

Исследование двухфотонного поглощения мероцианинов при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера

В.А. Светличный¹, Н.А. Деревянко², А.А. Ищенко²,
Т.Н. Копылова¹, А.В. Кулинич^{2*}

¹ Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета
Россия, 634050, г. Томск, пл. Новособорная, 1

² Институт органической химии НАН Украины
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 5

Поступила в редакцию 27.03.2008 г.

Исследована двухфотонно-возбуждаемая флуоресценция двух мероцианиновых красителей при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера наносекундной длительности. Определено сечение двухфотонного поглощения мероцианинов, которое составило (25 ± 5) и (115 ± 15) ГМ ($1 \text{ ГМ} = 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фотон}^{-1} \times \text{молек.}^{-1}$). Обсуждены особенности нелинейного поглощения исследованных молекул.

Ключевые слова: двухфотонное поглощение, мероцианиновые красители.

Введение

В последние годы достигнуты значительные успехи в создании мощных короткоимпульсных лазерных источников, которые все чаще находят применение не только в научных исследованиях, но и в современных лазерных технологиях. Характеристики излучения таких лазеров, в первую очередь большая импульсная плотность мощности излучения, позволяют достаточно легко осуществлять двухфотонное возбуждение в различных средах. В связи с этим интенсивное развитие получили технологии, основанные на двухфотонном поглощении (ДФП).

В настоящее время наибольшее развитие получили многофотонная конфокальная флуоресцентная микроскопия [1, 2] и 3D-микропроизводство [3, 4]. Большие перспективы имеют 3D-оптическая память [5, 6] и фотодинамическая терапия с двухфотонным возбуждением [7]. Продолжают развиваться другие направления использования ДФП в лазерных технологиях (ограничение мощности оптического излучения, двухфотонная сенсорика, получение вынужденного излучения при двухфотонном возбуждении). К перспективным можно отнести двухфотонное возбуждение аэрозолей с флуоресцирующими частицами, задачи визуализации на основе ДФП [8].

Для успешного развития технологий на основе ДФП, кроме соответствующих источников возбуждения, необходим поиск веществ с большим сечением двухфотонного поглощения. В последние годы найдены и изучены несколько классов органических соединений с большим сечением ДФП (за-

менные флуорена [9, 10], стильбена [11], порфирины, пиридины и др.). Перспективными соединениями для использования в двухфотонных лазерных технологиях являются мероцианиновые красители (мероцианины), например DCM [12, 13].

Мероцианины в первую очередь характеризуются ярко выраженным сольватохромизмом, способностью значительно изменять дипольный момент при переходе в возбужденное состояние и сенсibilизировать различные физико-химические процессы. Благодаря таким свойствам они находят все большее применение в современных оптических технологиях, например органической электронике и нелинейной оптике [14–17]. Дополнительный интерес вызывает возможность использования мероцианинов в фотодинамической терапии [18].

В настоящей статье впервые исследовано ДФП ряда мероцианинов [14] при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера (1064 нм, 12 нс). Зарегистрирована двухфотонно-возбуждаемая флуоресценция, флуоресцентным методом определено сечение ДФП мероцианинов. Проведено сравнение сечения ДФП изученных молекул с молекулами ряда DCM. Обсуждены перспективы их использования в нелинейной оптике.

1. Объекты и методика исследования, линейные спектрально-люминесцентные свойства мероцианинов

Для исследования выбран ряд из трех мероцианиновых молекул, которые отличаются только длиной полиметиновой цепочки. Структурные формулы красителей представлены на рис. 1. Данные мероцианины имеют положительную сольватохромию и дипольный момент этих красителей при

* Валерий Анатольевич Светличный (svet@spti.tsu.ru), Надежда Алексеевна Деревянко (alexish@i.com.ua), Александр Александрович Ищенко (alexish@i.com.ua), Татьяна Николаевна Копылова (kopylova@phys.tsu.ru), Андрей Владимирович Кулинич (kulnich@univ.kiev.ua).

возбуждении увеличивается [14]. В таблице приведены спектрально-люминесцентные характеристики, а на рис. 2 изображены спектры поглощения молекул в этаноле.

