

Лазерно-индуцированное восстановление растворенного в полимере красителя с высоким выходом триплетного состояния

А.Г.Сизых, Е.А.Тараканова, Л.Л.Татарина

Исследована кинетика фотовосстановления красителя в твердом полимерном растворе под действием лазерного излучения в полосе первого синглет-синглетного перехода. В модели фотовосстановления красителя с высоким выходом интеркомбинационной конверсии рассмотрено участие высших триплетных состояний. Получено аналитическое решение системы кинетических уравнений, учитывающее контраст скоростей фотопроцессов. Показано, что линейная зависимость эффективной скорости фотовосстановления красителя от интенсивности лазерного излучения может служить тестом участия в реакции высших триплетных состояний. На основании сравнения полученных в настоящей работе теоретических и экспериментальных данных определено отношение констант скоростей фотовосстановления и дезактивации высшего триплетного состояния эозина К.

Ключевые слова: краситель, триплетный фотохромизм, фотовосстановление, константа скорости, полимерная матрица.

Введение

При решении актуальной задачи создания систем для оптической записи информации значительный интерес представляют исследования механизмов фотохромных превращений в твердых полимерных растворах красителей [1]. В ряде работ по изучению окислительно-восстановительного фотохромизма преимущественно в жидких растворах ксантеновых красителей с различной люминесцентной способностью было показано, что фотореакции при флеш-фотолизе с участием триплетных возбуждений отличаются большим разнообразием [2, 3]. При возбуждении в УФ области спектра квантовый выход фотообесцвечивания возрастает на пять порядков по сравнению с возбуждением в видимой области [4]. При ступенчатом возбуждении лазерными импульсами фотореакция носит двухквантовый характер и протекает через высшие синглетные и триплетные состояния [5, 6]. Кроме того, существенную роль должен играть безызлучательный перенос энергии с упомянутых состояний на молекулы растворителя [7]. Исследование фотохромизма красителей продолжает оставаться актуальным [8, 9].

Раскрытие механизмов фотопревращений требует как применения уникальных экспериментальных установок и методов (лазерная хроноскопия, кинетическая спектроскопия и др.), так и выполнения теоретико-кинетического анализа, который в рамках общей математической модели либо оказывается невозможным, либо не приводит к наглядным аналитическим результатам. В связи с этим поиск и использование разумных упрощений в таких сложных системах становится практически важным.

В настоящей работе исследуется лазерно-индуцированное восстановление красителя в тонких полимерных пленках на примере твердого раствора эозина К в желатине. Интерес к такой композиции обусловлен тем, что этот краситель занимает промежуточное положение по энергетическому балансу излучательных и безызлучательных переходов, а желатин является широко применяемым в технике биополимером. Подход, основанный на учете контраста скоростей фотопроцессов, привел к наглядному аналитическому результату, позволившему протестировать особенности механизма лазерного восстановления сравнительно простыми экспериментальными средствами.

1. Основные фотофизические и фотохимические процессы

Рассмотрим совокупность фотофизических и фотохимических процессов, развивающихся в исследуемой системе при фотовозбуждении в непрерывном режиме, и приведем необходимые для теоретических оценок кинетические характеристики.

Возбуждение молекулы красителя в полосе первого синглет-синглетного перехода $S_0 - S_1$ характеризуется константой скорости $I\varepsilon$, где I – квантовая интенсивность излучения; ε – коэффициент молярной экстинкции красителя. Для эозина К в твердой желатиновой матрице на длине волны генерации аргонового лазера $\lambda = 514.5$ нм $\varepsilon \approx 10^5$ л/моль·см. Населенность уровня S_1 уменьшается в основном за счет интеркомбинационной конверсии $S_1 - T_1$ с квантовым выходом $\varphi_{st} = 0.71$, флуоресценции ($\varphi_f = 0.19$) [2], а также ряда безызлучательных процессов ($S_1 - S_0$).

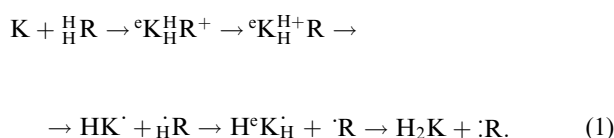
С использованием приведенных данных нами были рассчитаны константы скоростей $k_{st} = 7.61 \cdot 10^8$ с⁻¹ и $k_f = 3.57 \cdot 10^8$ с⁻¹, причем под k_f подразумевается эффективная константа скорости с учетом безызлучательных переходов $S_1 - S_0$. Обратный переход $T_1 - S_1$ малове-

Красноярский государственный университет, кафедра квантовой электроники, Россия, 660041 Красноярск, Свободный просп., 79; факс: (3912) 44-86-25, эл.почта: grad@krasu.ru; тел. (3912) 44-54-69

Поступила в редакцию 22 апреля 1999 г.

