновой вектор волны, λ — длина волны, n — показатель преломления кристалла на данной длине волны). Выполнение этого условия определяется величинами обыкновенного и необыкновенного показателя преломления кристалла для взаимодействующих волн при выполнении закона сохранения энергии. Во-вторых, величиной нелинейного коэффициента кристалла i -го порядка, входящего в ряд разложения наведённой нелинейной поляризации по степеням поля для $(i + 1)$ члена ряда разложения. Если речь идет о спектральном преобразовании импульсного излучения, то не менее важную роль могут играть также другие характеристики, определяемые дисперсией показателя преломления, такие как спектральная ширина синхронизма, длина взаимодействия импульсов в кристалле [1]. Для каждой длины волны и спектрально-времен-

ных характеристик излучения лазера можно подобрать наиболее подходящий кристалл среди сравнительно небольшого числа неорганических нелинейно-оптических кристаллов, в котором эффективность процесса нелинейного преобразования длины волны будет максимальной. Тем не менее, эффективность преобразования во многих случаях, при выборе оптимального кристалла, остаётся невысокой по причине небольшой величины нелинейного коэффициента, которая зависит от направления распространения излучения в кристалле, или невозможностью выполнения условия фазового синхронизма для взаимодействующих волн, а также узкого спектрального и углового синхронизма или малой длины взаимодействия при преобразовании импульсного излучения. Поэтому, поиск и создание новых нелинейно-оптических кристаллов, а также создание материалов с нелинейно-оптическими свойствами, допированных органическими структурами, является актуальной задачей. Органические кристаллы существенно расширяют набор нелинейных кристаллов с перечисленными выше характеристиками для создания оптических элементов с эффективным преобразованием лазерного излучения в другие диапазоны длин волн [2–4]. Как правило, органические кристаллы обладают более высокими нелинейно-оптическими коэффициентами по сравнению с неорганическими кристаллами за счёт более сложной молекулярной структуры и имеют индивидуальные дисперсии показателей преломления для выполнения фазового синхронизма взаимодействующих волн. Органические кристаллы DAST широко исследуются как перспективные элементы преобразования оптического излучения. В работе [5] изучены особенности люминесценции и эффективность нелинейного преобразования наносекундного лазерного излучения на длине волны 1320 нм и фемтоосекундного лазерного излучения на длине волны 1040 нм во вторую гармонику в многослойных кристаллах DAST. Генерируемая

в кристаллах DAST вторая гармоника на длине волны 520 нм имела высокую интенсивность, достаточную для каскадного возбуждения люминесценции в широкой неоднородной полосе с максимумом на 645 нм. Авторы оценили эффективность преобразования излучения во вторую гармонику в кристаллах DAST, сравнивая интенсивности второй гармоники при генерации в кристалликах DAST и кристалле KTP, обладающим высокой эффективностью при генерации второй гармоники излучением с длиной волны 1040 нм. В работе [6] органические кристаллы DAST, DSTMS и PNPA исследовались в качестве оптических элементов для генерации второй гармоники. Авторы показали, что перечисленные органические кристаллы превосходят по своим характеристикам бета-борат бария (BBO), неорганический кристалл, обычно используемый для генерации второй гармоники излучением в диапазоне 1200–2000 нм и имеющий высокую величину нелинейного коэффициента. В работах [7, 8] экспериментально продемонстрированы уникальные возможности органических нелинейных кристаллов для эффективного преобразования фемтосекундного излучения с длиной волны 1250 нм в когерентное излучение терагерцового диапазона, которое актуально для современных научных и прикладных медицинских исследований. Генерация второй гармоники (ГВГ) является наиболее распространённым и простым процессом для преобразования длины волны лазерного излучения. ГВГ в порошках нецентросимметричных кристаллов позволяет оценить величину нелинейного коэффициента второго порядка в кристаллах, которые претендуют на широкое использование в лазерной технике, не прибегая к большим затратам по выращиванию образцов большого размера. В работе [9] приведена теория и экспериментальные результаты по генерации второй оптической гармоники в порошках нелинейных нецентросимметричных кристаллов, в которых могут быть выполнены условия фазового синхронизма при определённом направлении распространения лазерного излучения по отношению к оптической оси кристалла (синхронная ГВГ) и в порошках кристаллов, в которых условия фазового синхронизма процесса ГВГ не могут быть выполнены (несинхронная ГВГ). Важно, что методика, изложенная в этой работе,

позволяет оценить усреднённую по ориентации кристаллов эффективность процесса ГВГ. В работе [10] наблюдали ГВГ фемтосекундным излучением в диапазоне 810–930 нм в порошке нанокристаллов DAST.

