

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЙ РЕШЕТКИ

Д.В. Баженова, Е.А Дьячук, А.Г. Сизых, Е.А Слюсарева *

Построена кинетическая модель образования амплитудных светоиндуцированных решеток под действием лазерного излучения в системе “краситель в полимерной матрице” при протекании в ней фотохимических реакций. Основу модели составляет система уравнений, учитывающая фотофизические, фотохимические и диффузионные процессы. Получена зависимость дифракционной эффективности от времени облучения и выполнены оценки влияния диффузии молекул красителя в некоторых возбужденных состояниях на характеристики светоиндуцированной решетки.

Органические красители – интересный объект исследования в связи с их широким применением в науке и технике: в качестве фотосенсибилизаторов в биологии и медицине, для создания лазерных сред и носителей при оптической записи информации. Подвижность молекул в регистрирующих средах влияет на стабильность характеристик записи информации. Поэтому исследование влияния диффузии молекул красителя на контраст записи практически важно.

Теоретические и экспериментальные исследования лазероиндуцированной диффузии молекул красителя в растворе предприняты в работах [1,2]. В основу анализа явления была положена трехуровневая схема молекулы, учитывающая только фотофизические процессы. В отличие от цитированных работ, в настоящей работе проведено теоретическое исследование влияния диффузии молекул красителя в жесткой полимерной матрице, находящейся в интерференционном поле лазерного излучения, с учетом фотохимических превращений. Для этого был использован метод самодифракции, в котором запись фотохимической решетки и ее считывание происходят в самосогласованном режиме. В настоящей работе проведено исследование влияния диффузии молекул красителя на кинетику формирования дифракционной эффективности светоиндуцированной решетки (СИР) с учетом различия скоростей диффузии молекул в разных электронных состояниях. С этой целью была сформирована теоретическая модель, основанная на четырехуровневой схеме молекулы красителя.

Данная работа – продолжением серии исследований амплитудных СИР [3,4,5].

Объектом исследования являются твердые растворы красителя эозина К в полимерной матрице. Эозин (тетрабромфлуоресцеин) (рис. 1) принадлежит к группе ксантеновых красителей, имеющих структуру, включающую в себя систему трех бензольных колец с заместителем и цикл с гетероатомом. Его спектр поглощения представляет собой несимметричный сплошной контур шириной около 100 нм с максимумом при длине волны $\lambda=524$ нм.

Желатина - биополимер с областью прозрачности от 250 нм до ближней инфракрасной области. Показатель преломления составляет $n_D=1,52$ [6]. Молекула желатины представляет собой полипептидную спираль с аминокислотными остатками. Как эозин, так и желатина - дипольные молекулы.

Фотофизические и фотохимические процессы

Совокупность фотофизических и фотохимических процессов, происходящих при поглощении света молекулой красителя, может быть описана в рамках четырехуровневой схемы. Для построения энергетической схемы уровней красителя воспользуемся расширенной диаграммой Яблонского (рис. 2).

Схема включает возбуждение на синглет-синглетном $S_0 \rightarrow S_1$ и триплет-триплетном $T_1 \rightarrow T_n$ переходах, с константами скоростей $I\varepsilon_1, I\varepsilon_2$, где I - квантовая интенсивность света, ε - коэффициент молярной экстинкции. Для эозина К в твердой желатиновой матрице значение ε_1 на длине волны генерации аргонового лазера $\lambda=488$ нм составляет $1,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а ε_2 по данным работы [7] на порядок ниже ε_1 .

Населенность уровня S_1 уменьшается за счет интеркомбинационной конверсии (S_1-T_1) и флуоресценции (S_1-S_0). Константы скоростей для этих процессов равны: $k_{st} = 7,61 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $k_j = 3,57 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, где k_j - эффективная константа скорости с учетом безызлучательных переходов (S_1-S_0). Обратный переход (T_1-S_1) маловероятен, т.к. уровень T_1 лежит ниже уровня S_1 примерно на $40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Фосфоресценция (T_1-S_0) в жестких матрицах при комнатных температурах малоэффективна. Константа скорости этого перехода составляет $k_{ph} = 10^3 \text{ с}^{-1}$. Деактивация верхнего триплетного уровня происходит за счет тушения и фотохимической реакции. Для эозина константы скоростей этих процессов составляют $k_q = 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $k_{ch} = 10^6 \text{ с}^{-1}$ [5].

