

УДК 530.182 : 621.373.826

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШАФРАНА В НАНОКАПЛЯХ И РАСТВОРЕ МЕТОДОМ Z-СКАНИРОВАНИЯ

A. Azarpour, S. Sharifi, M. K. Nezhad

*Department of Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad,
9177948974, Iran, Mashhad, Azadi Square, Rasavi Khorasan Province
E-mail: ssharifi@ferdowsi.um.ac.ir
soheil.sharifi@gmail.com*

Молекулы с сильным двухфотонным поглощением находят применение в фотодинамической терапии или фотонных устройствах. Влияние полярности среды и её дисперсности на нелинейные оптические свойства шафрана изучалось методом Z-сканирования с помощью непрерывного лазера с длиной волны 532 нм. Установлено, что значения нелинейного показателя преломления и сечение двухфотонного поглощения шафрана возрастают при уменьшении полярности среды и при увеличении размера капли в микроэмульсии.

Ключевые слова: нелинейно-оптические свойства шафрана, Z-сканирование.

DOI: 10.15372/AUT20180106

Введение. Физические причины, приводящие к появлению нелинейных оптических эффектов, достаточно многообразны и встречаются в различных материалах. Например, материалы с сильным двухфотонным поглощением (ДФП) — один из них шафран — используются в медицине для получения изображений или проведения фотодинамической терапии [1–4]. Шафран извлекается из рылец цветов травянистого растения. Его качество зависит от трёх компонентов: кроцина, пикрокроцина и сафроналя, которые отвечают за цвет, вкус и запах. Шафран выращивают в основном в Иране, Италии, Индии, Греции и Испании. На северо-востоке Ирана есть одна из самых больших плантаций — Робат-э-Санг, где выращен экспериментальный шафран. В данной работе были приготовлены смеси шафрана в различных растворителях и микроэмульсии (МЭ) для улучшения нелинейных оптических свойств. Микроэмульсии представляют собой смесь поверхностно-активного вещества, масла и воды, которые являются стабильными, прозрачными и пригодными для оптического исследования [5, 6]. В [7, 8] показано, что оптические свойства (интенсивность флуоресценции и длина волны) натриевой соли флуоресцеина и родамина В зависят от образования МЭ. Двухфотонное поглощение исследовалось в водорастворимой молекуле в дистиллированном бензоле и, как показали результаты, уменьшалось в шафране за счёт увеличения диэлектрической проницаемости растворителя [9]. Сечение ДФП находится в виде

$$\sigma_{\text{ДФП}} = \frac{4\pi^2 a_0^5 \alpha}{15c_0} \frac{\omega^2 g(\omega)}{\Gamma_f} \delta_{\text{ДФП}}. \quad (1)$$

Здесь a_0 , c_0 и α — радиус Бора, скорость света в вакууме и постоянная; $g(\omega)$ и Γ_f — профиль спектральной линии и уширение уровня; $\delta_{\text{ДФП}}$ определяется как

$$\delta_{\text{ДФП}} = 24 \left[\frac{(\mu_e - \mu_g)\mu_{ge}}{\omega_f/2} \right]^2, \quad (2)$$

где μ_{ge} и ω_f — дипольный момент перехода и разность между энергиями возбуждённого и основного состояний; μ_g и μ_e — дипольные моменты основного и возбуждённого состояний соответственно. Из уравнений (1) и (2) следует, что сечение ДФП обусловлено молекулярным дипольным моментом, который зависит от полярности растворителя и взаимодействия молекулы со средой. Например, в 4-транс-[*p*-N, N-ди-*n*-бутиламино-*p*-стилбенилвинил]-пиридин (DBASVP) ДФП изменяется с диэлектрической постоянной или полярностью растворителя [10]. Другие исследования указывают, что нелинейно-оптические свойства родамина 6G зависят от количества поверхностно-активного вещества и концентрации мицелл в воде [11].

