

Фотохромные превращения в окрашенных полимерах при двухквантовом возбуждении

С.Н.Летута, Г.А.Кецле, Ю.Д.Лантух, С.Н.Пашкевич

Исследованы физические фотохромные превращения в окрашенных полимерных пленках при двухквантовом возбуждении. На примере галогенозамещенных флуоресцеина показана возможность внешнего управления населенностью триплет-возбужденных молекул путем воздействия на систему дополнительным световым потоком, спектрально совпадающим с полосой электронного триплет-триплетного ($T_1 \rightarrow T_n$) поглощения молекул. На этой основе предлагается создавать материалы с управляемыми фотохромными свойствами.

Ключевые слова: фотохромизм, высоковозбужденные электронные состояния молекул.

1. Введение

Важными элементами оптоэлектронных устройств являются модуляторы и коммутаторы световых потоков, причем требования к качеству характеристик таких элементов постоянно растут. В связи с этим задача отыскания новых перспективных методов управления световыми потоками и исследования молекулярных механизмов, лежащих в основе их функционирования, представляется достаточно актуальной.

Для построения модуляторов света можно использовать фотохромизм, под которым традиционно понимают [1] обратимое изменение цвета вещества, возникающее вследствие перераспределения его поглощательной способности при фотовоздействии. Фотохромизм называют химическим, если действие света на вещество инициирует образование фотохимических продуктов. Если изменение пропускания образца обусловлено переходом молекул вещества на конечное время в электронно-возбужденные состояния, то фотохромизм считается физическим. В этом случае можно достичь высокой скорости переключения (время переключения $\tau \sim 10^{-9} - 10^{-8}$ с), а число циклов переключения не ограничено [1].

В настоящей работе исследуются физические фотохромные превращения в полимерных пленках, окрашенных ксантоновыми красителями, при двухквантовом возбуждении.

2. Фотопроцессы в многоатомных молекулах при двухквантовом возбуждении

Для описания механизма фотохромных превращений рассмотрим внутри- и межмолекулярные процессы, происходящие при двухквантовом ступенчатом возбуждении многоатомных молекул через промежуточное нижнее триплетное состояние. Схема электронных уровней, а также внутри- и межмолекулярные переходы в сложных органических молекулах приведены на рис. 1.

После возбуждения молекул в полосе электронного поглощения ($S_0 \rightarrow S_1$) и последующей их интеркомбинационной конверсии (ИКК) в триплетное T_1 -состояние ($S_1 \rightarrow T_1$) происходит накопление молекул на нижнем триплетном уровне. Поскольку время жизни триплетного состояния, как правило, много больше, чем синглетного, то можно создать такие условия возбуждения, когда большая часть молекул будет переведена в триплетное состояние. В спектральном диапазоне, соответствующем $S_0 \rightarrow S_1$ -поглощению, образец просветляется, а в диапазоне длин волн, совпадающем с диапазоном триплет-триплетного ($T_1 \rightarrow T_n$) поглощения молекул, наоборот, становится непрозрачным. Возвращение молекул в исходное состояние происходит за время, определяемое временем жизни триплетного состояния. Если энергетический зазор между S_1 - и T_1 -состояниями невелик ($\sim 2000 - 3000 \text{ см}^{-1}$), то релаксация T_1 -состояний молекул преимущественно происходит путем испускания термостимулированной замедленной флуоресценции [2], фосфоресценции и (или) путем безызлучательных переходов в основное состояние.

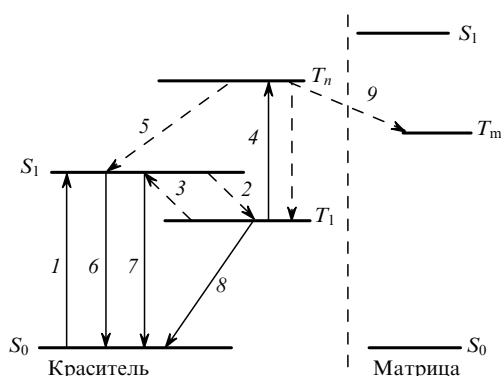


Рис. 1. Схема электронных уровней и внутри- и межмолекулярные переходы. Цифрами обозначены: $S_0 \rightarrow S_1$ -возбуждение (1), ИКК в триплетное состояние (2), термостимулированные переходы в S_1 -состояние (3), $T_1 \rightarrow T_n$ -возбуждение дополнительным источником света (4), обратная ИКК $T_n \rightarrow S_1$ (5), флуоресценция, инициированная возбуждением молекул в триплетном состоянии (6), термостимулированная замедленная флуоресценция (7), фосфоресценция (8), триплет-триплетный перенос энергии на молекулы матрицы (9).

