

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В АТМОСФЕРЕ И ОКЕАНЕ

УДК 535.37

Н.С. Савенкова<sup>1</sup>, Р.Т. Кузнецова<sup>1</sup>, В.А. Светличный<sup>1</sup>, Г.В. Майер<sup>1</sup>,  
С.С. Иванова<sup>2</sup>, П.А. Стужин<sup>2</sup>, И.П. Калашникова<sup>3</sup>, Л.Г. Томилова<sup>3</sup>

### Оптическое ограничение мощного лазерного излучения комплексами азапорфиринов и дифталоцианинов с металлами

<sup>1</sup>Томский государственный университет

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>3</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка

Поступила в редакцию 2.11.2005 г.

Изучены спектрально-люминесцентные, фотохимические и нелинейно-оптические свойства азапроизводных порфина. На основе анализа спектрально-люминесцентных характеристик этих соединений определены эффективности образования ионных форм, триплетных молекул, фотопревращений и ограничения мощного лазерного излучения в УФ- и видимой областях спектра.

#### Введение

Производные порфина и их комплексы с различными металлами привлекают пристальное внимание многих исследователей благодаря ярко выраженным электрохромным и полупроводниковым свойствам, а также уникальным спектральным характеристикам в основном и возбужденном состояниях. Эти особенности открывают новые перспективные области их применения: одна из них связана с использованием таких соединений в качестве эффективных оптических ограничителей высокоинтенсивного лазерного излучения [1–3]. Проявление полезных свойств определяется электронными свойствами тетрапиррольного макроцикла, а также природой центрального металла. В связи с этим были изучены производные азапорфирина и фталоцианина в комплексе с металлами III группы, в особенности индия, для которых был обнаружен лимитирующий эффект [4, 5]. Особый интерес с этой точки зрения представляют синтезированные в последние годы дифталоцианиновые комплексы [6, 7], сложная неплоская структура которых и связанные с ней свойства могут быть перспективными для целей оптического ограничения (ОО).

В связи с этим целью данной работы является изучение спектрально-люминесцентных, нелинейно-оптических и фотохимических свойств гексадеказамещенных дифталоцианинов и азапорфиринов в комплексе с металлами при возбуждении в разные электронные состояния, а также исследование оптического ограничения мощного (до 400 МВт/см<sup>2</sup>) излучения ХеСl и 2-й гармоники Nd:YAG-лазера.

#### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны производные фталоцианина и азапорфирина. Вы-

бор этих соединений связан с наличием в их структуре мезоатомов азота, которые обуславливают возможность взаимодействия с растворителем, т.е. изменения структуры при образовании ионной или нейтральной форм, а значит, и спектральных свойств таких соединений в зависимости от растворителя и электронного состояния. Фталоцианиновые производные представлены в виде дифталоцианиновых комплексов лютеция, самария, тулия (рис. 1, а, б).

Азапорфирины являются комплексами диаза- и тетразапорфиринзамещенных с трехвалентными металлами: индий (In), галлий (Ga) и алюминий (Al). В качестве экстралигандов выступают атомы фтора, хлора и брома (рис. 1, в). Методика синтеза соединений описана в [6–8]. В качестве растворителей использовали хлороформ и этилацетат. Добавки соляной кислоты (HCl) и диметиламина (DMA) (все растворители марки ХЧ) применялись для идентификации формы молекулы (нейтральной или ионной).

Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции регистрировались на спектрометре SM2203 («Solar», Беларусь). В качестве источников возбуждения при исследовании ограничительных свойств соединений использовались два лазера: эксимерный ХеСl-лазер ( $\lambda = 308$  нм,  $E_{\text{имп}}$  до 40 мДж,  $\tau = 10$  нс) и вторая гармоника Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 532$  нм,  $\tau = 15$  нс,  $E_{\text{имп}}$  до 100 мДж). Начальное пропускание исследуемых растворов  $T_0$ , измеренное на спектрометре, составляло от 40 до 70%. Спектры короткоживущего наведенного поглощения измерялись на оригинальной установке лазерного фотолиза, описанной в [3]. В этой же работе представлена и методика оценки квантового выхода порфириноподобных молекул в триплетное состояние ( $\phi_T$ ).