Для измерения ДФП и нелинейного показателя преломления (НПП) эксперименты по *Z*-сканированию были описаны в [12, 13]. При *Z*-сканировании с закрытой апертурой определяется НПП. Величина НПП n_2 находится из разности максимума и минимума пропускания света, прошедшего через диафрагму перед фотоприёмником, ΔT_{P-V} [14]:

$$n_2 = (\lambda \Delta T_{P-V}) / (2\pi L_{\text{eff}} I_0 0,406(1-S)^{0,27}). \quad (3)$$

Здесь S — линейное пропускание апертуры; L_{eff} — эффективная длина; I_0 — интенсивность света. Нормированный коэффициент пропускания при открытой апертуре задаётся формулой

$$T(z) = \sum_{m=0} [(-q_0)]^m / (m+1)^{3/2}, \quad (4)$$

где $q_0 = (\beta I_0 L_{\text{eff}}) / (1 + (z/z_0)^2)$ (z_0 — длина Рэлея, β — коэффициент ДФП) [15].

Нелинейная восприимчивость вычисляется как

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}. \quad (5)$$

Реальная часть нелинейной восприимчивости определяет НПП и оценивается с использованием следующих уравнений:

$$\chi_R^{(3)} = 2n_2 n_0^2 \varepsilon_0^2 c, \quad (6)$$

где n_0 — скорость света, c — показатель преломления. Действительная часть молекулярной гиперполяризуемости γ_R задаётся формулой

$$\gamma_R = \chi_R^{(3)} / (L^4 N). \quad (7)$$

Здесь L — поправочный коэффициент Лоренца, N — плотность молекул [16].

В данной работе с помощью методики *Z*-сканирования было исследовано влияние растворителя и микроэмульсии на повышение нелинейно-оптических свойств шафрана.

Эксперимент. Анионное поверхностно-активное вещество Aerosol OT (бис-(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия, АОТ) и гексан изготовлены фирмой Sigma-Aldrich (США). Концентрации экстрактов шафрана измерялись взвешиванием оставшегося растворённого вещества после выпаривания растворителей, в качестве которых использовали воду, этанол и метанол. Все растворы хранились в холодильнике.

Были приготовлены два типа растворов: смесь натурального красного шафрана с различными концентрациями красителя C_{dye} в воде, этаноле и метаноле и МЭ в смеси АОТ, гексана с водным раствором шафрана. Микроэмульсию получали смешиванием объёмов при фиксированном молярном отношении воды к поверхностно-активному веществу: $X = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{АОТ}]$ ($X = 5, 10$ и 20), и разных массовых долей капель ($m_{f, \text{drop}} = (\text{масса капли}) / (\text{общая масса})$). Размер капель контролировался молярным соотношением X . Экс-

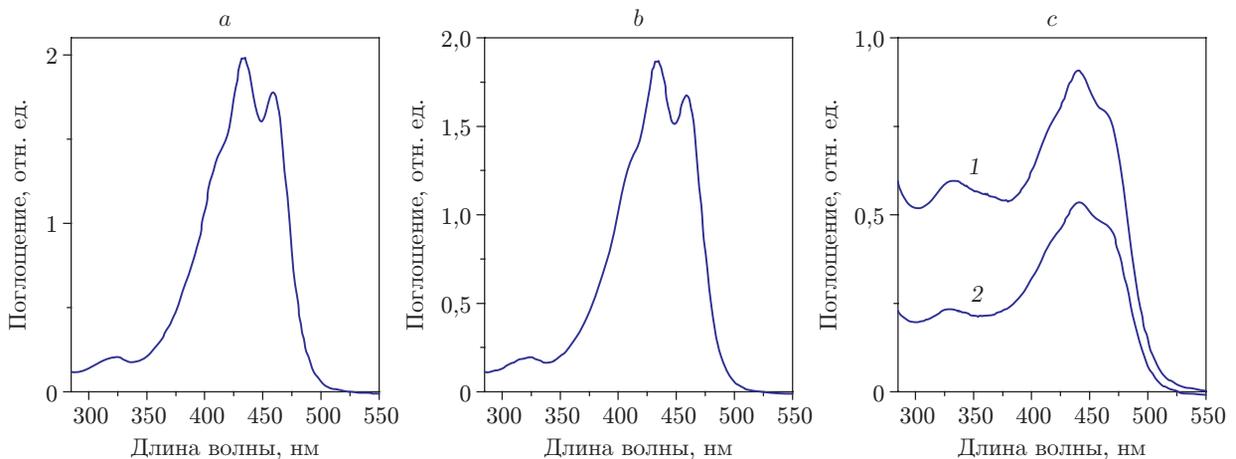


Рис. 1. Спектры поглощения шафрана в трёх растворителях: в метаноле — 0,01 % (а), этаноле — 0,01 % (b), воде 0,01 % (кривая 1) и 0,005 % (кривая 2) (с)

перименты по Z -сканированию проводились с использованием лазера мощностью 80 мВт с длиной волны 532 нм.