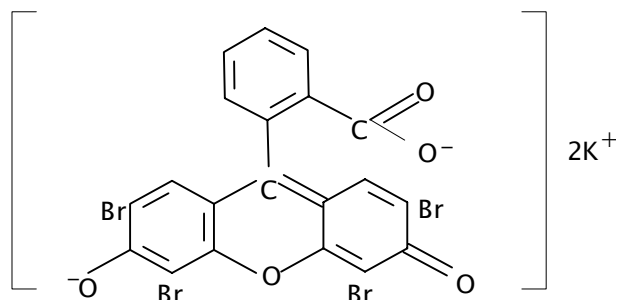


Рис. 1. Калиевая соль тетрабромфлуоресцеина

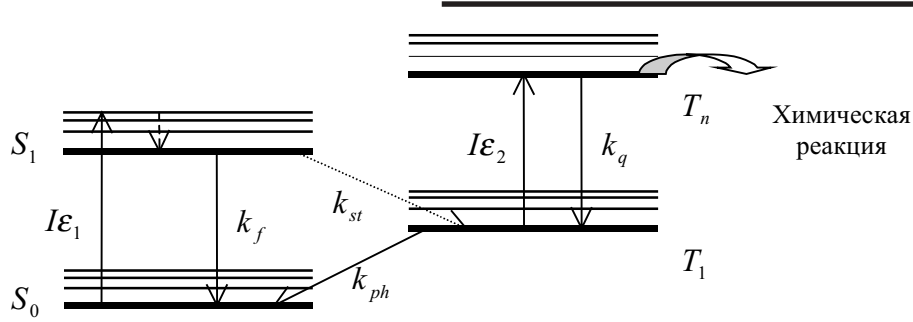


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней красителя: \$S_0, S_1\$ - основной и первый возбужденный синглетные уровни, \$T_1\$ и \$T_n\$ - первый и один из высших триплетных уровней

Формирование СИР

Формирование СИР осуществляется в интерференционном поле, образуемом при пересечении под малым углом \$2\theta\$ двух пучков лазерного излучения с интенсивностями \$I_1, I_2\$:

$$I(x) = (I_1 + I_2) \cdot \left(1 + V \cos \left(2 \frac{\pi x}{\Lambda} \right) \right) \quad (1)$$

где \$V = 2\gamma_{12} \sqrt{I_1 I_2} / (I_1 + I_2)\$ - видность интерференционной картины; \$\gamma_{12}\$ - корреляционный член; \$\Lambda = \lambda / 2n \sin \theta\$ - период решетки; \$\lambda\$ - длина волны в среде, \$n\$ - показатель преломления среды, \$x\$ - координата в направлении волнового вектора решетки.

В работе рассмотрен случай записи СИР с помощью излучения аргонового лазера (\$\lambda = 488\text{нм}\$), работающего в непрерывном режиме. Расчет производился без учета уменьшения интенсивности накачки по глубине образца.

В месте пересечения световых пучков происходит фотохимическая реакция восстановления красителя с образованием его бесцветной формы. В местах модификации красителя изменяются коэффициент поглощения и показатель преломления и формируется амплитудно-фазовая решетка, на которой дифрагируют пучки падающего света.