Нами была поставлена задача разработки метода внешнего управления населенностью триплет-возбужденных молекул красителей и создания на этой основе материала с управляемыми фотохромными свойствами. Поставленная цель достигалась путем воздействия на систему дополнительным внешним управляющим световым потоком, спектрально совпадающим с полосой электронного триплет-триплетного ($T_1 \rightarrow T_n$) поглощения молекул. Управляющий поток посылался на образец в виде светового импульса наносекундной длительности, обедняя населенность T_1 -состояния, что приводило к просветлению ячейки в полосе триплет-триплетного поглощения и восстановлению поглощательной способности рабочего вещества в основной полосе.

Деактивация высоковозбужденных триплетных T_n -состояний многоатомных молекул может происходить по одному из следующих каналов: а) внутренняя конверсия $T_n \rightarrow T_1$ или флуоресценция $T_n \rightarrow T_1$; б) фотохимическая реакция; в) триплет-триплетный перенос энергии на молекулы окружения; г) ИКК в синглетное состояние $T_n \rightarrow S_1$.

Основным каналом релаксации T_n -состояний, заселяемых в результате поглощения квантов света видимого диапазона, для большинства соединений является внутренняя безызлучательная конверсия $T_n \rightarrow T_1$. Флуоресценция при переходах между триплетными уровнями многоатомных молекул наблюдалась для антрацена и некоторых его производных [3–4]. Выход такого свечения мал ($\sim 10^{-7} - 10^{-5}$), и данный канал деактивации практически не приводит к изменению населенности T_n -состояний. При использовании для заселения высоколежащих триплетных уровней квантов высоких энергий (УФ диапазона) возрастает роль фотохимических реакций в релаксации T_n -состояний. Известны соединения [5], которые при указанных условиях возбуждения с единичной вероятностью испытывают фотохимические превращения.

Триплет-триплетный перенос энергии с T_n -уровней люминофоров на молекулы окружения детально исследован в [6, 7]. В этих работах было показано, что эффективность $T_n \rightarrow T_m$ -переноса энергии с участием высоковозбужденных триплетных состояний молекул в матрицах с полностью насыщенными связями не превышает $\sim 10^{-3}$. При этом под эффективностью переноса следует понимать долю молекул, безвозвратно передавших свою энергию молекулам окружения. ИКК в синглетное состояние до недавнего времени была обнаружена только у незначительной группы ароматических соединений [8, 9], при этом квантовый выход процесса оценивался как не превышающий 10^{-4} .

Уменьшение концентрации молекул, находящихся в триплетном T_1 -состоянии после их возбуждения в полосе электронного триплет-триплетного поглощения, происходит либо в результате ИКК в синглетное состояние с последующей $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценцией или безызлучательной внутренней конверсией, либо в результате $T_n \rightarrow T_m$ -переноса энергии на молекулы матрицы. Таким образом, задача внешнего управления населенностью T_1 -состояний молекул сводится к поиску соединений с большим ($\sim 0.1 - 1.0$) квантовым выходом ИКК $T_n \rightarrow S_1$ и матриц с высокой эффективностью переноса энергии $T_n \rightarrow T_m$.

Изучение свойств высоких триплетных состояний галогенопроизводных флуоресцеина в пленках поливини-

лового спирта показало [10–12], что у этих соединений основным каналом деактивации энергии фотовозбуждения является ИКК $T_n \rightarrow S_1$ в синглетное состояние S_1 . Квантовый выход процесса изменяется от 0.11 для дибромфлуоресцеина, до 1.0 для эритрозина. В зависимости от интенсивности внешнего управляющего сигнала населенность нижнего триплетного уровня может изменяться вследствие ИКК в синглетное состояние примерно на 50%. Такое изменение концентрации молекул в триплетном состоянии дает надежно регистрируемый фотохромный эффект. Если красители поместить в полимерные матрицы, в которых велика эффективность переноса энергии с высоких триплетных уровней на молекулы окружения, то населенность нижних триплетных уровней уменьшится в результате конкуренции двух независимых процессов – ИКК в синглетное состояние и переноса энергии $T_n \rightarrow T_m$. В таких матрицах экспериментально достигнуто уменьшение концентрации молекул в T_1 -состоянии под действием управляющих импульсов до 90% [13].