Результаты и обсуждения. *Эффект растворителя.* В спектре поглощения шафрана в воде (рис. 1) есть пик при $\lambda = 440$ нм, который не возрастает с увеличением количества шафрана от 0,005 до 0,01 %. Шафран в этаноле и метаноле демонстрирует два пика поглощения при $\lambda = 433$ и 458 нм. Поглощение шафрана в воде меньше, чем в этаноле и метаноле. В спектрах поглощения наблюдалось красное смещение пиков при смене растворителя от воды к этанолу и метанолю. Интенсивность пика при $\lambda = 433$ нм уменьшается, а уширение возрастает при замене растворителей этанола и метанола водой. Вероятно, такое различие между спектрами поглощения связано с агрегацией шафрана в воде, потому что растворимость шафрана в этаноле и метаноле выше.

Нелинейно-оптические свойства шафрана исследованы для трёх растворителей (вода, этанол и метанол) с помощью методики Z -сканирования (рис. 2 и 3). Нормированная кривая для открытой апертуры показывает минимум для шафрана в указанных растворителях (см. рис. 2), а для закрытой апертуры — пик, за которым следует долина для шафрана в воде, метаноле и этаноле при разных процентных содержаниях шафрана (см. рис. 3). Зна-

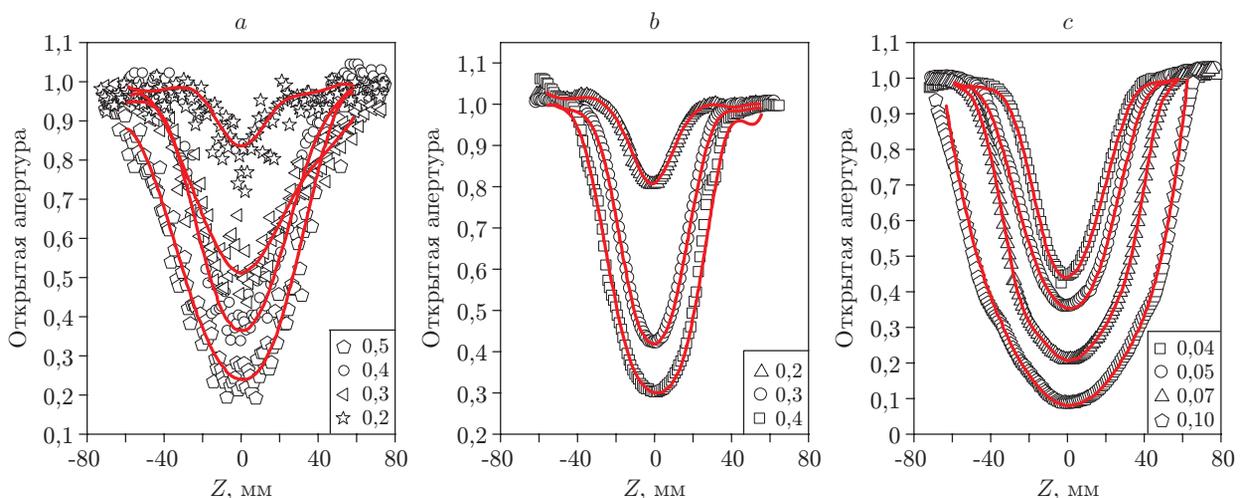


Рис. 2. Нормированные кривые для открытой апертуры, демонстрирующие минимумы вблизи $Z = 0$ при различном процентном содержании шафрана: в воде (а), метаноле (b), этаноле (с)