В нашей работе вторая гармоника в порошке микрокристаллов DAST генерировалась фемтосекундным излучением на длине волны 1250 нм, имеющим большую глубину проникновения в биологических тканях, с параметрами длительности, пиковой мощности и условиями фокусировки импульсов, используемых в многофотонной спектроскопии и микроскопии биологических объектов [11]. Вторая гармоника, генерируемая в порошке микрокристаллов DAST на длине волны 625 нм, каскадно возбуждала люминесценцию в порошке DAST на длине волны 725 нм. В растворах люминесценция DAST на длине волны 725 нм не наблюдается. В работах [5] и [10] при возбуждении на длинах волн 520 нм в монокристаллах и 474 нм в нанокристаллах DAST, соответственно, полоса люминесценции с максимумом на длине волны 725 нм пересекалась с полосами люминесценции с максимумами на 645 нм и 625 нм. В наших экспериментах полоса люминесценции порошка DAST с максимумом на 725 нм проявлялась в виде изолированной полосы.

Интенсивная вторая гармоника порошка DAST, наблюдаемая в наших экспериментах, свидетельствует о том, что кристаллический DAST обладает достаточно высоким нелинейным коэффициентом второго порядка, и в кристалле DAST может выполняться условие фазового синхронизма процесса ГВГ на длине волны 1250 нм. Такие свойства кристаллического порошка DAST позволяют надеяться использовать его в качестве нанометок в многофотонной микроскопии, сенсоров вязкости растворов [12, 13], а также оптических элементов в лазерной технике и спектроскопии как перспективного представителя ряда стирливых красителей [15].

Целью работы является исследование нелинейно-оптических и люминесцентных свойств микрокристаллического порошка красителя DAST как перспективного объекта для создания новых материалов и анализ спектрального поведения красителя DAST в растворах различной природы с целью установления взаимосвязей структура — свойство.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Спектры поглощения и флуоресценции DAST измеряли на спектрофотометре Shimadzu 3101 PC и спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см в диапазоне 200–800 нм с шагом 1 нм при комнатной температуре. Растворители H₂O (Aldrich), CH₃OH (Merck), чистый MeCN (более 200 нм, Кривохром), этиленгликоль (Honeywell), глицерин (Merck) и ДМСО (Merck) использовали без дополнительной очистки. Концентрация красителя в растворах составила 2×10^{-5} М. Измерение размеров микрокристаллических фрагментов красителя и получение изображений проводили на конфокальном микроскопе Nikon Digital Eclipse C1.

Структурная формула красителя DAST приведена на рис. 1. Микрокристаллический порошок DAST получали в процессе перекристаллизации красителя из CH₃OH при охлаждении супернатанта до комнатной температуры и последующем его медленном испарении. Для изготовления образца микрокристаллический порошок DAST помещали между кварцевыми стёклами. Толщина слоя составила около 0,2 мм.

На рис. 2 представлена фотография образца микрокристаллического порошка красителя DAST, размещённого между стёклами (а), и микрофотография фрагмента кристаллического сrostка красителя (б), на которой длина реперной белой полоски составляет 30 мкм.

Схема экспериментальной установки ГВГ и возбуждения люминесценции в кристаллическом порошке DAST фемтосекундным излучением с длиной волны 1250 нм приведена на рис. 3.

Кристаллический порошок DAST облучали фемтосекундными импульсами лазера 1 на хром-форстерите с центральной длиной волны 1250 нм, следующими с частотой повторения 100 МГц. Средняя мощность излучения

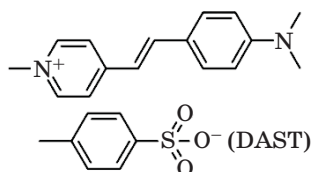


Рис. 1. Структурная формула красителя DAST

Fig. 1. Structural formula of the DAST dye

лазера 1 составляла 380 мВт при длительности импульсов 55 фс. Кристалл LBO 2 с размерами (5×5×5) мм и плоскопараллельными гранями служил для генерации второй гармоники излучения лазера 1 на хром-форстерите на длине волны 625 нм, которое использовалась в экспериментах как: 1) излучение для юстировки заведения сигнала, состоящего из генерируемой в порошке второй гармоники

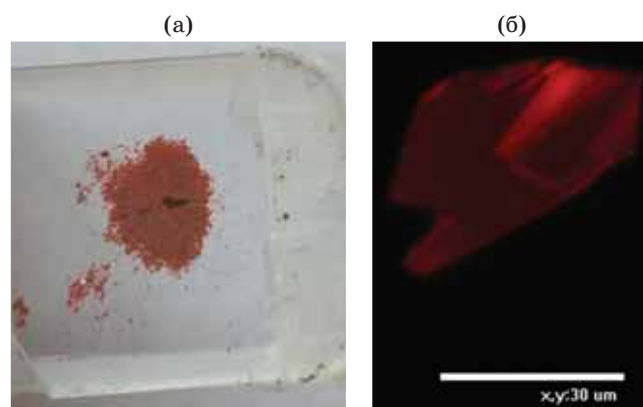


Рис. 2. Вид образца микрокристаллического порошка красителя DAST, размещённого между стёклами (а), микрофотография фрагмента кристаллического сrostка красителя (б). Длина белой полоски на микрофотографии (б) составляет 30 мкм

