

Ион-радикальный механизм оптического ограничения в фуллеренсодержащих растворах

М.В.Грязнова, В.В.Данилов, О.В.Хапова, А.И.Хребтов, Т.А.Шахвердов

На примере специально подобранных многокомпонентных фуллеренсодержащих растворов рассмотрено влияние фотоиндуцированного переноса электрона с образованием ион-радикальной пары на характеристики оптического ограничения. Наблюдается рост эффективности ограничения в таких растворах за счет увеличения поглощения молекулярной системы в метастабильном состоянии. Экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности расширения спектрального и временного диапазонов ограничения благодаря образованию ион-радикалов.

Ключевые слова: оптическое ограничение, фуллерены, ион-радикалы.

1. Введение

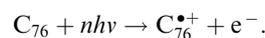
При создании трехмерной оптической памяти, сверхбыстрых оптических переключателей, ограничителей лазерного излучения и других высокотехнологичных устройств используются органические среды, в которых под воздействием интенсивного лазерного излучения идут быстрые переходные процессы и возникают короткоживущие метастабильные состояния. Рассмотрим влияние фотоиндуцированного переноса электрона на характеристики оптического ограничения в многокомпонентных фуллеренсодержащих растворах.

Материалы, содержащие фуллерены, широко применяются в системах ограничения интенсивности лазерного излучения наносекундной длительности в видимом спектральном диапазоне. Увеличение эффективности, а также расширение спектрального и временного диапазонов ограничителей на фуллеренсодержащих средах является актуальной задачей, для решения которой используются различные подходы [1, 2]. Наш подход основывается на использовании промежуточных метастабильных продуктов реакции фотопереноса электрона – молекулярных ион-радикалов. Ион-радикалы возникают при прямой фотоионизации или в результате фотореакций с участием возбужденных синглетных и триплетных состояний органических молекул. Их образование возможно и в фуллеренсодержащих средах [3, 4]. Спектры поглощения ион-радикалов заметно отличаются от спектров материнских молекул, что может способствовать расширению спектрального диапазона ограничения рабочей среды. Если же образование ион-радикалов идет через синглетные уровни поглощающих молекул, среда становится перспективной для ограничения излучения субнаносекундной и меньшей длительности.

Впервые мы предложили использовать ион-радикалы

для оптического ограничения в работе [5]. Было получено ограничение излучения на длине волны $\lambda = 532$ нм в растворе перилена (Per) в нематическом жидком кристалле (НЖК) и показано, что эффект обусловлен поглощением возбуждающего излучения катион-радикалами $\text{Per}^{\bullet+}$, возникающими при образовании ион-радикальной пары между молекулами перилена и жидкокристаллической матрицы. При этом $\text{Per}^{\bullet+}$ обладает интенсивной полосой поглощения ($\lambda_{\text{max}} \sim 535 - 545$ нм, $\epsilon \simeq 50000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [6], где $\text{M} = \text{моль/л}$), совпадающей с длиной волны излучения второй гармоники YAG: Nd³⁺-лазера. В рассмотренной системе реакция фотопереноса электрона идет с участием возбужденного синглетного состояния Per.

Другой пример проявления ион-радикального механизма ограничения содержится в [7], где сообщается об обнаружении эффекта ограничения при облучении раствора, содержащего смесь фуллеренов C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈ и C₈₄, фемтосекундными импульсами ($\lambda = 780$ нм, $\Delta t = 300$ фс). Поскольку у фуллеренов поглощение на длине волны возбуждения либо отсутствует, либо чрезвычайно мало [8], наиболее вероятным объяснением наблюдаемого эффекта является, по нашему мнению, образование катион-радикала C₇₆^{•+} в результате многофотонной ионизации:



В пользу данного предположения свидетельствует совпадение положения максимума полосы поглощения C₇₆^{•+} [9] с длиной волны лазерного возбуждения ($\lambda = 780$ нм), а также очень высокие интенсивности лазерного воздействия (пиковая мощность в одном импульсе достигала 4.5 ГВт).

В настоящей работе возможности и преимущества использования ион-радикалов для оптического ограничения исследованы на примере специально подобранных многокомпонентных фуллеренсодержащих растворов.

