

## Ограничение мощного оптического излучения органическими молекулами. II. Порфириновые и фталоцианиновые соединения

Р.Т.Кузнецова, Т.Н.Копылова, Г.В.Майер, Л.Г.Самсонова,  
В.А.Светличный, А.В.Васильев, Д.Н.Филинов, Е.Н.Тельминов,  
Н.С.Каботаева, Н.В.Сваровская, В.М.Подгаецкий, **А.В.Резниченко**

*Исследовано нелинейное пропускание мощного лазерного излучения видимого ( $\lambda_{\text{las}} = 532$  нм) и УФ диапазонов спектра ( $\lambda_{\text{las}} = 308$  нм) импульсов наносекундной длительности (7–13 нс) растворами порфириновых и фталоцианиновых молекул и их комплексов с некоторыми металлами (13 соединений). Проведено сравнительное изучение оптического ограничения на выбранных длинах волн в зависимости от интенсивности лазерного излучения, растворителя и концентрации растворов. Сделаны оценки эффективного сечения поглощения излучения возбужденными молекулами. Изучено наведенное короткоживущее поглощение в видимой области спектра во временном диапазоне сотен наносекунд. Обсуждаются механизмы ограничения лазерного излучения.*

**Ключевые слова:** нелинейное пропускание, наведенное поглощение, порфирины, фталоцианины, этилацетат, хлороформ, фотопревращения, ассоциации.

### 1. Введение

Известно, что нелинейно-оптические свойства органических молекул широко используются при создании различных устройств, в частности ограничителей оптического излучения [1–4]. К настоящему времени лишь небольшое число органических молекул исследовано в плане такой возможности; среди них следует отметить порфирины и фталоцианины. Свойства данных молекул интенсивно изучаются как с точки зрения получения новых фундаментальных знаний, так и возможности их медицинских применений [5, 6] и использования в качестве ограничителей оптического излучения [7–25]. Было установлено, что порфирины ограничивают оптическое излучение по RSA-механизму (обратному насыщенному поглощению) в широком спектральном интервале. Порфириновые соединения отличаются высоким выходом в триплетные состояния [2, 5, 6], причем сечения поглощения в канале триплетных состояний во многих случаях значительно превышают сечения поглощения из основного состояния [25]. Экспериментальные исследования ограничивающей способности порфиринов проводились, в основном, для видимой области спектра – 2-й гармоники неодимового лазера (532 нм) и лазера на красителе (584 нм) [8]. Установлено, что на нелинейно-оптические свойства этого класса соединений существенно влияют как строение молекул, так и межмолекулярные взаимодействия (растворители различных типов [24]).

Широко исследованы и фталоцианины. В работах [11, 12] показано, что комплексы металлофталоцианинов, содержащие «тяжелые» центральные атомы, значительно усиливают поглощение в возбужденном состоянии, и оптическое ограничение наносекундных лазерных импульсов ( $\lambda_{\text{las}} = 532$  нм) связано с увеличением интерсистемной конверсии и населенности триплетного состояния, а также с наведенным поглощением в канале триплетных состояний. Установлено, что при возбуждении пикосекундными импульсами 2-й гармоники неодимового лазера отношение сечений поглощений из возбужденного и основного состояний комплекса алюминий – хлорид фталоцианина (Al(Cl)ФЦ)  $\sigma_{\text{ex}}/\sigma_{\text{gr}} = 10.5$ , в то время как при возбуждении наносекундными импульсами это отношение равно 20–50.

Изучено влияние центральных атомов, парамагнитных групп и тяжелых атомов растворителей на отношение этих сечений и ограничивающий эффект соединений, на основании чего сделан вывод о триплетном характере возбужденных состояний, ответственных за данный эффект. Несомненным достоинством соединений этого класса является то, что они не меняют свойств при введении в твердотельные матрицы, например в полиметилметакрилат (ПММА). Это очень важно при создании ограничителей с оптимальными параметрами. Так, в работе [20] показано, что максимальное (в 540 раз) ослабление наносекундных импульсов с  $\lambda_{\text{las}} = 532$  нм может быть получено с использованием трех дисков из ПММА, допированного In(Cl)(третбутил)ФЦ, с неравномерным профилем концентраций вдоль пучка лазера.

Из анализа приведенных работ следует, что лимитирующий эффект этого класса соединений до сих пор изучался только в видимой области спектра, в связи с чем цель настоящей работы заключается в исследовании возможности использования растворов порфириновых и фталоцианиновых молекул в качестве ограничителей излучения ХеС1-лазера и 2-й гармоники неодимового лазера, в их сравнительном изучении и обсуждении предполагаемых механизмов ограничения.

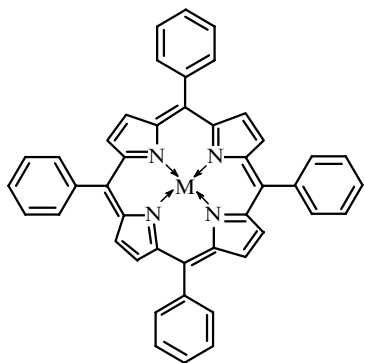
Р.Т.Кузнецова, Т.Н.Копылова, Г.В.Майер, Л.Г.Самсонова, В.А.Светличный, А.В.Васильев, Д.Н.Филинов, Е.Н.Тельминов. Сибирский физико-технический институт им. В.Д.Кузнецова при Томском государственном университете, Россия, 634050 Томск, пл. Ново-Соборная 1; e-mail: kopylova@phys.tsu.ru  
Н.С.Каботаева, Н.В.Сваровская. Институт химии нефти СО РАН, Россия, 634055 Томск, Академический просп., 3  
В.М.Подгаецкий, А.В.Резниченко. ООО НПФ «Альфа-Аконис», Россия, 141700 Долгопрудный, Московская обл., Лихачевский пр., 5; e-mail: akonis@hotmail.com

Поступила в редакцию 18 декабря 2002 г, после доработки – 21 апреля 2003 г.