3. Экспериментальная часть

Основу экспериментальной установки для проверки работы предлагаемой фотохромной ячейки составляли два моноимпульсных лазера. Излучение первого лазера (YAG:Nd³⁺, $\lambda_1 = 532$ нм, длительность импульса $\tau = 10$ нс, энергия $E = 30$ мДж) использовалось для заселения S_1 -состояний молекул рабочего вещества (процесс 1 на рис.1). Через интервал времени, достаточный для образования триплетных молекул в результате ИКК $S_1 \rightarrow T_1$ (процесс 2), на образец подавался световой импульс второго лазера (лазер на красителе, $\lambda_2 = 580 - 650$ нм, $\tau = 10$ нс, $E = 5$ мДж или рубиновый лазер, $\lambda_2 = 694$ нм, $\tau = 30$ нс, $E = 70$ мДж), излучение которого попадало в полосу поглощения $T_1 \rightarrow T_n$ (процесс 4). Наведенное поглощение и люминесценция молекул красителей (процессы 6, 7 и 8) регистрировались через монохроматор МДР-41 с помощью ФЭУ-84. Сбор, накопление и первичная обработка экспериментальных данных осуществлялись на автоматизированной установке, включающей персональный компьютер и крейт КАМАК, с длительностью фронта переходной характеристики 300 нс.

Образцы для исследования (фотохромный материал) представляли собой окрашенные полимерные пленки поливинилового спирта (ПВС), поливинилбутираля, полиметилметакрилата (ПММА) и др. Такой выбор полимеров обусловлен их различной способностью акцептировать энергию, переносимую с высоких триплетных уровней молекул красителей на макромолекулы полимерной основы. В качестве рабочего вещества использовались ксантеновые красители – производные флуоресцеина: эритрозин, бенгальский розовый, дейодфлуоресцеин и зозин. Концентрация молекул красителей составляла 10^{-4} моль/л. Пленки приготавливались методом полива из раствора (полимер – краситель – растворитель) на стеклянную или металлическую подложку. После испарения растворителя образовывалась твердая окрашенная пленка. Толщина пленок в большинстве экспериментов составляла около 30 мкм.

Измеренные спектры $S_0 \rightarrow S_1$ -поглощения из основного состояния и длинноволновая часть спектров наведенного $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения красителей в пленках ПВС приведены на рис.2. Видно, что выбранные источники

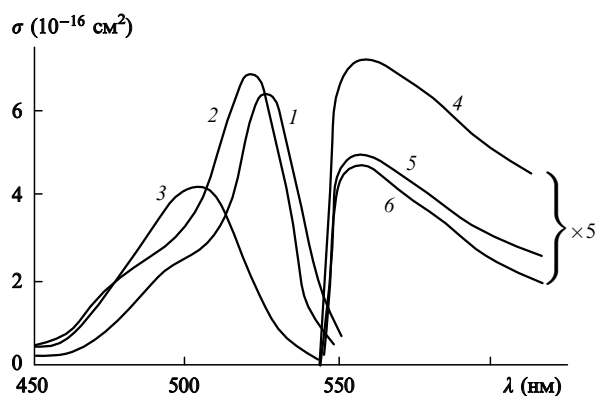


Рис.2. Спектры $S_0 \rightarrow S_1$ (1–3) и $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения (4–6) ксантеновых красителей: эритрозина (1, 4), эозина (2, 5) и дийодфлуоресцина (3, 6). Сечения $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения увеличены в 5 раз (σ – сечение поглощения молекул рабочего вещества).

возбуждения отвечают предъявляемым требованиям: излучение первого лазера обеспечивает перевод молекул в S_1 -состояние, а вторым лазером возбуждаются только молекулы, находящиеся в триплетном состоянии.