2. Методика эксперимента

Исследовалось оптическое ограничение в растворе C₆₀ в толуоле с добавками Per, хлоранила (CA) и 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМВ), в растворе C₆₀ в

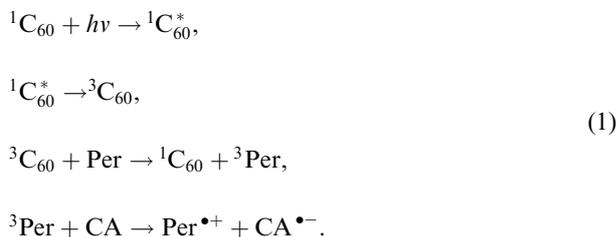
М.В.Грязнова, В.В.Данилов, О.В.Хапова, А.И.Хребтов. НИИ лазерной физики, Россия, 199034 С.-Петербург, Биржевая л., 12; <http://www.ilph.spb.ru>
Т.А.Шахвердов. ВНИЦ «ГОИ им. С.И.Вавилова», Россия, 199034 С.-Петербург, Биржевая л., 12

Поступила в редакцию 9 февраля 2004 г.

бензонитриле с добавкой Per и СА и в растворе C_{60} , Per и СА в НЖК. При приготовлении растворов использовались фуллерен C_{60} (99.9 %) производства ЗАО «Астрин», Per, СА и ТМВ производства фирмы «Merck», а также пятикомпонентная смесь цианофенилов – НЖК. Растворы, приготовленные в толуоле и бензонитриле, помещались в кварцевую кювету толщиной 1 см, а растворы, приготовленные в НЖК, – в стеклянную ячейку толщиной 100 мкм. Пропускание растворов измерялось спектрофотометром AVS-S2000. Световое воздействие осуществлялось коллимированным пучком излучения первой ($\lambda = 1064$ нм) и второй ($\lambda = 532$ нм) гармоник одномодового моноимпульсного YAG: Nd³⁺-лазера. Лазер излучал импульс гауссовой формы длительностью $\Delta t = 10$ нс или 400 пс. Поперечная однородность контролировалась с помощью ПЗС-матрицы. Энергия излучения на входе в кювету варьировалась калиброванными светофильтрами. Измерителями энергии служили фотометры ФПМ-02.

3. Система $C_{60} + \text{Per} + \text{CA}$

В [10] было показано, что при возбуждении раствора $C_{60} + \text{Per} + \text{CA}$ в бензонитриле излучением с $\lambda = 532$ нм возникает эффективный перенос электрона между молекулами Per и СА, который характеризуется изменением свободной энергии $\Delta G \approx -0.5$ эВ и константой скорости реакции $k = 5.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. В такой системе C_{60} играет роль катализатора: энергия электронного возбуждения передается от C_{60} к Per за счет триплет-триплетного переноса. Процесс идет по следующей схеме:



Выше мы обращали внимание на эффективность использования $\text{Per}^{\bullet+}$ для ограничения излучения на $\lambda = 532$ нм. В традиционных системах, использующих C_{60} , ограничение возникает за счет поглощения в триплетном канале фуллерена ($\varepsilon \approx 1000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ на $\lambda = 532$ нм). Имеющиеся данные позволили предположить, что генерация $\text{Per}^{\bullet+}$ по схеме (1) может привести к дополнительному, по сравнению с раствором чистого C_{60} , ограничению на данной длине волны при возбуждении импульсами длительностью более 1 нс (время жизни синглетного возбужденного состояния C_{60}).

Мы исследовали оптическое ограничение ($\lambda = 532$ нм, $\Delta t = 10$ нс) в растворах $C_{60} + \text{Per} + \text{CA}$ в полярном бензонитриле и неполярном толуоле. Концентрация C_{60} составляла 0.23 ммоль/л, Per – 2 ммоль/л, СА – 6 ммоль/л. Результаты этого исследования представлены на рис.1 в виде кривых ограничения (зависимостей плотности световой энергии на выходе кюветы от плотности световой энергии на входе) в изучаемых растворах, а также в исходных растворах C_{60} в бензонитриле и толуоле. Видно, что в системе $C_{60} + \text{Per} + \text{CA}$ происходит увеличение эффективности ограничения по сравнению с исходными растворами, причем в бензонитриле наблюдается более заметный ее рост, чем в толуоле. Дело в том, что реакции

