

03:09

Пороги оптического ограничения мощности в растворах наноразмерных соединений фталоцианина цинка с галактопиранозильными радикалами

© Г.М. Михеев, И.П. Ангелов, В.Н. Мантарева,
Т.Н. Могилева, К.Г. Михеев

Институт механики УрО РАН, Ижевск, Россия
Институт органической химии с центром по фитохимии БАН,
1113 София, Болгария
E-mail: mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 14 марта 2013 г.

Представлены результаты исследования оптического ограничения мощности (ООМ) лазерных импульсов наносекундной длительности в растворах вновь синтезированных красителей в диметилсульфоксиде (ДМСО), представляющих собой соединения фталоцианина цинка (ZnPc) с *D*-галактопиранозильными радикалами (Gal), расположенными в периферийной (*p*-GalZnPc) и непериферийной (*n*-GalZnPc) позициях относительно ZnPc-макроцикла. В экспериментах использовалось лазерное излучение с длиной волны 532 nm, на которой оптическое поглощение растворов красителей ZnPc, *p*-GalZnPc и *n*-GalZnPc на четыре порядка ниже их пиков поглощения, находящихся на длинах волн 671, 680 и 701 nm соответственно. Установлено, что растворы *p*-GalZnPc и *n*-GalZnPc в ДМСО имеют значительно более низкий порог ООМ по сравнению с раствором ZnPc, причем нелинейность растворов *p*-GalZnPc выше, чем нелинейность растворов *n*-GalZnPc. Определены пороги ООМ исследуемых красителей в широком диапазоне концентраций.

Интерес к исследованиям оптических и нелинейно-оптических свойств соединений красителей на основе фталоцианина (Pc) обусловлен возможностью их использования в медицине для фотодинамической терапии (ФДТ) и диагностики раковых опухолей, а также в технике для разработки газовых сенсоров, солнечных батарей, тонкопленочных электронных приборов, светоизлучающих диодов, фотовольтаических приборов, устройств для оптического ограничения мощности и т.д. [1–4]. Гибкая химическая структура фталоцианина дает возмож-

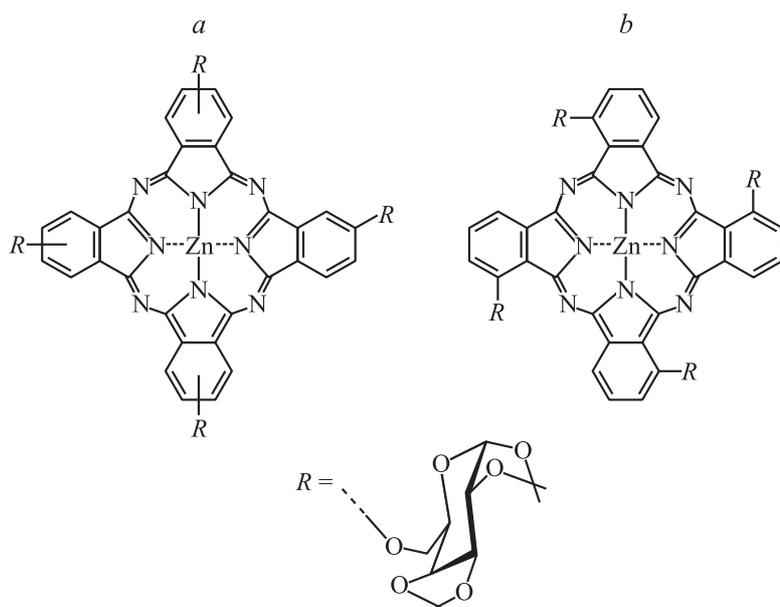


Рис. 1. Структурные схемы периферийного (а) и непериферийного (b) фталоцианина, а также радикала *R*, представляющего собой *D*-галактопиранозу.

ность присоединять к нему как различные функциональные группы и радикалы, так и различные атомы, координирующие фталоцианиновый макроцикл. В результате возникает возможность создавать на его основе разнообразные наноразмерные химические комплексы, имеющие различные оптические и нелинейно-оптические свойства.

