

# ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОПТИЧЕСКОГО ОГРАНИЧЕНИЯ ПИРИДИНОВОГО КОМПЛЕКСА, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНОМ $C_{70}$ И КРАСИТЕЛЕМ “МАЛАХИТОВЫЙ ЗЕЛЕНЫЙ”

© 2016 г. С. В. Лихоманова<sup>\*,\*\*</sup>, аспирант; Н. В. Каманина<sup>\*,\*\*\*</sup>, доктор физ.-мат. наук

<sup>\*</sup>Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

<sup>\*\*</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург

<sup>\*\*\*</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,  
Санкт-Петербург

E-mail: lsv-87@bk.ru

Проведено исследование спектральных характеристик молекулярной системы COANP (2-циклооктиламин-5-нитропиридин), сенсибилизированной фуллереном  $C_{70}$  и красителем “Малахитовый зеленый”, в видимом диапазоне спектра от 450 до 850 нм. Показано, что изменение спектра в системе COANP- $C_{70}$  подтверждает образование межмолекулярного комплекса с переносом заряда.

**Ключевые слова:** механизмы оптического ограничения, углеродные наночастицы,  $\pi$ -сопряженные молекулы, COANP, комплексообразование.

Коды OCIS: 190.4710.

Поступила в редакцию 04.02.2016.

Известно, что наночастицы обладают уникальными нелинейными оптическими свойствами, благодаря которым наноматериалы рассматриваются, как перспективные среды для решения задач по удвоению частоты лазерного излучения, хранению информации, усилению и ограничению лазерного излучения. В частности, с целью защиты чувствительных регистрирующих приборов или органов зрения для создания оптического лимитера – ограничителя лазерного излучения – исследуются нелинейно-оптические материалы, способные изменять свои оптические свойства под действием лазерного излучения [1]. Особенность таких материалов заключается в возможности пропускать излучение до определенного порогового значения, при достижении которого происходит значительное снижение мощности (интенсивности) проходящего излучения.

В качестве современных материалов для нелинейно-оптического ограничения широко исследуются углеродные наночастицы (фуллерены, нанотрубки, графен, шунгит, астралены, J-агрегаты и др.), так как благодаря своим уникальным энергетическим свойствам и разветвлённой поверхности эти частицы способны существенно ослаблять лазерное излучение. Как правило, данные частицы вводятся в органические матрицы в качестве сенсибилизаторов. Это позволяет создавать тонкоплёночные устройства, конкурирующие с твердотельными объёмными кристаллами, используемыми для аналогичных задач. Одними из перспективных матричных материалов для оптического ограничения являются органические полимеры с  $\pi$ -сопряженными связями [2–6]. Так, в работе [2] были исследованы новые нанокомпозитные пленки на основе полимеров, состоящие

из органического триарилметанового красителя ( $C_{37}H_{34}N_2O_9S_3Na_3$ ) и поливинилового спирта (ПВС). С использованием методики  $Z$ -сканирования были рассчитаны коэффициенты нелинейного поглощения  $\beta_{\text{eff}}$ . Для плёнок с различной концентрацией этот параметр варьировался от  $10^{-7}$  до  $10^{-8}$  см/Вт. Авторы работы [3] исследовали тонкие пленки и растворы красителя орсеин. Для данной системы порядки нелинейных параметров  $\beta_{\text{eff}}$  и  $n_2$  составили  $10^{-3}$  см/Вт и  $10^{-7}$  см $^2$ /Вт, соответственно. Также с целью применения для оптического ограничения исследуются фталоцианины [4], порфирины [5] и др. [6].