роятен, т. к. уровень T_1 лежит ниже уровня S_1 примерно на 40 кДж/моль. Флуоресценция $T_1 - S_0$ в жестких матрицах при комнатных температурах происходит малоэффективно, однако, как показано в работе [2], этим процессом пренебрегать нельзя. Триplet-триpletное поглощение на длине волны $\lambda = 514.5$ нм сохраняет свою высокую эффективность, т. к. коэффициент молярной экстинкции триplet-триpletного перехода на порядок меньше его аналога для синглет-синглетного перехода [10]. При оценке константы скорости дезактивации верхнего триpletного уровня учтено, что она может превышать константу скорости разрешенного излучательного перехода.

Большое время жизни триpletного состояния T_1 , для зина равное 4.2 мс [10], увеличивает вероятность протекания фотохимической реакции. Схематически восстановление красителя К в возбужденном состоянии водородосодержащим соединением $\overset{\text{H}}{\text{H}}\text{R}$ можно представить следующим образом [2]:



Роль донора протона в случае фотовосстановления красителя в желатиновой матрице могут играть аминокислоты полипептидной цепи желатина. Поскольку эти компоненты находятся в избытке, реакцию можно считать квазимономолекулярной. Эффективная константа скорости фотовосстановления, определенная экспериментально в [11] ($\sim 10^{-3}$ с $^{-1}$), характеризует этот самый медленный из фотопроцессов в исследуемой системе.

Другим каналом образования фотовосстановленной формы KN_2 является реакция дисмутации, однако в силу малой подвижности молекул, находящихся в твердом растворе, этот канал существенной роли не играет. Если реакция фотовосстановления красителя протекает в присутствии кислорода, то происходит частичная регенерация лейкоформы в окрашенную форму [2], тем не менее низкая проницаемость желатиновой матрицы для кислорода воздуха практически обеспечивает необратимость фотохимической реакции и отсутствие тушения триpletных молекул кислородом [10].

Фотовосстановление красителя становится возможным, если происходит сенсibilизированный возбужденным красителем отрыв водорода в желатиновой матрице. Энергия отрыва водорода в связях С–Н, N–H лежит в пределах 380–540 кДж/моль [12]. Учитывая, что энергии возбуждения первого триpletного состояния (около 190 кДж/моль) недостаточно для отрыва водорода, уместно предположить, что исходными в химической реакции могут являться высшие триpletные состояния. Заселение высших триpletных состояний на переходе $T_1 - T_n$ может эффективно осуществляться в красителях с высоким выходом интеркомбинационной конверсии и большим временем жизни триpletных состояний. Этому способствует высокая стационарная населенность уровня T_1 при непрерывной накачке, сравнимая с населенностью основного состояния [13]. Заселение высших синглетных состояний в двухступенчатом переходе при возбуждении излучением непрерывного аргонового лазера малоэффективно из-за низкой населенности состояния S_1 .

2. Кинетическая модель фотовосстановления красителя

Для описания лазерно-индуцированных процессов в красителе будем использовать четырехуровневую (S_0, S_1, T_1, T_n) схему, которая включает акты синглет-синглетного и триplet-триpletного поглощения ($S_0 - S_1, T_1 - T_n$), флуоресценцию и безызлучательные процессы ($S_1 - S_0$), интеркомбинационный переход ($S_1 - T_1$), фосфоресценцию ($T_1 - S_0$), совокупность излучательных и безызлучательных переходов ($T_n - T_1$) (флуоресценция, внутренняя конверсия), а также дезактивацию триpletных состояний T_1, T_n в процессе химической реакции.