Имеется большое количество публикаций, посвященных исследованию оптических и нелинейно-оптических свойств растворов и пленочных структур соединений Pс с различными металлами и радикалами (см., например, [5–11]). С точки зрения ФДТ наибольший интерес представляют соединения ZnPс, дающие хороший выход синглетного кислорода при фотовозбуждении [12]. Однако ZnPс не обладает достаточной селективностью „прилипания“ к раковым опухолям. В связи с этим к молекулам ZnPс присоединяют радикалы, предназначенные для улучшения селективных свойств и повышения их способности накапливаться на патологических клетках с учетом метаболизма патогенов [13]. Одним из таких радикалов может быть галактопиранозил. Примечатель-

но, что радикал Gal может располагаться в периферийной (*p*-GalZnPc) и непериферийной (*n*-GalZnPc) позициях относительно ZnPc-макроцикла (рис. 1) [14]. Совсем недавно в работах [15,16] сообщалось о синтезе красителей ZnPc с галактопиранозильными радикалами. Исследования показали, что их физические, физико-химические и биохимические свойства существенно зависят от расположения радикала Gal в химической структуре красителя. Эти особенности являются предпосылкой использования их в качестве составной (функциональной) части нанокомплексов, предназначенных для тераностики [3]. Знания оптических и нелинейно-оптических свойств этих вновь синтезированных соединений нужны при их использовании в качестве диагностических маркеров. Однако, насколько нам известно, нелинейные свойства, в частности, ООМ в растворах этих вновь синтезированных соединений не исследовались, что является целью данной работы.

Исследуемые в данной работе красители *p*-GalZnPc и *n*-GalZnPc с химической формулой $C_{80}H_{88}N_8O_{24}Zn$ были синтезированы в результате взаимодействия ZnPc ($C_{32}H_{16}N_8Zn$) с *D*-галактопиранозой ($C_{12}H_{20}O_6$) в атмосфере сухого аргона по методике, описанной в [14–16]. Полученные соединения идентифицировались и охарактеризовывались с помощью ЯМР-спектрометра (AVANCE AV600 II+ NMR), регистрирующего спектры ядер 1H на частоте 600 MHz и электроионизационного масс-спектрометра (Bruker Esquire LC), а также инфракрасного спектрометра (BIORAD SPC-3200 FTS7 FT-IR). Рассчитанный по данным работы [17] диаметр дископодобных конъюгантов *p*-GalZnPc и *n*-GalZnPc находится в пределах от 2 до 2.5 nm.

Для экспериментов были приготовлены растворы синтезированных соединений в ДМСО, концентрация которых варьировалась от 4 до 400 $\mu g/ml$. Их спектр поглощения в диапазоне длин волн от 400 до 1000 nm измерялся с помощью спектрофотометра JASCO (Япония). Полученные спектры поглощения исследуемых красителей в кварцевой кювете толщиной 10 mm относительно ДМСО представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что раствор ZnPc имеет максимум поглощения на длине волны 671 nm. Периферийная и непериферийная модификация ZnPc с радикалом Gal приводит к смещению максимума поглощения красителя в ДМСО в инфракрасную область приблизительно на 10 и 30 nm соответственно. Из рис. 2 следует, что на длине волны 532 nm оптическое поглощение растворов красителей ZnPc, *p*-GalZnPc и *n*-GalZnPc примерно на четыре порядка ниже их пиков поглощения, находящихся на длинах волн 671, 680 и 701 nm соответственно.