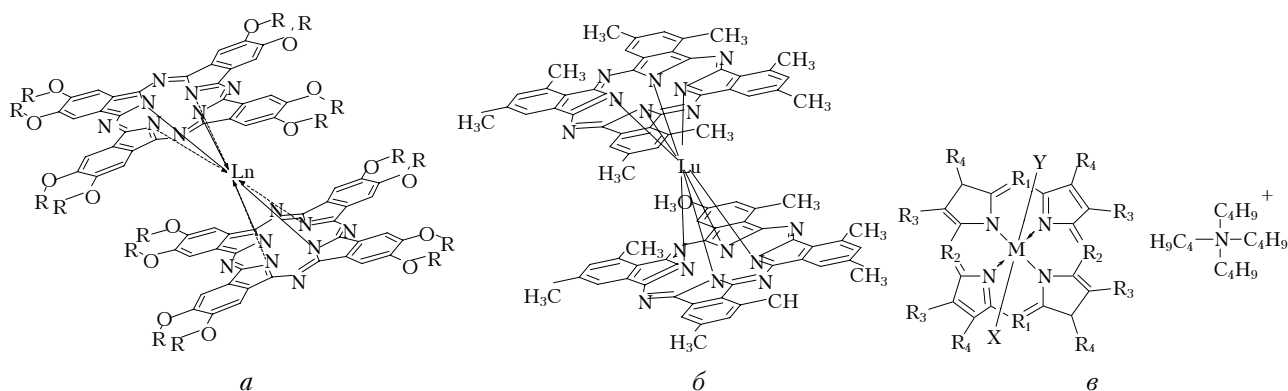


Рис. 1. Структурные формулы: *a* – комплексов дифталоцианина: гексадека-пропилоксидифталоцианин лютеция –  $\text{Lu}[(\text{OC}_3\text{H}_7)_8\text{Pc}]_2$ ;  $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{Ln}=\text{Lu}$ ; гексадека-пентилоксидифталоцианин тулия –  $\text{Tm}[(\text{OC}_5\text{H}_{11})_8\text{Pc}]_2$ ;  $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{Ln}=\text{Tm}$ ; гексадека-бензилоксидифталоцианин самария –  $\text{Sm}[(\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Pc}]_2$ ;  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{Ln}=\text{Sm}$ ; *б* – гексадека-метилдифталоцианин лютеция –  $\text{Lu}[(\text{CH}_3)_8\text{Pc}]_2$ ; *в* – комплексов азапорфина:  $\text{ClInDAPMe}_4\text{Bu}_4$ ;  $\text{M}=\text{In}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Y}$  – отсутствует,  $\text{R}_1=\text{N}$ ,  $\text{R}_2=\text{CH}$ ,  $\text{R}_3=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_4=\text{C}_4\text{H}_9$  – хлориндий-диазапорфин;  $\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$ ;  $\text{M}=\text{Ga}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Y}$  – отсутствует,  $\text{R}_1=\text{N}$ ,  $\text{R}_2=\text{CH}$ ,  $\text{R}_3=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_4=\text{C}_4\text{H}_9$  – хлоргаллий-диазапорфин;  $\text{F}_2\text{InDAPMe}_4\text{Bu}_4\text{tba}^+$ ;  $\text{M}=\text{In}$ ,  $\text{X}=\text{Y}=\text{F}$ ,  $\text{R}_1=\text{N}$ ,  $\text{R}_2=\text{CH}$ ,  $\text{R}_3=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_4=\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{tba}^+=\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  – тетрабутиламмониевая соль дифториндий-диазапорфина;  $\text{F}_2\text{InOPTAR}$   $\text{tba}^+$ ;  $\text{M}=\text{In}$ ,  $\text{X}=\text{Y}=\text{F}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{tba}^+=\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  – тетрабутиламмониевая соль дифториндий-диазапорфина;  $\text{FInOPTAR}$ :  $\text{M}=\text{In}$ ,  $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Y}$  – отсутствует,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$  – фториндий-октафенилтетразапорфин;  $\text{ClInOPTAR}$ :  $\text{M}=\text{In}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Y}$  – отсутствует,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$  – хлориндий-октафенилтетразапорфин;  $\text{ClGaOPTAR}$ :  $\text{M}=\text{Ga}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Y}$  – отсутствует,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$  – хлоргаллий-октафенилтетразапорфин;  $\text{BrInOPTAR}$ :  $\text{M}=\text{In}$ ,  $\text{X}=\text{Br}$ ,  $\text{Y}$  – отсутствует,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$  – броминдий-октафенилтетразапорфин;  $\text{BrAlOPTAR}$ :  $\text{M}=\text{Al}$ ,  $\text{X}=\text{Br}$ ,  $\text{Y}$  – отсутствует,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$  – бромалюминий-октафенилтетразапорфин;  $\text{PhInOPTAR}$ :  $\text{M}=\text{In}$ ,  $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Y}$  – отсутствует,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$  – фенилнорий-октафенилтетразапорфин;  $\text{CH}_3\text{COOIn}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{TAP}$ :  $\text{M}=\text{In}$ ,  $\text{X}=\text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{Y}$  – отсутствует,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$   $\text{OCH}_3$  – индийацетат-окта-*n*-оксиметил-фенилтетразапорфин

Квантовые выходы фотопревращений определялись спектроскопическим методом [2]. Для оценки эффективности образования ионных форм органическими соединениями выбрана величина  $pK$ , характеризующая вероятность присоединения протона при взаимодействии с протондонорным растворителем. Значения  $pK$  в основном и возбужденном флуоресцентном состояниях находятся по экспериментальным кривым титрования, построенным по изменениям в спектрах поглощения  $pK(S_0)$  и флуоресценции  $pK(S_0^{\text{fl}})$ , из значения  $-\lg[\text{HCl}]$ , при котором протонирование осуществляется наполовину. Значение  $pK$  для возбужденного франккондонковского состояния ( $pK_a^{\text{fl-k}}$ ) определялось по сдвигу  $S_0 \rightarrow S_1$  полосы [9].

В качестве характеристики ОО раствора выбран коэффициент ограничения излучения  $\text{KO} = T_0/T_W$ , где  $T_0$  – линейное пропускание раствора, измеренное с помощью спектрофотометра,  $T_W$  – пропускание при плотности мощности лазерного излучения, равной  $W$ .

## Результаты и обсуждение

### Стационарные спектры поглощения и люминесценции

На рис. 2 приведены стационарные спектры поглощения производных азапорфина и дифталоцианина, из которых видно, что все комплексы соответствующих молекул в хлороформе имеют качественно похожие спектры поглощения, характеризующиеся интенсивными полосами в области 600–

700 нм. Увеличение батохромного смещения  $Q$ -полосы в зависимости от природы центрального атома металла свидетельствует об индукционном эффекте лиганда – электроннодонорном или акцепторном – по отношению к порфириновому кольцу. В коротковолновой области ( $\approx 380$  нм) электронных спектров поглощения (ЭСП) (см. рис. 2) находится полоса  $S_0\text{Core}$ , характерная для производных порфина. Интенсивность и форма полосы индивидуальны. Например, раствор  $\text{F}_2\text{InOPTAR}$   $\text{tba}^+$  выделяется среди октафенилтетразапорфиринов (рис. 2, *a*, кривая 4). Это соединение представляет собой ионную пару дифторированного порфиринового цикла с тетрабутиламмонием. Его спектры поглощения имеют невысокую интенсивность полосы  $S_0\text{Core}$  по сравнению с другими тетразапорфинами, а в видимой области имеют два ярко выраженных максимума на 649 и 714 нм.

Также существенно отличается среди тетразапорфиринов  $\text{PhInOPTAR}$  (рис. 2, *б*), так как полоса  $S_0\text{Core}$  ( $S_0 \rightarrow S_3$ -переход) в нейтральном хлороформе располагается в более длинноволновой области ( $\lambda_{\text{max}} = 400$  нм) по сравнению с другими OPTAR. В нейтральных растворах всех остальных тетразапорфиринов:  $\text{ClInOPTAR}$ ,  $\text{BrInOPTAR}$ ,  $\text{ClGaOPTAR}$  и  $\text{BrAlOPTAR}$  имеется полоса в области 380 нм. Незначительное подкисление раствора  $\text{PhInOPTAR}$ , усиливающее межмолекулярные взаимодействия, убирает индивидуальность спектра, он полностью совпадает со спектрами остальных OPTAR, т.е.  $Q$ -полоса остается на месте, а полоса  $S_0\text{Core}$  смещается в область 380 нм. При дальнейшем подкислении раствора  $\text{PhInOPTAR}$  наблюдаются изменения

в спектрах (см. рис. 2, б, кривая 2), аналогичные изменения для других ОПТАР, связанные с образованием ионных форм. Данное отличие в положении  $S_0 \rightarrow S_3$ -перехода может быть обусловлено способностью объемного экстралиганда Ph координировать с локализованной электронной плотностью в своей молекуле, которая ослабляется в результате межмолекулярных взаимодействий.