Fig. 2. (a) Image of the sample of microcrystalline DAST dye powder placed between glass plates, (b) a microphotograph of a fragment of the dye crystal aggregate. The length of white stripe on the microphotograph (b) is 30 μm

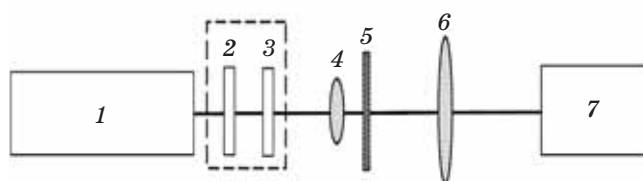


Рис. 3. Схема экспериментальной установки. 1 — лазер (1250 нм, 55 фс, 100 МГц, 380 мВт), 2 — кристалл ГВГ (LBO), 3 — спектральный фильтр, 4 — линза с фокусным расстоянием 1 см, 5 — кювета с порошком DAST, 6 — линза с фокусным расстоянием 5 см, 7 — спектрометр

Fig. 3. Diagram of the experimental setup. 1 — laser (1250 nm, 55 fs, 100 MHz, 380 MW), 2 — nonlinear crystal (LBO), 3 — spectral filter, 4 — lens with a focal length of 1 cm, 5 — cuvette with DAST powder, 6 — lens with a focal length of 5 cm, 7 — spectrometer

и возбуждаемой ею люминесценции, в спектрометр 7 при облучении порошка DAST излучением с длиной волны 1250 нм (после юстировки кристалл второй гармоники LBO 2 и фильтр 3 удалялись из луча и в порошок направлялось только излучение лазера основной длины волны 1250 нм); 2) излучение с длиной волны 625 нм, генерируемое в кристалле LBO 2, для возбуждения люминесценции порошка DAST. Спектральный фильтр 3 пропускал излучение второй гармоники на длине волны 625 нм и полностью отсекал излучение лазера на основной длине волны 1250 нм. Линза 4 с фокусным расстоянием 1 см фокусировала излучение лазера 1 на основной длине волны 1250 нм (или на длине волны второй гармоники 625 нм) в кювету 5 с порошком DAST. Линза 6 с фокусным расстоянием 5 см служила для сбора люминесценции и излучения второй гармоники, генерируемых в кювете с порошком, и фокусировки на входную щель спектрометра 7.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование растворов DAST

Известно, что стироловые красители проявляют сольватохромизм и способны являться сенсорами на вязкость. Структуры красителей DASPI [12, 13] и DAST имеют идентичный хромофор (катионную часть красителя), типа «донор-π-акцептор», позволяющий предположить сходную фотофизику этих соединений в растворах, но отличаются противоионами (в случае DASPI — неорганический иодид, обладающий сферической геометрией, и в случае DAST — органический тозилат, имеющий в большей степени планарную структуру), что может оказывать эффект на спектральные свойства, а также является причиной различий кристаллической структуры этих красителей. Нелинейно-оптические свойства кристалла зависят от взаимного пространственного расположения молекулярных фрагментов (катиона и аниона) в монокристалле. Таким образом, влияние геометрии противоиона (планарного в случае красителя DAST) и способность заряженных фрагментов молекулы образовывать систему водородных связей как супрамолекулярную архитектуру могут опре-

делять нелинейно-оптические свойства кристалла.

Изучение сольватохромных и флуоресцентных свойств красителя DAST (см. табл.) проводились в полярных апротонных (CH_3CN , ДМСО) и полярных протонных растворителях (H_2O , CH_3OH , этиленгликоль, глицерин). На рис. 4 приведены спектры поглощения красителя DAST в растворителях различной природы при концентрации ($C_{\text{DAST}} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$). Видно, что максимум полосы поглощения в растворах смещается в коротковолновую область при увеличении степени протонирования системы, что можно объяснить увеличением вклада множественных водородных связей и изменением подвижности сольватного микроокружения красителя в основном состоянии.