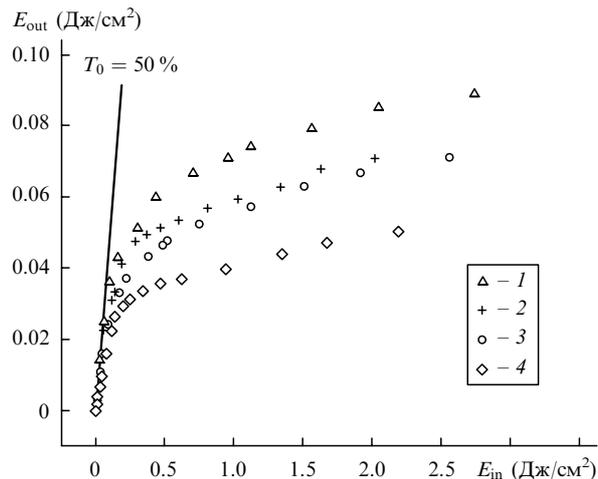


Рис.1. Зависимости плотности световой энергии на выходе кюветы E_{out} от плотности световой энергии на входе E_{in} ($\lambda = 532$ нм, $\Delta t = 10$ нс) для растворов C_{60} в толуоле (1), $C_{60} + \text{Per} + \text{CA}$ в толуоле (2), C_{60} в бензонитриле (3) и $C_{60} + \text{Per} + \text{CA}$ в бензонитриле (4). Начальное пропускание растворов C_{60} в бензонитриле и толуоле $T_0 = 50\%$ (сплошная линия).

переноса электрона между нейтральными молекулами идут тем эффективнее, чем больше диэлектрическая проницаемость растворителя [11]. Поскольку у бензонитрила диэлектрическая проницаемость выше, катион-радикалы $\text{Per}^{\bullet+}$ образуются в нем с большей вероятностью, чем в толуоле.

Интересными представляются результаты экспериментов по ограничению излучения на $\lambda = 532$ нм ($\Delta t = 10$ нс), полученные нами для той же системы, растворенной в НЖК (рис.2). В растворе $C_{60} + \text{Per} + \text{CA}$ (кривая 4) ограничение возникает при существенно более низких входных энергиях, чем в растворе Per в НЖК (кривая 2). Заметим, что в таких тонких ячейках (100 мкм) ограничивающие свойства самого C_{60} (кривая 1) практически не проявляются, а совокупное действие C_{60} и Per (кривая 3) не отличается от действия Per в НЖК. Рассмотренная среда может быть использована в компактном ограничителе на основе жидкокристаллических микролинз, в котором происходит существенное снижение «эффективного» порога ограничения [12].

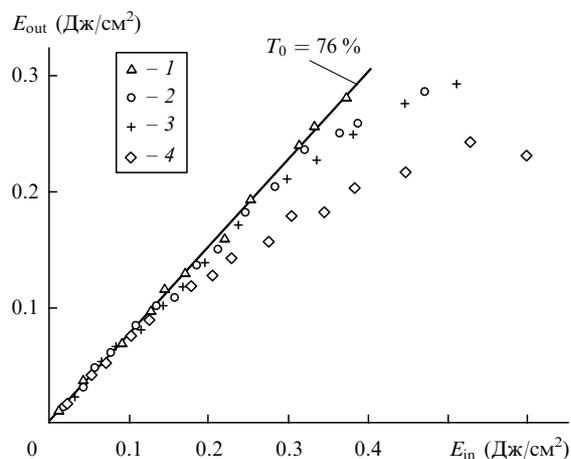


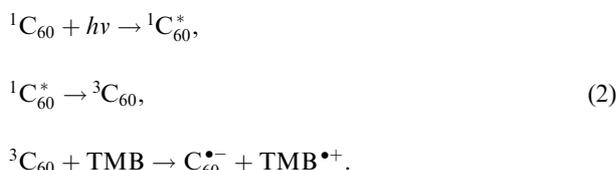
Рис.2. Зависимости E_{out} от E_{in} ($\lambda = 532$ нм, $\Delta t = 10$ нс) для растворов C_{60} в НЖК (1), Per в НЖК (2), $C_{60} + \text{Per}$ в НЖК (3) и $C_{60} + \text{Per} + \text{CA}$ в НЖК (4). Начальное пропускание раствора C_{60} в толуоле $T_0 = 76\%$ (сплошная линия).

