

УДК 535.342:535.372:535.212:544.228

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ РАЗЛИЧИЙ ДИМЕТИЛАМИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПИРИДИНОВОГО И ХИНОЛИНОВОГО РЯДА НА НЕЛИНЕЙНОСТЬ 2 И 3 ПОРЯДКА В ИХ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКАХ

© 2024 г. Е. С. Медянцев^{1, 2, *}, Н. А. Лобова^{1, 2}, А. В. Кошкин¹, А. А. Иванов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение

«Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Центр фотохимии Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт

(национальный исследовательский университет)», Долгопрудный, Россия

*E-mail: evgenkupffer@gmail.com

Поступила в редакцию 11.04.2024

После доработки 24.04.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Исследовано спектральное поведение стирилового красителя хинолинового ряда типа D-π-A в растворителях различной природы, обнаружен выраженный сольватохромизм и чувствительность к вязкости среды. Проведены исследования микрокристаллического порошка красителя излучением лазера на хром-форстерите с длиной волны 1250 нм. Наблюдаемые различия в нелинейности 2 порядка соотнесены со структурными различиями соединений-аналогов, а также с факторами, организующими супрамолекулярную систему в кристалле.

Ключевые слова: диметиламинзамещенные стирилловые красители, спектральные свойства, двухфотонное возбуждение люминесценции, оптическая нелинейность

DOI: 10.31857/S0367676524090211, EDN: OCQLFS

ВВЕДЕНИЕ

В современной лазерной технике и спектроскопии значительное применение находят нелинейно-оптические кристаллы, играющие ключевую роль в преобразовании длины волны лазерного излучения. Они используются для генерации оптических гармоник, суммарной и разностной частоты, что позволяет применять их в параметрических генераторах и усилителях. Преобразование длины волны в нелинейных кристаллах обеспечивает получение когерентного излучения высокой интенсивности с плавной перестройкой длины волны лазера в различные области, включая терагерцовый (ТГц) диапазон.

Эффективность преобразования длины волны лазерного излучения в нелинейных кристаллах зависит от двух основных факторов: возможности выполнения фазового синхронизма процесса преобразования (определяемой суммой волновых векторов взаимодействующих волн) и величины нелинейного коэффициента кристалла i -го порядка, участвующего в нелинейно оптическом

преобразовании излучения при взаимодействии в нелинейной среде $(i+1)$ световых волн. При спектральном преобразовании импульсного излучения также имеют значение такие характеристики, как спектральная ширина синхронизма и длина взаимодействия импульсов в кристалле.

Малые значения нелинейного коэффициента, зависимость от направления распространения излучения в кристалле или узкий спектральный и угловой синхронизм снижают эффективность преобразования. Поэтому поиск новых нелинейно-оптических кристаллов, включая органические структуры, является актуальной задачей.

Исследования показали, что в качестве элементов для преобразования оптического излучения успешно используются кристаллы органических красителей, поскольку они могут превзойти неорганические кристаллы по нелинейным свойствам за счет более сложной молекулярной структуры и индивидуальных дисперсий показателей преломления, необходимых для выполнения фазового синхронизма [1–3].

Ранее проведенные исследования подтверждают эффективность органических кристаллов, таких как DAST, для генерации второй гармоники (ГВГ) и преобразования излучения в другие диапазоны длин волн, что актуально для медицинских исследований [4]. Генерация второй гармоники в кристаллических порошках позволяет оценить нелинейные коэффициенты и эффективность использования монокристаллов в качестве оптических элементов лазерных систем, оптических маркеров и сенсоров.

Электронная структура молекул красителей играет ключевую роль в их взаимодействии с окружающей средой и свойствах оптического поглощения и испускания света [5–7]. Эти свойства определяются основными электронными переходами, такими как $n\text{-}\pi^*$ и $\pi\text{-}\pi^*$, которые являются основными механизмами поглощения и испускания света [8]. В процессе генерации второй гармоники играют роль диполь-дипольные взаимодействия, которые, в свою очередь, зависят от электронной структуры молекул красителей и их ориентации в кристаллической решетке [9]. Таким образом, понимание электронной структуры молекул красителей имеет важное значение для понимания и управления нелинейными оптическими свойствами кристаллических материалов [10].

Поведение красителя в различных растворителях играет важную роль в изучении оптических свойств органических красителей. Сольватохромные свойства, проявляемые красителями, представляют собой важный аспект для понимания их молекулярной структуры и особенностей взаимодействия с микроокружением и могут служить важным дополнением к исследованиям оптических свойств красителей в кристаллической форме [11].