Для демонстрации модуляции пропускания образца на рис.3,а приведен фрагмент кривой затухания наведенного $S_0 \rightarrow S_1$ -просветления эритрозина в пленке ПВС при двухквантовом возбуждении. После окончания импульса первого лазера концентрация молекул красителя, участвующих в поглощении света на рабочей длине волны, уменьшается, в результате чего интенсивность зондирующего света увеличивается. Зондирующий луч формировался стационарным источником света (лампа накаливания КГМ-100) с соответствующими светофильтрами. Импульс второго лазера за счет эффективной ИКК

$T_n \rightarrow S_1$ в синглетное S_1 -состояние, опустошает триплетные уровни красителей, что в кинетике затухания $S_0 \rightarrow S_1$ -пропускания проявляется в виде ступенчатого уменьшения интенсивности прошедшего через образец света примерно в два раза.

На рис.3,б представлен фрагмент кривой затухания термостимулированной замедленной флуоресценции эритрозина в ПММА при описанном способе двухквантового возбуждения. Видно, что в момент возбуждения вторым лазером интенсивность люминесценции многократно возрастает (почти на два порядка), а по окончании лазерного импульса концентрация молекул в триплетном состоянии уменьшается примерно на 70%. Это обусловлено ИКК $T_n \rightarrow S_1$ в синглетное S_1 -состояние с последующей $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценцией и эффективным $T_n \rightarrow T_m$ -переносом энергии на молекулы полимерной основы. Флуоресценция, инициированная возбуждением молекул в триплетном состоянии, на приведенной кривой совпадает по форме и длительности с лазерным импульсом (на фрагменте этот сигнал прописан частично). Приведенный пример указывает на то, что наряду с пропусканием изменяемым параметром фотохромного материала (ФХМ) может быть интенсивность его люминесценции.

4. Основные характеристики ФХМ

Основными характеристиками физических ФХМ являются спектральная область чувствительности исходной и фотоиндуцированной форм вещества, квантовые выходы прямого и обратного фотопревращений, время получения и хранения фотоиндуцированной формы и скорости переходов из возбужденного состояния в исходное [1]. Полученные экспериментальные результаты позволяют проанализировать перечисленные свойства предлагаемого ФХМ.

Спектральная область чувствительности ФХМ определяется спектрами поглощения из основного состояния $S_0 \rightarrow S_1$ и спектрами наведенного поглощения $T_1 \rightarrow T_n$ молекул красителей. Эти спектры приведены на рис.2.

Квантовые выходы триплетных состояний исследованных ксантеновых красителей в пленках ПВС, составляют 0.71 для эозина, 0.80 для дийодфлуоресцина, 1.0 для бенгальского розового и эритрозина [14]. Измеренные нами квантовые выходы ϕ_{TS} обратной ИКК $T_n \rightarrow S_1$ в синглетное S_1 -состояние для названных соединений равны соответственно 0.28, 0.72, 0.73 и 1.0. Для первых трех соединений ϕ_{TS} в ПВС может быть увеличено путем добавления в полимер соединений, содержащих тяжелые атомы галогенов [12, 13]. Зависимости квантового выхода ИКК $T_n \rightarrow S_1$ красителей от концентрации LiI в пленках ПВС приведены на рис.4.

Время образования триплетных состояний молекул определяется константой скорости ИКК $S_1 \rightarrow T_1$. Соответствующие константы скорости для исследованных красителей составляют от $1.1 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ (эозин) до $2.6 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ (эритрозин) [14]. Следовательно, время формирования возбужденных состояний равно $\sim 1-10 \text{ нс}$. Время хранения фотоиндуцированной формы зависит от времени жизни триплетных состояний молекул и в отсутствие тушителей T_1 -возбуждений лежит в пределах 0.7–5 мс. Время жизни триплетных состояний молекул измерялось по затуханию фосфоресценции красителей или наведенного триплет – триплетного поглощения.

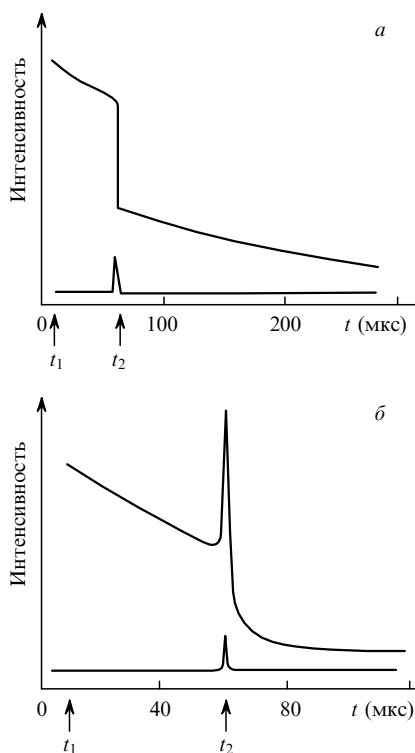


Рис.3. Фрагменты кривых затухания наведенного $S_0 \rightarrow S_1$ -просветления эритрозина в пленке ПВС (а) и термостимулированной замедленной флуоресценции эритрозина в ПММА (б) при двухквантовом возбуждении (t_1 – момент окончания первого импульса, t_2 – момент действия второго импульса).