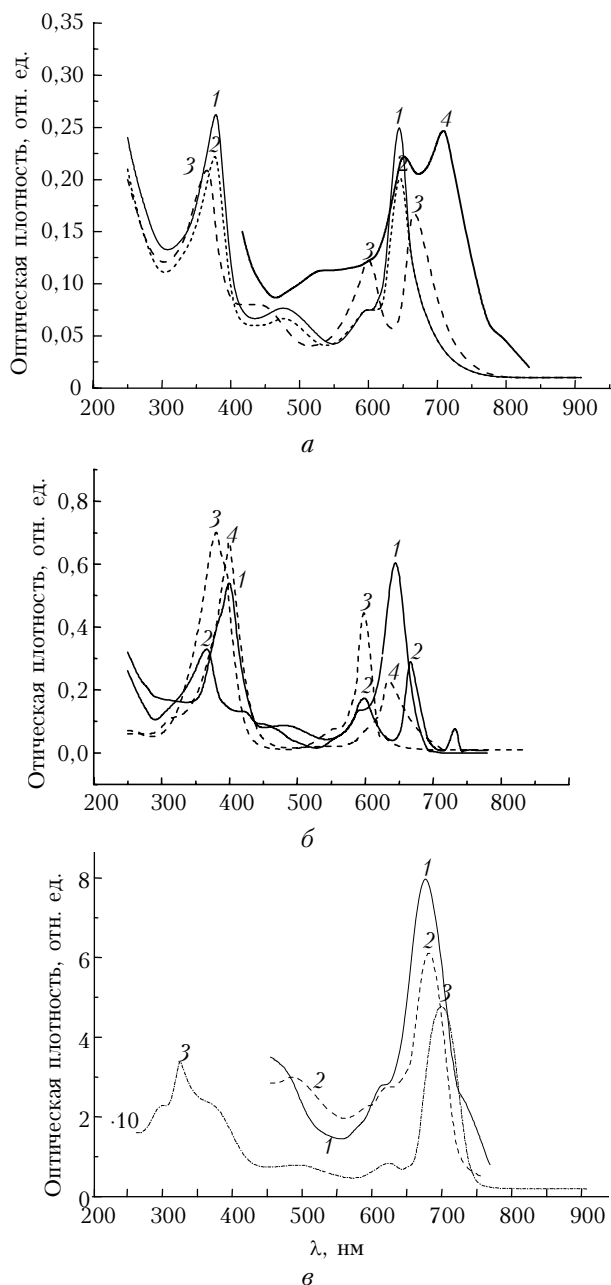


Рис. 2. Спектры поглощения: а — FInOPTAR в  $\text{CHCl}_3$   $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л (1–3), с добавлением HCl: 0,005% (2); 0,05% (3);  $\text{F}_2\text{InOPTAR tba}^+$  в хлороформе  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (4); б — растворов в хлороформе  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л; PhInOPTAR (1, 2); ClInDAPMe<sub>4</sub>Bu<sub>4</sub> (3, 4), с добавлением HCl: 0,05% (2); 1% (4); в — растворов в хлороформе Tm[(OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>8</sub>Pc]<sub>2</sub> (1), Sm[(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>Pc]<sub>2</sub> (2), Lu[(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Pc]<sub>2</sub> (3);  $C = 6 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1);  $10^{-4}$  моль/л (2, 3)

В спектрах поглощения дифталоцианиновых комплексов в видимой области наблюдается несколько максимумов, которые согласно [7, 8, 10] соответствуют нескольким формам. Все комплексы имеют характерный для соединений подобного типа максимум в области 660–680 нм (Q-полоса) и соответствующий полосе Sore в области 320 нм, которая отвечает за поглощение π-сопряженной системы. Максимумы на 630 и 720 нм соответствуют согласно [7, 8, 10] восстановленной и окисленной формам. Соотношение этих форм в растворе зависит от структуры и может изменяться (рис. 2, в): в растворе Lu[(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Pc]<sub>2</sub> преобладает нейтральная форма, в Lu[(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>8</sub>Pc]<sub>2</sub> и Sm[(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>Pc]<sub>2</sub> присутствуют нейтральная и восстановленная, в Tm[(OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>8</sub>Pc]<sub>2</sub> — нейтральная и окисленная формы. Помимо перечисленных максимумов, в ЭСП всех комплексов присутствует максимум в области 460–480 нм, за который отвечает неспаренный электрон, характерный для дифталоцианиновых комплексов редкоземельных элементов, являющихся стабильными радикалами [10]. К сожалению, в литературе не приводится структура окисленной и восстановленной формы. На данном этапе исследования можно предполагать, что окисленная форма образуется в результате отрыва электрона или присоединения протона к мезоатому азота, а восстановленная — в результате присоединения электрона к электроноакцепторному центру, по-видимому, лиганду. Необходимы дальнейшие исследования для определения структуры этих форм.

Поскольку исследованные соединения имеют в своем составе атомы азота в мезоположениях, способные к локализации электронной плотности, в некоторых случаях изучалась эффективность образования протонированных форм молекул по этим центрам. Эти результаты приведены в табл. 1, из которой, в соответствии с результатами, приведенными в [11], следует, что протонирование комплексов азапорфиринов осуществляется более эффективно по сравнению с безметалльными азапорфиринами, что объясняется электронодонорными по отношению к порфиновому циклу свойствами лигандов. Согласно нашим результатам лучшие доноры электронной плотности среди комплексов азапорфиринов как в основном, так и в возбужденном состоянии — FIn и PhIn.

Таблица 1

Эффективность присоединения протона в основном и  $S_1$  возбужденном состояниях

Соединение в $\text{CHCl}_3$ $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л	$pK_a(S_0)$	$pK_a(S_1^{Ф-к})$	$pK_a(S_1^{Ф1})$
FInOPTAR	3,1	4,1	3,25
ClGaDAPMe <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub>	1,4	2,9	1,75
ClInDAPMe <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub>	2,6	4,1	2,7
$\text{F}_2\text{InDAPMe}_4\text{Bu}_4^+ \text{tba}^+$	2,5	4,5	2,4
PhInOPTAR	3	4	3,2
ClInOPTAR	2,4	3,4	2,5
BrInOPTAR	2,1	3,1	2,65
BrAlOPTAR	1	2,8	1,2
ClGaOPTAR	< 0,4	—	—

Из табл. 1 также следует, что эффективность присоединения протона в возбужденном состоянии увеличивается в результате увеличения электронной плотности на мезоатомах азота при  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходе. Это означает, что в возбужденном  $S_1$ -состоянии молекула может присоединить протон из сольватной оболочки и образовать протонированную форму, которая может быть причиной изменения поглощения из возбужденных состояний молекул, а также первичным фотопродуктом при облучении нейтральных растворов.