Система уравнений материального баланса имеет следующий вид:

$$\frac{d[S_0]}{dt} = -I\varepsilon_1[S_0] + k_f[S_1] + k_{ph}[T_1], \quad (2)$$

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I\varepsilon_1[S_0] - (k_f + k_{st})[S_1], \quad (3)$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_{st}[S_1] - (k_{ph} + I\varepsilon_2)[T_1] + k_q[T_n] - k_{ch1}[T_1], \quad (4)$$

$$\frac{d[T_n]}{dt} = -(k_q + k_{ch2})[T_n] + I\varepsilon_2[T_1]. \quad (5)$$

Здесь $[S_0], [S_1], [T_1], [T_n]$ – нормированные на начальную концентрацию красителя населенности основного, синглетного и триpletных возбужденных состояний; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – коэффициенты молярной экстинкции переходов $S_0 - S_1$ и $T_1 - T_n$ на фиксированной длине волны; $k_{ph}, k_q, k_{ch1}, k_{ch2}$ – константа скорости фосфоресценции, эффективная константа скорости перехода $T_n - T_1$, константы скорости фотовосстановления для молекул в первом и высших триpletных состояниях соответственно.

Решение системы (2)–(5) искалось в квазистационарном приближении в соответствии с временным разрешением использованной экспериментальной установки (см. ниже). Введем переменную, имеющую смысл суммарной концентрации всех состояний исходной формы красителя,

$$B = [S_0] + [S_1] + [T_1] + [T_n]. \quad (6)$$

Скорость изменения этой величины определяется путем суммирования левых и правых частей уравнений (2)–(5):

$$\frac{dB}{dt} = -k_{ch1}[T_1] - k_{ch2}[T_n]. \quad (7)$$

Поскольку эффективная константа скорости фотовосстановления красителя значительно меньше скоростей остальных фотопроцессов в системе, то переменную B можно считать слабо зависящей от времени. Будем считать, что за счет быстрых фотофизических процессов распределение населенностей уровней S_0, S_1, T_1, T_n за время измерения достигает квазистационарного состояния, которому соответствует система уравнений

$$-I\varepsilon_1[S_0] + k_f[S_1] + k_{ph}[T_1] = 0, \quad (8)$$

$$I\varepsilon_1[S_0] - (k_f + k_{st})[S_1] = 0, \quad (9)$$

$$k_{st}[S_1] - (k_{ph} + I\varepsilon_2)[T_1] + k_q[T_n] = 0, \quad (10)$$

$$-k_q[T_n] + I\varepsilon_2[T_1] = 0. \quad (11)$$

Здесь учтено, что $k_{ch2} \ll k_q$, $k_{ch1} \ll I\varepsilon_2 + k_{ph}$. Система уравнений (6), (8)–(11) позволяет выразить переменные $[S_0]$, $[S_1]$, $[T_1]$, $[T_n]$ через функцию B :

$$[S_0] = \frac{k_{ph}k_q(k_f + k_{st})}{(k_{ph} + k_{st})k_qI\varepsilon_1 + k_qk_{ph}(k_f + k_{st}) + I^2\varepsilon_1\varepsilon_2k_{st}} B, \quad (12)$$

$$[S_1] = \frac{k_{ph}k_qI\varepsilon_1}{(k_{ph} + k_{st})k_qI\varepsilon_1 + k_qk_{ph}(k_f + k_{st}) + I^2\varepsilon_1\varepsilon_2k_{st}} B, \quad (13)$$

$$[T_1] = \frac{k_qk_{st}I\varepsilon_1}{(k_{ph} + k_{st})k_qI\varepsilon_1 + k_qk_{ph}(k_f + k_{st}) + I^2\varepsilon_1\varepsilon_2k_{st}} B, \quad (14)$$

$$[T_n] = \frac{k_{st}I^2\varepsilon_1\varepsilon_2}{(k_{ph} + k_{st})k_qI\varepsilon_1 + k_qk_{ph}(k_f + k_{st}) + I^2\varepsilon_1\varepsilon_2k_{st}} B. \quad (15)$$

Уравнение (7) имеет следующее решение:

$$B = \exp \left[-\frac{\alpha(k_{ch1}k_q + k_{ch2}I\varepsilon_2)}{\alpha I\varepsilon_2 + k_q} (t + t') \right], \quad (16)$$

где t' – время, за которое в системе устанавливается квазистационарное состояние;

$$\alpha = \left[1 + \frac{k_{ph}(I\varepsilon_1 + k_f + k_{st})}{k_{st}I\varepsilon_1} \right]^{-1}. \quad (17)$$

Для оценки погрешности применения квазистационарного приближения используем вектор невязки [14] с компонентами

$$\Delta_i = \frac{\partial f_i}{\partial B} \frac{dB}{dt} - \frac{df_i}{dt}, \quad (18)$$

где под f_i подразумеваются переменные $[S_0]$, $[S_1]$, $[T_1]$, $[T_n]$, а выражения df_i/dt и dB/dt определяются правыми частями уравнений (2)–(5), (7), вычисленными в точке t' .