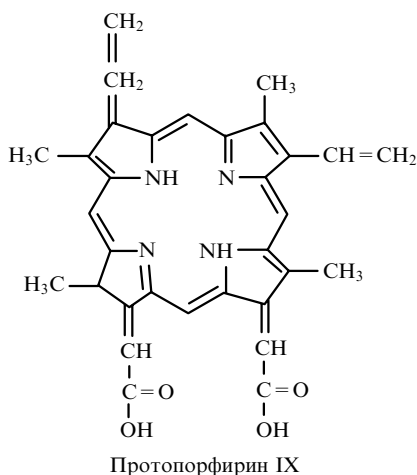
## 2. Объекты и методы

В качестве объектов исследования выбран ряд тетрафенилпроизводных порфирина в комплексе с разными металлами (МТФП, где М – это Zn, Cu, Ni, Co, Eu, In(Cl), Al(Cl)), включая свободное безметальное основание  $H_2$ ТФП-1, безметальный протопорфирин IX (ПП) и фталоцианины в комплексе с металлами (МФЦ, где М – In(Cl), Ni, Pd, Lu). В случае трехвалентных металлов In, Al к последним присоединен еще и атом хлора: М = In(Cl) и Al(Cl) (рис.1). Растворителями служили хлороформ, этилацетат, этанол и 3-нормальный водный раствор HCl (для ПП). Выбор растворителей был обусловлен, с одной стороны, растворимостью, а с другой – необходимостью моделирования межмолекулярных взаимодействий при дальнейшем внедрении исследованных соединений в пленки. Подкисленные растворы применялись для определения спектров нейтральных и ионных форм молекул.

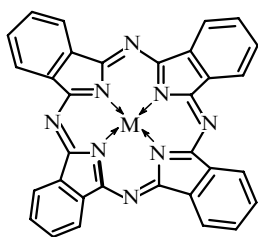
Схемы экспериментальных установок, используемых для исследования, подробно описаны в [26]. Источниками излучения служили 2-я гармоника Nd:YAG-лазера



Тетрафенилпорфирин + М (М: Zn, Ni, Co, Cu, Eu, Al(Cl), In(Cl))



Протопорфирин IX



Фталоцианин + М (М: Ni, Pd, In(Cl), Lu)

Рис.1. Структурные формулы исследованных соединений.

( $E_p \lesssim 20$  мДж,  $\tau_p = 7$  нс,  $\lambda_{las} = 532$  нм) и ХеС1-лазер ( $E_p \lesssim 40$  мДж,  $\tau_p = 13$  нс,  $\lambda_{las} = 308$  нм). Плотность мощности лазерного излучения изменялась от малых значений до  $300$  МВт/см<sup>2</sup>, геометрия накачки при возбуждении разными лазерами сохранялась одинаковой: толщина кюветы  $l = 0.5$  см, лазерное излучение фокусировалось в пятно диаметром  $0.1$  см, концентрации выбирались такими, чтобы начальное пропускание  $T_0$  на длине волны  $\lambda_{las}$  составляло  $80\%$ ,  $70\%$  и  $50\%$ . Каждое значение  $T_W$  ( $T_W$  – пропускание раствора при плотности мощности лазерного излучения  $W$ ) определялось как среднее из трех-четырёх измерений, при этом относительная погрешность  $\Delta T_m/T_m$  не превышала  $3\%$  и была обусловлена систематической погрешностью измерителя оптической мощности КТП-2  $\Delta E/E = 1.5\%$ .

Фотопревращения растворов в процессе облучения мощным лазерным излучением определялись по изменению как пропускания при фиксированной интенсивности возбуждения, так и стационарных спектров поглощения облученных растворов, измеренных с помощью спектрофотометра Spесrоrd M40.

В ряде случаев были измерены спектры короткоживущего поглощения в видимой области спектра во временном диапазоне сотен наносекунд и оценены времена жизни поглощающих форм; возбуждение осуществлялось ХеС1-лазером, в качестве зондирующего служило излучение искры в ксеноне [27]. Спектры наведенного короткоживущего поглощения измерялись с погрешностью  $20\%$  (при измерении оптической плотности) и  $30\%$  (при оценке временных характеристик).

В качестве экспериментальной характеристики лимитирующих свойств раствора выбран коэффициент ограничения излучения  $K_{lim} = T_0/T_W$ , где  $T_0$  – линейное пропускание раствора, измеренное с помощью спектрофотометра.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис.2 приведены зависимости плотности прошедшей энергии от плотности падающей энергии ХеС1-лазера и 2-й гармоники Nd:YAG-лазера для исследуемых соединений. Видно, что для всех этих соединений зависимости отклоняются от линейной, т.е. при увеличении плотности происходит затемнение растворов, аналогичное наблюдаемому в работах [4, 7, 8]. Минимальные пропускание и плотность энергии, при которых наблюдается нелинейность, различны и существенно зависят от длины волны лазерного излучения, растворителя и структуры соединений.

На рис.3 приведены зависимости пропускания от плотности мощности накачки, из которых следует, что уменьшение пропускания наблюдается для всех соединений, причем одно и то же соединение с ростом плотности мощности затемняется по-разному в зависимости от концентрации (линейного пропускания  $T_0$ ) раствора и энергии падающего кванта. Видно, что с увеличением концентрации ограничивающий эффект усиливается, причем для всех соединений по-разному. Порог, при котором пропускание начинает уменьшаться, т.е. наблюдается эффект ограничения для изученных соединений, достаточно низок – не более  $10$  МВт/см<sup>2</sup> ( $10$ – $100$  мДж/см<sup>2</sup>). При одинаковой плотности мощности лазерного излучения с  $\lambda_{las} = 532$  нм  $K_{lim}$  для большинства соединений выше, чем для излучения ХеС1-лазера; в хлороформе  $K_{lim}$  также, как