В спектрах люминесценции растворов DAST наблюдается рост длинноволновой компоненты люминесценции (рис. 5) и рост интегральной интенсивности люминесценции при возбуждении на длине волны 470 нм при переходе от протонных растворителей к апротонным. На рис. 5 пунктирной линией представлен спектр люминесценции кристаллического порошка DAST при возбуждении излучением с длиной волны 470 нм. В спектре люминесценции кристаллического порошка DAST наблюдается полоса с максимумом на 725 нм, которая также регистрировалась в спектре нанокристаллического порошка в работе [10]

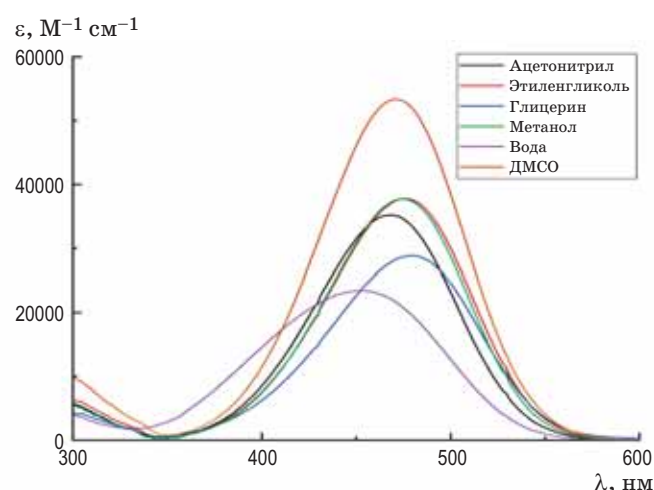


Рис. 4. Спектры поглощения красителя DAST в растворителях различной природы ($C_{\text{DAST}} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Fig. 4. Absorption spectra of the DAST dye in solvents of different nature ($C_{\text{DAST}} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$)

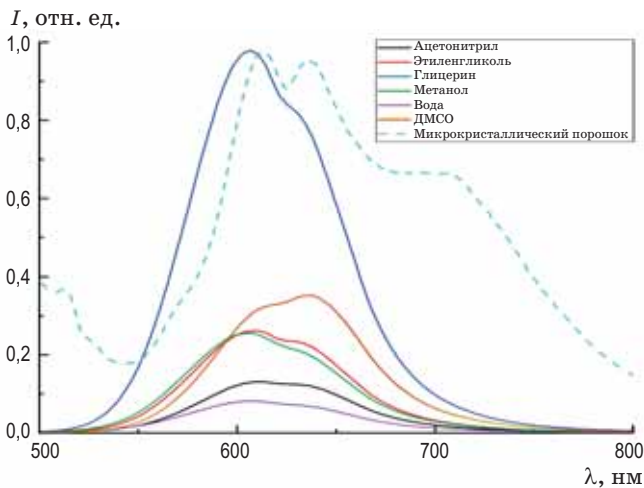


Рис. 5. Спектры флуоресценции красителя DAST в растворителях различной природы ($C_{\text{DAST}} = 2 \times 10^{-5}$ М) и нормированный на максимум спектр микрокристаллического порошка (пунктир), $\lambda_{\text{ex}} = 470$ нм

Fig. 5. Fluorescence spectra of the DAST dye in solvents of different nature ($C_{\text{DAST}} = 2 \times 10^{-5}$ M) and the spectrum normalized to the maximum of the microcrystalline powder (dashed line), $\lambda_{\text{ex}} = 470$ nm

при перекрытии с полосой люминесценции, имеющей максимум на длине волны 625 нм.

Сдвиг люминесценции красителя DAST в длинноволновую область в полярных апротонных растворителях и появление новой полосы с максимумом на 725 нм в кристаллическом порошке может говорить о критической роли водородных связей при организации микроокружения красителя как в растворе, так и в кристалле, и о различиях в заселённости энергетических подуровней при различном микроокружении.

В растворителях органической природы не наблюдается строгой зависимости между значением диэлектрической проницаемости и величиной сдвига максимума длинноволновой полосы поглощения красителя. Наблюдаемое разгорание флуоресцентного отклика для глицерина примерно в 12 раз по сравнению со значением в воде может быть связано с вязкостью растворителя, при увеличении которой происходит стабилизация колебательных и вращательных движений молекулы и, таким образом, увеличение эффективности излучательного пути релаксации возбуждённого состояния молекулы.

Исследование кристаллического порошка DAST

На рис. 6. приведены нормированные спектры, регистрируемые при возбуждении люминесценции порошка DAST излучением мощностью 0,5 мВт на длине волны 625 нм и излучением мощностью 380 мВт на длине волны 1250 нм.