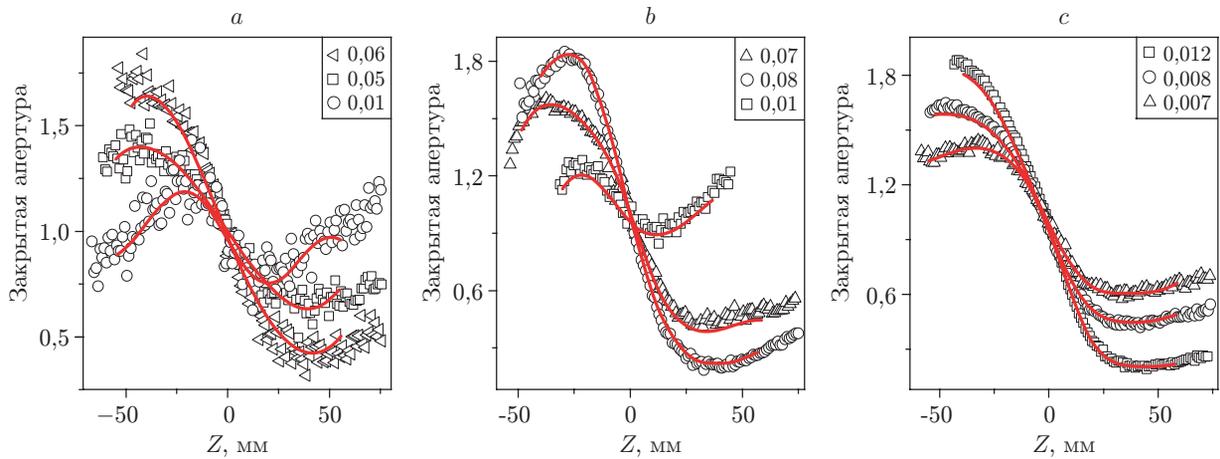


Рис. 3. Нормированные кривые для закрытой апертуры, показывающие пик с последующей долиной для растворов шафрана при его различном процентном содержании: в воде (а), метаноле (b), этаноле (c)

чения НПП n_2 и коэффициента ДФП β рассчитывались по данным закрытой и открытой апертур путём подгонки с помощью уравнений (3) и (4).

На рис. 4, а представлены зависимости коэффициента ДФП β от процентного содержания шафрана в воде, метаноле и этаноле. Результаты показали, что значения ДФП шафрана в воде меньше, чем в этаноле. На рис. 4, b видно, что β в зависимости от диэлектрической постоянной растворителей при постоянном процентном содержании шафрана уменьшается с увеличением диэлектрической постоянной растворов. Уменьшение ДФП за счёт увеличения полярности среды связано с изменением молекулярного дипольного момента. Агрегация красителя влияет на дипольный момент молекулы [17–19], следовательно, она может изменить величину ДФП.

Зависимости величины НПП n_2 от процентного содержания шафрана в различных растворителях даны на рис. 5, а. Значение n_2 для образцов этанола оказалось выше, чем