Что касается флуоресцентных характеристик азапорфиринов, то при возбуждении как в полосу Сорэ, так и в длинноволновую полосу возникает флуоресценция с максимумом излучения в области 600 нм для диазапорфиринов, 660 нм — тетразапорфиринов (рис. 3,а).

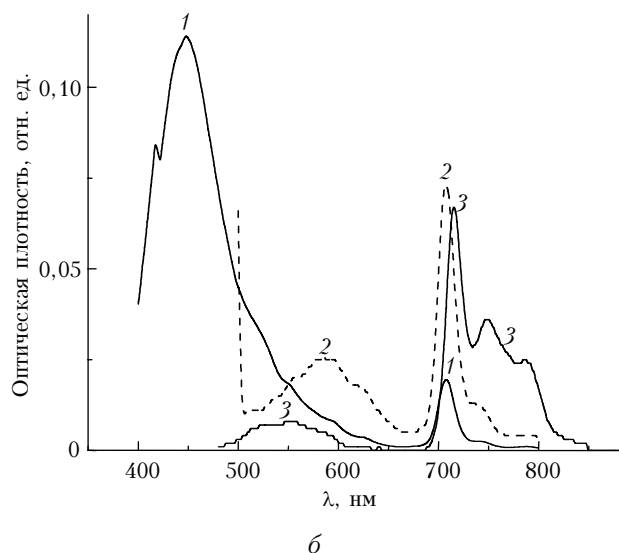
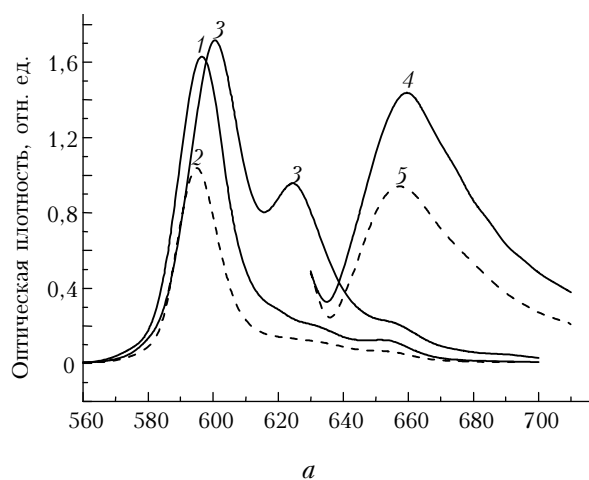


Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов: а — в хлороформе  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л  $ClGaDAPMe_4Bu_4$  (1, 2);  $ClInDAPMe_4Bu_4$  (3);  $FInOPTAP$  (4, 5). С добавлением  $HCl$  0,05% (2, 3);  $\lambda_{возб} = 385$  нм (1, 2); 400 нм (3); 625 нм (4, 5). Интенсивность полосы увеличена в 10 раз (3, 4, 5); б — в хлороформе  $Lu[(OC_3H_7)_8Pc]_2$  (1, 2),  $Tm[(OC_5H_{11})_8Pc]_2$  (3);  $\lambda_{возб} = 360$  нм (1); 495 нм (2); 470 нм (3)

Следует заметить, что нейтральные растворы с центральным атомом Ga излучают гораздо лучше, чем азапорфирины с центральным атомом In (см. рис. 3,а), что связано, по-видимому, с большим значением константы скорости синглет-триплетной конверсии для  $ClInDAPMe_4Bu_4$  по сравнению с  $ClGaDAPMe_4Bu_4$  из-за наличия более «тяжелого» атома In [12].

Анализируя спектры флуоресценции подкисленных растворов азапорфиринов, можно выделить особенность, характерную для всех: при переходе в ионную форму интенсивность флуоресценции уменьшается. Например, при добавлении к раствору  $FInOPTAP$  одного и более процента кислоты флуоресценция тушится практически до нуля. В случае комплекса диазапорфирина с Ga излучает не только нейтральная, но и катионная форма в более длинноволновой области с  $\lambda_{max} = 625$  нм (см. рис. 3,а).

При изучении спектров флуоресценции дифталоцианинов (рис. 3,б) обнаружена многополосная флуоресценция, что соответствует многоцентровому поглощению этих соединений. Флуоресценцию с максимумами на 708–710 нм мы отнесли к нейтральной форме. Окисленная форма флуоресцирует с максимумами на 740 и 788 нм. При возбуждении в полосу поглощения, отнесенную к стабильному радикалу ( $\lambda \approx 480$ –500 нм, см. рис. 2,в), наблюдается флуоресценция с максимумом на 570–585 нм (см. рис. 3,б), что соответствует флуоресценции восстановленной формы, которая при возбуждении в другие, например, более коротковолновые полосы не проявляется. Кроме того, при возбуждении в полосу Сорэ обнаружена коротковолновая флуоресценция дифталоцианинов с максимумом в области 400–450 нм (рис. 3,б), отнесение которой на данном этапе затруднительно.

### Ограничение мощного лазерного излучения

Установлено, что при воздействии мощного лазерного излучения на растворы исследуемых соединений наблюдается уменьшение в разной степени начального (линейного) пропускания с увеличением интенсивности падающего излучения. Характерный для каждого соединения порог, при котором пропускание начинает уменьшаться, разный: от  $5 \div 10$  до  $150$   $MВт/см^2$  (рис. 4).

Характер кривых ослабления зависит от структуры молекул, растворителя и добавок в него, а также от длины волны лазерного излучения. Форма кривых зависимости  $T(W)$  различна: гладкие кривые отражают процесс с насыщением уменьшения пропускания (1–3, рис. 4,а), есть кривые с точками перегиба (4, рис. 4,а), а также кривые, для которых процесс уменьшения пропускания нарастает с увеличением интенсивности излучения (2, 3, рис. 4,б). Причем для  $ClGaDAPMe_4Bu_4$  наблюдается даже некоторое «просветление» подкисленного раствора (1, рис. 4,б) в области  $20$ – $70$   $MВт/см^2$ , за которым следует «затемнение» при увеличении плотности мощности выше  $100$   $MВт/см^2$ .