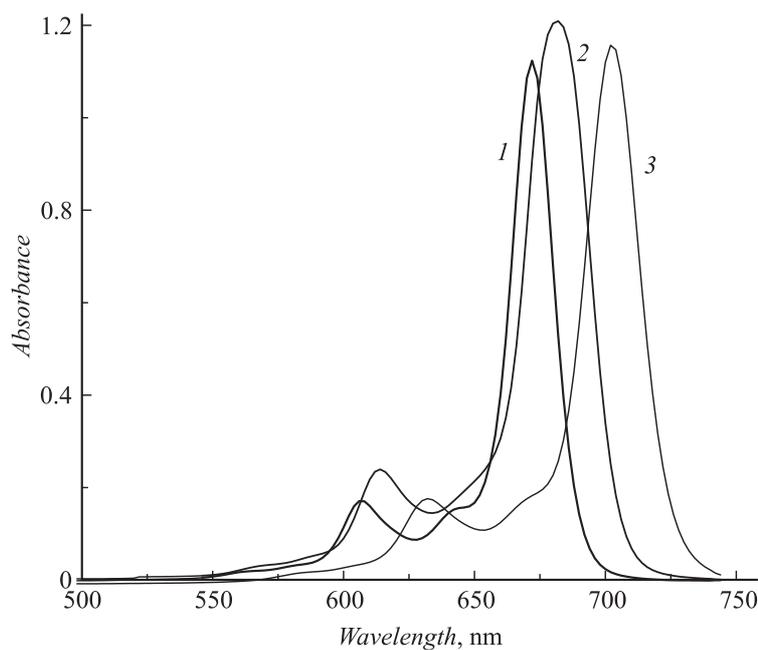


Рис. 2. Оптические спектры поглощения фталоцианина цинка (ZnPc) 1 и фталоцианина цинка с галактопиранозильными радикалами, расположенными в периферийной (*p*-GalZnPc) 2 и непериферийной (*n*-GalZnPc) 3 позициях относительно ZnPc-макроцикла, в растворе ДМСО при концентрациях 4, 14 и 12 $\mu\text{g/ml}$ соответственно в оптической кювете толщиной 10 mm относительно ДМСО.

Эксперименты показали, что увеличение концентрации не влияет на спектральные положения пиков поглощения соединений ZnPc с галактопиранозильным радикалом, а приводит практически к линейному возрастанию поглощения на длинах волн максимумов поглощения.

ООМ синтезированных красителей исследовалось на YAG:Nd³⁺-лазерной установке с пассивной модуляцией добротности, работающей в одночастотном режиме с преобразованием излучения во вторую гармонику [18]. Лазер работал с частотой повторения 1 Hz, а длительность световых импульсов на длине волны 532 nm составляла $\tau = 17$ ns. В экспериментах кювета толщиной 1 mm с исследуемым раствором помещалась в перетяжке сфокусированного лазерного пучка.

Фокусировка излучения осуществлялась с помощью линзы с фокусным расстоянием 100 mm. Диаметр перетяжки составлял 71 μm . При исследовании зависимостей нелинейного коэффициента пропускания T исследуемого раствора от плотности энергии P_{in} падающего излучения использовались метод плавного варьирования энергии падающих лазерных импульсов E_{in} с помощью оптической системы, состоящей из полуволновой пластинки и поляризатора, а также метод z -сканирования. Здесь $P_{in} = E_{in}/S$, где S — сечение пучка лазера. В первом случае при фиксированном S варьирование P_{in} осуществлялось за счет плавного изменения энергии E_{in} лазерного импульса, проходящего через полуволновую пластинку и поляризатор, вращением полуволновой пластинки вокруг своей оси. Во втором случае (методе z -сканирования) энергия E_{in} была фиксированной, а изменение P_{in} происходило в результате плавного изменения сечения пучка S лазера при перемещении (сканировании) кюветы с исследуемым раствором относительно перетяжки сфокусированного пучка с координатой $z = 0$ вдоль оптической оси. Энергии лазерных импульсов, падающих на кювету E_{in} и проходящих через нее E_{out} , измерялись с помощью калиброванных фотоприемников, подключенных к автоматизированной многоканальной системе регистрации, работающей совместно с персональным компьютером.