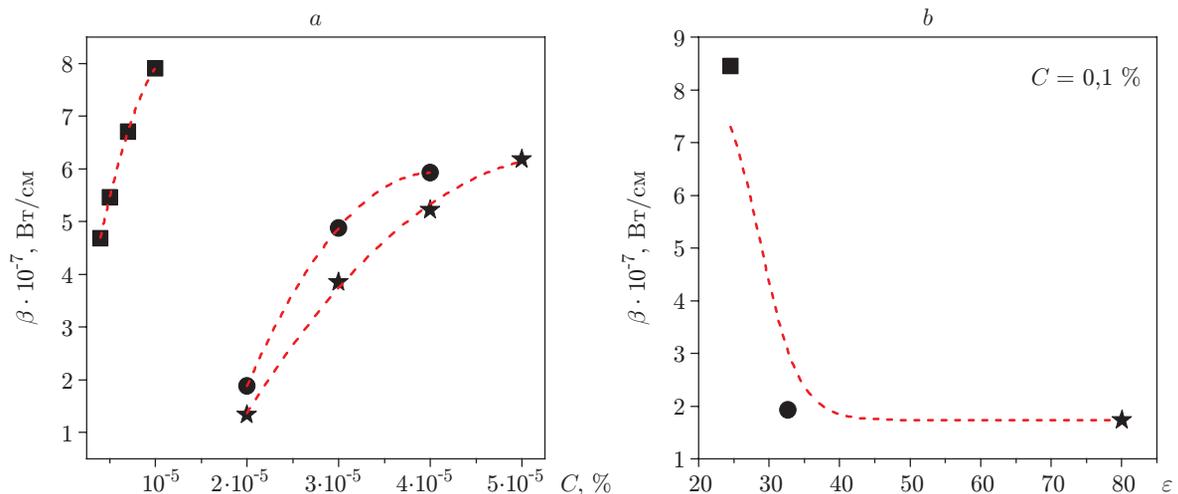


Рис. 4. Зависимости ДФП от содержания шафрана: а — коэффициент ДФП как функция процентного содержания шафрана в воде (★), метаноле (●), этаноле (■); б — коэффициент ДФП как функция диэлектрической постоянной растворов при неизменном процентном содержании шафрана в растворе

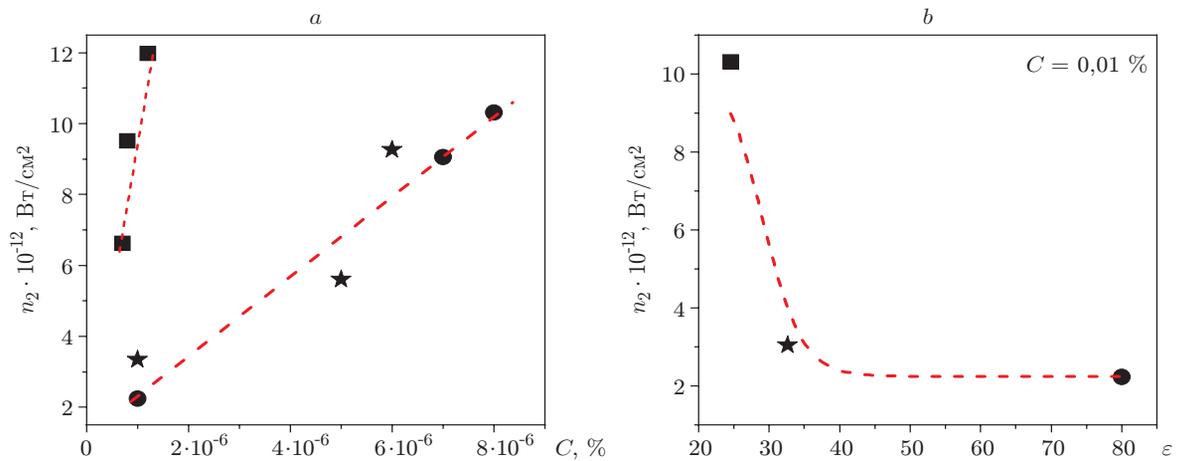


Рис. 5. Зависимости нелинейного показателя преломления от процентного содержания шафрана: *a* — величина НПП как функция процентного содержания шафрана в различных растворителях (воде (★), метаноле (●), этаноле (■)); *b* — величина НПП как функция диэлектрической постоянной растворителей при неизменном процентном содержании шафрана в растворе

для воды. Величина n_2 как функция диэлектрической проницаемости растворителей приведена на рис. 5, *b*. Результаты показали увеличение n_2 с ростом процентного содержания шафрана в растворителе и уменьшение величины НПП с повышением полярности растворителя.

Эффект микроэмulsии. На рис. 6 даны нормированные кривые пропускания для открытой апертуры как функции Z , полученные для шафрана в МЭ при трёх молярных отношениях ($X = 20, 10, 5$).

Нормированные графики Z -сканирования с закрытой апертурой шафрана в МЭ для различных концентраций приведены на рис. 7. Пиковые значения долин кривых с закрытой апертурой показывают отрицательный знак n_2 для МЭ шафрана.

Рис. 8 представляет зависимости величин n_2 и β как функции от процентного содержания шафрана в МЭ. Результаты показали, что с ростом молярного отношения от