Уникальные возможности нелинейных кристаллов органических красителей показаны для преобразования фемтосекундного излучения в терагерцовый диапазон [12] и эффективной генерации второй гармоники в нано- и микрокристаллах DAST [13, 14]. Исследование генерации второй оптической гармоники в кристаллических порошках позволяет оценить эффективность процесса генерации и оценить перспективы использования монокристаллов.

В нашем исследовании мы обращаем внимание на исследование соединения DAQT, отличающегося от DAST аннелированным бензольным циклом в акцепторной части молекулы (рис. 1).

Фокус данной работы направлен на генерацию второй гармоники и возбуждение люминесценции в порошке микрокристаллов DAQT с использованием фемтосекундного излучения на длине волны 1250 нм, обладающего высокой проникающей способностью в биологических тканях и используемого в многофотонной спектроскопии и микроскопии биологических объектов. Предполагалось, что

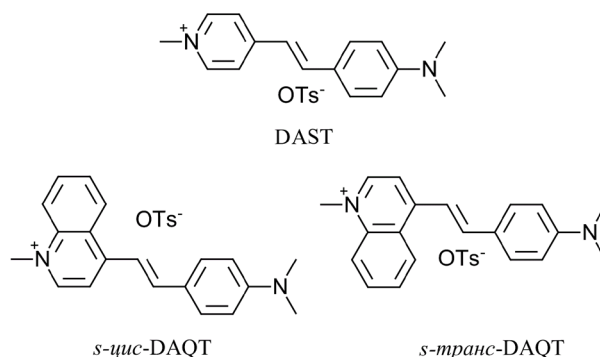


Рис. 1. Структура красителей DAST и DAQT (в двух конформациях).

вторая гармоника, генерируемая на длине волны 625 нм в порошке микрокристаллов DAQT, способна последовательно возбудить люминесценцию на длине волны 725 нм в порошке DAQT (аналогично микрокристаллическому порошку DAST).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пара-толуолсульфонат (*E*)-4[(диметиламинофенил)этинил]-N-метилхинолиния (DAQT) получали реакцией конденсации по модифицированной методике, описанной ранее [15]. К раствору тозилата 4метил-N-метилхинолиния (2.54 г, 7.73 ммоль) и 4(диметиламино)бензальдегид добавляли 1 мл пиперидина. Раствор сразу стал темно-фиолетовым, его нагрели до 120 °С на масляной бане и перемешивали с обратным холодильником в течение 10 ч. После охлаждения до комнатной температуры из раствора выпал обильный осадок. Осадок отфильтровали, многократно промыли бензолом, охлажденным метанолом и высушили в вакууме (зеленовато-фиолетовый микрокристаллический порошок выход 2.84 г, 80%), точка плавления 248–250 °С.

Спектр ЯМР¹H (500 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д., J/Гц): 9.06 (д, 1H, H(2) Het, J = 6.7 Гц), 8.99 (д, 1H, H(8) Het, J = 8.6 Гц), 8.31 (д, 1H, H(3) Het, J = 8.1 Гц), 8.30 (д, 1H, H(5) Het, J = 5.9 Гц), 8.18 (т, 1H, H(7) Het, J = 7.8 Гц, J = 8.2 Гц), 8.14 (д, 1H, HC = CH, ³J_{транс} = 15.5 Гц), 7.98 (д, 1H, HC = CH, ³J_{транс} = 15.8 Гц), 7.94 (т, 1H, H(6) Het, J = 8.3 Гц, J = 7.6 Гц), 7.84 (д, 2H, H(3'', 5'')OTos, J = 8.6 Гц), 7.45 (д.д, 2H, H(2', 6')Ar, J = 8.0 Гц, J_{мета} = 0.9), 7.08 (д, 1H, H(3', 5')Ar, J = 7.8 Гц), 6.80 (д, 2H, H(2'', 6'')OTos, J = 8.6 Гц), 4.41 (с, 3H, NCH₂), 3.05 (с, 6H, N(CH₃)₂), 2.26 (с, 3H, CH₃ (OTos)).

УФ-спектр (MeCN), λ_{max} /нм (ϵ): 543 (60100).