Для исследования возможного нелинейного рассеяния света, возникающего при ООМ, использовался дополнительный фотоприемник, регистрирующий энергию лазерных импульсов, рассеянных под прямым углом к оптической оси падающего пучка лазера. Он располагался в горизонтальной плоскости непосредственно на координатном столе напротив торцевой части оптической кюветы в соответствии с оптической схемой, описанной в работе 19. Поляризация лазерного излучения находилась в вертикальной плоскости.

Предварительные эксперименты, проведенные по z -сканированию, показали, что исследуемые растворы ZnPc, *n*-GalZnPc и *p*-GalZnPc обладают свойством ООМ. Однако в отличие от ООМ, которое наблюдается в суспензиях углеродных нанотрубок и наноалмазов и сопровождается сильным нелинейным рассеянием света [19–21], нелинейное рассеяние света в исследуемых растворах практически отсутствует и не оказывает никакого влияния на нелинейность коэффициента пропускания. Эксперименты по z -сканированию, проведенные в отсутствие диафрагмы (при схеме с „открытой диафрагмой“) показали, что зависимость коэффициента пропускания T от z является симметричной относительно

точки $z = 0$. Зависимость T от z , полученная с диафрагмой (при схеме с „закрытой диафрагмой“), является асимметричной относительно точки $z = 0$. Все это свидетельствует об одновременном протекании нелинейного поглощения и нелинейной рефракции [22]. Нелинейную рефракцию можно было визуальнo наблюдать по резкому увеличению расходимости пучка лазера при приближении оптической кюветы с исследуемым раствором к перетяжке пучка лазера. По форме зависимости $T(z)$, полученной при схеме с „закрытой диафрагмой“, нами было установлено, что показатель преломления исследуемых растворов уменьшается при увеличении интенсивности падающего излучения.

На рис. 3 показаны экспериментальные зависимости P_{out} от P_{in} , полученные для измерительной схемы без кюветы, а также для оптической кюветы, заполненной раствором ZnPc, либо *n*-GalZnPc или *p*-GalZnPc, где $P_{out} = E_{out}/S$. Эти зависимости получены при расположении оптической кюветы в перетяжке пучка лазера и плавном увеличении энергии E_{in} падающих лазерных импульсов за счет поворота полуволновой пластинки по описанной выше методике. Видно, что в случае отсутствия кюветы на пути сфокусированного пучка лазера зависимость $P_{out}(P_{in})$ хорошо аппроксимируется прямой, проходящей через начало координат. Это свидетельствует о линейной характеристике каналов системы регистрации энергии лазерных импульсов. Из рисунка видно, что зависимости $P_{out}(P_{in})$, полученные для растворов ZnPc, *n*-GalZnPc, *p*-GalZnPc заметно отличаются от линейной. При этом хорошо заметно, что растворы *p*-GalZnPc, *n*-GalZnPc обладают значительно большей способностью ограничивать мощность падающего лазерного излучения по сравнению с раствором ZnPc, причем раствор *p*-GalZnPc проявляет большую нелинейность по сравнению с раствором *n*-GalZnPc.

Для практических применений представляет интерес определение пороговой плотности энергии падающего излучения $P_{in,th}$, при которой нелинейный коэффициент пропускания T уменьшается на 50% по сравнению с линейным коэффициентом пропускания T_0 . Определенные значения $P_{in,th}$ для растворов ZnPc, *n*-GalZnPc, *p*-GalZnPc в ДМСО с концентрацией 45 $\mu\text{g/ml}$ составили 16.7, 3.1, 2.4 J/cm^2 соответственно. Таким образом, за счет функционализации фталоцианина цинка галактопиранозидовыми радикалами можно уменьшить порог ООМ в растворе этого красителя в ДМСО на длине волны 532 nm примерно в 5–7 раз.