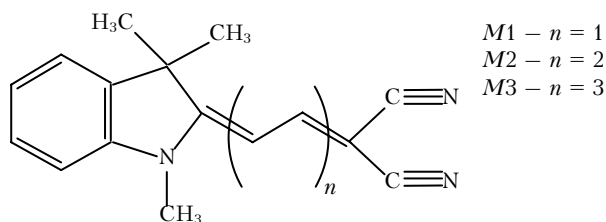


Рис. 1. Структурные формулы мероцианинов

Спектрально-люминесцентные характеристики и сечение ДФП мероцианинов $M1-M3$

| Краситель | λ_{abs} , нм | ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ | λ_{fl} , нм | η , отн. ед. | $\delta_x^{(2)}$, ГМ | $\langle R \rangle$, Å |
|------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|-------------------------|
| Родамин 6Ж | 532 | 100000 | 560 | 0,95 | 12,9 [1] | 1,70 |
| $M1$ | 435 | 73700 | 466 | 0,0037 | — | — |
| $M2$ | 525 | 88800 | 562 | 0,013 | 25±5 | 2,24 |
| $M3$ | 611 | 86000 | 664 | 0,061 | 115±15 | 4,69 |

Соединение $M1$ поглощает в синем диапазоне спектра и почти не флуоресцирует (квантовый выход флуоресценции менее 0,37%). Из рис. 2 видно, что данная молекула не имеет линейного поглощения в области 532 нм, соответствующей суммарной энергии двух квантов излучения основной гармоники Nd:YAG-лазера.

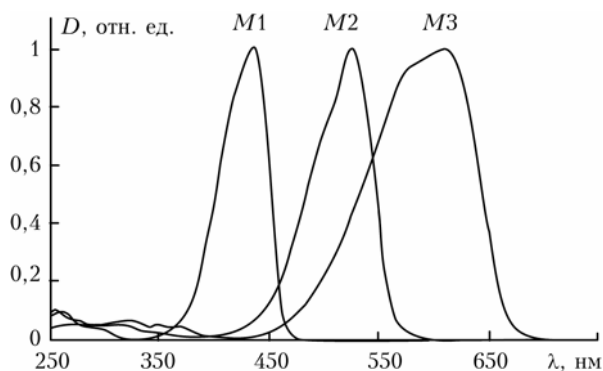


Рис. 2. Линейные спектры поглощения мероцианинов

Таким образом, возбуждение $M1$ при воздействии излучением Nd:YAG-лазера (1064 нм) возможно только вследствие трехфотонного поглощения.

Удлинение полиметиновой цепи приводит к длинноволновому сдвигу полос поглощения с 435 нм для $M1$ до 611 нм для $M3$ и повышению квантового выхода флуоресценции с 0,37 до 6,1%. Краситель $M2$ двухфотонно возбуждается излучением с длиной волны 1064 нм практически в максимум длинноволновой полосы поглощения, а $M3$ — в коротковолновый край длинноволновой полосы поглощения.

Для определения сечения ДФП растворов мероцианинов использован флуоресцентный метод двухквантового эталона, развитый в работах [19, 20]. Преимущество метода двухквантового эталона состоит в том, что не налагаются жесткие условия на

пространственное и временное распределение энергетических параметров лазерного пучка, что позволяет использовать пучки с негауссовым распределением без сложного математического аппарата. Вместе с тем при использовании данного метода следует с особой осторожностью относиться к выбору эталона [21] и соблюдению квадратичной зависимости интенсивности двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции (ДФВФ) от интенсивности возбуждающего излучения.

Схема установки для исследования ДФВФ и определения сечения ДФП методом эталона при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера наносекундной длительности приведена на рис. 3.

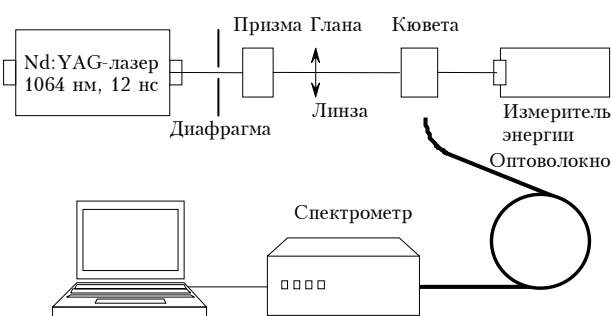


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

Характеристики установки подробно рассмотрены нами ранее [22, 23]. В отличие от схемы, использованной в работе [23], для изменения интенсивности возбуждающего излучения вместо калиброванных светофильтров установлена прецизионная призма Глана (Thorlabs), что позволило плавно изменять интенсивность возбуждения и повысить точность измерений.