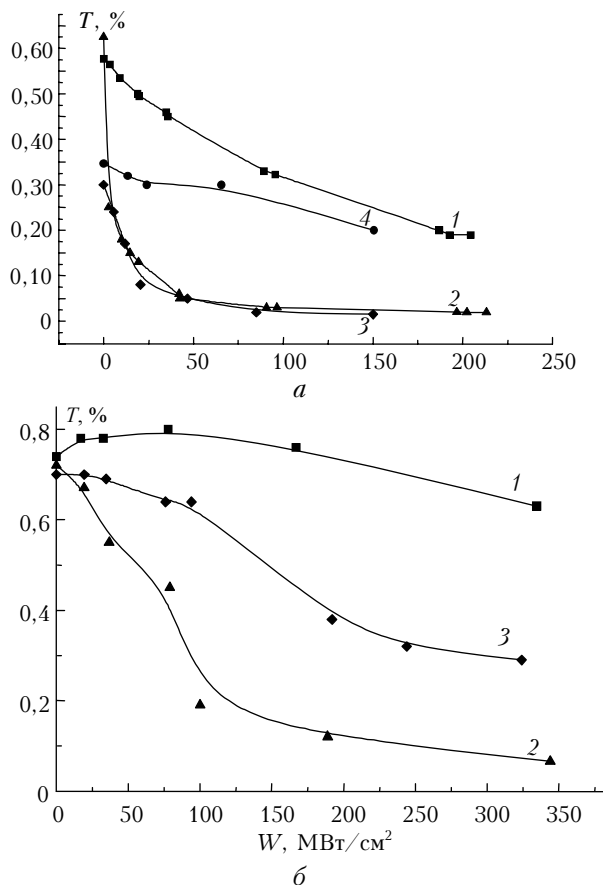


Рис. 4. Зависимость пропускания от плотности мощности накачки  $T(W)$  мощного излучения: *a* – XeCl-лазера: PhInOPTAP (1, 2);  $\text{Sm}[(\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Pc}]_2$  (3);  $\text{Lu}[(\text{CH}_3)_8\text{Pc}]_2$  (4); добавка HCl (2); *б* – 2-й гармоники Nd:YAG-лазера:  $\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$  (1);  $\text{Sm}[(\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Pc}]_2$  (2);  $\text{Lu}[(\text{CH}_3)_8\text{Pc}]_2$  (3)

Эти особенности говорят о сложности механизма ограничения при изменении плотности мощности накачки, который может включать несколько процессов.

Суммарные результаты по ОО приведены в табл. 2, из которой видно, что при разном начальном пропускании ( $T_0$ ) изученных соединений 30–85% они в разной степени ограничивают мощное излучение в видимом или УФ-диапазонах спектра. Максимальное значение КО для УФ- и видимой областей среди дифталоцианиновых комплексов наблюдается у  $\text{Sm}[(\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Pc}]_2$ . В ряду производных азапорфирина наибольшие значения КО в УФ получены для ионной формы PhInOPTAP. Следует отметить, что нейтральные растворы диазапорфиринов практически не ограничивают видимое излучение, подкисление увеличивает КО, и наоборот, подкисленные растворы диазапорфиринов хуже ограничивают мощное УФ-излучение, чем соответствующие нейтральные. Таким образом, эффективность ОО изменяется при подкислении изученных растворов, так как возможность присоединения протона в возбужденном состоянии может внести изменения в механизм ограничения.

### Наведенное поглощение

Спектр наведенного поглощения (НП) представлен оставшимся поглощением молекул в основном состоянии – кривая ниже оси абсцисс, и, собственно, поглощением возбужденных молекул – кривая выше оси абсцисс (рис. 5). Для азапорфиринов присутствует и то, и другое поглощение. Наведенное поглощение, например  $\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$ , в  $S_0$ -состоянии не просто уменьшается по интенсивности ( $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ нм}$ ), но и появляется поглощение,

Таблица 2

Характеристики оптического ограничения дифталоцианиновых и азапорфириновых комплексов в хлороформе

Соединение в хлороформе	$\lambda_{\text{возб}} = 308 \text{ нм}$			$\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$		
	$T_0, \%$	КО	$W, \text{ МВт/см}^2$	$T_0, \%$	КО	$W, \text{ МВт/см}^2$
$\text{Lu}[(\text{CH}_3)_8\text{Pc}]_2$	0,35	2	150	0,70	2,5	150
$\text{Lu}[(\text{OC}_3\text{H}_7)_8\text{Pc}]_2$	0,33	2,5	150	0,83	2	150
$\text{Tm}[(\text{OC}_3\text{H}_7)_8\text{Pc}]_2$	0,55	1,5	110	0,86	3	350
$\text{Sm}[(\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Pc}]_2$	0,56	21	90	0,72	18	320
$\text{F}_2\text{InOPTAP}^- \text{tba}^+$	—	—	—	0,72	1,5	150
$\text{FlInOPTAP}$	0,72	5	150	0,61	2	150
$\text{FlInOPTAP} + 0,1\% \text{ HCl}$	0,44	5	200	0,88	1,4	200
$\text{BrInOPTAP}$	0,44	6,5	200	0,83	3	200
$\text{BrInOPTAP} + 0,1\% \text{ HCl}$	—	—	—	0,82	4,5	200
$\text{PhInOPTAP}$	0,58	4,5	200	0,74	4	200
$\text{PhInOPTAP} + 0,1\% \text{ HCl}$	0,63	31,5	200	—	—	—
$\text{ClInOPTAP}$	0,45	4,5	200	—	2,5	200
$\text{BrAlOPTAP}$	0,44	2,5	200	—	—	—
$\text{BrAlOPTAP} + 0,1\% \text{ HCl}$	0,46	6	200	—	—	—
$\text{ClInDAPMe}_4\text{Bu}_4$	0,5	10,2	150	0,81	1,05	150
$\text{ClInDAPMe}_4\text{Bu}_4 + \text{HCl}$	0,47	3,6	150	0,77	2	150
$\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$	0,69	3,8	150	0,86	1,1	150
$\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4 + \text{HCl}$	0,73	1,7	150	0,74	1,2	150
$\text{F}_2\text{InDAPMe}_4\text{Bu}_4^- \text{tba}^+$	0,73	1,7	150	0,63	3	150
$\text{F}_2\text{InDAPMe}_4\text{Bu}_4^- \text{tba}^+ \text{ HCl}$	0,75	1,4	150	—	—	—
$\text{CH}_3\text{COOIn}(\text{OCH}_2\text{Ph})_8\text{TAP}$	—	—	—	0,72	1,8	150

принадлежащее ионной форме ( $\lambda_{\max} = 605$  нм), т.е. в  $S_1$ -состоянии  $\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$  присоединяет протон из растворителя (рис. 5,а).