3. Экспериментальное исследование фотовосстановления эозина К в желатине

Результаты моделирования были использованы для анализа экспериментальных данных по лазерно-индуцированному восстановлению эозина К в желатиновой матрице. В работе использовались следующие реактивы: желатин фотографический марки А с рН = 5.5–6.8 и эозин К марки ЧДА. Образцы готовились путем медленного высушивания водного раствора красителя в желатине на стеклянной подложке и представляли собой пленки толщиной 1–5 мкм. Концентрация красителя в пленке и ее толщина выбирались такими, чтобы получить уверенно регистрируемые градации изменяющейся при фотоллизе минимальной оптической плотности. При соблюдении этих условий оптимальная необходимая концентрация красителя не превышала 1 %.

Поскольку фотовосстановленная форма красителя не поглощает на длине волны генерации аргонового лазера, контроль концентрации исходной формы красителя производился путем измерения пропускания образцов с уче-

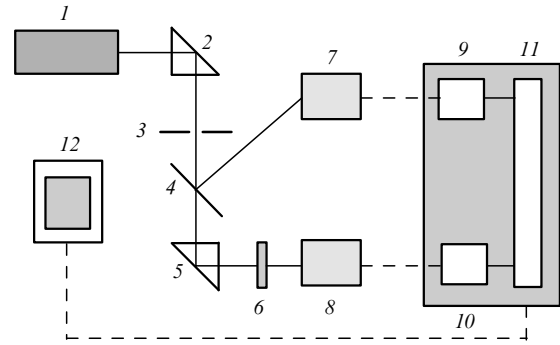


Рис.1. Схема экспериментальной установки.

том закона Бугера – Ламберта – Бера, соблюдение которого в нашем случае подтверждено экспериментально.

Измерение пропускания образцов в процессе фотовосстановления осуществлялось на установке, показанной на рис.1. Излучение аргонового лазера ЛГН-503 разлагалось призмой Аббе 2 в спектр, из которого с помощью диафрагмы 3 выделялся луч с длиной волны 514.5 нм. Делительная пластинка 4 позволяла сформировать двухканальную схему измерения. Рабочий канал включал в себя поворотную призму 5, образец 6, фотодиод 8, АЦП 10, а канал сравнения – фотодиод 7 и АЦП 9. Контроллер 11 попеременно включал каналы, информация с которых анализировалась ЭВМ 12. Схема регистрации позволяла производить измерения с временем дискретизации 1 мс с последующим усреднением результатов по 500 точкам.

Лазер генерировал поперечную моду TEM_{00} с шириной распределения не более 1.5 мм. Мощность падающего на образец излучения лазера регулировалась в пределах 3–200 мВт с помощью набора нейтральных светофильтров. Измерения проводились при комнатной температуре.

4. Сравнение результатов модельного расчета с экспериментальными данными

Как следует из формул (12)–(15), концентрации $[S_0]$, $[S_1]$, $[T_1]$, $[T_n]$ относятся как $1:10^{-6}:1:10^{-8}$, а время t' определяется длительностью самого медленного фотофизического процесса (фосфоресценции) и примерно равно 10^{-3} с. Таким образом, основную долю исходной формы красителя в поле лазерного излучения составляет краситель в основном синглетном и первом триплетном состояниях. Тогда из (12), (14), (16) можно получить, что зависимость от времени измеряемой оптической плотности на длине волны генерации лазера имеет простой функциональный вид:

$$D = \text{const} \exp(-kt). \quad (19)$$

Коэффициент k является эффективной константой скорости убыли исходной формы красителя, зависящей от скоростей фотофизических процессов, приводящих к перераспределению населенности между возбужденными уровнями. В случае, когда не учитывается триплет-триплетное поглощение ($\varepsilon_2 = 0$), константа k в показателе экспоненты в (16) становится равной $k_{ch1}\alpha$ и рассматриваемая схема сводится к трехуровневой.