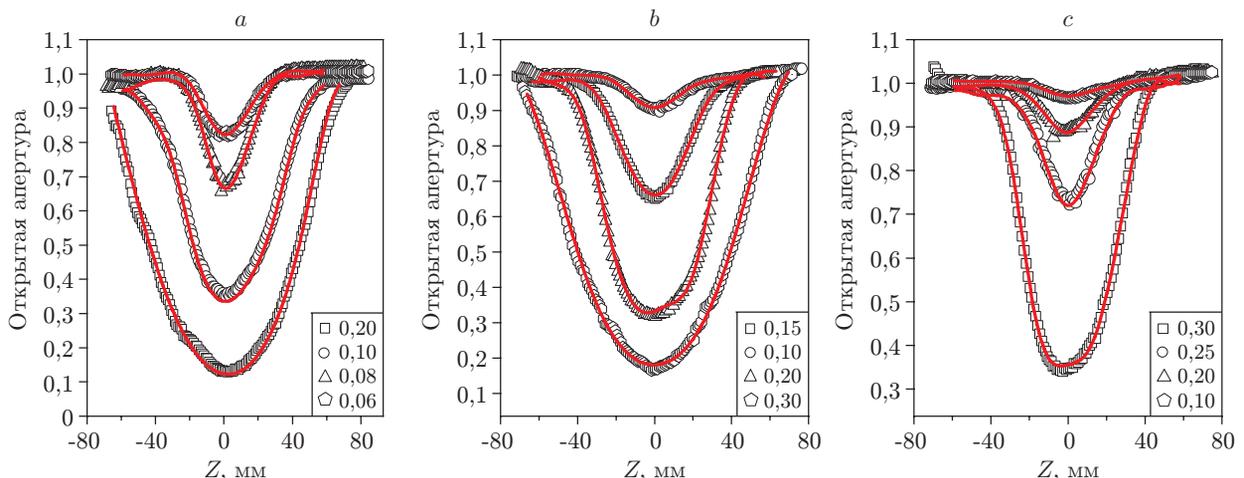


Рис. 6. Нормированные кривые пропускания интенсивности для открытой апертуры, демонстрирующие минимумы вблизи $Z = 0$ для МЭ шафрана при различных значениях X : *a* — $X = 20$, *b* — $X = 10$, *c* — $X = 5$ (точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — результат подгонки)

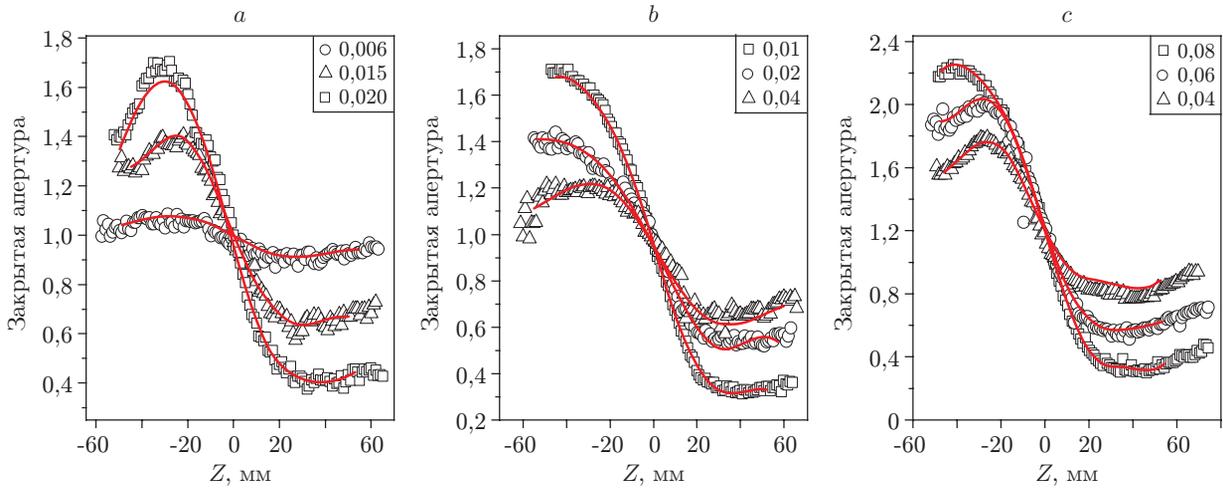


Рис. 7. Нормированные кривые пропускания интенсивности с закрытой апертурой шафрана в МЭ: при $X = 20$ (a), $X = 10$ (b), $X = 5$ (c)

5 до 20 происходит усиление ДФП и нелинейно-оптических свойств. Тепловые эффекты в экспериментах по Z -сканированию начинают проявляться с использованием лазера большой непрерывной мощности, когда при поглощении света энергия передается материалу и показатель преломления уменьшается. Тепловые эффекты зависят от плотности раствора и коэффициента теплового расширения (dn/dT). Варьируя размер или концентрацию шафрана в капле, изменяем плотность и коэффициент теплового расширения раствора, а также его НПП и ДФП. Таким образом, значения коэффициентов ДФП β и НПП n_2 растут с увеличением размера капли, что связано с агломерацией шафрана и изменением молекулярного дипольного момента.