Таким образом, растворы $C_{60} + \text{Per} + \text{CA}$ более эффективно ограничивают излучение наносекундной длительности с $\lambda = 532$ нм, чем исходные растворы C_{60} в тех же растворителях. Это происходит за счет дополнительного поглощения, которое возникает в результате образования катион-радикалов $\text{Per}^{\bullet+}$. Однако в таких системах перенос электрона ограничен триплетным каналом и не может эффективно использоваться при меньшей длительности воздействующего излучения. К тому же исследованные растворы «работают» в традиционном для фуллереносодержащих сред спектральном диапазоне.

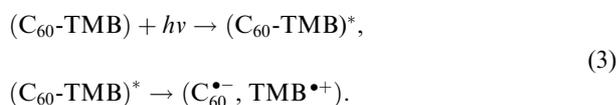
4. Система $C_{60} + \text{TMB} + \text{Per}$

Особый интерес с точки зрения расширения спектрального диапазона ограничения в ИК область представляют анион-радикалы фуллеренов C_{60} (максимум ИК полосы поглощения $\lambda_{\text{max}} \sim 1070 - 1080$ нм) и C_{70} ($\lambda_{\text{max}} \sim 1380$ нм). Мы остановились в своем исследовании на анион-радикале фуллерена $C_{60}^{\bullet-}$. Полосы поглощения из возбужденных состояний этого фуллерена с $\lambda_{\text{max}} \sim 920$ нм ($^1C_{60}^*$) и ~ 740 нм ($^3C_{60}$) спектрально разнесены между собой и с полосами поглощения $C_{60}^{\bullet-}$, что существенно облегчает их идентификацию.

Эффективное образование $C_{60}^{\bullet-}$ наблюдалось в [13] при возбуждении растворов C_{60} лазерным излучением с $\lambda = 532$ нм и $\Delta t = 6$ нс в присутствии ТМВ. Было показано, что в случае полярных растворителей процесс фотопереноса идет через триплетное состояние C_{60} по следующей схеме:



В то же время оказалось, что в неполярном растворителе константа скорости фотопереноса электрона значительно выше. Это позволило авторам [13] сделать предположение об образовании в неполярном растворителе комплекса вида $(C_{60}\text{-TMB})$ в основном состоянии. При этом фотореакция может идти через синглетное возбужденное состояние с образованием ионных пар по схеме

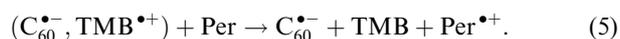


Нами было рассчитано изменение свободной энергии при фотопереносе электрона по схеме (3). Полученное $\Delta G = -1.27$ эВ свидетельствует об эффективности рассматриваемого процесса. Этот результат хорошо согласуется с выводами теории многокомпонентных растворов [14]. Действительно, из-за полярности молекул ТМВ их концентрация в ближайшем окружении C_{60} существенно выше, чем в среднем по объему раствора, что может способствовать образованию комплексов с переносом заряда.

Заметим, что преимуществом схемы (3) является ее потенциальное быстрое действие. Однако образующаяся в неполярном растворителе пара ион-радикалов находится в непосредственной близости друг к другу, что ускоряет процесс геминальной рекомбинации [15]



Его вероятность подтверждается термодинамическими расчетами, которые дают отрицательное изменение свободной энергии: $\Delta G = -0.73$ эВ. Эффективность процесса (4) можно снизить, добавив в раствор вещество, являющееся хорошим донором электрона. В качестве такого донора мы выбрали Per, предположив возможность фотопереноса электрона с Per на $\text{TMB}^{\bullet+}$ по следующей схеме:



Согласно (5) в системе $C_{60} + \text{TMB} + \text{Per}$ возрастает число анион-радикалов $C_{60}^{\bullet-}$, которые не участвуют в процессе рекомбинации. Это должно проявиться в увеличении эффективности ограничения излучения первой гармоники YAG : Nd³⁺-лазера в такой системе по сравнению с системой $C_{60} + \text{TMB}$. Поскольку продуктом (5) в числе прочих является $\text{Per}^{\bullet+}$, можно также ожидать эффективного ограничения излучения второй гармоники того же лазера. Сделанные предположения были проверены экспериментально.