Анализ формулы (16) предсказывает сложную функциональную зависимость тангенса угла наклона k пря-

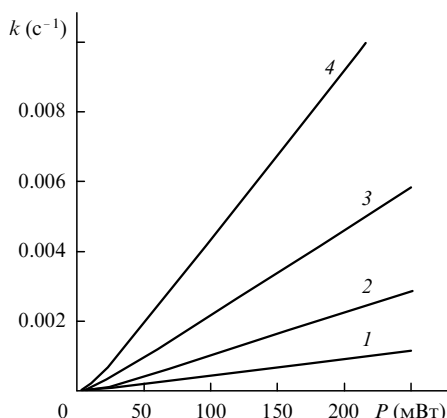


Рис.2. Расчетные зависимости эффективной скорости фотовосстановления красителя от мощности излучения для $k_{ch2}/k_q = 2 \cdot 10^{-6}$ (1), $5 \cdot 10^{-6}$ (2), 10^{-5} (3) и $5 \cdot 10^{-5}$ (4).

мой $\ln D(t)$ от интенсивности излучения. В случае участия в химической реакции молекул в состоянии T_1 мощность насыщения, определяемая из условия равенства единице второго слагаемого в знаменателе выражения (17) ($I_{E1} \approx k_{ph}(1 + k_f/k_{st})$), составляет примерно 15 мВт. Если химически-активным состоянием красителя является состояние T_n , то мощность насыщения повышается на шесть порядков ($I_{E2} \approx k_q$). Таким образом, в диапазоне мощностей генерации аргонового лазера в непрерывном режиме зависимость $k(t)$ является линейной.

Итак, функциональные зависимости эффективной скорости фотовосстановления молекул красителя в первом и высших триплетных состояниях от мощности лазерного излучения существенно различны. Этот признак был положен нами в основу методики определения роли различных возбужденных триплетных состояний, участвующих в фотохимической реакции.

Результаты расчета зависимостей показателя экспоненты k от мощности лазерного излучения представлены на рис.2. Видно, что для четырехуровневой схемы наблюдается линейная функциональная зависимость k от мощности в интервале, выходящем за характерный для насыщения в трехуровневой схеме предел. Можно показать, что тангенс угла наклона этой зависимости определяет отношение k_{ch2}/k_q .

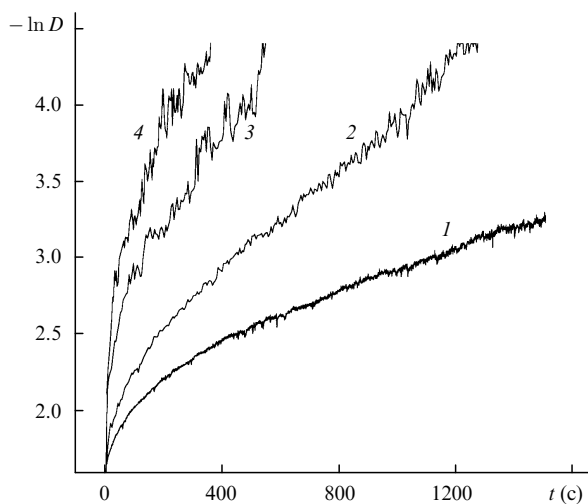


Рис.3. Экспериментальные зависимости оптической плотности от времени облучения пленок эозина К в желатине при мощности облучения 3.5 (1), 12 (2), 55 (3) и 130 мВт (4).

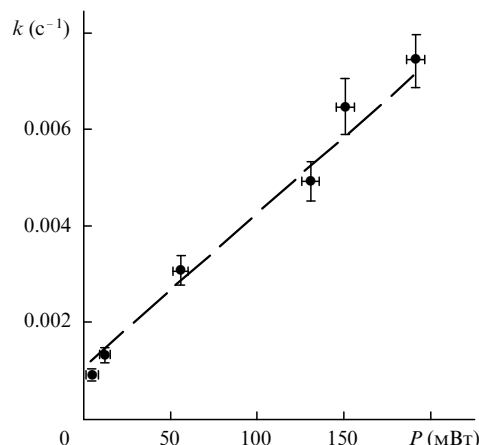


Рис.4. Зависимость наблюдаемой скорости фотовосстановления красителя от мощности излучения.

На рис.3 приведена экспериментальная зависимость оптической плотности пленочных образцов от времени облучения при различных мощностях лазерного излучения. Наблюдаемая линейная зависимость $-\ln D(t)$ во всем интервале времени, за исключением начального участка, находится в согласии с теоретическими расчетами. Из формулы (16) следует, что экспоненциальная зависимость суммарной относительной концентрации немодифицированной формы красителя B от времени имеет место при условии постоянства интенсивности по глубине образца. Более сложный функциональный вид начального участка кривой $-\ln D(t)$ может быть обусловлен изменением интенсивности по глубине из-за невыполнения требования малой оптической толщины образцов и влиянием распределения интенсивности в поперечной моде лазерного излучения.