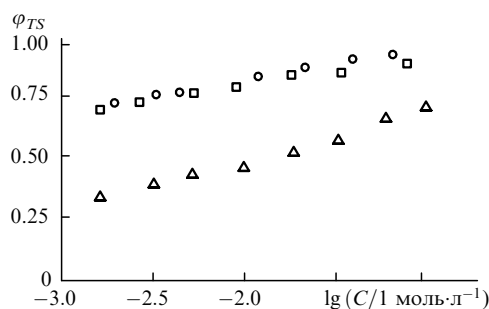


Рис.4. Зависимости квантового выхода ИКК $T_n \rightarrow S_1$ от концентрации LiI C в пленках ПВС для бенгальского розового (○), диодфлуоресценна (□) и эозина (△).

Высоковозбужденные электронные состояния многоатомных молекул имеют времена жизни [15, 16] порядка $10^{-12} - 10^{-11}$ с, время жизни S_1 -состояний исследованных красителей [14] составляет $\sim 10^{-9} - 10^{-8}$ с. Следовательно, при использовании управляющих импульсов наносекундной длительности ($\sim 10 - 20$ нс) время переключения системы лимитируется длительностью импульса, а при использовании пикосекундных импульсов – временем жизни S_1 -состояния.

5. Заключение

Таким образом, существование эффективной обратной ИКК $T_n \rightarrow S_1$ у молекул галогензамещенных флуоресценна позволяет значительно изменять концентрацию триплетных состояний молекул путем импульсного

воздействия на систему внешним световым потоком, спектрально совпадающим с полосой электронного триплет–триплетного поглощения молекул $T_1 \rightarrow T_n$. Быстрое изменение населенности триплетных состояний можно использовать при разработке управляемых фотохромных материалов.

1. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. *Фотохромизм и его применение* (М., Химия, 1977, с. 20).
2. Паркер С. *Фотолуминесценция растворов* (М., Мир, 1972, с.35).
3. Gillispie G., Lim E.C. *J.Chem.Phys.*, **65**, 2022 (1976).
4. Gillispie G., Lim E.C. *Chem.Phys.Letts*, **63**, 355 (1979).
5. Болотко Л.М., Суходола А.А. *ЖПТС*, **46**, 90 (1987).
6. Герко В.И., Шекк Ю.Б., Батеха И.Г., Алфимов М.В. *Оптика и спектроскопия*, **30**, 456 (1971).
7. Smirnov V.A., Nazarov V.B., Gerko V.I., Alfimov M.V. *Chem.Phys.Letts*, **34**, 500 (1975).
8. Скворцов В.И., Алфимов М.В. *ДАН СССР*, **291**, 1166 (1986).
9. Болотко Л.М., Дорохин А.В., Суходола А.А. *ДАН БССР*, **31**, 699 (1987).
10. Кецле Г.А., Левшин Л.В., Летута С.Н. *Оптика и спектроскопия*, **68**, 344 (1990).
11. Кецле Г.А., Левшин Л.В., Лантух Ю.Д., Летута С.Н. *Изв.АН СССР. Сер.физич.*, **54**, 473 (1990).
12. Ketsle G.A., Letuta S.N. *Proc.SPIE*, **1403**, 622 (1991).
13. Летута С.Н. *Автореф.канд.дисс.* (М., МГУ, 1991).
14. Rohatgi-Mukherjee K.K., Mukhopadhyay A.K. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **14**, 481 (1976).
15. Галанин М.Д., Чижикова З.А. *Кр.сообщ.физ.ФИАН*, № 4, 35 (1971).
16. Ермолаев В.Л., Крашенинников А.А., Шабля А.В. *ДАН СССР*, **248**, 389 (1979).