В исходном растворе C_{60} в толуоле с концентрацией 0.23 ммоль/л (раствор А) растворялись ТМВ и Per. В растворе I концентрация ТМВ составляла 2.5 ммоль/л, в растворе II – 25 ммоль/л, а в растворе III присутствовали как ТМВ (2.5 ммоль/л), так и Per (2 ммоль/л). Результаты экспериментов по оптическому ограничению излучения ($\Delta t = 10$ нс) в указанных растворах представлены на рис.3 и 4.

На рис.3 даны кривые ограничения излучения второй гармоники YAG : Nd³⁺-лазера. Наблюдаемое снижение эффективности ограничения в растворе I по сравнению с исходным раствором C_{60} в толуоле обусловлено, по всей видимости, дезактивацией триплетных молекул C_{60} донором электрона ТМВ. С ростом концентрации ТМВ (раствор II) происходит компенсация за счет дополнительного поглощения возбуждающего излучения на крае полосы поглощения катион-радикала $\text{TMB}^{\bullet+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 470$ нм [13]). В растворе III эффективность ограничения существенно выше, чем в растворах А, I и II.

Кривые ограничения, полученные при возбуждении растворов излучением с $\lambda = 1064$ нм, приведены на рис.4.

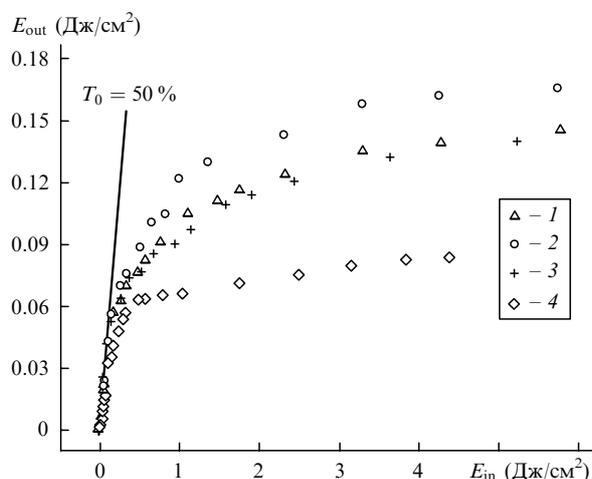


Рис.3. Зависимости E_{out} от E_{in} ($\lambda = 532$ нм, $\Delta t = 10$ нс) для растворов А (1), I (2), II (3) и III (4). Начальное пропускание раствора А $T_0 = 50\%$ (сплошная линия).

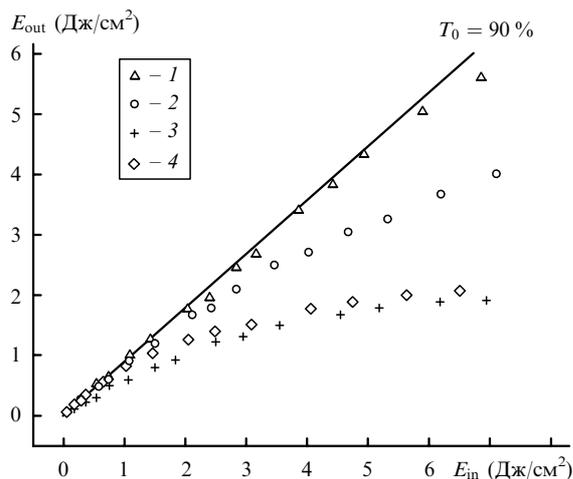


Рис.4. Зависимости E_{out} от E_{in} ($\lambda = 1064$ нм, $\Delta t = 10$ нс) для растворов А (1), I (2), II (3) и III (4). Начальное пропускание раствора А $T_0 = 90\%$ (сплошная линия).