Кинетическая модель

В основу кинетической модели положена четырехуровневая энергетическая схема красителя. Населенности на этих уровнях описываются системой материальных балансных уравнений, дополненных диффузионными членами:

$$\frac{\partial [S_0]}{\partial t} = -I(x)\epsilon_1 [S_0] + k_f [S_1] + k_{ph} [T_1] + D_0 \frac{\partial^2 [S_0]}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial [S_1]}{\partial t} = I(x)\epsilon_1 [S_0] - (k_f + k_{st}) [S_1] + D_s \frac{\partial^2 [S_1]}{\partial x^2} \quad (3)$$

$$\frac{\partial [T_1]}{\partial t} = k_{st} [S_1] - (k_{ph} + I(x)\epsilon_2) [T_1] + k_q [T_n] + D_T \frac{\partial^2 [T_1]}{\partial x^2} \quad (4)$$

$$\frac{\partial [T_n]}{\partial t} = -(k_q + k_{ch}) [T_n] + I(x)\epsilon_2 [T_1] + D_n \frac{\partial^2 [T_n]}{\partial x^2} \quad (5)$$

Здесь \$[S_0], [S_1], [T_1], [T_n]\$ - нормированные на начальную концентрацию красителя заселенности основного, синглетного и триплетных возбужденных состояний. \$I(x)\$ - распределение интенсивности в интерференционном поле (1). \$D_0, D_s, D_T, D_n\$ - коэффициенты диффузии молекул красителя в соответствующих энергетических состояниях.

Решение системы (2)-(5) искали для суммарной концентрации всех состояний исходной формы красителя:

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

При суммировании правых и левых частей системы уравнений (2)-(5) получаем:

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = -k_{ch}[T_n] + D_0 \frac{\partial^2[S_0]}{\partial x^2} + D_S \frac{\partial^2[S_1]}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2[T_1]}{\partial x^2} + D_n \frac{\partial^2[T_n]}{\partial x^2}. \quad (7)$$

Можно предположить, что за счет быстрых фотофизических процессов населенности уровней $[S_0], [S_1], [T_1], [T_n]$ за время измерения достигают квазистационарного состояния, которому соответствует система уравнений:

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

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

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

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

Система уравнений (8)-(11) позволяет выразить переменные $[S_0], [S_1], [T_1], [T_n]$ через функцию B :

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

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

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

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

Далее уравнения (12)-(15) подставляем в (7) и получаем неоднородное дифференциальное уравнение с неизвестной функцией $B(t, x)$:

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = K(x)[B] + \frac{\partial^2 D(x)[B]}{\partial x^2}, \quad (16)$$

где

$$K(x) = \frac{-k_{ch2}k_{st}I^2\varepsilon_1\varepsilon_2}{(k_{ph} + k_{st})k_qI\varepsilon_1 + k_qk_{ph}(k_f + k_{st}) + I^2\varepsilon_1\varepsilon_2k_{st}}, \quad (17)$$

$$D(x) = \frac{k_{ph}k_q(k_f + k_{st})D_0 + k_{ph}k_qI\varepsilon_1D_S + k_qk_{st}I\varepsilon_1D_T + k_{st}I^2\varepsilon_1\varepsilon_2D_n}{(k_{ph} + k_{st})k_qI\varepsilon_1 + k_qk_{ph}(k_f + k_{st}) + I^2\varepsilon_1\varepsilon_2k_{st}}. \quad (18)$$

$D(x)$ имеет смысл среднего коэффициента диффузии и в отличие от работы [1] получается путем прямой подстановки. Уравнение (16) описывает медленные (по сравнению со скоростями фотофизических процессов) изменения суммарной населенности $B(t, x)$, обусловленные фотохимической реакцией и диффузией.

При записи СИР формируется профиль штрихов более сложный, чем профиль, предписанный формулой (1). Следовательно, функцию пространственной модуляции суммарной концентрации красителя можно искать в виде разложения в ряд Фурье:

$$B(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n(t) \cos(nkx), \quad (19)$$

где $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$ - волновой вектор СИР.