Одинаковые калиброванные кюветы с эталоном и исследуемыми растворами попеременно размещались на установке (так называемый однолучевой метод), что обеспечивало одинаковую геометрию возбуждения и сбора излучения. Расчет сечения ДФП исследуемого соединения $\delta_x^{(2)}$ проводился по формуле

$$\delta_x^{(2)} = \frac{\delta_{эт}^{(2)} \eta_{эт} C_{эт} I_x^{ДФВФ}}{\eta_x C_x I_{эт}^{ДФВФ}}, \quad (1)$$

где $\delta_{эт}^{(2)}$ — сечение ДФП эталона; $\eta_{эт}$ и η_x — квантовый выход флуоресценции; $C_{эт}$ и C_x — молярная концентрация; $I_{эт}^{ДФВФ}$ и $I_x^{ДФВФ}$ — интенсивность флуоресценции эталонного и исследуемого растворов соответственно.

В качестве эталона выбран этанольный раствор родамина 6Ж с известным сечением ДФП и квантовым выходом флуоресценции [24].

2. Результаты исследования двухфотонного поглощения

На рис. 4 приведены спектры ДФВФ этанольных растворов $M2$ и $M3$ ($C = 10^{-4}$ М). Форма

и положение максимумов полос ДФВФ соответствуют спектрам обычной флуоресценции при линейном возбуждении (см. таблицу). Для красителя *M1* флуоресценция при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера не зарегистрирована.

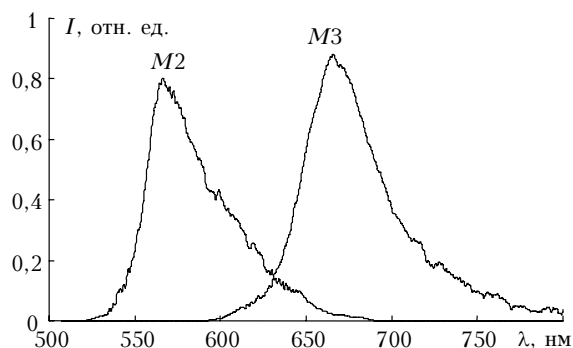


Рис. 4. Спектры ДФВФ мероцианинов

На рис. 5 приведены зависимости интенсивности ДФВФ от плотности мощности возбуждающего излучения. У эталонного раствора родамина 6Ж до плотности мощности возбуждения около 100 МВт/см² наблюдается квадратичная зависимость интенсивности флуоресценции.

При больших плотностях мощности возбуждения наблюдается насыщение, связанное с тушением в мощном световом поле [25]. Для красителей *M2* и *M3* квадратичная зависимость наблюдается до плотностей мощности 100 и 70 МВт/см² соответственно. Таким образом, в данных экспериментальных условиях до плотностей мощности возбуждения 70 МВт/см² можно определить сечение ДФП мероцианинов методом двухквантового эталона.

Результаты измерения сечения ДФП приведены в таблице. Сечение ДФП *M2* на длине волны 1064 нм составляет (25 ± 5) ГМ, а для *M3* — (115 ± 15) ГМ, что в 2 и 9 раз выше сечения ДФП

родамина 6Ж на данной длине волны соответственно. Используя приближенную геометрическую модель [26], связывающую размеры делокализованных π-электронных облаков молекулы с сечением ДФП, можно рассчитать их усредненные радиусы:

$$\langle R \rangle = \sqrt[3]{\frac{3 \langle \delta^{(2)} \rangle c}{2\pi \langle \sigma_{\lambda/2} \rangle}}, \quad (2)$$

где c — скорость света в вакууме; $\sigma_{\lambda/2}$ — сечение однофотонного поглощения на половинной длине волны возбуждения (в нашем случае 532 нм). Результаты расчета $\langle R \rangle$ представлены в таблице. Однако значительное увеличение размеров π-электронного облака молекулы *M3* по сравнению с *M2*, как следует из расчета по формуле (2), не согласуется с геометрическими пропорциями этих молекул.