На рис.4 показана зависимость эффективной константы скорости от мощности лазерного излучения, найденная с использованием экспериментальных данных (рис.3). Из сравнения экспериментального и теоретического результатов (рис.2) следует, что линейный характер зависимости $k(P)$, наблюдаемый при мощностях, лежащих за пределами диапазона насыщения первого триплетного состояния, служит доказательством участия в фотохимической реакции высших триплетных состояний. Согласно экспериментальным данным, для эозина $k_{ch2}/k_q = (1.31 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$. Модуль вектора невязки, определяющий погрешность применения квазистационарного приближения, согласно формуле (18) составляет не более 10^{-6} с⁻¹, или около 0.1 %.

Оценка константы скорости фотовосстановления ксантеновых красителей на примере эритрозина в приближении квазиномолекулярной реакции согласно [2] дает 10^5 с⁻¹. Учитывая, что при дезактивации возбужденных состояний T_n внутренней конверсии преобладает над интеркомбинационной конверсией ($T_n - S_n$) и флуоресценцией, ее константа скорости лежит в пределах $10^{10} - 10^{12}$ с⁻¹ [15]. Следовательно, интервал отношения k_{ch2}/k_q составляет $10^{-5} - 10^{-7}$ с⁻¹, что не противоречит полученному экспериментальному результату.

Авторы признательны А.С.Крылову и И.В.Шмыгло за помощь в создании экспериментальной установки.

1. Герасимова Т.Н., Шелковников В.В. *Успехи химии*, **61**, 102 (1992).
2. Теренин А.Н. *Фотоника молекул красителей* (Л., Наука, 1967).
3. Чибисов А.К., Карякин А.В. в кн. *Молекулярная фотоника* (Л., Наука, 1970, с. 231–244).

4. Черкасов А.С., Снегов М.И. В кн. *Спектроскопия фотопревращений в молекулах* (Л., Наука, 1977, с. 161–174).
5. Рыльков В.В., Михайлов Ю.Т. В кн. *Возбужденные молекулы. Кинетика превращений* (Л., Наука, 1982, с. 206–219).
6. Аристов А.В., Черкасов А.С., Шевандин В.С. В кн. *Возбужденные молекулы. Кинетика превращений* (Л., Наука, 1982, с. 147–160).
7. Крашенинников А.А., Любимцев В.А., Шабля А.В. В кн. *Возбужденные молекулы. Кинетика превращений* (Л., Наука, 1982, с. 51–59).
8. Angeluts A.A., Kirilov V.A., Koroteev N.I. et al. *Thech.Digest XVI Intern.Conf. on Coherent and Nonlinear Optics* (Moscow, 1998, p.286).
9. Koroteev N.I., Magnitskii S.A., Malkhov D.V. et al. *Thech.Digest XVI Intern.Conf. on Coherent and Nonlinear Optics* (Moscow, 1998, p.279).
10. Buettner A.V. *J.Phys.Chem.*, **68**, 3253 (1964).
11. Vorob'ev A.A., Kolchanova S.A., Szykh A.G., Sul'kis I.G. *Modeling, measurement and control*, **54**, № 4, 27 (1994).
12. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика* (М., Мир, 1976).
13. Сизых А.Г., Тараканова Е.А. *Квантовая электроника*, **25**, 1126 (1998).
14. Gorban A.N., Karlin I.V. *Transport Theory Stat.Phys.*, **23**, 559 (1994).
15. *Сверхкороткие световые импульсы* (М., Мир, 1981).

A.G.Sizykh, E.A.Tarakanova, L.L.Tatarinova. Laser-induced reduction of a dye characterised by a high triplet-state yield and dissolved in a polymer.

An investigation was made of photoreduction kinetics of a dye in a solid polymer solution under the influence of laser radiation corresponding to the band of the first single–singlet transition. Participation of higher triplet states was considered in a model of the photoreduction of a dye characterised by a high intersystem crossing yield. An analytic solution is obtained for a system of kinetic equations. This solution takes into account the difference between the photoprocess rates. It is shown that a linear dependence of the effective dye photoreduction rate on the laser radiation intensity can serve as a test of the participation of higher triplet states in the reaction. A comparison of the theoretical and experimental results obtained in the present study is used to determine the ratio of the photoreduction and deactivation rate constants of the higher triplet state of eosin K.