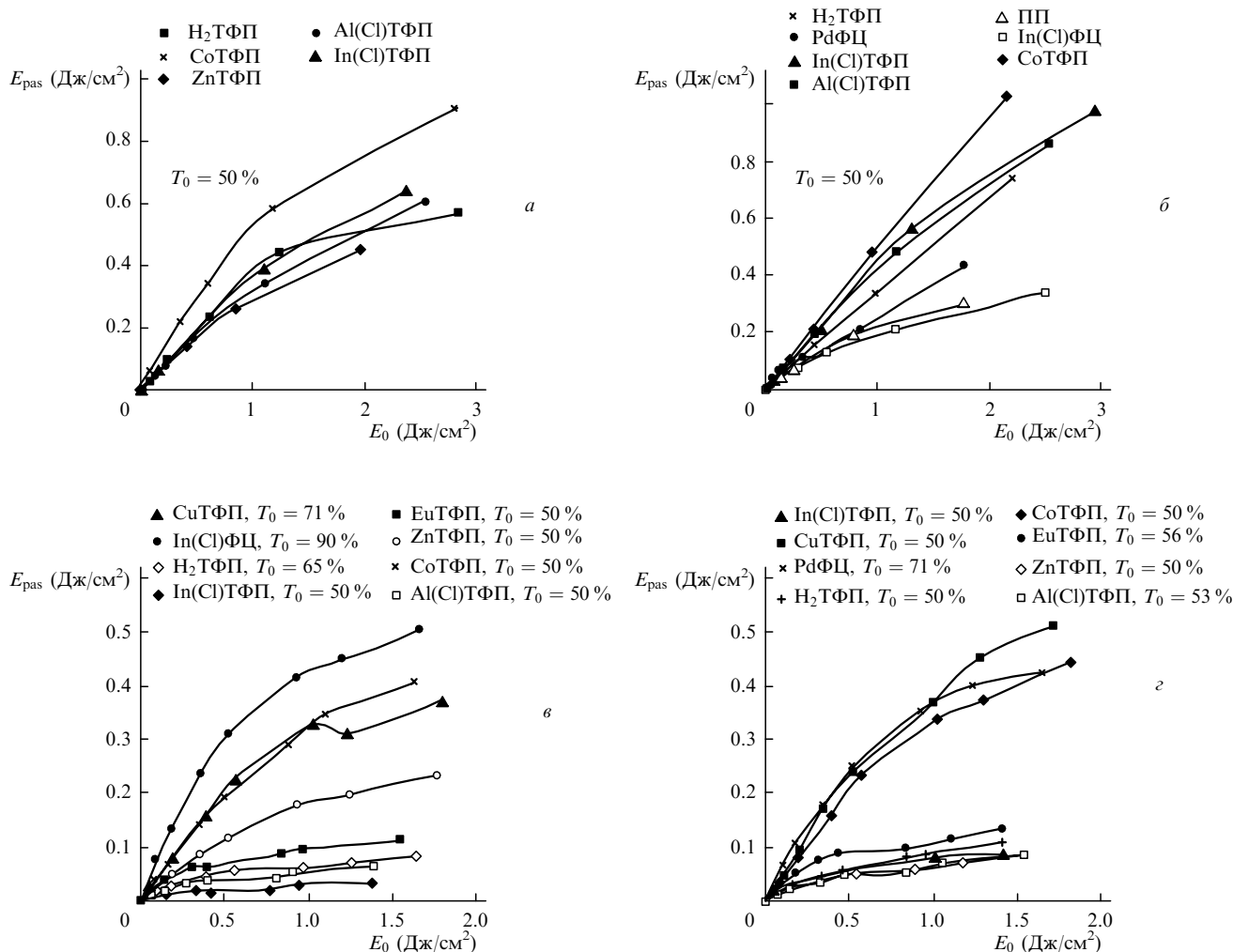


Рис.2. Зависимости плотности прошедшей энергии  $E_{pas}$  от плотности падающей энергии ХеС1-лазера (а, б) и 2-й гармоники Nd : YAG-лазера (в, г)  $E_0$  в хлороформе (а, в) и этилацетате (б, г) для H<sub>2</sub>TФП, CoТФП, ZnТФП, In(Cl)ТФП, Al(Cl)ТФП, CuТФП, EuТФП, In(Cl)ФЦ, PdФЦ и ПП при разных значениях  $T_0$ .

правило, выше, чем в других растворителях. Значения  $K_{lim}$  и оценки эффективных сечений поглощения из возбужденных состояний для разных соединений в зависимости от условий эксперимента приведены в табл.1 и 2.

Наибольшее ослабление 2-й гармоники Nd : YAG-лазера получено для раствора In(Cl)ТФП в хлороформе при начальном пропускании 50% ( $C = 2 \times 10^{-4}$  моль/л):  $K_{lim} = 19$ . В этилацетате коэффициент ослабления достигает 9.2, для Al(Cl)ТФП – 10.6; ТФП с Ni, Co, Cu ослабляют оба типа излучения меньше по сравнению с другими соединениями ( $K_{lim} \leq 2$ ), а PdФЦ в этаноле и ПП в этилацетате ослабляют излучение ХеС1-лазера более эффективно:  $K_{lim}(308) = 7$  и 3.5 против  $K_{lim}(532) = 2.4$  и 1.3 соответственно. Достаточно эффективным ограничителем обоих типов излучения является EuТФП в хлороформе: его  $K_{lim} \approx 11$ , однако существенную роль при этом играют процессы фотопревращений, о чем будет сказано ниже.

Пороговая плотность мощности, при которой пропускание перестает изменяться с ростом плотности мощности падающего излучения, тоже различна как для разных концентраций, так и для разных соединений. Например, для H<sub>2</sub>TФП насыщение наступает при  $W = 120 - 150$  МВт/см<sup>2</sup> для зеленого света и при  $W = 50 - 70$  МВт/см<sup>2</sup> для УФ излучения (рис.3). Кроме безметалльного порфирина эффект насыщения характерен для растворов Zn-,

In(Cl)-, Al(Cl)ТФП. Во многих случаях (например, для ПП в этилацетате, PdФЦ, CoТФП, CuТФП и др.) насыщения вплоть до  $W = 250$  МВт/см<sup>2</sup> вообще не наступает (рис.2, 3). Наши результаты качественно согласуются с результатами работы [8], где для сульфоната CuТФП в гель-матрице насыщение пропускания с ростом плотности лазерного излучения с  $\lambda = 584$  нм отсутствует и  $K_{lim} \approx 2$ , а для сульфоната ZnТФП в этих же условиях пропускание насыщается при  $W = 100$  МВт/см<sup>2</sup> с  $K_{lim} = 6$ . Это свидетельствует о том, что, по-видимому, в соединениях CuТФП и ZnТФП механизм ослабления излучения различен.