В спектре рис. 6 (кривая 1) полоса с максимумом 625 нм является излучением второй гармоники мощностью 0,5 мВт, генерируемой в кристалле LBO длиной 5 мм при не критическом синхронизме [14]. Ширина по полувысоте спектра второй гармоники составляет 14 нм и определяется спектральной шириной синхронизма кристалла LBO длиной 5 мм. Полоса с максимумом 725 нм в спектре рис. 6 (кривая 2) является изолированной полосой люминесценции, которая при возбуждении кристаллического порошка DAST излучением 470 нм в спектре на рис. 5 смещена в коротковолновую

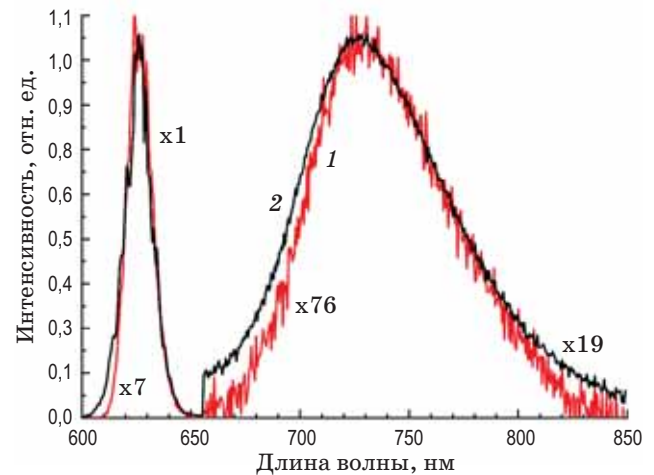


Рис. 6. Нормированные спектры при возбуждении порошка DAST фемтосекундным излучением мощностью 0,5 мВт на длине волны 625 нм (1) и фемтосекундным излучением мощностью 380 мВт на длине волны 1250 нм (2). Коэффициенты возрастания интенсивности на разных участках длин волн: 600–650 нм — $\times 7$ (1), $\times 1$ (2); 650–850 нм — $\times 76$ (1), $\times 19$ (2)

Fig. 6. Normalized spectra upon excitation of DAST powder with femtosecond laser radiation at a power of 0,5 mW at a wavelength of 625 nm (1) and femtosecond laser radiation at a power of 380 mW at a wavelength of 1250 nm (2). The coefficients of increase in intensity at different wavelengths: 600–650 nm — $\times 7$ (1), $\times 1$ (2); 650–850 nm — $\times 76$ (1), $\times 19$ (2)

область и перекрывается с двумя полосами люминесценции (с максимумами в области 625 нм). В спектре рис. 6 (кривая 2) полоса с максимумом 625 нм является излучением второй гармоники, генерируемой в кристаллическом порошке DAST, а полоса с максимумом 725 нм является полосой люминесценции, возбуждаемой излучением второй гармоники, генерируемой в порошке DAST. В спектрах (а) и (б) при возбуждении фемтосекундным излучением с длиной волны 625 нм не наблюдаются полосы люминесценции с максимумом в области 625 нм, которые наблюдаются на рис. 5 и в работах [5] и [10]. Это объясняется одинаковой вероятностью поглощения и испускания фотонов в полосе 625 нм при наличии интенсивного широкополосного излучения на длине волны 625 нм. Сравнивая интенсивность люминесценции в спектрах (а) и (б) рис. 6, можно оценить эффективность генерации и мощность второй гармоники, генерируемой в кристаллическом порошке DAST. Интенсивность второй гармоники, генерируемой в порошке DAST, оценим при сравнении с интенсивностью второй гармоники, генерируемой в неорганическом кристалле LBO (как в работах [5] и [6]), при равенстве сигналов люминесценции, что позволяет минимизировать погрешность, связанную с рассеянием излучения второй гармоники в порошке. Ширины спектров второй гармоники (рис. 6), генерируемой в кристалле LBO и порошке DAST, совпадают. Это означает, что спектральные ширины синхронизма процессов генерации второй гармоники в кристалле LBO длиной 5 мм и порошке DAST не влияют на сравнение эффективности ГВГ в монокристалле LBO и микропорош-

ке DAST. Интенсивность люминесценции порошка DAST при каскадном возбуждении (излучение мощностью 380 мВт на длине волны 1250 нм генерирует в порошке DAST вторую гармонику на длине волны 625 нм, которая последовательно (каскадно) возбуждает люминесценцию) имеет такую же величину, как интенсивность люминесценции при возбуждении излучением, генерируемым в монокристалле LBO, мощностью 2 мВт на длине волны 625 нм. Следовательно, интенсивности излучения второй гармоники, генерируемые в порошке DAST и кристалле LBO, также должны иметь одинаковую величину. Интенсивность второй гармоники I_2 , генерируемой в монокристалле LBO в условиях фазового синхронизма, пропорциональна квадрату произведения $(I_1 \times b_2 \times l)^2$, где I_1 — интенсивность излучения на длине волны 1250 нм, b_2 — нелинейный коэффициент, l — длина кристалла. В кристалле LBO длиной 5 мм по нашим экспериментальным данным эффективность преобразования составляет примерно 20% при фокусировке фемтосекундного излучения лазера мощностью 380 мВт с помощью линзы с фокусным расстоянием 50 мм. Это означает, что при генерации второй гармоники в кристалле LBO длиной 0,1 мм и фокусировке линзой с фокусным расстоянием 10 мм эффективность преобразования во вторую гармонику будет в 100 раз меньше, чем в кристалле LBO длиной 5 мм при фокусировке линзой с фокусным расстоянием 50 мм. То есть, при генерации второй гармоники в кристалле LBO длиной 0,1 мм и фокусировке линзой с фокусным расстоянием 10 мм эффективность преобразования