Функцию (19) подставим в уравнение (16). Каждый член правой части получившегося уравнения разложим в ряд Фурье, удерживая при этом три члена. Группируя коэффициенты при одинаковых гармониках, приходим к системе линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами:

$$\frac{dB_0}{dt} = a_{11}B_0 + a_{12}B_1 + a_{13}B_2, \quad (20)$$

$$\frac{dB_1}{dt} = a_{21}B_0 + a_{22}B_1 + a_{23}B_2, \quad (21)$$

$$\frac{dB_2}{dt} = a_{31}B_0 + a_{32}B_1 + a_{33}B_2. \quad (22)$$

Решая систему обыкновенных дифференциальных уравнений, получаем выражения для каждой гармоники:

$$B_0 = C_{11}e^{\lambda_1 t} + C_{12}e^{\lambda_2 t} + C_{13}e^{\lambda_3 t}, \quad (23)$$

$$B_1 = C_{21}e^{\lambda_1 t} + C_{22}e^{\lambda_2 t} + C_{23}e^{\lambda_3 t}, \quad (24)$$

$$B_2 = C_{31}e^{\lambda_1 t} + C_{32}e^{\lambda_2 t} + C_{33}e^{\lambda_3 t}, \quad (25)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ - корни уравнения на собственные значения, $C_{11} - C_{33}$ - константы, найденные из начальных условий. B_0, B_1, B_2 - коэффициенты разложения, имеющие смысл величин, пропорциональных среднему коэффициенту поглощения и амплитудам модуляции в первом и втором порядках дифракции, соответственно. В связи с этим в начальный момент записи СИР $B_0=1, B_1=0, B_2=0$.

Вторая гармоника введена для исследования на сходимость разложенной в ряд функции (19). Поскольку ряд быстро сходится, при дальнейшем рассмотрении ограничимся двумя членами разложения.

В данной работе средний коэффициент поглощения и амплитуды модуляции являются функциями времени. Подставив их в формулу для дифракционной эффективности в первом порядке дифракции на амплитудных решетках, полученную в теории связанных волн [6], приходим к зависимости дифракционной эффективности от времени формирования СИР. В числе многих параметров в выражение дифракционной эффективности входят коэффициенты диффузии молекул в различных энергетических состояниях. Варьируя значения последних, можно сделать вывод о том, какое из состояний вносит больший вклад в разрушение СИР. Значения коэффициентов диффузии, близкие к реальным величинам, выбраны в пределах $10^{-12} \div 10^{-10} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ в соответствии с экспериментальными работами различных авторов по определению среднего коэффициента диффузии в системе "краситель+полимерная матрица" методом голографической релаксометрии [8] и методом, базирующемся на совместном анализе расчетных и экспериментальных данных по кинетике дифракционной эффективности СИР фотохимического происхождения [4]. Выбор указанных значений коэффициента диффузии по соображениям, приведенным ниже, обусловлен процессами материальной диффузии, а не диффузии возбуждения. Конкурирующими процессами при формировании СИР являются фотохимическая реакция и диффузия.

Ниже приведены значения параметров для расчета дифракционной эффективности. Концентрация эозина $C = 0,12 \cdot 10^{-5} \div 0,23 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{литр}^{-1}$; видность интерференционной картины равна $V = 0,1 \div 1$; толщина образцов $d = 10^{-3} \text{ см}$; углы схождения двух пучков аргонового лазера $\theta = 0,5^\circ \div 3^\circ$. Интенсивность излучения варьировалась в интервале $I = 0 \div 20 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

При вычислении среднего коэффициента диффузии учитывался вклад только основного синглетного и первого триплетного состояний, т.к. время жизни первого синглетного (S_1) и высших триплетных (T_n) состояний значительно меньше времени жизни первого триплетного (T_1).

Результаты и их обсуждение

В интерференционном поле лазерного излучения происходит создание СИР и ее разрушение. Последний процесс обусловлен как снижением контраста СИР при $V < 1$, так и материальной диффузией.