Эталонный краситель родамин 6Ж и краситель *M2* возбуждаются в максимум длинноволновой полосы поглощения, а *M3* — в длинноволновый край полосы. Для многих классов органических красителей наблюдается «синий» сдвиг максимума ДФП относительно спектров однофотонного поглощения [27–29], т.е. максимум ДФП в пределах одного перехода соответствует переходу на один из высоколежащих колебательных подуровней электронно-возбужденного состояния.

Для мероцианиновых красителей таких данных нет, однако можно предположить, что значительное увеличение сечения ДФП *M3* по отношению к *M2* вызвано не только увеличением размера π-электронного облака молекулы, участвующего в ДФП, но и наличием «синего» сдвига (который не учитывается в геометрической модели ДФП) для данного класса молекул, который связан с разными правилами отбора для одно- и двухфотонных переходов.

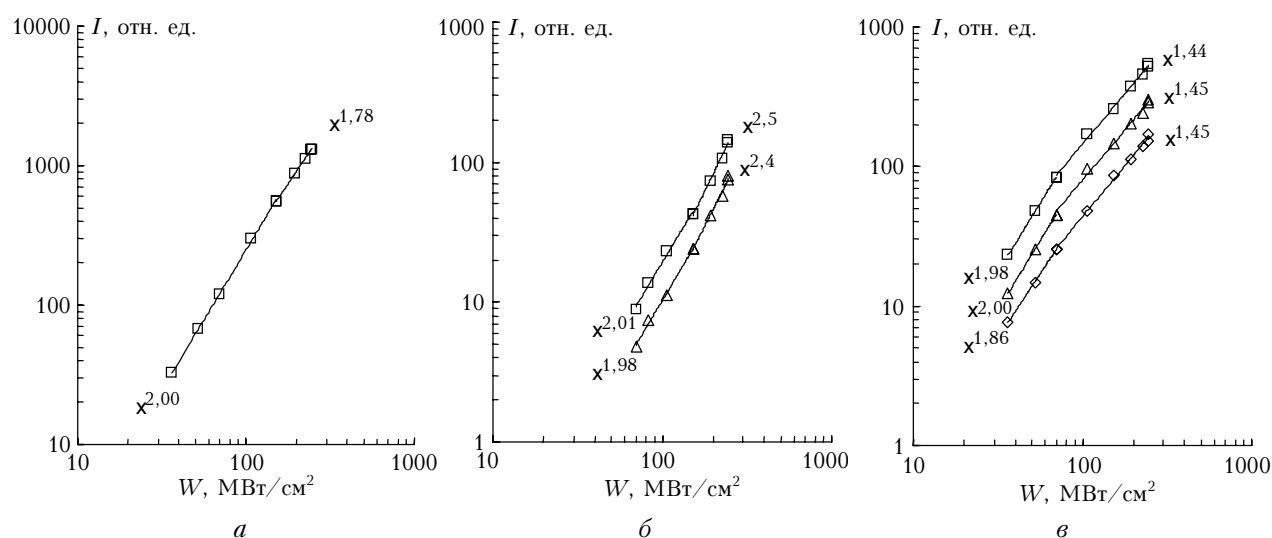


Рис. 5. Зависимость интенсивности ДФВФ I от плотности мощности возбуждающего излучения W : *a* — родамин 6Ж ($C = 10^{-4}$ М); *б* — *M2* ($C = 4$ (верхняя кривая) и 2 (нижняя кривая) · 10⁻⁴ М); *в* — *M3* ($C = 2,6$ (верхняя кривая), 1,3 (средняя кривая) и 0,65 (нижняя кривая) · 10⁻⁴ М)

При плотности мощности возбуждения больше 70 МВт/см² для красителя M3, так же как и для эталона родамина 6Ж, наблюдается насыщение интенсивности ДФВФ. Для красителя M2 проявляется иная зависимость. При плотности мощности возбуждения больше 100 МВт/см² кривая зависимости интенсивности ДФВФ показывает более резкий рост (тангенс угла наклона 2,4÷2,5), что, скорее всего, вызвано присутствием нелинейного поглощения более высокого порядка, например трехфотонного на длине волны 1064 нм.