Спектры поглощения и флуоресценции DAQT измеряли на спектрофотометре Shimadzu 3101 PC и спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC в кварцевых кюветах с длиной оптического пути

1 см в диапазоне 200–800 нм с шагом 1 нм при комнатной температуре. Растворители H_2O (Aldrich), CH_3OH (Merck), чистый MeCN (>200 нм, Криохром), этиленгликоль (Honeywell) и глицерин (Merck) использовали без дополнительной очистки. Концентрация красителя в растворах составила 2×10^{-5} М.

Микrokристаллический порошок DAQT получали в процессе перекристаллизации красителя из CH_3OH при охлаждении супернатанта до комнатной температуры и последующем его медленном испарении. Для изготовления образца микrokристаллический порошок DAQT помещали между кварцевыми стеклами. Толщина слоя составила ~0.2 мм. Характерный размер микrokристаллов в порошке составлял ~0.02 мм.

Схема экспериментальной установки ГВГ и возбуждения люминесценции в кристаллическом по-

Установление взаимосвязи структурасвойство позволяет осуществлять поиск новых перспективных моделей для создания нелинейно-оптических материалов.

Одним из наиболее исследованных красителей с нелинейно-оптическими свойствами является DAST (рис. 1). Структура хромофора этого красителя типа DrA является симметричной и планарной, а сам краситель кристаллизуется в нецентросимметричной упаковке благодаря взаимно перпендикулярной организации планарного хромофора и планарного органического противоиона внутри кристаллической ячейки [20]. При этом нелинейно-оптические свойства красителя проявляются не только в монокристалле, но и в поликристаллическом порошке. Краситель DAQT в целом похож по строению на DAST, однако, отличается наличием аннелированного бензольного цикла в акцептор-

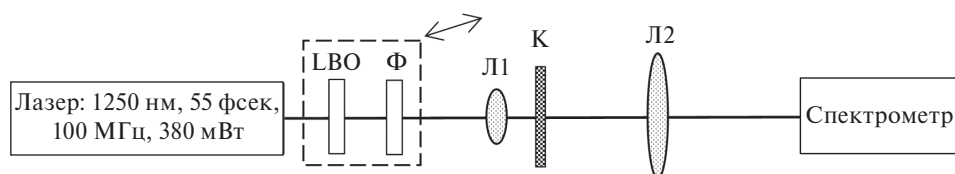


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. LBO – кристалл ГВГ, Ф – спектральный фильтр, Л1 – линза с фокусным расстоянием 1 см, К – кювета с порошком DAST, Л2 – линза с фокусным расстоянием 5 см.

рошке DAQT фемтосекундным излучением с длиной волны 1250 нм приведена на рис. 2.

Кристаллический порошок DAQT облучали фемтосекундными импульсами лазера на хром-форстерите с центральной длиной волны 1250 нм, следующими с частотой повторения 100 МГц. Средняя мощность излучения лазера составляла 440 Вт при длительности импульсов 60 фс. Методика эксперимента и детальное описание установки приведены в работе [13].

Расчет структуры красителей был произведен с помощью программного пакета ORCA 5.0.3 [16]. Геометрия красителя была оптимизирована с использованием базового набора def2-SVP [17] с использованием гибридного функционала, PBE0 [18]. Для учета эффектов растворителя использовалась модель поляризуемого континуума (CPCM) [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целью данной работы является изучение спектральных свойств стирилового красителя с хинолиновым акцепторным фрагментом (DAQT) в растворителях различной природы и способности соединения в форме микrokристаллического порошка проявлять нелинейно-оптические свойства.

ной части хромофора красителя. В растворе краситель может существовать в виде равновесия двух конформационных форм: *s*-цис и *s*-транс (рис. 1) как результат вращения хинолинового фрагмента вокруг одинарной связи. В кристаллической форме наблюдали преимущественно *s*-транс-изомер [15].

Введение в акцепторный фрагмент аннелированного бензольного цикла сдвигает максимум длинноволновой полосы поглощения примерно на 50 нм по сравнению с более коротковолновым DAST. Из спектров (рис. 3) видно, что краситель поглощает в области 550 нм, причем в воде (по сравнению с метанолом) наблюдается гипсохромный сдвиг ($\Delta\lambda = 26$ нм) и значительный гипсохромный эффект, а также появление коротковолнового плеча, которое может свидетельствовать о решающей роли водородных связей в стабилизации одной из форм красителя. В спектрах люминесценции наблюдается разгорание отклика в 10 раз с увеличением вязкости растворителя, что говорит об увеличении вероятности излучательного пути релаксации молекулы красителя.