В том случае, когда насыщение пропускания происходит с ростом плотности мощности лазерного излучения (In(Cl)ТФП, Al(Cl)ТФП и др., рис.3), образующиеся после возбуждения поглощающие центры имеют более высокий, чем в основном состоянии, постоянный коэффициент поглощения  $K^* = \varepsilon^* C^* = \sigma^* n^*$ , который не меняется с ростом накачки. Здесь  $n^* = n\varphi$  – концентрация образующихся возбужденных центров, имеющих эффективное сечение поглощения  $\sigma^*$ ;  $n$  – начальная концентрация молекул в растворе (в см<sup>-3</sup>);  $\varphi$  – выход образующихся центров;  $C^* = C_0\varphi$  и  $\varepsilon^*$  – концентрация (моль/л) и десятичный коэффициент экстинкции образующихся центров соответственно;  $C_0$  – начальная концентрация молекул (моль/л). Полагая выход постоянным и близким к

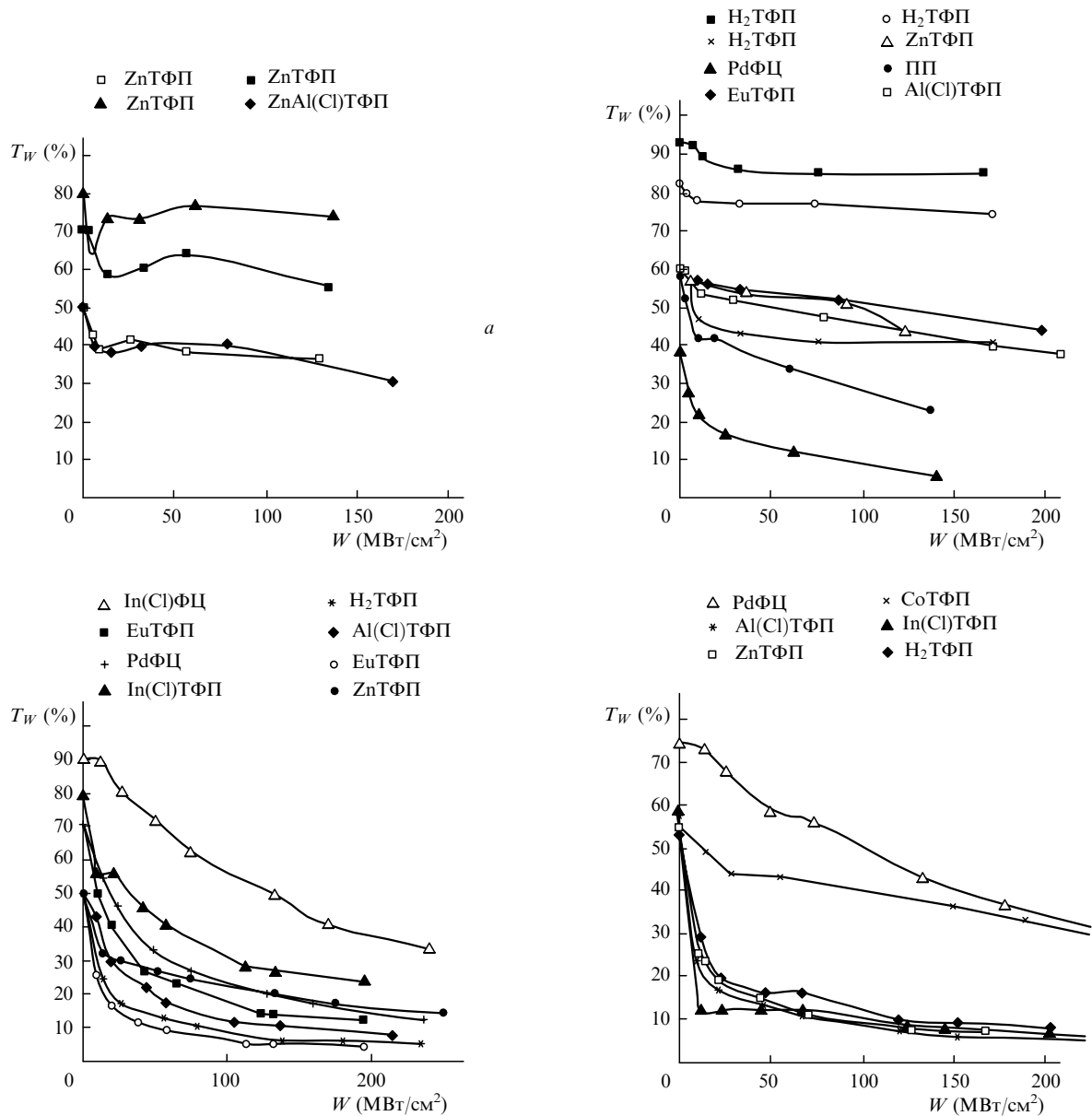


Рис.3. Зависимости пропускания излучения ХеС1-лазера (а, б) и 2-й гармоники Nd : YAG-лазера (в, г) в хлороформе (а, в) и этилацетате (б, г) от плотности мощности лазерного излучения для H₂ТФП, ZnТФП, Al(CI)ТФП, EuТФП, In(CI)ТФП, In(CI)ФЦ, PdФЦ, СоТФП и ПП.

единице ( $\varphi \leq 1$ ), для растворов с явным насыщением пропускания в зависимости от интенсивности излучения из полученных зависимостей на основании выражения, приведенного в [28], были оценены значения эффективного сечения поглощения образующихся поглощающих форм:

$$\sigma^* \geq 0.38 \times 10^{-20} \varepsilon^* = 0.38 \times 10^{-20} [\lg(1/T_W)] / C_0 l. \quad (1)$$

Как видно из приведенных в табл.1 и 2 данных, количественная оценка подтверждает предположения об образовании преимущественно одной формы, ответственной за затемнение растворов в течение импульса возбуждения. Несмотря на то что начальные концентрации различаются в несколько раз ( $T_0 = 50\%$  или  $90\%$ ), эффективные сечения промежуточных центров одинаковы в пределах погрешности ( $\sim 10\%$ ). При этом эффективные сечения поглощения возбужденных молекул увеличиваются в 4–12 раз по сравнению с основным состояни-