Влияние диффузии молекул на ход зависимости дифракционной эффективности от времени облучения во многом предопределяется значением среднего коэффициента диффузии (18). Действительно, в формуле (18) для среднего коэффициента диффузии слагаемые для молекул, находящихся в основном синглетном и возбужденном

первом триплетном состояниях, по-разному зависят от интенсивности. На рис. 3 а, б и 4 а, б представлены графики зависимости среднего коэффициента диффузии молекул от интенсивности пространственно модулированного поля лазерного излучения с различными значениями видности при соотношении коэффициентов диффузии $D_0 < D_T(a)$, $D_0 > D_T(b)$. В максимумах (рис. 4 а, б) и минимумах (рис. 3 а, б) интерференционной картины независимо от значения видности средний коэффициент диффузии стремится принять значение коэффициента диффузии молекул в первом триплетном состоянии. При $V=1$ формируется очевидный результат (рис. 3 а, б).

Отмеченные закономерности поведения среднего коэффициента диффузии положены нами в основу метода определения роли диффузии молекул красителя в различных электронных состояниях. В работах [1,2] это влияние не рассматривалось.

На рис. 5 представлены зависимости дифракционной эффективности от времени облучения, демонстрирующие влияние соотношения коэффициентов диффузии молекул в основном и возбужденном триплетном состояниях. Мы видим, что при увеличении среднего коэффициента диффузии в случае $D_T > D_0$ дифракционная эффективность снижается, а время достижения η_{max} сокращается по сравнению со случаем $D_T < D_0$ (рис. 5 а, б).

Снижение видности интерференционного поля приводит к уменьшению дифракционной эффективности в обеих ситуациях (как при $D_T > D_0$, так и при $D_T < D_0$), но в первом случае эффект сильнее (рис. 6 а, б).

При обсуждении диффузии молекул в твердых растворах необходимо затронуть вопрос о соотношении механизмов материальной диффузии и диффузии возбуждения, т.к. последняя потенциально способна привести к протеканию фотохимической реакции в области минимумов интерференционной картины и снижению контраста СИР. Однако при учете условий формирования СИР этот механизм малоэффективен в силу следующей причины: в области минимумов интерференционного поля, куда может мигрировать возбуждение, вероятность двухступенчатого фотовозбуждения в высшие триплетные состояния в соответствии с четырехуровневой моделью красителя (переходы $S_0 \rightarrow S_1$; $S_1 \rightarrow T_1$; $T_1 \rightarrow T_n$ на рис. 2) исчезающе мала ввиду малой интенсивности лазерного излучения.

Тот факт, что величина коэффициентов диффузии молекул красителя в полимерной матрице по экспериментальным данным лежит в интервале $10^{-11} \div 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [4,8], позволяет считать, что роль диффузии возбуждения в рассматриваемом случае несущественна. В противном случае средние коэффициенты диффузии были бы скорректированы в сторону увеличения [9].

В заключении отметим основные результаты работы.

Построена физическая модель, позволяющая описать кинетику формирования объемных амплитудных СИР в твердых растворах ксантеновых красителей в полимерной матрице. Модель базируется на системе кинетических уравнений материального баланса, которая описывает последовательность фотофизических и фотохимических превращений с учетом диффузии молекул в различных энергетических состояниях. Получены зависимости дифракционной эффективности от времени облучения лазерным светом в непрерывном режиме при вариации условий записи СИР. Совместный анализ экспериментальных и теоретических данных позволит решить задачу по определению средних коэффициентов материальной диффузии. Предложен тест для оценки влияния диффузии молекул красителя, находящихся в различных электронных состояниях, на величину коэффициента диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lawandy N.M. Laser-Induced Profiles in Solution// IEEE Journal of Quantum electronics. – 1983. – V.QE-19. № 9. – P.1359-1361.