Сравнение экспериментальных зависимостей $P_{out}(P_{in})$, полученных для растворов разных концентраций одного и того же красителя (рис. 3)

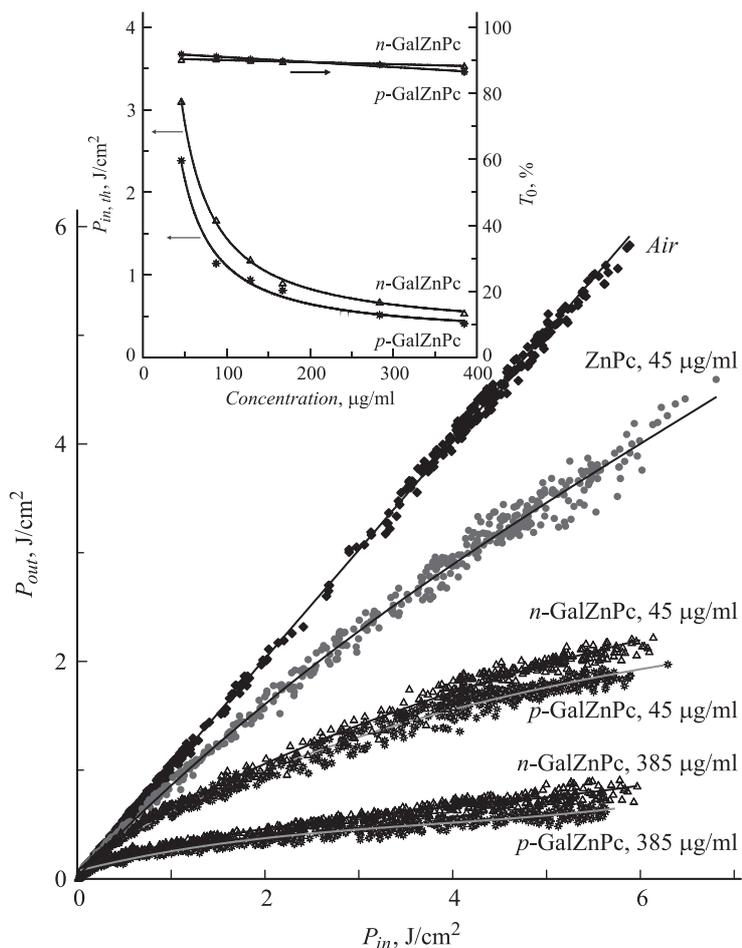


Рис. 3. Плотности энергии P_{out} на выходе оптической системы без кюветы (air) и с кюветой с растворами фталоцианина цинка (ZnPc), фталоцианина цинка с галактопиранозидовыми радикалами, расположенными в периферийной (p -GalZnPc) и непериферийной (n -GalZnPc) позициях относительно ZnPc-макроцикла, в диметилсульфоксиде при концентрациях 45 и 385 $\mu\text{g/ml}$ в зависимости от плотности энергии падающего излучения P_{in} , а также зависимости порога ООМ $P_{in,th}$ и линейного коэффициента пропускания T_0 на длине волны 532 nm для растворов красителей p -GalZnPc и n -GalZnPc от их концентрации (вставка).

приводит к выводу, что пороговую плотность энергии $P_{in,th}$ можно регулировать, меняя концентрацию красителя в растворителе. На рис. 3 (вставка) представлены зависимости $P_{in,th}$ от концентрации красителей n -GalZnPc, p -GalZnPc. Видно, что при увеличении концентрации красителей n -GalZnPc, p -GalZnPc в ДМСО от 45 до 380 $\mu\text{g/ml}$ пороговая плотность ООМ нелинейным образом уменьшается более чем в 5.5 раз. При этом, как следует из того же рисунка, линейный коэффициент пропускания на длине волны 532 nm для растворов исследуемых красителей в оптической кювете толщиной 2 mm относительно воздуха изменяется лишь в пределах от 91.8 до 86.4%.