С целью дальнейшего расширения числа nanoструктур, рассматриваемых в качестве потенциального материала для создания ограничителя, авторами данной работы исследуется молекулярная система на основе пиридина – COANP (2-циклооктиламин-5-нитропиридин), сенсибилизированная углеродными наночастицами. В предыдущих работах [7] был исследован эффект оптического ограничения в 1%-ом растворе COANP в тетрахлорэтане с добавлением фуллерена  $C_{70}$ . Было впервые показано, что в диапазоне плотности энергии падающего излучения от 0,1 до 0,5 Дж/см $^2$  комплексообразующая система COANP- $C_{70}$  достаточно перспективна для создания ограничителей лазерного излучения видимого диапазона спектра. При этом, уровень ограничения при плотности падающей энергии на уровне 0,35 Дж/см $^2$  для раствора с минимальной исследуемой концентрацией молекул  $C_{70}$  (0,5 мас.%) составил 6 раз, а при максимальной концентрации  $C_{70}$  (20 мас.%) – 18 раз.

В данной работе были измерены спектры пропускания 1%-ных растворов в толуоле чистой матрицы COANP и сенсибилизированной красителем “Малахитовый зеленый” в концентрации 0,1 мас.% и 1 мас.%, а также фуллереном  $C_{70}$  (0,1 мас.% и 0,5 мас.%). Толщина кварцевой кюветы, в которой находились исследуемые растворы, составляла 10 мм. Измерения спектров пропускания были выполнены на спектрофотометре СФ-26.

Полученные кривые, представленные на рис. 1, показывают, что при добавлении в матрицу COANP фуллеренов  $C_{70}$  происходит батохромный сдвиг максимума спектра пропускания. Данный сдвиг может быть объяснен и рассмотрен в качестве подтверждения процесса межмолекулярного комплексообразования в системе COANP- $C_{70}$ .

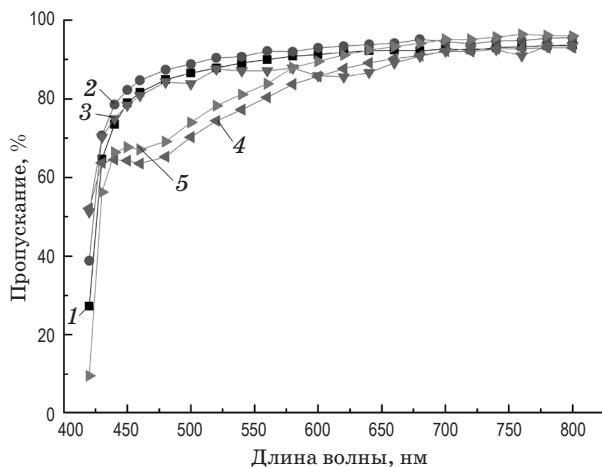


Рис. 1. Спектры пропускания 1%-ных растворов в толуоле: 1 – чистой мол. COANP, 2 – COANP+0,1 мас.% малахитового зеленого, 3 – COANP+1,0 мас.% малахитового зеленого, 4 – COANP+0,1 мас.%  $C_{70}$ , 5 – COANP+0,5 мас.%  $C_{70}$ .

Согласно исследованиям, проведенным ранее [7–10], при добавлении в  $\pi$ -сопряженную органическую матрицу углеродных наночастиц с большим сродством к электрону, чем внутримолекулярный акцепторный фрагмент, происходит образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между органической молекулой и введенной углеродной наночастицей.

Молекула COANP, рассматриваемая в качестве основной матрицы, является мономером и представляет собой комплексную частицу, в которой связь между циклооктиламином и нитропиридином образована по донорно-акцепторному механизму. Строение молекулы COANP можно изобразить резонансным гибридом со структурой  $A^- + D^+$ , где  $A$  – акцепторная группа  $NO_2$ ,  $D$  – донорная группа  $NH$ . Соединения такого типа называются КПЗ или  $\pi$ -комплексами. Последний термин объясняется тем, что связанные электроны донора обычно занимают  $\pi$ -орбитали [11].