ем, а превышение над поглощением из основного состояния коррелирует с  $K_{lim}$  (табл.1,2). В случае возбуждения ХеС1-лазером кривые с насыщением получены только для H₂ТФП в этилацетате (рис.3,б), а  $\sigma^*(308) = 4.5 \times 10^{-17} \text{ см}^2$  в отличие от  $\sigma_{01}(308) = 3.3 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ , что также согласуется с меньшим значением  $K_{lim}(308)$  по сравнению с  $K_{lim}(532)$  для этого соединения (1.6 против 7.1) (табл.1). Что касается природы образующегося поглощения, то, по-видимому, оно обусловлено поглощением триплетных молекул. Это согласуется с эффектом «тяжелого» атома как в центральном положении, так и в растворителе, присутствие которого увеличивает  $K_{lim}$  вследствие усиления интерконверсии и увеличения выхода триплетных молекул (ср. значения  $K_{lim}$  при одинаковых  $T_0$  и  $W$  для H₂ТФП и In(CI)ТФП в табл.1 и 2: например, в этилацетате при  $T_0 = 50\%$  и  $W = 200 \text{ МВт/см}^2$  для приведенных соединений  $K_{lim}(532) = 7.1$  и  $9.2$  соответственно, а в хлороформе, имеющем три «тяжелых» атома, при близких значениях  $T_0$  и  $W$  для этих же соединений  $K_{lim}(532) = 9.2$  и  $19$ ).

Табл.1. Коэффициенты ослабления излучения ХеСl-лазера (308 нм), 2-й гармоники неодимового лазера (532 нм) и эффективные сечения поглощения на  $\lambda_{\text{las}} = 532$  нм из основного ( $\sigma_{01}(532)$ ) и возбужденного ( $\sigma^*(532)$ ) состояний растворами порфиринов и фталоцианинов в этилацетате в зависимости от начального пропускания  $T_0$  и плотности мощности лазерного излучения  $W$ .

Соединение	$T_0(532)$ (%)	$T_0(308)$ (%)	$W(532)$ (МВт/см <sup>2</sup> )	$W(308)$ (МВт/см <sup>2</sup> )	$\sigma_{01}(532)$ (10 <sup>-17</sup> см <sup>2</sup> )	$\sigma^*(532)$ (10 <sup>-17</sup> см <sup>2</sup> )	$K_{\text{lim}}(532)$ = $T_0/T_W$	$K_{\text{lim}}(308)$ = $T_0/T_W$
Н <sub>2</sub> ТФП	80	79	200	150	2.3	9	2.9	1.1
	70	70	200	150	–	8.5	5.0	1.3
	50	51	150	150	–	–	7.1	1.6
	–	–	200	–	–	8.5	7.1	–
In(Cl)ТФП	80	80	200	200	0.76	5.2	3.6	1.2
	70	70	200	200	–	4.7	5.8	1.2
	55	50	200	200	–	4.6	9.2	1.4
Al(Cl)ТФП	80	80	200	200	0.95	6.3	3.2	1.3
	70	70	200	200	–	5.6	5.8	1.4
	53	50	200	200	–	5.8	11	1.7
ZnТФП	80	80	200	150	1.5	–	2.1	1.3
	70	70	200	150	–	7.1	4.1	1.4
	50	50	200	150	–	5.6	8.3	1.4
EuТФП	56	56	200	150	–	–	5.6	1.5
NiТФП	63	59	200	150	–	–	1.2	1.3
CuТФП	50	50	200	200	–	–	1.5	1.4
CoТФП	51	50	200	150	–	–	1.8	1.1
	17	–	200	–	–	–	2.8	–
ПП <sup>1)</sup>	62	49	200	150	–	–	1.3	3.5
In(Cl)ФЦ	–	50	–	150	–	–	–	3.3
NiФЦ <sup>2)</sup>	–	60	–	150	–	–	–	1.5
PdФЦ <sup>2)</sup>	71	49	200	150	–	–	2.4	2
	–	35	–	150	–	–	–	7

Примечание. <sup>1)</sup> – раствор в 3-нормальной HCl, <sup>2)</sup> – раствор в этаноле.

Табл.2. Коэффициенты ослабления излучения ХеСl-лазера (308 нм), 2-й гармоники неодимового лазера (532 нм) и эффективные сечения поглощения на  $\lambda_{\text{las}} = 532$  нм из основного ( $\sigma_{01}(532)$ ) и возбужденного ( $\sigma^*(532)$ ) состояний растворами порфиринов и фталоцианинов в хлороформе в зависимости от начального пропускания  $T_0$  и плотности мощности лазерного излучения  $W$ .

Соединение	$T_0(532)$ (%)	$T_0(308)$ (%)	$W(532)$ (МВт/см <sup>2</sup> )	$W(308)$ (МВт/см <sup>2</sup> )	$\sigma_{01}(532)$ (10 <sup>-17</sup> см <sup>2</sup> )	$\sigma^*(532)$ (10 <sup>-17</sup> см <sup>2</sup> )	$K_{\text{lim}}(532)$ = $T_0/T_W$	$K_{\text{lim}}(308)$ = $T_0/T_W$
In(Cl)ТФП	86	80	200	170	0.9	11	7.6	1.3
	77	70	200	170	–	–	13	1.2
	54	50	200	170	–	–	19	1.6
Al(Cl)ТФП	80	80	200	170	1.2	–	2.1	1.3
	70	70	200	170	–	17	4	1.2
	50	50	200	170	–	16	6.7	1.8
Н <sub>2</sub> ТФП	80	80	250	170	2	–	4.2	1.5
	70	70	250	170	–	12	6.2	1.6
	50	50	250	170	–	9.7	9.2	2.2
EuТФП	86	80	200	150	1.1	–	3.4	1.7
	77	70	200	150	–	5.9	5.7	5.8
	54	50	200	150	–	–	11	11
ZnТФП	50	50	200	150	–	–	3.1	2.2
	–	–	250	–	–	–	3.6	–
CoТФП	50	70	200	170	–	–	1.7	2
NiТФП	50	70	200	170	–	–	1.4	2.1
CuТФП	50	70	200	170	–	–	2	1.8
	–	–	250	–	–	–	2.3	–
Lu(ФЦ) <sub>2</sub>	77	–	200	–	–	–	3.2	–
PdФЦ	80	–	200	–	–	–	3.8	–
	–	–	250	–	–	–	3.8	–
	70	–	200	–	–	–	5.2	–
	–	–	250	–	–	–	5.7	–
In(Cl)ФЦ	90	–	200	–	–	–	2.5	–
	–	–	250	–	–	–	2.8	–