Хорошо известно, что смесь АОТ/вода/гексан имеет три различные фазы, которые состоят из олигомерной, переходной и мономерной фаз. Микроэмульсия для $X < 8$ является олигомерной, а для $X \geq 20$ — мономерной фазой. Более того, длина углеводородной цепи гексана мала, поэтому переходная фаза меньше и вблизи $X = 10$.

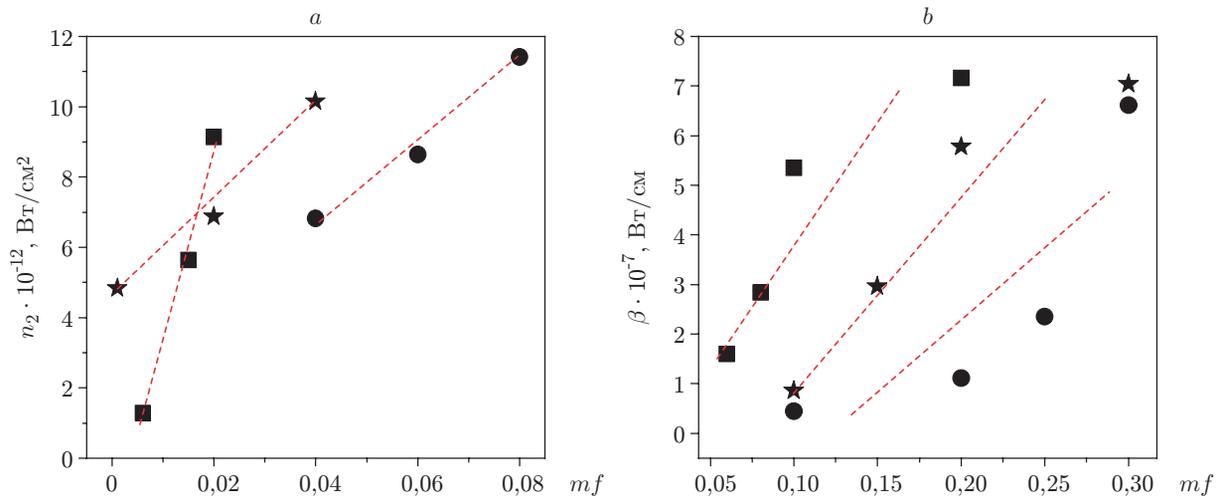


Рис. 8. Зависимости нелинейно-оптических коэффициентов от X : величины n_2 (a) и коэффициента β (b) как функций массовой доли капель шафрана в МЭ для $X = 5$ (●), $X = 10$ (★) и $X = 20$ (■)