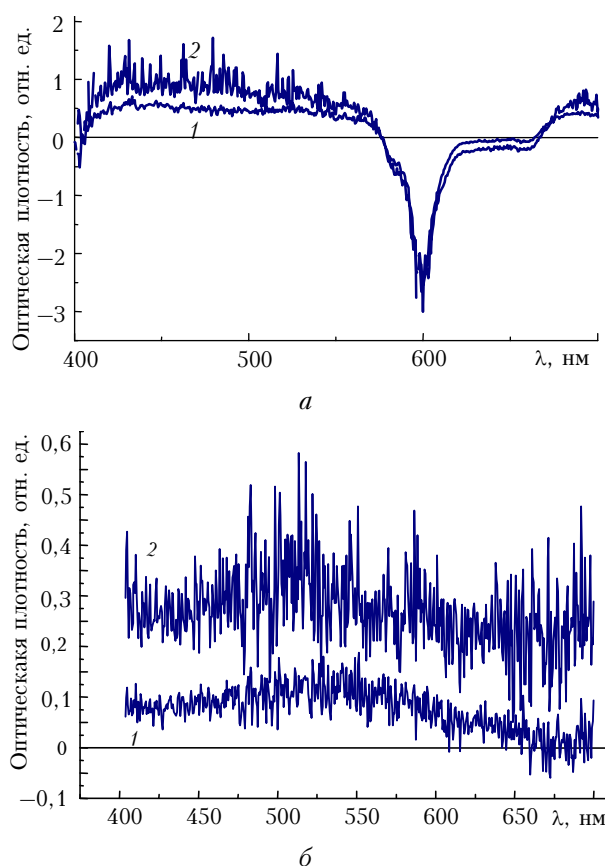


Рис. 5. Спектры наведенного поглощения: а –  $\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$  в  $\text{CHCl}_3$ , без задержки (1); с задержкой  $\approx 30$  нс (2); б –  $\text{Sm}[(\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Pc}]_2$  в  $\text{CHCl}_3$ , без задержки (1); с задержкой  $\approx 30$  нс (2)

Оценки выходов в  $T$ -состояния ( $\varphi_T$ ), приведенные в табл. 3, согласуются с флуоресцентными характеристиками: наименьший выход  $\varphi_T$  получен для  $\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$ , который излучает более эффективно по сравнению с  $\text{ClInDAPMe}_4\text{Bu}_4$  и  $\text{FlInOPTAP}$ .

Таблица 3  
Характеристики наведенного поглощения и выходы  $T$ -состояний для некоторых азапорфиринов

Соединение в $\text{CHCl}_3$	$\varphi_T$	$\lambda_{\max}^{\text{н.п.}}$ , нм
$\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$	0,25	600
$\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4 + 1\% \text{HCl}$	0,44	630
$\text{ClInDAPMe}_4\text{Bu}_4$	0,60	640
$\text{ClInDAPMe}_4\text{Bu}_4 + 0,3\% \text{HCl}$	0,55	645
$\text{FlInOPTAP}$	0,5	550
$\text{FlInOPTAP} + \text{HCl}$	$\approx 1$	532
$\text{F}_2\text{InOPTAP} \text{tba}^+$	0,8	490
$\text{BrInOPTAP}$	0,6	560
$\text{BrInOPTAP} + 0,1\% \text{HCl}$	$\approx 1$	555
$\text{PhInOPTAP}$	0,77	650
$\text{PhInOPTAP} + \text{DMA}$	0,58	650

Протонированные формы комплексов диазапорфиринов и октафенилтетразапорфиринов (в подкисленных растворах) излучают менее эффективно, их  $\varphi_T$  выше по сравнению с нейтральной формой.

Для дифталоцианиновых комплексов поглощение молекул в  $S_0$ -состоянии в возбужденном объеме отсутствует – спектр регистрируется только выше оси абсцисс (см. рис. 5). Это может быть обусловлено как полным 100%-м переходом молекул в  $T$ -состояние, так и наличием изначально нескольких форм, равновесие между которыми может меняться вследствие возбуждения, что является причиной уменьшения пропускания мощного излучения. Об этом свидетельствует и отсутствие явных полос поглощения в возбужденном состоянии – оно, как правило, неселективное (рис. 5,б). Следует отметить, что интенсивность НП в видимой области увеличивается с задержкой, т.е. ОО для более длинных импульсов будет еще выше.

Таким образом, эффективность ОО в большинстве случаев коррелирует с увеличением выходов в  $T$ -состоянии, т.е. ОО происходит по механизму перепоглощения лазерного излучения триплетными молекулами. С другой стороны, ОО растворами, например диазапорфиринов, в видимой области практически отсутствует (см. табл. 3), хотя НП на 532 нм не равно нулю, что может быть связано со сдвигом ион-нейтрального равновесия, как в синглетном (см. рис. 5,а), так и в триплетном состояниях, что требует дополнительного изучения.

### Фотопревращения исследуемых комплексов при мощном лазерном возбуждении

При взаимодействии с мощным лазерным излучением исследуемые соединения подвергаются фотопревращениям, поэтому в работе были обсуждены пути и определены характеристики этих фотопревращений.

Значительные изменения в спектрах поглощения после облучения наблюдались для дифталоцианиновых комплексов, причем более эффективные фотопревращения происходят при возбуждении  $\text{XeCl}$ -лазером. В данном случае уменьшается поглощение нейтральной формы и происходит перераспределение интенсивности в длинноволновую область, где согласно [7, 10] поглощает окисленная форма (рис. 6,а). Качественно похожие изменения наблюдаются для производных диазапорфиринов, при этом поглощение и излучение нейтральных растворов сдвигаются в сторону катионной формы в результате облучения (рис. 6,б). Из табл. 4 видно, что более эффективные фотопревращения испытывает нейтральная форма по сравнению с катионной, а совпадение квантовых выходов фотопревращений комплексов диазапорфиринов с  $\text{In}$  и  $\text{Ga}$  показывает, что эти превращения (от нейтральной к катионной форме) происходят не в триплетном, выходы в которые существенно различаются (см. табл. 3), а в синглетном  $S_1$ -состоянии, что подтверждается и по спектрам НП (см. рис. 5,а).