Несмотря на то, что в кристалле хромофор молекулы DAST является планарным, молекула с диметиламино-группой в арильной части благодаря свойству этой группы к пирамидальной инверсии

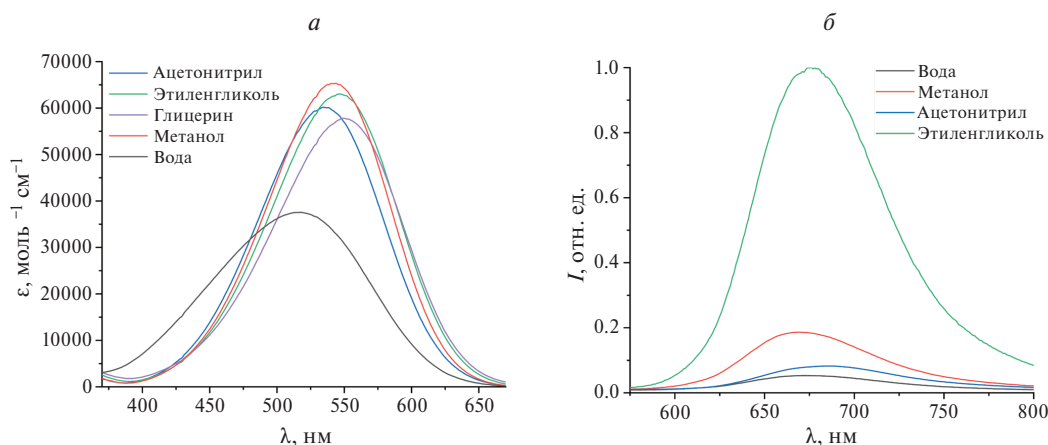


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя DAQT в растворителях различной природы ($C_{DAQT} = 2 \cdot 10^{-5}$ М).

обладает характерным ТИСТ-состоянием, вносящим свой вклад в фотофизическое поведение молекулы [21]. Подобное поведение может проявлять и DAQT. Геометрия красителя DAQT была оптимизирована методами квантовой химии.

При сравнении красителей DAST и DAQT наиболее значимыми факторами можно считать стерические и электронные эффекты. Введение аннелированного бензольного цикла в акцепторную часть молекулы приводит к дополнительной делокализации электронной плотности хромофора и к изменению симметрии молекулы. В DAST при повороте акцепторной части молекулы наблюдается симметрия второго порядка, т.е. при повороте пиридинового кольца на 180° молекула совпадает сама с собой. В свою очередь, DAQT имеет син- (*s*-цис-) и анти- (*s*-транс-) конформации, из которых только одна является планарной из-за отталкивания атомов водорода хинолинового цикла и двойной связи, что подтверждается DFT-расчетами (рис. 4).

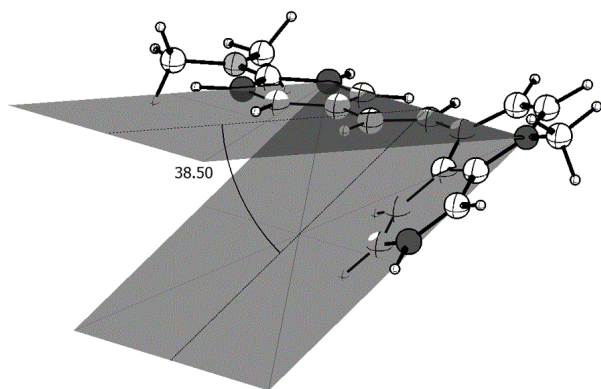


Рис. 4. Геометрия *s*-цис-конформации красителя DAQT, рассчитанная методом функционала плотности.

Совокупностью геометрических особенностей и распределения электронной плотности можно объяснить как углубление окраски хромофора, так и отличия оптических свойств красителя DAQT.

Органические красители, проявляющие нелинейно-оптические свойства, интересны как перспективные объекты для оптоэлектроники, в качестве оптических переключателей, ограничителей интенсивности лазерного излучения, и т.д.

Генерация второй гармоники и возбуждение люминесценции микрокристаллического порошка красителя DAQT было проведено на экспериментальной установке с лазером на хром-форстерите (рис. 1).