Изучение многофотонного поглощения при одновременном присутствии и конкуренции различных нелинейных процессов представляет значительный интерес, но использование для возбуждения излучения с длительностью импульса более 10 нс не позволяет проводить исследование в большом интервале интенсивностей возбуждающего излучения из-за разрушения оптических элементов. Целесообразно в дальнейшем исследовать нелинейное поглощение M2 при возбуждении пико- и фемтосекундным лазерным излучением.

Заключение

В результате проведенных исследований впервые изучена двухфотонно-возбуждаемая флуоресценция мероцианинов M2 и M3 при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера наносекундной длительности. Определено сечение ДФП красителей, которое составило (25 ± 5) и (115 ± 15) ГМ соответственно. Обнаружено, что при плотностях мощности возбуждения больше 100 МВт/см² у красителя M2, наряду с двухфотонным, предположительно проявляется и трехфотонное поглощение. Высказано предположение, что для исследованных молекул при возбуждении в область длинноволновой полосы поглощения проявляется «синий» сдвиг спектров ДФП по отношению к однофотонным.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00155-а).

1. Denk W., Strickler J.H., Webb W.W. Two-photon fluorescence scanning microscopy // *Science*. 1990. V. 248. N 4951. P. 73–76.
2. Bousso P., Bhakta N.R., Lewis R.S., Robey E. Dynamics of thymocyte-stromal cell interactions visualized by two-photon microscopy // *Scie*. 2002. V. 296. N 5574. P. 1876–1880.
3. Miwa M., Juodkazis S., Kawakami T., Matsuo S., Misawa H. Femtosecond two-photon stereo-lithography // *Appl. Phys. A*. 2001. V. 73. N 5. P. 561–566.
4. Teh W.H., Durig U., Salis G., Harbers R., Drechsler U., Mahrt R.F., Smith C.G., Guntherodt H.-J. Su-8 for real three-dimensional subdiffraction-limit two-photon microfabrication // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. N 20. P. 4095–4097.
5. Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. Accessing 3D-memory information by means of nonlinear absorption // *Opt. Commun.* 1995. V. 119. N 3–4. P. 341–346.
6. Corredor C.C., Belfield K.D., Bondar M.V., Przhonska O.V., Hernandez F.E., Kachkovsky O.D. One- and two-photon photochromism of 3,4-bis-(2,4,5-trimethyl-thiophen-3-yl)furan-2,5-dione // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2006. V. 184. N 1–2. P. 177–183.