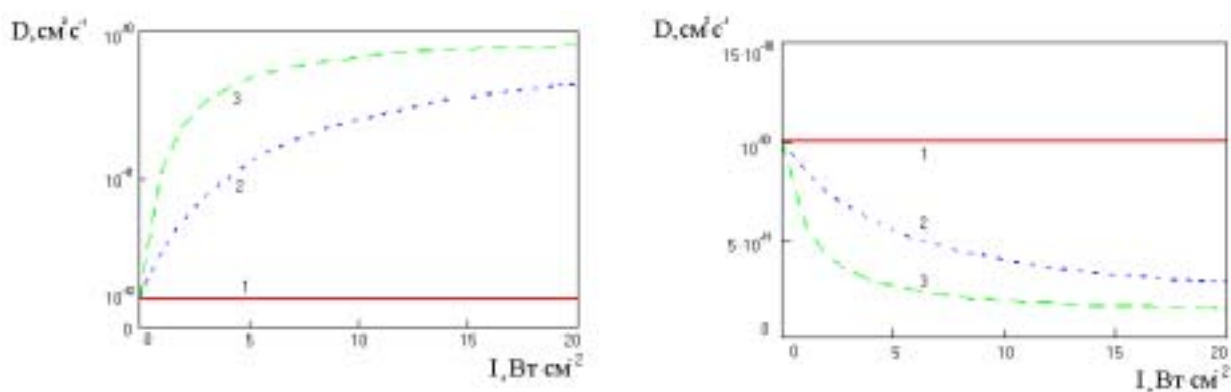


Рис. 3. Зависимость среднего коэффициента диффузии молекул от интенсивности лазерного излучения в минимумах интерференционной картины при видности $V=1$ (1), $V=0,8$ (2), $V=0,1$ (3) и коэффициентах диффузии $D_0=10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_T=10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (а), $D_0=10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_T=10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (б)