При облучении образца микрокристаллического порошка DAQT фемтосекундными импульсами на длине волны 1250 нм интенсивность сигнала второй оптической гармоники, генерируемой в порошке DAQT, была, как минимум, на полтора порядка меньше, чем величина интенсивности двухфотонно возбуждаемой люминесценции, в отличие от порошка DAST [13], в котором сигналы генерируемой второй гармоники и возбуждаемой люминесценции имеют величины одного порядка. Это свидетельствует о том, что нелинейный коэффициент второго порядка в микрокристаллическом порошке DAQT, отвечающий за генерацию второй гармоники существенно меньше аналогичного коэффициента в микрокристаллическом порошке DAST, что, вероятно, является следствием наличия центра симметрии в структуре молекулярной ячейки красителя DAQT. На рис. 5а приведены сигналы второй оптической гармоники и двухфотонно возбуждаемой люминесценции в микрокристаллическом порошке красителя DAQT при облучении фемтосекундными импульсами на длине волны 1250 нм для двух положений кюветы с порошком при ее перемещении перпендикулярно направлению луча накачки. При перемещении кюветы с порошком перпендикулярно

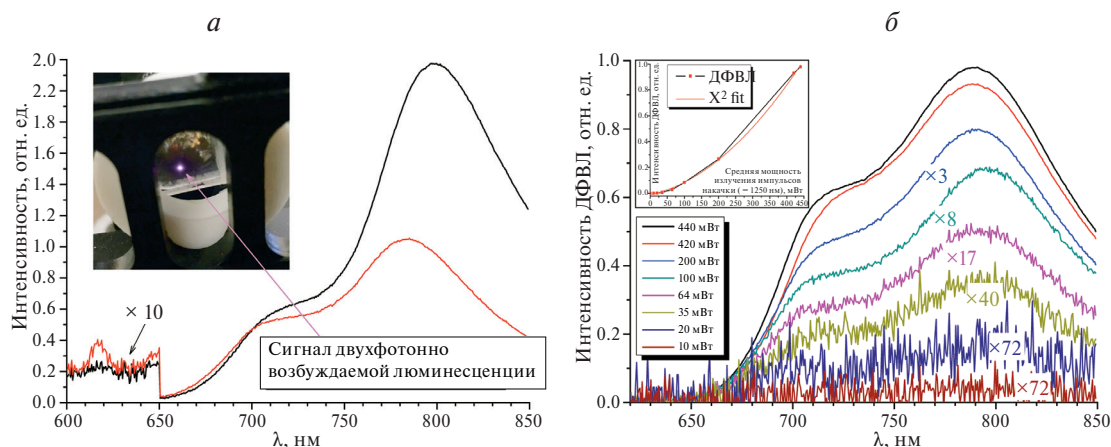


Рис. 5. Сигналы второй оптической гармоники и двухфотонно возбуждаемой люминесценции в микрокристаллическом порошке красителя DAQT при облучении фемтосекундными импульсами на длине волны 1250 нм для двух положений кюветы с порошком при ее перемещении перпендикулярно направлению луча накачки (а), (изображение образца в установке на врезке); спектры двухфотонного возбуждения люминесценции при разной средней мощности фемтосекундного излучения на длине волны 1250 нм (б) (на врезке приведена зависимость интенсивности двухфотонно возбуждаемой люминесценции от средней мощности излучения фемтосекундных импульсов возбуждения и ее экстраполяция параболической функцией).

направлению луча накачки, возбуждаются кристаллики с другой пространственной ориентацией и происходит изменение эффективных нелинейных коэффициентов второго и третьего порядка, зависящих от ориентации микрокристаллов по отношению к лазерному лучу и, как следствие, изменяются интенсивности сигналов второй гармоники и двухфотонно возбуждаемой люминесценции. Образец с микрокристаллами перемещался в плоскости квадрата с размерами 5×5 мм², перпендикулярной направлению распространения накачки. Во всех точках образца величина сигнала второй гармоники не превышала 2% от величины сигнала люминесценции. На врезке рис. 5а приведено изображение образца в установке, на котором при дневном освещении хорошо видно пятно двухфотонно-возбуждаемой люминесценции при средней мощности лазерных импульсов 440 мВт. На рис. 5б приведены спектры двухфотонно-возбуждаемой люминесценции при изменении средней мощности лазерных импульсов в диапазоне (10–440) мВт. На врезке рис. 5б приведена параболическая зависимость интенсивности двухфотонно-возбуждаемой люминесценции от средней мощности лазерных импульсов.