Таблица 4

## Значения квантовых выходов фотопревращений исследуемых соединений

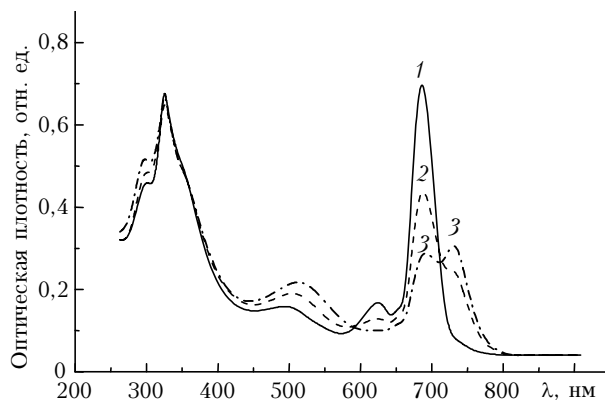
Соединение в $\text{CHCl}_3$	$\Phi^{332}$	$\Phi^{308}$
$\text{Lu}[(\text{CH}_3)_8\text{Pc}]_2$ (НФ)	$2,2 \cdot 10^{-4}$ (300)	$2,45 \cdot 10^{-2}$ (150)
$10^{-4}$ моль/л	$6,2 \cdot 10^{-4}$ (35)	$4,6 \cdot 10^{-2}$ (10)
$\text{Lu}[(\text{CH}_3)_8\text{Pc}]_2$ (ИФ)		$1,2 \cdot 10^{-2}$ (10)
$10^{-4}$ моль/л + HCl		$5 \cdot 10^{-2}$ (150)
$\text{Lu}[(\text{OC}_3\text{H}_7)_8\text{Pc}]_2$ (НФ)		$8,2 \cdot 10^{-2}$ (10)
$10^{-4}$ моль/л		$1,5 \cdot 10^{-2}$ (150)
$\text{Lu}[(\text{OC}_3\text{H}_7)_8\text{Pc}]_2$ (ИФ)		$5,5 \cdot 10^{-2}$ (20)
$10^{-4}$ моль/л + HCl		$5,2 \cdot 10^{-2}$ (100)
$\text{Sm}[(\text{O} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Pc}]_2$ (НФ)	$9 \cdot 10^{-3}$ (330)	$5,9 \cdot 10^{-2}$ (20)
$5 \cdot 10^{-5}$ моль/л		$2,3 \cdot 10^{-2}$ (85)
$\text{Tm}[(\text{OC}_5\text{H}_{11})_8\text{Pc}]_2$ (НФ)	$1,2 \cdot 10^{-3}$ (90)	$2,5 \cdot 10^{-2}$ (15)
$5 \cdot 10^{-5}$ моль/л		
$\text{F}_2\text{InOPTAP}^- \text{tba}^+$ (НФ)	$6,5 \cdot 10^{-2}$ (350)	
$10^{-4}$ моль/л	$1,6 \cdot 10^{-1}$ (35)	
$\text{PhInOPTAP}$ (НФ)		$5,3 \cdot 10^{-3}$ (150)
$10^{-4}$ моль/л		
$\text{PhInOPTAP}$ (ИФ)		$4,9 \cdot 10^{-3}$ (150)
$10^{-4}$ моль/л + HCl		
$\text{CInDAPMe}_4\text{Bu}_4$		$2,3 \cdot 10^{-3}$ (45)
$2 \cdot 10^{-4}$ моль/л		
$\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$		$2,5 \cdot 10^{-3}$ (45)
$10^{-3}$ моль/л		
$\text{CInDAPMe}_4\text{Bu}_4$		$9,14 \cdot 10^{-4}$ (45)
$5 \cdot 10^{-6}$ моль/л + HCl		
$\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$		$1,8 \cdot 10^{-3}$ (45)
$5 \cdot 10^{-6}$ моль/л + HCl		
$\text{CH}_3\text{COOIn}(\text{OCH}_2\text{Ph})_8\text{TAP}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$ (300)	
$10^{-4}$ моль/л		

Примечание. Цифры в скобках обозначают интенсивность возбуждения, МВт/см<sup>2</sup>.

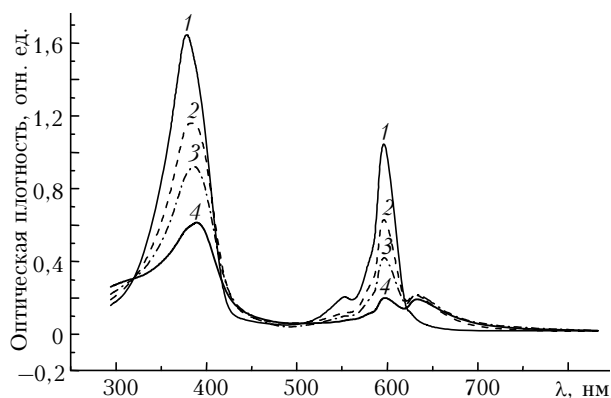
Таким образом, изучение фотопревращений растворов азапорфиринов в хлороформе показало, что фотопревращения происходят с образованием ионных форм, т.е. с присоединением протона к мезоатому азота вследствие увеличения основности при возбуждении. «Следы» HCl, поставляющие протоны в раствор, по-видимому, образуются при лазерном облучении хлороформа. Поскольку, как правило, катионные формы ограничивают мощное лазерное излучение лучше, чем нейтральные, то КО облученных растворов, где образуются катионы, практически не уменьшается по сравнению с КО необлученных растворов. В целом значения квантовых выходов фотопревращений изученных соединений имеют тот же порядок, что лазерно-активные среды  $\approx 10^{-3}$ , что позволяет использовать эти соединения для ограничения мощного лазерного излучения.

## Заклучение

Таким образом, исследование спектрально-люминесцентных характеристик стационарных и короткоживущих состояний, эффективности образования ионных форм, а также фотопревращений изученных соединений с целью применения их в качестве ограничителей мощного лазерного излучения в УФ- и видимой областях спектра позволило сделать следующие выводы:



а



б

Рис. 6. Спектры поглощения: а —  $\text{Lu}[(\text{CH}_3)_8\text{Pc}]_2$  в  $\text{CHCl}_3$  до (1) и после (2, 3) облучения ХеСI-лазером.  $E_{\text{полл}} = 662$  мДж/см<sup>2</sup> (2); 1600 мДж/см<sup>2</sup> (3).  $C = 10^{-4}$  моль/л; б —  $\text{CInDAPMe}_4\text{Bu}_4$  в  $\text{CHCl}_3$  до (1) и после (2, 3, 4) облучения ХеСI-лазером ( $W \sim 45$  МВт/см<sup>2</sup>).  $E_{\text{полл}} = 905$  мДж/см<sup>2</sup> (2); 1810 мДж/см<sup>2</sup> (3); 3320 мДж/см<sup>2</sup> (4).  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л

При изучении дифталоцианиновых комплексов отмечено, что обе формы при мощном УФ-возбуждении ( $\approx 150$  МВт/см<sup>2</sup>) более фотостабильны, чем при  $W = 10$  МВт/см<sup>2</sup> (см. табл. 4). Комплексы лютеция наиболее фотостабильны при облучении ХеСI-лазером по сравнению с другими изученными соединениями. Качественно похожие фотопревращения наблюдаются при облучении 2-й гармоникой Nd:YAG-лазера, но с гораздо меньшей эффективностью, чем при облучении ХеСI-лазером (см. табл. 3).