При рассмотрении механизма комплексообразования стоит отметить такую величину, как энергия сродства к электрону и величина безбарьерного пути переноса заряда [12]. Так акцепторная группа молекулы COANP имеет значение энергии сродства к электрону около 0,45 эВ. Для фуллерена данная величина составляет почти 2,65 эВ, также фуллерен способен делокализовать до 6 электронов [13], что позволяет  $C_{70}$  в соединении COANP- $C_{70}$  притягивать слабосвязанные электроны с верхней заполненной орбитали донорной части

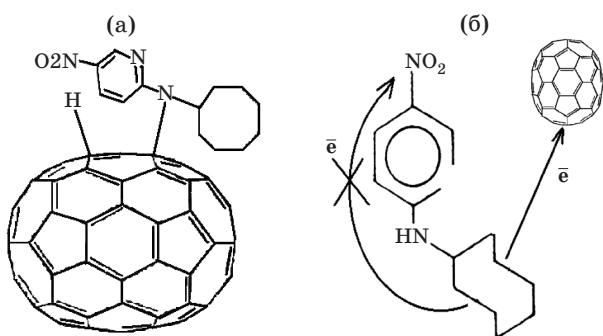


Рис. 2. Гипотетический межмолекулярный комплекс COANP- $C_{70}$  по работе [14] (а) и возможная настоящая модельная интерпретация (б).

и образовывать тем самым больший комплекс с переносом заряда. На основании работы [14] предложен гипотетический вариант образования межмолекулярного комплекса COANP- $C_{70}$  (рис. 2а), что может быть дополнено нашим видением процесса комплексообразования (рис. 2б). Кроме этого, за счет того, что расстояние между донорной и акцепторной частью увеличивается, по сравнению с тем же расстоянием внутри молекулы COANP, то увеличивается и дипольный момент в среде. Увеличение дипольного момента влияет на рост таких нелинейных параметров как нелинейная восприимчивость третьего порядка и показатель преломления. Среда при этом проявляет свойства нелинейности.

Как уже говорилось выше, сами углеродные наночастицы могут проявлять эффект оптического ограничения. Основным механизмом, приводящим к возникновению данного эффекта в фуллеренах, углеродных нанотрубках и других наночастицах, является механизм обратного насыщенного поглощения (RSA). RSA основан на разнице в сечениях поглощения с возбужденного и с невозбужденного состояний молекулы фуллерена. Так, сечение поглощения с возбужденного синглет-триплетного состояния превосходит таковое с невозбужденного состояния фуллерена, что приводит к росту населения возбужденного уровня при уве-

личении падающей лазерной энергии, и поглощение системы, следовательно, растет.

Учитывая квадратичную зависимость между дипольным моментом и сечением поглощения, можно предположить, что сечение поглощения с возбужденного состояния образовавшегося межмолекулярного комплекса COANP- $C_{70}$  также больше сечения поглощения с его основного состояния, причем разница может составлять десятки раз [15]. Это, в свою очередь, приводит к увеличению эффективности механизма RSA.

В качестве альтернативного доказательства образования межмолекулярного комплекса в предыдущей работе [9] были приведены криевые ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), полученные для порошков COANP с разной концентрацией фуллера  $C_{70}$ , на которых зарегистрированы сдвиги температур фазовых переходов, а именно: температуры кристаллообразования, плавления и температуры стеклования в системе COANP-фуллерен заметно увеличились. Это показывает наличие в образце молекулярных комплексов, на фазовые переходы которых требуется большее количество тепла.

Таким образом, полученные спектральные характеристики выявляют инфракрасный (ИК) сдвиг, показывают высокое начальное пропускание системы COANP-фуллерен, а проведённый анализ объясняет образование межмолекулярного КПЗ, что позволяет рассматривать данный процесс в качестве одного из механизмов оптического ограничения излучения, а систему COANP-фуллерен представить, как потенциально возможный композит для дальнейшего изучения этого эффекта, важного для практического применения.

Работа выполнена в отделе “Фотофизика сред сnanoобъектами” АО “ГОИ им. С.И. Вавилова” и поддержана грантами РФФИ № 13-03-00044 (2013-2015), проектом “BIOMOLEC” по FP7 Program, Marie Curie Action – по европейской программе обмена научными кадрами (2011–2015), а также работой в рамках ОКР “Нанокоатинг-ГОИ” (2012–2015).