Следует отметить, что для соединений, насыщение пропускания которых зависит от плотности мощности лазерного излучения, существует интенсивное наведенное поглощение, измеренное во временном интервале 100–700 нс после начала возбуждения (рис.4). Для отмеченных соединений максимум наведенного поглощения лежит в более длинноволновой области, чем соответствующие полосы Соре. Оценка времени жизни наведенного поглощения по методике, изложенной в [27], показала, что поглощение в максимуме спектра вначале нарастает:  $\tau_{\text{grow}} = 100$  нс для  $\text{In}(\text{Cl})\text{TФП}$  и 300 нс для  $\text{H}_2\text{TФП}$  и  $\text{Al}(\text{Cl})\text{TФП}$ . Время затухания этого поглощения составляет порядка 1 мкс для  $\text{In}(\text{Cl})\text{TФП}$  и более 2 мкс для  $\text{H}_2\text{TФП}$  и  $\text{Al}(\text{Cl})\text{TФП}$ . Из этих данных следует, что растворы  $\text{H}_2\text{TФП}$ ,  $\text{In}(\text{Cl})\text{TФП}$  и  $\text{Al}(\text{Cl})\text{TФП}$  будут ослаблять лазерное излучение не только в наносекундном, но и в микросекундном диапазоне практически во всей видимой области. Что касается природы наведенного поглощения этих молекул, то, судя по временам нарастания и затухания необескислороженных растворов, оно может быть связано с обратным поглощением света как триплетными молекулами, так и синглетными, возникшими в результате взаимодействия порфиринов с димолями кислорода, образованными, в свою очередь, через триплетные состояния молекул с последующим возможным формированием замедленной флуоресценции (см. напр. [29]). Несмотря на то что микросекундное поглощение требует дальнейшего изучения, оно может быть использовано для ограничения мощного импульсного излучения микросекундной длительности в видимом (400–500 нм) диапазоне спектра (рис.4)

Вторая группа соединений ( $\text{PdФЦ}$ ,  $\text{CoTФП}$ ,  $\text{ПП}$  и др.), как видно из рис. 3, не образует какой-то одной формы,

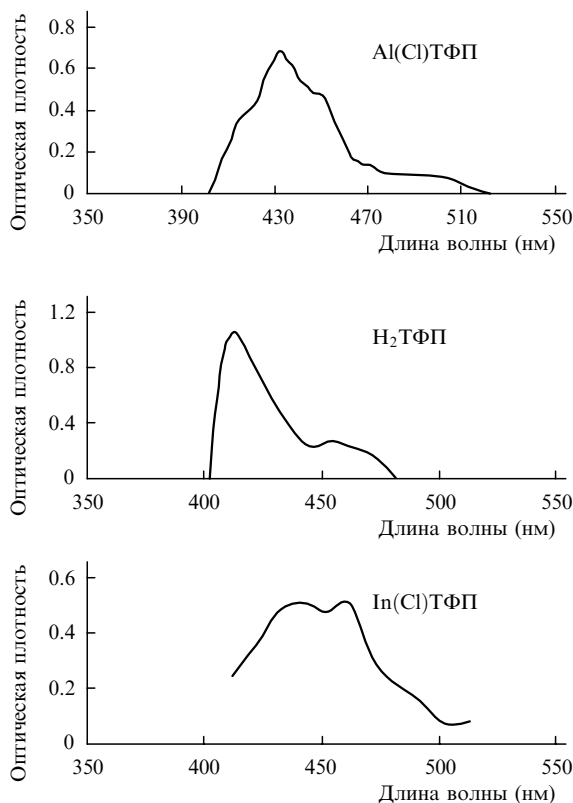


Рис.4. Спектры наведенного поглощения  $\text{Al}(\text{Cl})\text{TФП}$ ,  $\text{H}_2\text{TФП}$  и  $\text{In}(\text{Cl})\text{TФП}$  в этилацетате, зарегистрированные через 300 нс после начала возбуждения.

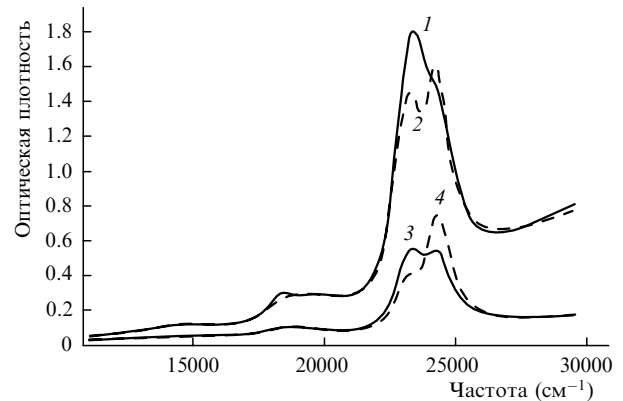


Рис.5. Спектры поглощения  $\text{CoTФП}$  в этилацетате до (1,3) и после (2,4) облучения излучением 2-й гармоники  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазера при  $C = 3 \times 10^{-5}$  моль/л,  $l = 1$  см (1,2) и  $C = 7 \times 10^{-5}$  моль/л,  $l = 0.1$  см (3,4), суммарной удельной поглощенной энергии  $E_{\text{abs}} = 30$  (2) и 50 мДж/см<sup>3</sup> (4).

ответственной за уменьшение пропускания: с ростом плотности мощности до 300 МВт/см<sup>2</sup> пропускание продолжает уменьшаться. Когда такого насыщения нет, коэффициент поглощения с ростом накачки возрастает – возможно, из-за изменения соотношения концентраций нескольких поглощающих короткоживущих форм.