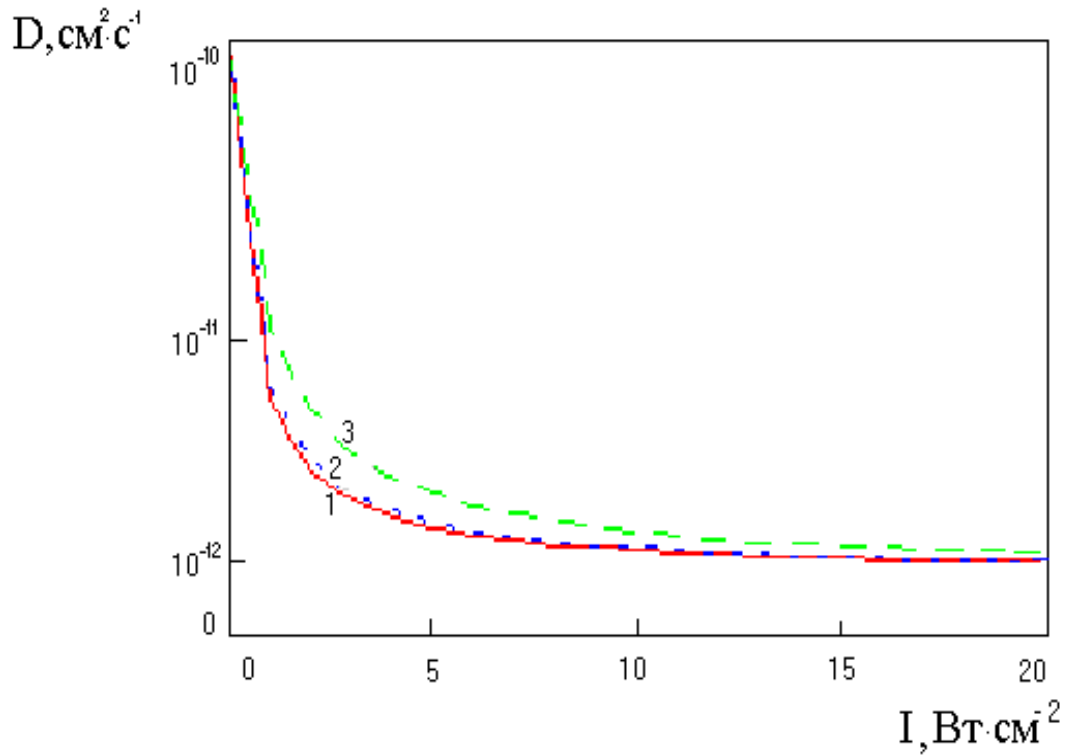
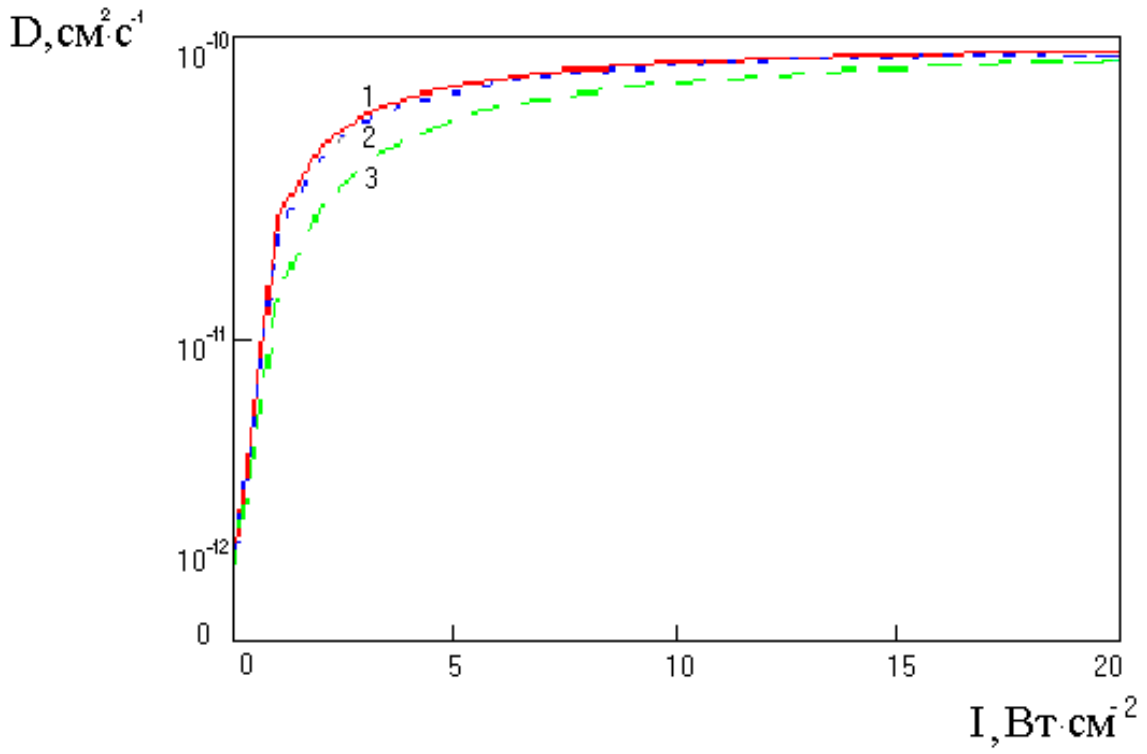


Рис : Зависимость среднего коэффициента диффузии молекул от интенсивности лазерного излучения в максимумах интерференционной картины при видности $V=1$ (1), $V=0,8$ (2), $V=0,1$ (3) и коэффициентах диффузии $D_0=10^{-12}\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$, $D_I=10^{-10}\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ (а), $D_0=10^{-10}\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$, $D_I=10^{-12}\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ (б)