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wang J., Blau W.J. Inorganic and hybrid nanostructures for optical limiting // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2009. V. 11. P. 024001–024016.
2. Sreeja S., Sreedhanya S., Smijesh N., Reji P., Muneera C.I. Organic dye impregnated poly(vinyl alcohol) nanocomposite as an efficient optical limiter: structure, morphology and photophysical properties // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 3851–3861.

3. *Manshad R.K.H., Hassa Q.M.A.* Nonlinear characterization of orcein solution and dye doped polymer film for application in optical limiting // *Journal of Basrah Researches (Sciences)*. 2012. V. 38. № 4. P. 3696–3702.
4. *Rao S.V., Anusha P.T., Prashant T.S., Swain D., Tewari S.P.* Ultrafast nonlinear optical and optical limiting properties of phthalocyanine thin films studied using Z-scan // *Materials Sciences and Applications*. 2011. V. 2. P. 299–306.
5. *Carvalho C.M.B., Brocksom T.J., de Oliveira K.T.* Tetrabenzoporphyrins: synthetic developments and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 3302–3317.
6. *Jyothi L., Kuladeep R., Rao D.N.* Solvent effect on the synthesis of cobalt nanoparticles by pulsed laser ablation: their linear and nonlinear optical properties // *Journal of Nanophotonics*. 2015. V. 9(1). doi:10.1117/1.JNP.9.093088
7. *Лихоманова С.В., Каманина Н.В.* Механизмы нелинейного пропускания излучения в растворах и тонких пленках системы: 2-циклооктиламин-5-нитропиридин-С<sub>70</sub> // *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. Вып. 9. С. 59–64.
8. *Каманина Н.В., Плеханов А.И.* Механизмы ограничения оптического излучения в фуллеренсодержащих π-сопряженных органических структурах на примере молекул полиимида и COANP // *Оптика и спектроскопия*. 2002. Т. 93. № 3. С. 443–452.
9. *Likhomanova S.V., Kamanina N.V.* Mechanisms of optical limiting in a COANP solution containing fullerenes C<sub>70</sub>: Applicability for the optoelectronics devices // *Short Communication in Processing and Application of Ceramics*. 2011. V. 5 [4]. P. 229–231.
10. *Шурпо Н.А., Лихоманова С.В., Серов С.В., Баринов О.В., Борковский М.Ф., Кужаков П.В., Тимонин Д.Н., Кухарчик А.А., Каманина Н.В.* Наноструктурированные материалы: перспективы практического использования // *Вестник РГАТУ*. 2012. № 2 (23). С. 34–37.
11. *Гаммет Л.* Основы физической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 534 с.
12. *Каманина Н.В.* Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // *Успехи физических наук*. 2005. Т. 175. № 4. С. 445–454.
13. *Brabec C.J., Padinger F., Sariciftci N.S., Hummelen J.C.* Photovoltaic properties of conjugated polymer/methanofullerene composites embedded in a polystyrene matrix // *J. Applied Physics*. 1999. V. 85. № 9. P. 6866–6872.
14. *Ferdinandez F.E., Timofeeva T., Sarkisov S.* Organic glasses and crystals for miniature electro-optic devices: synthesis, characterization, and applications // Final rept. Oct. 2001–Sep. 2004. University of Puerto Rico at Mayaguez. [электронный ресурс]. Доступ: [https://www.researchgate.net/publication/235030122\\_Organic\\_Glasses\\_and\\_Crystals\\_for\\_Minature\\_Electro-Optic\\_Devices\\_Synthesis\\_Characterization\\_and\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/235030122_Organic_Glasses_and_Crystals_for_Minature_Electro-Optic_Devices_Synthesis_Characterization_and_Applications)
15. *Cherkasov Y.A., Kamanina N.V., Alexandrova E.L., Berendyaev V.I., Vasilenko N.A., Kotov B.V.* Polyimides: New properties of xerographic, thermoplastic, and liquid-crystal structures // Proceed. SPIE. 1998. V. 3471. P. 254–260.