Это может означать, что за время импульса часть возбужденных молекул взаимодействует друг с другом, образуя сильнопоглощающие короткоживущие ассоциации или ионные формы, концентрация которых зависит от плотности мощности возбуждения. Отсутствие наведенного поглощения в диапазоне сотен наносекунд для таких растворов позволяет предполагать, что в данном случае за лимитирующий эффект ответственные поглощающие формы с временами жизни порядка нескольких наносекунд: комплексы столкновений, обратимые ионные формы и т. д.

То, что многие порфириновые соединения могут образовывать комплексы как в основном, так и в возбужденном состоянии, видно из рис.5 на примере  $\text{CoTФП}$ . Форма спектра поглощения  $\text{CoTФП}$  при разных концентрациях существенно различна: при концентрации не более  $10^{-4}$  моль/л наряду с полосой в области 24300 см<sup>-1</sup>, которая становится основной при концентрациях свыше  $10^{-4}$  моль/л, наблюдается максимум на 23400 см<sup>-1</sup>. При этом соответствующим образом меняется и длинноволновое поглощение. Эти различия могут быть обусловлены изменением структуры  $\text{CoTФП}$  при разных концентрациях вследствие образования ассоциатов или ионных форм.

Из рис.5 также видно, что в результате облучения таких растворов 2-й гармоникой неодимового лазера равновесие поглощающих форм сдвигается в сторону одной из них, что предполагает селективное возбуждение разных форм и связанное с этим изменение пропускания. Подобные эффекты отмечены для растворов  $\text{ПП}$  в этилацетате при облучении  $\text{XeCl}$ - и неодимовым лазерами. Поскольку спектры дикатионной формы  $\text{ПП}$  (в 3-нормальном растворе  $\text{HCl}$ ) отличаются от образующихся в процессе облучения  $\text{ПП}$  в этилацетате, но изменяются в этом направлении, это означает, что под действием мощного лазерного возбуждения в таких растворах могут образовываться монокатионы, радикалы, их ассоциаты и т. д. В данном случае ослабление излучения накачки свя-

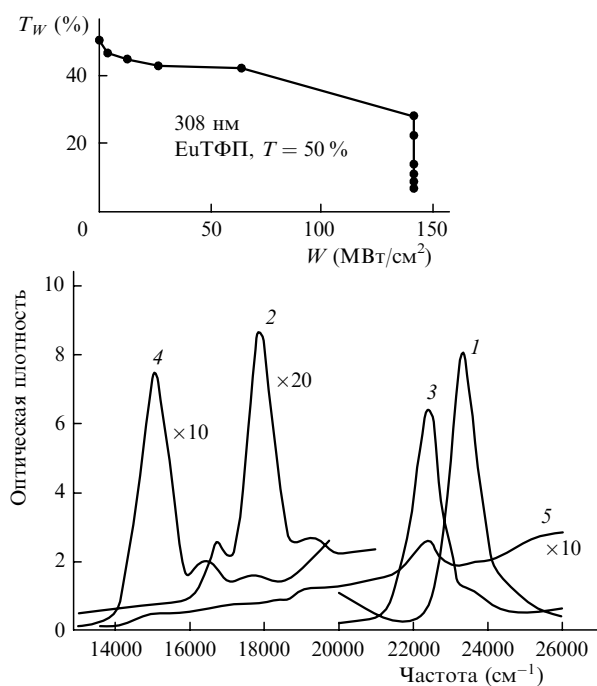


Рис.6. Спектры поглощения EuTfП в хлороформе до (1, 2) и после (3, 4, 5) облучения ХеС1-лазером при суммарной удельной поглощенной энергии  $E_{abs} = 2$  (3, 4) и 20 Дж/см<sup>3</sup> (5); на вставке сверху – изменение пропускания излучения ХеС1-лазера раствором EuTfП в хлороформе по мере увеличения плотности мощности и его уменьшение с ростом  $E_{abs}$  при  $W = 140$  МВт/см<sup>2</sup>.

зано с изменением соотношения концентраций разных структур, в том числе ионных.

Существенное изменение спектра поглощения в процессе облучения ХеС1-лазером обнаружено для раствора EuTfП в хлороформе (рис.6). Этот результат согласуется с данными, приведенными в [30], где показано, что в галогенсодержащих растворителях порфириновые молекулы испытывают эффективные фотопревращения. При этом зависимость  $T_W$  от  $W$  предварительно облученных растворов EuTfП становится более крутой: после некоторой дозы облучения (до 3 Дж/см<sup>3</sup>), проведенного при плотности мощности 140 МВт/см<sup>2</sup>,  $K_{lim}$  увеличивается от 1.8 до 8.3 (рис.6, вставка), а при достаточно высоких дозах облучения ( $E_{abs} \sim 20$  Дж/см<sup>3</sup>)  $K_{lim}$  снижается за счет уменьшения концентрации молекул в результате фотопревращений (кривая 5 на рис.6). Приведенные в табл.2 значения  $K_{lim}(308) = 11$  получены с учетом увеличения  $T_0$  за счет фотопревращений. Эти результаты показывают, что фотопревращения EuTfП в хлороформе под действием мощного лазерного излучения существенно увеличивают коэффициент ослабления (изучение природы фотопревращений выходит за рамки настоящей работы). Следует отметить, что в этилацетате такой эффект не наблюдается, поэтому в данном случае для EuTfП  $K_{lim}(308) = 1.5$  (табл.1), что близко к  $K_{lim}(308) = 1.8$  для необлученных растворов в хлороформе). Соединения, для которых получены наибольшие коэффициенты ослабления (In(Cl)TfП, Al(Cl)TfП, ZnTfП), заметных фотопревращений в процессе измерений пропускания не обнаруживают.

Некоторые особенности, проявляющиеся в виде осцилляций пропускания при низкой интенсивности возбуждения и характерные для растворов в хлороформе (см. рис.3), необходимо исследовать дополнительно. Не-

смотря на то что спектры поглощения многих соединений в процессе измерений пропускания изменяются несущественно, причиной таких особенностей могут быть фотопревращения, подобные обнаруженным нами для EuTfП, которые, как показывают предварительные результаты, могут иметь частично обратимый характер.

#### 4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что все изученные соединения (порфирины и фталоцианины) в той или иной мере обладают свойствами, ограничивающими импульсное лазерное излучение видимого и УФ диапазонов. Коэффициент ослабления лазерного излучения  $K_{lim} = T_0/T_W$  определяется структурой соединения, начальной концентрацией и толщиной поглощающего слоя (растет с увеличением концентрации), а также растворителем, плотностью мощности, длиной волны и длительностью импульса лазерного излучения.