Известно, что ответственным за нелинейное поглощение в растворах различных соединений, содержащих фталоцианин, является обратное насыщенное поглощение [5,10], имеющее субпикосекундное быстрое действие [8]. Поэтому логично ожидать, что нелинейность в растворах красителей n -GalZnPc, p -GalZnPc обусловлена таким же механизмом, имеющим быстрое действие такого же порядка. Более низкий порог ООМ растворов p -GalZnPc и n -GalZnPc по сравнению с раствором ZnPc может быть обусловлен их энергетической структурой, обеспечивающей большее сечение поглощения с возбужденных состояний на длине волны 532 nm. По аналогии с работами [7,11] представляется возможным введение n -GalZnPc, p -GalZnPc в твердую композитную матрицу с целью получения твердотельного ограничителя мощности лазерного излучения. Все это является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, в данной работе экспериментально показано, что функционализация ZnPc с галактопиранозильными радикалами позволяет получать красители n -GalZnPc, p -GalZnPc, растворы которых в ДМСО обладают повышенной способностью к оптическому ограничению мощности на длине волны 532 nm для лазерных импульсов наносекундной длительности по сравнению с раствором исходного красителя. При одинаковых концентрациях порог ООМ в растворе p -GalZnPc несколько ниже порога ООМ в растворе n -GalZnPc в ДМСО. Соединения ZnPc с галактопиранозильными радикалами могут быть использованы для создания эффективных ограничителей мощности лазерного излучения.

Список литературы

- [1] *McKeown N.B.* Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function. Cambridge University Press, 1998.

- [2] Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В. и др. // Квант. электрон. 2004. Т. 34. С. 139–146.
- [3] Josefsen L.B., Boyle R.W. // Theranostics. 2012. V. 2. P. 916–966.
- [4] Берковиц В.Л., Гордеева А.Б., Кособукин В.А., Теруков Е.И. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 6. С. 68–75.
- [5] Santhi A., Namboodiri Vinu V., Radhakrishnan P., Nampoori V.P. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 053 109 (5).
- [6] Zhang L., Wang L. // J. Mater. Sc. 2008. V. 43. P. 5692–5701.
- [7] Ostuni R., Larciprete M.C., Leahu G. et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 033 116 (5).
- [8] Rao S.V., Venkatram N., Giribabu L., Rao D.N. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 053 109 (7).
- [9] Chen Z., Zhou X., Li Z. et al. // J. Photoch. and Photobiol. A: Chemistry. 2011. V. 218. P. 64–68.
- [10] Tuhl A., Manaa H., Makhseed S. et al. // Optic. Mater. 2012. V. 34. P. 1869–1877.
- [11] Долотов С.М., Колдунов Л.М., Колдунов М.Ф. и др. // Квант. электрон. 2012. Т. 42. С. 39–43.
- [12] Nyokong T. // Coordination Chemistry Reviews. 2007. V. 251. P. 1707–1722.
- [13] Iqbal Z., Lubimtsev A., Hanack M., Ziegler T. // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2010. V. 14. P. 494–498.
- [14] Iqbal Z., Masilela N., Nyokong T. et al. // Photoch. & Photobiol. Sc. 2012. V. 11. P. 679–686.
- [15] Lyubimtseva A., Iqbal Z., Cruciusa G. // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2011. V. 15. P. 1–8.
- [16] Mantareva V., Kril A., Angelov I. et al. // Proc. SPIE. 2012. V. 8427. P. 842 743.
- [17] Engel M.K. // The Porphyrin Handbook / Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds. Amsterdam: Elsevier Science, 1996. V. 20. P. 122–242.
- [18] Михеев Г.М., Малеев Д.И., Могилева Т.Н. // Квант. электрон. 1992. Т. 19. С. 45–47.
- [19] Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Окотруб А.В. и др. // Квант. электрон. 2010. Т. 40. С. 45–50.
- [20] Михеев Г.М., Пузырь А.П., Ванюков В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. С. 358–361.
- [21] Josset S., Muller O., Schmidlin L. et al. // Diam. and Rel. Mater. 2013. V. 32. P. 66–71.
- [22] Stryland E. Van, Mansoor S.-B. // Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials / M.G. Kuzik, eds. Marcel Dekker, 1998.