Как и ожидалось, в исходном растворе ограничение отсутствует. Добавка ТМВ приводит к возникновению и заметному росту ограничения с увеличением ее концентрации (растворы I и II). Очевидно, наблюдаемое ограничение можно считать убедительным доказательством образования анион-радикала C_{60}^- , т. к. это единственный компонент раствора, который эффективно поглощает излучение на длине волны возбуждения ($\epsilon \approx 18000 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [10]). Однако образование C_{60}^- в этом случае может идти только за счет двухфотонного поглощения по схеме (3), поскольку у C_{60} отсутствует поглощение из основного состояния в данной области спектра. Эффективность ограничения в растворе III, где присутствует Пер, не отличается от эффективности ограничения в растворе II, в котором концентрация ТМВ в 10 раз выше. По сравнению же с раствором I, где концентрация ТМВ такая же, как и в III, ограничение в растворе III более эффективно.

Таким образом, в растворе $C_{60} + \text{ТМВ} + \text{Пер}$ в толуоле наблюдается наибольшая эффективность ограничения для излучения как с $\lambda = 532$ нм, так и 1064 нм. Такой результат убедительно свидетельствует в пользу нашего предположения о том, что в данном растворе фотохимическая реакция идет по схеме (5) с образованием $\text{Пер}^{\bullet+}$ и $C_{60}^{\bullet-}$.

Для того чтобы ответить на вопрос о механизме образования ион-радикальных пар в изученных растворах, мы исследовали кинетику поглощения излучения длительностью 400 пс. Растворы возбуждались на $\lambda = 532$ нм излучением с энергией, превышающей экспериментально определенный порог ограничения. Зондирование осуществлялось на $\lambda = 1064$ нм с временной задержкой относительно возбуждающего излучения, меняющейся от 0.3 до 6 нс. Результаты приведены на рис.5 в виде зависимости изменения оптической плотности растворов D от времени задержки t . Нетрудно заметить, что оптическая плотность всех исследуемых растворов максимальна в момент воздействия. Поскольку в растворе C_{60} в толуоле не существует центров, ответственных за поглощение излучения с $\lambda = 1064$ нм, увеличение оптической плотности этого раствора в начальный момент времени (кривая 1) связано, очевидно, с рассеянием на неоднородностях показателя преломления. Они могут возникать из-за изменения электронной поляризуемости молекул C_{60} в результате поглощения возбуждающего излучения [16]. В [17] рассеяние, наблюдаемое в растворах

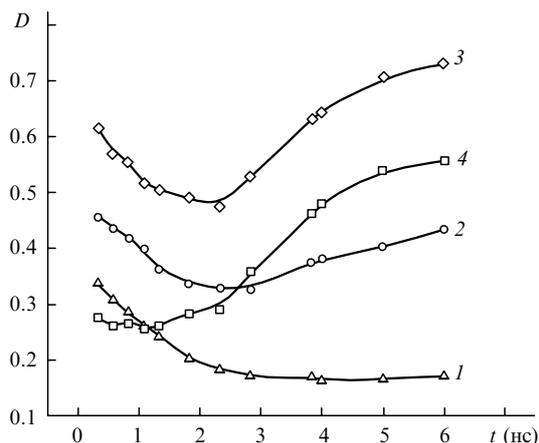


Рис.5. Кинетика поглощения исследованных растворов на $\lambda = 1064$ нм при возбуждении излучением с $\lambda = 532$ нм для растворов в толуоле C_{60} (1), $C_{60} + \text{ТМВ}$ (2) и $C_{60} + \text{Пер} + \text{ТМВ}$ (3), а также разность кривых 3 и 1 (4).

фуллеренов при наносекундных длительностях лазерного воздействия, связывается с мелкомасштабными изменениями показателя преломления, возникающими при поглощении излучения в триплетном канале. Сделанная нами с помощью кривой 1 оценка длительности затухания рассеяния дает ~ 1 нс, что совпадает со временем жизни синглетного возбужденного состояния молекулы C_{60} . Из этого можно сделать вывод, что в наших условиях неоднородности показателя преломления возникают в результате поглощения в синглетном канале. То же можно сказать и о механизме оптического ограничения, которое наблюдается в растворах на данном временном отрезке. Отсюда следует, что дополнительное, по сравнению с раствором C_{60} , приращение оптической плотности, возникающее на $\lambda = 1064$ нм в начальный момент времени в растворах $C_{60} + \text{ТМВ}$ (кривая 2) и $C_{60} + \text{ТМВ} + \text{Пер}$ (кривая 3), связано с поглощением ион-радикалов $C_{60}^{\bullet-}$, образующихся по схеме (3) в синглетном канале. Как и ожидалось в соответствии с (5), это поглощение существенно возрастает при добавлении Пер (кривая 3). Кинетика поглощения при больших временах задержки (кривая 4) связана с образованием $C_{60}^{\bullet-}$ уже через триплетное состояние фуллерена C_{60} по схеме (2).