Спектральные свойства красителя DAST в растворителях различной природы
Spectral properties of the DAST dye in solvents of different nature

Растворитель	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($e \times 10^{-4}$, л моль ⁻¹ см ⁻¹)	Диэлектрическая проницаемость ϵ , Ф/м	Вязкость μ (мПа с) при температуре 25 °С	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм	$\frac{I_{\max}^{\text{fl}}(\text{p-ль})}{I_{\max}^{\text{fl}}(\text{H}_2\text{O})}$
H ₂ O	450 (2,34)	80,4	0,89	608	1
MeCN	475 (3,77)	32,6	0,37	610	1,6
CH ₃ OH	476 (3,77)	37,5	0,54	612	3,1
Этиленгликоль	479 (2,88)	38,9	16,1	608	3,2
DMCO	471 (5,34)	45,0	1,99	637	4,3
Глицерин	469 (3,52)	42,5	934	607	11,91

будет составлять 0,2%, а мощность второй гармоники составит 0,76 мВт при мощности излучения 380 мВт на основной длине волны 1250 нм. Кристалл LBO является наиболее эффективным для генерации второй гармоники фемтосекундным излучением с длиной волны 1250 нм [14], тем не менее, кристаллы DAST с характерным размером всего 0,03 мм в порошке генерирует вторую гармонику мощностью 2 мВт. Согласно теории ГВГ в порошках [9], это свидетельствует о высокой эффективности процесса ГВГ фемтосекундным излучением с длиной волны 1250 нм в кристаллах DAST, которая может быть только при наличии большой величины нелинейного коэффициента кристаллов DAST или (и) наличии в кристалле направления, в котором выполняется условие фазового синхронизма процесса ГВГ. Спектральная ширина излучения второй гармоники, генерируемой в порошке DAST, сравнимая со спектральной шириной излучения второй гармоники, генерируемой в кристалле LBO, показывает, что ширина

спектрального синхронизма процесса ГВГ в порошке достаточно велика для преобразования фемтосекундного излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы спектральные свойства красителя DAST в растворителях и микрокристаллическом порошке. Приведены результаты по ГВГ и каскадному возбуждению люминесценции в порошке DAST. Зарегистрирован спектр флуоресценции кристаллического DAST с изолированной полосой на длине волны 725 нм. Показано, что органические кристаллы порошка DAST эффективно генерируют вторую гармонику при условиях фокусировки и параметрах фемтосекундного излучения на длине волны 1250 нм, которые используются в микроскопии биологических объектов и являются перспективными для создания наносенсоров и оптических элементов для преобразования фемтосекундного лазерного излучения с длиной волны 1250 нм.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Gurzadyan G.G., Dmitriev V.G., Nikogosyan V.G. Handbook of nonlinear optical crystals. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 430 p.
2. Визгерг Р.В., Давыдов Б.Л., Котовщиков С.Г. и др. Генерация второй гармоники неодимового лазера в порошках нецентросимметричных органических соединений // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. № 2. С. 380–383. <https://doi.org/10.1070/QE1982v012n02ABEH005496>
3. Yang Y., Zhang X., Hu Z. et al. Organic nonlinear optical crystals for highly efficient terahertz-wave generation // Crystals. 2023. V. 13. № 1. P. 144. <https://doi.org/10.3390/cryst13010144>
4. Sinko A., Ozheredov I., Rudneva E. et al. Perspective on terahertz applications of molecular crystals // Electronics. 2022. V. 11. № 17. P. 2731. <https://doi.org/10.3390/electronics11172731>
5. Аснис Л.Н., Бурункова Ю. Э., Вениаминов А. В. и др. Особенности оптических и нелинейно-оптических характеристик многослойных кристаллов DAST // Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 11. С. 96.
6. Kayla M., Alejandro A., Ludlow D.J.H. et al. Characterization of organic crystals for second-harmonic generation // Optics Letters. 2023. V. 48. № 22. P. 5855. <https://doi.org/10.1364/OL.506508>
7. Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Agranat M.B. et al. Terahertz generation optimization in an OH1 nonlinear organic crystal pumped by a Cr: forsterite laser // Optics Letters. 2022. V. 47. № 21. P. 5505–5508. <https://doi.org/10.1364/OL.475960>
8. Vicario C., Ovchinnikov A.V., Ashitkov S.I. et al. Generation of 0.9-mJ THz pulses in DSTMS pumped by a Cr: Mg₂SiO₄ laser // Optics Letters. 2014. V. 39. № 23. P. 6632–6635. <http://doi.org/10.1364/OL.39.006632>