Более эффективно производными TfП ослабляется излучение 2-й гармоники неодимового лазера. Наибольший коэффициент ослабления при плотности мощности 100–250 МВт/см<sup>2</sup> имеет In(Cl)TfП в хлороформе ( $K_{lim} = 19$ ). Излучение ХеС1-лазера ослабляется менее эффективно: лучшие результаты получены для EuTfП в хлороформе, PdФЦ в этаноле и ПП в этилацетате ( $K_{lim} = 11.2, 7$  и 3.5 соответственно).

Результаты измерения наведенного поглощения показали, что H<sub>2</sub>TfП, Al(Cl)TfП, In(Cl)TfП в этилацетате можно рекомендовать в качестве ограничителей лазерного излучения в видимой области (400–500 нм) для импульсов нано- и микросекундной длительности.

Предполагается, что механизм ограничения лазерного излучения с  $\lambda_{las} = 532$  нм в H<sub>2</sub>TfП, ZnTfП, Al(Cl)TfП и In(Cl)TfП связан с обратным насыщением при переходе молекул в триплетное состояние, эффективное сечение поглощения которого превышает сечение поглощения основного состояния. В остальных случаях при отсутствии насыщения поглощения с увеличением плотности мощности лазерного излучения (PdФЦ и др.) механизм ограничения может быть обусловлен эффективным поглощением промежуточных комплексов или обратимых фотопродуктов, образующихся из возбужденных молекул в течение лазерного импульса.

Уменьшение коэффициента ограничения при возбуждении порфириновых соединений ХеС1-лазером по сравнению с излучением видимого диапазона может быть связано с уменьшением как эффективного сечения поглощения  $T$ -состояний в области 308 нм, так и их выхода. Для изучения этого вопроса необходимо исследовать фотофизические и фотохимические свойства данных соединений при УФ лазерном возбуждении.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 01-02-16901), РФФИ-инно (грант № 02-02-08104), Минобрнауки и Минобороны РФ (грант № 04.05.051).

1. Tutt L.W., Boggess T.F. *Progr. Quantum Electron.*, **17**, 299 (1993).
2. Hollins R.C. *Nonlin. Opt.*, **27**, 1 (2002).
3. Belousova I.M., Belousov V.P., Danilov O.B. *Nonlin. Opt.*, **27**, 219 (2001).
4. Kamanina N.V., Plekhanov A.I. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4900**, 61 (2002).
5. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. и др. *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение*. Под ред. Н.С.Ениколопяна (М.: Наука, 1987).

6. Адрианов В.Г., Базанов М.И., Березин Б.Д. и др. *Успехи химии порфиринов*. Под ред. О.А.Голубчикова (С-Пб: Изд.НИИ химии С-ПбГУ, 2001).
7. Blau W., Byrne H., Dennis W.M., Kelly J.M. *Opt. Commun.*, **56**, 25 (1985).
8. Dou K., Sun X., Wang X., Parkhill R., Guo Y., Knobbe E.T. *IEEE J. Quantum Electron.*, **35**, 1004 (1999).
9. Su W., Cooper T.M., McLean D. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3472**, 136 (1998).
10. McEwan K.I., Robertson I.M., Anderson K.L. *MRS Symp. Proc. Series*, **29**, 479 (1997).
11. Qureshi F.M., Martin S.J., Kar A.K., Anderson H.L. *Chem Phys.*, **231**, 87 (1998).
12. Dongying B., Changjun L. *Acta Photon Sin.*, **26**, 590 (1997).
13. Henari F.Z., Blau W., Lacey I.A. *Chem Phys. Lett.*, **33**, 267 (1997).
14. Sun W., Bycon C.C., McKerns M.M., Gray G.M., Wang D., Lawson C.M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3472**, 127 (1998).
15. Giuliano C.R., Hess L.D. *IEEE J. Quantum Electron.*, **3**, 358 (1967).
16. Coulter D.R., Miskowski V.M., Perry J.W., Wei T.H., van Stryland E.W., Hagan D.I. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1105**, 42 (1989).
17. Perry J.W., Khundkar L.R., Coulter D.R., Alvarez D., Marder S.R., Wei T.H., Sence M.I., Stryland E.W., Hagan D.I. *Nato Adv. Stud. Ser.*, **E194**, 369 (1991).
18. Mansour K., Alvarez D. Jr., Perry K.J., Choong I., Marder S.R., Perry J.W. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1853**, 132 (1993).
19. Perry J.W. *Opt. Lett.*, **19**, 625 (1994).
20. Perry J.W., Mansour K., Lee I.-Y.S., Wu X.-L., Bedworth P.V., Chen G.T., Marder S.R., Miles P., Wada T., Tian M., Sasabe H. *Science*, **273**, 1533 (1996).
21. Markovitsi D., Tran-Thi T., Even R., Simon J. *Chem Phys. Lett.*, **137**, 107 (1987).
22. Wei T., Hagan D., Sence M., Stryland E., Perry J., Coulter D. *Appl. Phys. B.*, **54**, 46 (1992).
23. Shirk J.S., Pong R.G.S., Bartoli F.J., Snow A.W. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1880 (1993).
24. Kimball B.R., Nakashima M., Decristofalo V.S. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4106**, 264 (2000).
25. Sevan A., Ravikanth M., Kumar G.R. *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 241 (1996).
26. Копылова Т.Н., Светличный В.А., Майер Г.В. и др. *Квантовая электроника*, **33**, 967 (2003).
27. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Дегтяренко К.М., Сергеев А.К., Нестеренко С.Н., Майер Г.В., Афанасьев Н.Б., Верескун В.Н. *Квантовая электроника*, **23**, 793 (1996).
28. Теренин А.Н. *Фотоника молекул красителей* (Л.: Наука, 1967).
29. Красновский А.А. мл., Баштанов М.Е., Дроздова Н.Н., Южакова О.А., Лукьянец Е.А. *Квантовая электроника*, **32**, 83 (2002).
30. Гуринович В.В., Цвирко М.П. *ЖПЭС*, **68**, 82 (2001).