Таким образом, было обнаружено, что краситель DAQT проявляет отрицательный сольватохромизм с увеличением полярности растворителя, причем в воде наблюдается значительный гипсохромный эффект. Увеличение вязкости микроокружения способствует увеличению вероятности излучательной релаксации возбужденной молекулы красителя. Молекула красителя DAQT несимметрична относительно оси хромофора

и имеет возможность вариативной подстройки, однако, микрокристаллический порошок DAQT при облучении фемтосекундным лазером на длине волны 1250 нм не проявляет нелинейность второго порядка, что может свидетельствовать о центросимметричной организации молекулярного кристалла красителя DAQT и критической роли стерических факторов и нековалентных взаимодействий при организации супрамолекулярной структуры, способной проявлять нелинейно-оптические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выраженный сольватохромизм красителя DAQT и 10-кратное увеличение флуоресцентного отклика с увеличением вязкости позволяет говорить о применимости красителя в качестве сенсорного на диэлектрическую плотность вязкость микроокружения. В микрокристаллическом порошке DAQT при облучении фемтосекундным излучением на длине волны 1250 нм наблюдается очень слабый, по сравнению с порошком DAST, сигнал второй гармоники, что может свидетельствовать о преимущественно центросимметричной организации молекулярного кристалла красителя DAQT и критической роли стерических факторов и нековалентных взаимодействий при организации супрамолекулярной структуры, способной проявлять нелинейно-оптические свойства.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания КККиФ НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Либенсон М.Н.* // СОЖ. 1996. Т. 10. С. 92.
2. *Ruppin R.* // Phys. Lett. A. 2000. V. 277. No. 1. P. 61.
3. *Shadrivov I.V.* // Phys. Rev. E. 2004. V. 69. No. 1. Art. No. 016617.
4. *Fan S.* // Opt. Express. 2015. V. 23. No. 6. P. 7611.
5. *Kim E., Park S.B.* // In: Advanced fluorescence reporters in chemistry and biology I. Fundamentals and molecular design. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. P. 149.
6. *Тулякова Е.В., Федорова О.А., Федоров Ю.В. и др.* // Росс. хим. вестн. 2007. Т. 56. № 11. С. 2166; *Tulyakova E.V., Fedorova O.A., Fedorov Yu V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. No. 11. P. 2166.
7. *Safir Filho M.* // New J. Chem. 2017. V. 41. No. 22. P. 13760.
8. *Fang M., Yang J., Li Z. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2022. V. 125. P. 100914.
9. *Chen C., Liu G.* // Ann. Rev. Mater. Sci. 1986. V. 16. No. 1. P. 203.
10. *De La Torre G.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. No. 9. P. 3723.
11. *Afzal S.M.* // PLOS One. 2016. V. 11. No. 9. Art. No. e0161613
12. *Jazbinsek M.* // Appl. Sciences. 2019. V. 9. No. 5. P. 882.
13. *Медянцев Е.С., Лобова Н.А., Кошкин А.В. и др.* // Опт. журн. 2024. Т. 91. № 4. С. 112.
14. *Zheng M.L., Fujita K., Chen W.Q. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. No. 18. P. 8988.
15. *Coe B.J., Hall J.J., Harris J.A. et al.* // Acta Cryst. 2005. V. E61. P. o464.
16. *Neese F.* // Wiley Interdisci. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. No. 1. P. 73.
17. *Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. et al.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. No. 4. P. 2571.
18. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. No. 13. P. 6158.
19. *Takano Y., Houk K.N.* // J. Chem. Theory Comput. 2005. V. 1. No. 1. P. 70.
20. *Tsukruk V.V., Bliznyuk V.N.* // Progr. Polym. Sci. 1997. V. 22. No. 5. P. 1089.
21. *Chen C., Fang C.* // Chemosensors. 2023. V. 11. No. 2. P. 87.

The effect of structural differences of dimethylamine-substituted styrene dyes of the pyridine and quinoline series on the nonlinearity of the 2nd and 3rd order in their microcrystalline powders

E. S. Medyantsev^{1, 2, *}, N. A. Lobova^{1, 2}, A. V. Koshkin¹, A. A. Ivanov¹

¹National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 119421, Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701, Russia

*e-mail: evgenkupffer@gmail.com

The spectral behavior of a styrene dye of the quinoline series of type D- π -A in solvents of various natures has been studied, pronounced solvatochromism and sensitivity to the viscosity of the medium have been found. Studies of microcrystalline dye powder by laser radiation on chromium-forsterite with a wavelength of 1250 nm have been carried out. The observed differences in the nonlinearity of the 2nd order are correlated with the structural differences of analog compounds, as well as with the factors organizing the supramolecular system in the crystal.

Keywords: dimethylamine-substituted styryl dyes, spectral properties, two-photon excited luminescence, optical nonlinearity