REFERENCES

1. Gurzadyan G.G., Dmitriev V.G., Nikogosyan V.G. Handbook of nonlinear optical crystals. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 430 p.
2. Vizgert R.V., Davydov B.L., Kotovshchikov S.G. et al. Generation of the second harmonic of a neodymium laser in powders of noncentrosymmetric organic compounds // Soviet Journal of Quantum Electronics. 1982. V. 12. № 2. P. 214. <https://doi.org/10.1070/QE1982v012n02ABEH005496>
3. Yang Y., Zhang X., Hu Z. et al. Organic nonlinear optical crystals for highly efficient terahertz-wave generation // Crystals. 2023. V. 13. № 1. P. 144. <https://doi.org/10.3390/cryst13010144>
4. Sinko A., Ozheredov I., Rudneva E. et al. Perspective on terahertz applications of molecular crystals // Electronics. 2022. V. 11. № 17. P. 2731. <https://doi.org/10.3390/electronics11172731>
5. Asnis L.N., Burunkova Yu. , Veniaminov A.V. et al. Features of the optical and nonlinear-optical characteristics of multilayer DAST crystals // J. Opt. Technol. 2011. V. 78. P. 761. <https://doi.org/10.1364/JOT.78.000761>
6. Kayla M., Alejandro A., Ludlow D.J.H. et al. Characterization of organic crystals for second-harmonic generation // Optics Letters. 2023. V. 48. № 22. P. 5855. <https://doi.org/10.1364/OL.506508>
7. Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Agranat M.B. et al. Terahertz generation optimization in an OH1 nonlinear organic crystal pumped by a Cr: forsterite laser // Optics Letters. 2022. V. 47. № 21. P. 5505–5508. <https://doi.org/10.1364/OL.475960>
8. Vicario C., Ovchinnikov A.V., Ashitkov S.I. et al. Generation of 0.9-mJ THz pulses in DSTMS pumped by a Cr: Mg₂SiO₄ laser // Optics Letters. 2014. V. 39. № 23. P. 6632–6635. <http://doi.org/10.1364/OL.39.006632>

9. Kurtz S.K., Perry T.T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials // *Journal of applied physics*. 1968. V. 39. № 8. P. 3798–3813. <https://doi.org/10.1063/1.1656857>
10. Zheng M.L., Fujita K., Chen W.Q. et al. Two-photon excited fluorescence and second-harmonic generation of the DAST organic nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. V. 115. № 18. P. 8988–8993. <https://doi.org/10.1021/jp202323y>
11. Lanin A.A., Chebotarev A.S., Pochechuev M.S. et al. Two- and three-photon absorption cross-section characterization for high-brightness, cell-specific multiphoton fluorescence brain imaging // *Journal of Biophotonics*. 2020. V. 13. № 3. P. e201900243. <https://doi.org/10.1002/jbio.201900243>
12. Bittermann M.R., Grzelka M., Woutersen S. et al. Disentangling nano- and macroscopic viscosities of aqueous polymer solutions using a fluorescent molecular rotor // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2021. V. 12. № 12. P. 3182–3186. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c00512>
13. Caporaletti F., Bittermann M.R., Bonn D. et al. Fluorescent molecular rotor probes nanosecond viscosity changes // *The Journal of Chemical Physics*. 2022. V. 156. № 20. P. 201101-1–6. <https://doi.org/10.1063/5.0092248>
14. Гордиенко В.М., Гречина С.С., Иванов А.А. и др. Высокоэффективная генерация второй и третьей гармоник излучения фемтосекундного хром-форстеритового лазера в нелинейно-оптических кристаллах // *Квантовая электроника*. 2005. Т. 35. № 6. С. 525–526. <https://doi.org/10.1070/QE2005v035n06ABEH006618>
15. Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Shandarov Yu.A. et al. Ultrafast relaxation of electronically-excited states of a styryl dye in the cavity of cucurbit[n]urils (n = 6,7) // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 647. P. 157–160. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.01.063>
9. Kurtz S.K., Perry T.T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials // *Journal of Applied Physics*. 1968. V. 39. № 8. P. 3798–3813. <https://doi.org/10.1063/1.1656857>
10. Zheng M.L., Fujita K., Chen W.Q. et al. Two-photon excited fluorescence and second-harmonic generation of the DAST organic nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. V. 115. № 18. P. 8988–8993. <https://doi.org/10.1021/jp202323y>
11. Lanin A.A., Chebotarev A.S., Pochechuev M.S. et al. Two and three-photon absorption cross-section characterization for high-brightness, cell-specific multiphoton fluorescence brain imaging // *Journal of Biophotonics*. 2020. V. 13. № 3. P. e201900243. <https://doi.org/10.1002/jbio.201900243>
12. Bittermann M.R., Grzelka M., Woutersen S. et al. Disentangling nano- and macroscopic viscosities of aqueous polymer solutions using a fluorescent molecular rotor // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2021. V. 12. № 12. P. 3182–3186. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c00512>
13. Caporaletti F., Bittermann M.R., Bonn D. et al. Fluorescent molecular rotor probes nanosecond viscosity changes // *The Journal of Chemical Physics*. 2022. V. 156. № 20. P. 201101-1–6. <https://doi.org/10.1063/5.0092248>
14. Gordienko V.M., Grechin S.S., Ivanov A.A. et al. Highly efficient generation of second and third harmonics of a femtosecond Cr: forsterite laser in nonlinear optical crystals // *Kvantovaya Elektronika*. 2005. V. 35. № 6. P. 525–526. <https://doi.org/10.1070/QE2005v035n06ABEH006618>
15. Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Shandarov Yu.A. et al. Ultrafast relaxation of electronically-excited states of a styryl dye in the cavity of cucurbit[n]urils (n = 6,7) // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 647. P. 157–160. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.01.063>