7. Ogawa K., Hasegawa H., Inaba Y., Kobuke Y., Inouye H., Kanemitsu Y., Kohno E., Hirano T., Ogura S., Okura I. Water-soluble bis(imidazolylporphyrin) self-assemblies with large two-photon absorption cross-sections as potential agents for photodynamic therapy // *J. Med. Chem.* 2006. V. 49. N 7. P. 2276–2283.
8. Мешалкин Ю.П., Светличный В.А. Двухфотонное поглощение: Физика процессов, методы измерения сечений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2006. 120 с.
9. Reinhardt B.A., Brott L.L., Clarson S.J., Dillard A.G., Bhatt J.C., Kannan R., Yuan L., He G.S., Prasad P.N. Highly active two-photon dyes: Design, synthesis, and characterization toward application // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. N 7. P. 1863–1874.
10. Belfield K.D., Bondar M.V., Kachkovsky O.D., Przhonska O.V., Yasa S. Solvent effect on the steady-state fluorescence anisotropy of two-photon absorbing fluorene derivatives // *J. Luminescence*. 2007. V. 126. N 1. P. 14–20.
11. Ehrlich J.E., Wu X.L., Lee I.-Y.S., Hu Z.-Y., Röckel H., Marder S.R., Perry J.W. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes // *Opt. Lett.* 1997. V. 22. N 24. P. 1843–1845.
12. Светличный В.А. Сечение двухфотонного поглощения производных DCM в растворах и полиметилметакрилате // *Оптика атмосф. и океана*. 2005. Т. 18. № 4. С. 321–324.
13. Mukherjee A. Two-photon-pumped upconverted lasing in dye-doped polymer waveguide // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62. N 26. P. 3423–3425.
14. Кулинич А.В., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. Синтез и спектральные свойства мероцианиновых красителей на основе малонодинитрила // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2005. № 12. С. 2726–2735.
15. Wulrthner F., Yao S., Schilling J., Wortmann R., Redi-Abshiro M., Mecher E., Gallego-Gomez F., Meerholz K. ATOP Dyes. Optimization of a multifunctional merocyanine chromophore for high refractive index modulation in photorefractive materials // *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. V. 123. N 12. P. 2810–2824.
16. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. Cyanines during the 1990s: A Review // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 6. P. 1973–2011.
17. Fisher J.A.N., Salzberg B.M., Yodh A.G. Near infrared two-photon excitation cross-sections of voltage-sensitive dyes // *J. Neurosci. Methods*. 2005. V. 148. N 1. P. 94–102.
18. Dougherty T.J. An update on photodynamic therapy applications // *J. Clin. Laser. Med. Surg.* 2002. V. 20. N 1. P. 3–7.
19. Xu C., Webb W.W. Measurement of two-photon excitation cross-sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm // *J. Opt. Soc. Amer. B*. 1996. V. 13. N 3. P. 481–491.
20. Алфимов Е.Е., Грошев Д.Е., Макуха В.К., Мешалкин Ю.П. Метод двухквантового эталона для измерения сечения двухфотонного поглощения сложных органических молекул // *Оптика и спектроскопия*. 1995. Т. 78. № 3. С. 400–402.
21. Oulianov D.A., Tomov I.V., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. Observations on the measurement of two-photon absorption cross-section // *Opt. Commun.* 2001. V. 191. N 3–6. P. 235–243.
22. Светличный В.А., Копылова Т.Н., Мешалкин Ю.П., Приходько Е.Н. Двухфотонное возбуждение феналемина 512 излучением Nd:YAG-лазера наносекундной длительности // *Квант. электрон.* 2004. Т. 34. № 8. С. 722–726.
23. Светличный В.А., Вайтулевич Е.А., Луговский А.П., Самцов М.П., Мешалкин Ю.П. Оптические свойства

- красителя DCM и его производных при двухфотонном возбуждении // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20. № 10. С. 936–944.
24. *Hermann J.P., Ducuing J.* Absolute measurement of two-photon cross section // *Phys. Rev. A.* 1972. V. 5. N 6. P. 2557–2568.
25. *Тихонов Е.А., Шпак М.Т.* Нелинейные оптические явления в органических соединениях // Киев: Наук. думка, 1979. 384 с.
26. *Мешалкин Ю.П.* Сечения двухфотонного поглощения и геометрические размеры электронных облаков молекул оксибензолов // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 84. № 2. С. 217–221.
27. *Асланиди Е.Б., Тихонов Е.А.* Спектры двухфотонного поглощения молекул органических красителей // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. № 4. С. 784–785.
28. *Fu J., Padilha L.A., Hagan D.J., Van Stryland E.W., Przhonska O.V., Bondar M.V., Slominsky Y.L., Kachkovski A.D.* Molecular structure – two-photon absorption property relations in polymethine dyes // *J. Opt. Soc. Amer. B.* 2007. V. 24. N 1. P. 56–66.
29. *Светличный В.А., Базыль О.К., Артюхов В.Я., Копылова Т.Н., Деревянко Н.А., Ищенко А.А.* Особенности двухфотонного поглощения катионных симметричных полиметиновых красителей // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 103. № 5. С. 772–779.

V.A. Svetlichnyi, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, T.N. Kopylova, A.V. Kulinich. **Investigation of two-photon absorption of merocyanine dyes under excitation by radiation of the Nd:YAG laser.**

The two-photon excited fluorescence of ethanol solution of two merocyanine dyes excited by nanosecond radiation of the Nd:YAG laser (532 nm) are investigated. The two-photon absorption cross sections, equal to 25 ± 5 and 115 ± 15 GM of merocyanines, are measured. Features of nonlinear absorption of the investigated molecules are discussed.