Заключение. В данной работе измерены нелинейно-оптические параметры шафрана в трёх растворителях (вода, метанол и этанол) и МЭ с использованием методики *Z*-сканирования. Значения нелинейно-оптических коэффициентов определены на длине волны 532 нм. Все исследованные образцы имеют отрицательный нелинейный показатель преломления порядка 10^{-12} см²/Вт и коэффициент двухфотонного поглощения около 10^{-7} см²/Вт. Нелинейные эффекты повышаются с уменьшением диэлектрической проницаемости среды и ростом размера образовавшихся капель. Изменение размера капель (молярного отношения) является способом улучшения нелинейно-оптических свойств шафрана. Мы полагаем, что капли с шафраном (микроэмульсия) являются перспективными для дальнейших фундаментальных исследований взаимодействия молекул в растворе и фотодинамических приложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Kachynski A. V., Pliss A., Kuzmin A. N. et al.** Photodynamic therapy by in situ nonlinear photon conversion // *Nature Photon.* 2014. **8**, N 6. P. 455–461.
2. **Brown S.** Photodynamic therapy: Two photons are better than one // *Nature Photon.* 2008. **2**, N 7. P. 394–395.
3. **Zhao S., Niu G., Wu F. et al.** Lysosome-targetable polythiophene nanoparticles for two-photon excitation photodynamic therapy and deep tissue imaging // *Journ. Mater. Chem. B.* 2017. **5**, N 20. P. 3651–3657.
4. **Arnbjerg J., Jiménez-Banzo A., Paterson M. J. et al.** Two-photon absorption in tetraphenylporphycenes: Are porphycenes better candidates than porphyrins for providing optimal optical properties for two-photon photodynamic therapy? // *Journ. Amer. Chem. Soc.* 2007. **129**, N 16. P. 5188–5199.
5. **Sharifi S., Kudla P., Oliveira C. L. P. et al.** Variations in structure explain the viscometric behavior of AOT microemulsions at low water/AOT molar ratios // *Zeitschrift Phys. Chem.* 2012. **226**, N 3. S. 201–218.
6. **Amirkhani M., Sharifi S., Funari S. S., Marti O.** Depletion-induced sphere-cylinder transition in C12E5 microemulsion: A small-angle X-ray scattering study // *Molecular Phys.* 2014. **112**, N 12. P. 1702–1709.
7. **Shavakandi S. M., Sharifi S.** Linear and nonlinear optical properties of fluorescein sodium salt doped droplet // *Opt. and Quant. Electron.* 2017. **49**, N 26. P. 1–14.
8. **Shavakandi S. M., Alizadeh K., Sharifi S. et al.** Optical study of xanthene type dyes in nano-confined liquid // *Journ. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. **50**. P. 155301–155310.
9. **Woo H. Y., Liu B., Kohler B.** Solvent effects on the two-photon absorption of distyrylbenzene chromophores // *Journ. Amer. Chem. Soc.* 2005. **127**, N 42. P. 14721–14729.
10. **Wang C., Zhao K., Su Y.** Solvent effects on the electronic structure of a newly synthesized two photon polymerization initiator // *Journ. Chem. Phys.* 2003. **119**, N 2. P. 1208–1213.
11. **Maurya S. K., Yadav D., Goswami D.** Investigating two-photon-induced fluorescence in rhodamine-6G in presence of cetyl-trimethyl-ammonium-bromide // *Journ. Fluorescence.* 2016. **26**, N 5. P. 1573–1577.
12. **Van Stryland E. W., Sheik-Bahae M.** Z-scan technique for nonlinear materials characterization // *Critical Rev. of Opt. Sci. Technol. SPIE.* 1997. **CR69**. P. 501–524.
13. **Van Stryland E. W., Sheik-Bahae M., Xia T.** Z-scan and EZ-scan measurements of optical nonlinearities // *Intern. Journ. Nonlinear Opt. Phys.* 1994. **3**, N 4. P. 489–500.
14. **Jafari A., Naderali R., Motiei H.** The effect of doping acid on the third-order nonlinearity of carboxymethyl cellulose by the Z-scan technique // *Opt. Mater.* 2017. **64**. P. 345–350.

15. **Milanchian K., Tajalli H., Gilani G. A., Zakerhamidi M. S.** Nonlinear optical properties of two oxazine dyes in aqueous solution and polyacrylamide hydrogel using single beam Z-scan // Opt. Mater. 2009. **32**. P. 12–17.
16. **Rodrigues J. J. Jr., Silva Carlos H. T. P., Zilio S. C.** Femtosecond Z-scan measurements of nonlinear refraction in amino acid solutions // Opt. Mater. 2002. **20**. P. 153–157.
17. **Pourtabrizi M., Shahtahmasebi N., Kompany A., Sharifi S.** Dipole moment of excited and ground state of Auramine O doped nano-droplet // Opt. and Quant. Electron. 2017. **49**, N 291. P. 1–16.
18. **Sharifi S., Alizadeh Kh., Shavakandi S. M.** Comments on "Photophysics of rhodamine B in the nanosized water droplets: A concentration dependence study" // Journ. Molecular Liquids. 2017. **247**. P. 467–469. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.11.057.
19. **Eisfeld A., Briggs J. S.** The J- and H-bands of organic dye aggregates // Chem. Phys. 2006. **324**. P. 376–384.

Поступила в редакцию 12 сентября 2017 г.