АВТОРЫ

Евгений Сергеевич Медянцеv — инженер, КККиФ НИЦ «Курчатовский институт», 119421, Москва, Россия; аспирант, Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), 141701, Долгопрудный, Московская обл., <https://orcid.org/0000-0003-0153-1332>, evgenkupffer@gmail.com

Наталья Анатольевна Лобова — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, КККиФ НИЦ «Курчатовский институт», 119421, Москва, Россия; доцент, Московский физико-технический институт (Национальный Исследовательский Университет), 141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия; Scopus ID: 7003682729, <https://orcid.org/0000-0002-6347-7258>, lobova_n_a@mail.ru

Александр Викторович Кошкин — канд. хим. наук, заведующий лабораторией сенсорики, КККиФ НИЦ «Курчатовский институт», 119421, Москва; Scopus ID: 7004410818, <https://orcid.org/0000-0002-4553-4685>; avk@photonics.ru

Александр Александрович Ланин — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия; научный сотрудник, Российский квантовый центр, Сколково, 143025, Московская область, Россия; Scopus ID: 25621104800, <https://orcid.org/0000-0003-1007-9018>; lanin@physics.msu.ru

AUTHORS

Evgeny S. Mediantsev — Engineer, NRC "Kurchatov Institute", 119421, Moscow, Russia; Postgraduate Student, Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow Region, Russia, <https://orcid.org/0000-0003-0153-1332>, evgenkupffer@gmail.com

Natalia A. Lobova — PhD in Chemistry, Senior Researcher, NRC "Kurchatov Institute", 119421, Moscow, Russia; Associate Professor, Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow Region, Russia; Scopus ID: 7003682729, <https://orcid.org/0000-0002-6347-7258>, lobova_n_a@mail.ru

Alexander V. Koshkin — PhD in Chemistry, Head of the Sensory Laboratory, NRC "Kurchatov Institute", 119421, Moscow, Russia; Scopus ID: 7004410818, <https://orcid.org/0000-0002-4553-4685>; avk@photonics.ru

Alexandr A. Lanin — PhD in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Lomonosov Moscow State University, 119992, Moscow, Russia; Researcher, Russian Quantum Center, 143025, Skolkovo, Moscow Region, Russia; Scopus ID: 25621104800, <https://orcid.org/0000-0003-1007-9018>; lanin@physics.msu.ru

Анатолий Александрович Иванов — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, КККиФ НИЦ «Курчатовский институт», 119421, Москва, Россия; научный сотрудник, Российский квантовый центр, 143025, Сколково, Московская область, Россия; Scopus ID: 7404526740; <https://orcid.org/0000-0001-7069-5539>; ivanov.photonics@mail.ru

Anatoly A. Ivanov — PhD in Physics and Mathematics, Senior Researcher, NRC "Kurchatov Institute", 119421, Moscow, Russia; Researcher, Russian Quantum Center, 143025, Skolkovo, Moscow Region, Russia; Scopus ID 7404526740; <https://orcid.org/0000-0001-7069-5539>; ivanov.photonics@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 29.09.2023
Одобрена после рецензирования 28.12.2023
Принята к печати 29.02.2024*

*The article was submitted to the editorial office 29.09.2023
Approved after review 28.12.2023
Accepted for publication 29.02.2024*