5. Заключение

В настоящей работе рассмотрены различные схемы образования катион- и анион-радикалов в многокомпонентных фуллеренсодержащих растворах и показано, что ион-радикалы молекул фуллерена могут образовываться в результате как прямой ионизации, так и фотоиндуцированного переноса электрона от молекулы донора. Фуллерен может выступать и в роли катализатора процесса фотопереноса, не образуя непосредственно ион-радикала, а передавая энергию возбуждения молекуле донора электрона. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о росте эффективности ограничения излучения с $\lambda = 532$ нм в растворах $C_{60} + \text{Пер} + \text{СА}$ в различных растворителях и $C_{60} + \text{ТМВ} + \text{Пер}$ в толуоле по сравнению с исходными растворами C_{60} . При этом раствор $C_{60} + \text{ТМВ} + \text{Пер}$ одновременно и эффективно ограничивает излучение первой и второй гармоник YAG: Nd³⁺-лазера. Из проведенных кинетических измерений следует, что раствор $C_{60} + \text{ТМВ} + \text{Пер}$ можно использовать для

ограничения излучения не только наносекундной, но и меньшей длительности.

Таким образом, представленные результаты демонстрируют возможность улучшения характеристик оптических ограничителей на фуллеренсодержащих средах за счет использования процессов фотоиндуцированного переноса электрона, идущих в этих средах под воздействием интенсивного лазерного излучения.

Авторы выражают благодарность А.Г.Калинцеву, Г.В.Ермолаевой и В.Б.Шилову за помощь в проведении экспериментов.

1. Smilowitz L., McBranch D., Klimov V., et al. *Opt. Lett.*, **21** (13), 922 (1996).
2. Zhu P., Wang P., Wenfeng Q., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **78** (10), 1319 (2001).
3. Konarev D.V., Drichko N.V., Semkin V.N., Graja A. *Synthetic Metals*, **103**, 2384 (1999).
4. Campbell E.E.B., Hoffmann K., Hertel I.V. *Eur. Phys. J. D*, **16** (1–3), 345 (2001).
5. Данилов В.В., Соснов Е.Н., Хапова О.В. и др. *Оптика и спектроскопия*, **95** (6), 915 (2003).
6. Шахвердов Т.А. *Оптика и спектроскопия*, **29** (2), 315 (1970).
7. Belousov V.P., Belousova I.M., Danilov V.V., et al. *Book of Abstracts. V Intern. Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters»* (Russia, St.-Petersburg, 2001, p. 215).
8. Kost A.R., Jenson J.E., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2284**, 208 (1994).
9. Bolskar R.D., Mathur R.S., Reed C.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 13093 (1996).
10. Steren C.A., Van Willigen H., Biczok L., et al. *J. Phys. Chem.*, **100** (21), 8920 (1996).
11. Барлтроп Дж., Койл Дж. *Возбужденные состояния в органической химии* (М.: Мир, 1978).
12. Грязнова М.В., Данилов В.В., Беляева М.А. и др. *Оптика и спектроскопия*, **92** (4), 671 (2002).
13. Sasaki Y., Yoshikawa Y., Watanabe A., Ito O. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** (5), 2287 (1995).
14. Данилов В.В., Мазуренко Ю.Т. *Оптика и спектроскопия*, **58** (3), 551 (1985).
15. Багдасарьян Х.С. *Труды ГОИ*, **65** (199), 47 (1987).
16. Li F., Song Y., Yang K., et al. *Opt. Commun.*, **145**, 53 (1998).
17. Белоусова И.М., Григорьев В.А., Данилов О.Б. и др. *Оптика и спектроскопия*, **90** (2), 341 (2001).