Следует отметить, что эффективность фотопревращений исследованных соединений уменьшается при увеличении интенсивности возбуждающего излучения (см. табл. 4). Это согласуется с эффектом ограничения мощного лазерного излучения, поскольку при высокоинтенсивном облучении время жизни возбужденного состояния, в котором возможны фотореакции или фотопревращения, уменьшается за счет его расщепления по каналу перепоглощения.

1. Металлы с экстралигандными заместителями не участвуют непосредственно в электронных переходах видимой и ближней УФ-областях, однако через индуктивный эффект влияют на спектральные свойства и особенно на фотофизические, нелинейно-оптические и фотохимические характеристики соединений (эффективность присоединения протона, выхода в триплетные состояния, квантовые выходы фотопревращений, КО).

2. Из анализа спектрально-люминесцентных свойств установлено многообразие форм для растворов комплексов дифталоцианинов как в основном, так и в возбужденном состояниях.

3. Показано, что образование ионных форм за счет присоединения протона к одному из мезоатомов азота, а также окисленных форм в дифталоцианинах изменяет пропускание растворов при мощном возбуждении и участвует в дальнейших необратимых фотопревращениях изученных соединений.

4. Наблюдается корреляция выходов в  $T$ -состояния и эффектов ОО для нейтральных и ионных форм комплексов азапорфиринов, что предполагает участие  $T$ -состояний в перепоглощении мощного лазерного излучения.

5. Увеличение интенсивности НП в дифталоцианинах с увеличением времени задержки указывает на возможность использования изученных соединений для ОО не только наносекундных лазеров, но и импульсов большей (микросекундной) длительности.

6. Фотопревращения изученных соединений в целом не превышают фотопревращения красителей в лазерно-активных средах и осуществляются через образование ионных форм на первом этапе. Эффективность таких фотопревращений уменьшается при увеличении интенсивности облучения и не влияет на эффективность ОО.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 04-02-81002, 04-02-16515) и Федерального агентства по науке (Проект РИ-19.0/002/064).

1. O'Flaherty S.M., Hold S.V., Cook M.Y., Torres T., Chen Y., Hanack M., Blau W.Y. Molecular Engineering of Peripherally and Axially Modified Phtalocyanines for Optical Limiting and Nonlinear Optics // Adv. Mater. 2003. V. 15. N 1. P. 19–32.
2. Кузнецова Р.Т., Савенкова Н.С., Майер Г.В., Шатунов П.А., Семейкин А.С. Физико-химические свойства тетрафенилпорфирина, его октазамещенных

и комплексов с металлами в основном и возбужденном состояниях // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 2–3. С. 171–176.

3. Савенкова Н.С., Кузнецова Р.Т., Латин И.Н., Светличный В.А., Майер Г.В., Шатунов П.А. Спектрально-люминесцентные свойства некоторых порфириновых соединений в разных электронных состояниях // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 99. № 5. С. 785–792.
4. Hanack M., Schneider T., Barthel M., Shirk J.S., Flom S.R., Pong R.G. Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219–221. P. 235–258.
5. Savenkova N.S., Kusnetzova R.T., Mayer G.V., Okorokova E.V., Klueva O.G., Lapin I.N., Svetlichny V.A., Stuzhin P.A., Ivanova S.S. Limitation of Power Laser Radiation by Some Azaporphyrins Derivatives and the Spectral-Luminescences and Photochemical Properties in Different Electronic States // Proc. the 7th Russian-Chinese Symp. of Laser Physics and Laser Technol. Tomsk State University, 2004. С. 288–291.
6. Калашникова И.П., Жуков И.В., Магдесиева Т.В., Бутин К.П., Томилова Л.Г., Зефирова Н.С. Синтез, спектральные и электрохимические свойства гексадекаметилзамещенных дифталоцианинов редкоземельных элементов // Изв. РАН. Сер. химич. 2001. № 7. С. 1238–1241.
7. Калашникова И.П., Жуков И.В., Томилова Л.Г., Зефирова Н.С. Синтез и спектрально-электрохимические исследования гексадекапропилзамещенных дифталоцианиновых комплексов редкоземельных элементов // Изв. РАН. Сер. химич. 2003. № 8. С. 1621–1625.
8. Stuzhin P.A., Migalova I.S., Homborg H. Pentacoordinated Complexes of Octaphenyltetraazaporphine Indium(III) with Monodentate Acidoligands [(X)InOPTAP] (X = F, Cl, Br, SCN, or OCN) // Rus. J. of Coordinat. Chem. 2000. V. 26. N 1. С. 6–11.
9. Кузнецова Р.Т., Савенкова Н.С., Копылова Т.Н., Резниченко А.В., Табризова М.А. Спектроскопическое изучение переноса протона в основном и возбужденном состояниях производных кумарина // Химия высок. энергий. 2003. Т. 37. № 4. С. 287–293.
10. Gorbunova Y., Rodriguez-Mendez M.L., Kalashnikova I.P., Tomilova L.G., de Saja J.A. Langmuir-Blodgett Films of Bis(octakispropyloxy) Samarium-Bisphthalocyanine. Spectroscopic and Gas-Sensing Properties // Langmuir. 2001. V. 17. N 16. P. 5004–5010.
11. Ivanova S.S., Stuzhin P.A. Acid-Basic Properties of Al(III), Ga(III), and In(III) Complexes with Octaphenyltetraazaporphine // Rus. J. of Coordinat. Chem. 2004. V. 30. N 11. P. 765–773.
12. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 450 с.

N.S. Savenkova, R.T. Kuznetzova, V.A. Svetlichnyi, G.V. Mayer, S.S. Ivanova, P.A. Stuzhin, I.P. Kalashnikova, L.G. Tomilova. **Optical limitation of high power laser radiation by bis(phthalocyaninato)lanthanide and azaporphyrin complexes.**

The spectral-luminescent, photochemical and nonlinear optical properties of azaderivatives of porphin are investigated. On the basis of the analysis this spectral-luminescent characteristic were estimated the efficiency of formation of ionic form, triplet molecules, phototransformation and limitation powerful laser radiation in UV and visible spectrum.