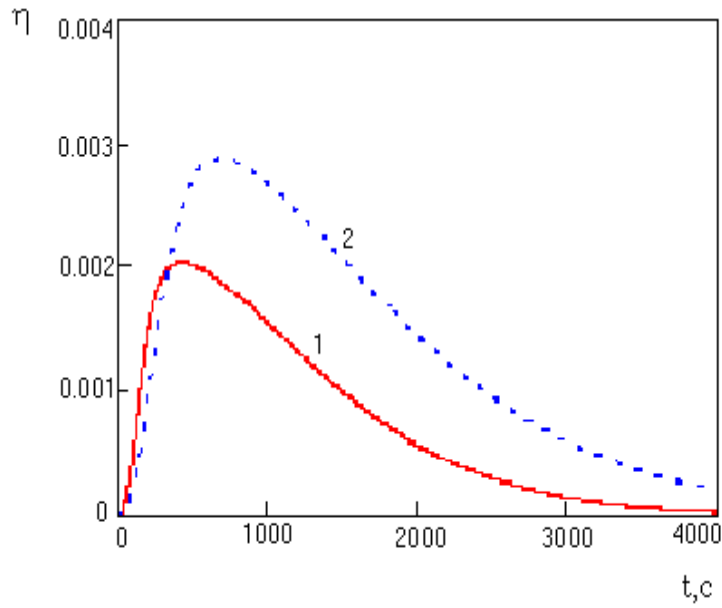


Рис. . Зависимость дифракционной эффективности от времени при коэффициентах диффузии $D_0=10^{-12} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_T=10^{-10} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (1), $D_0=10^{-10} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_T=10^{-12} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (2) видность интерференционной картины $V=0,7$, ($I=1 \text{Вт} \cdot \text{см}^2$)

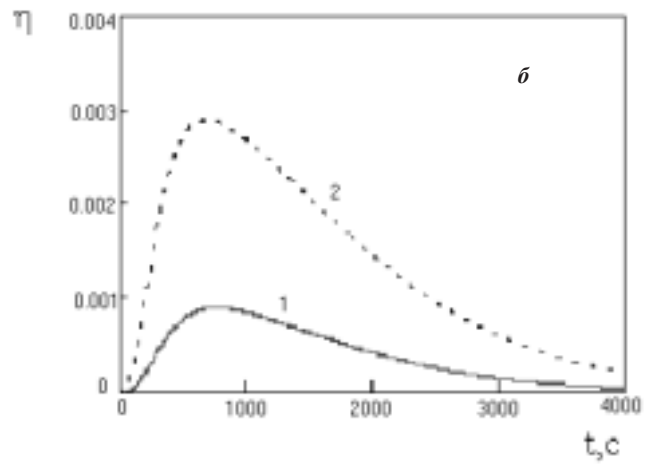
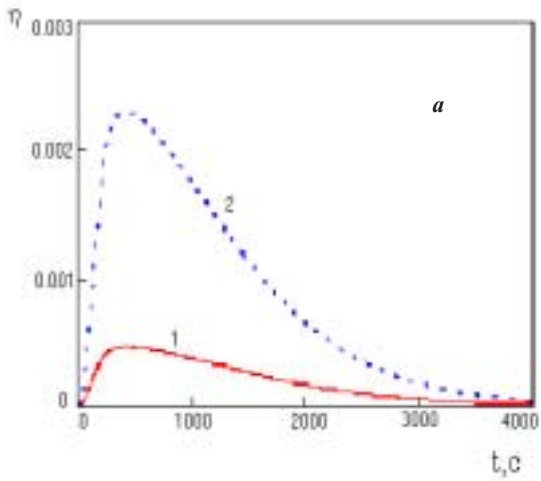


Рис. 6. а) зависимость дифракционной эффективности от времени при значениях коэффициентов диффузии $D_0=10^{-12} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_T=10^{-10} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, и видности интерференционной картины $V=0,4$ (1), $V=0,7$ (2) ($I=1 \text{Вт} \cdot \text{см}^2$); б) зависимость дифракционной эффективности от времени при коэффициентах диффузии $D_0=10^{-12} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_T=10^{-10} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, и видности интерференционной картины $V=0,4$ (1), $V=0,7$ (2) ($I=1 \text{Вт} \cdot \text{см}^2$)

2. Lawandy N.M., Fuhr P.L. Laser inhibited diffusion in rhodamine – ethanol solutions// *Physics Letters*. – 1981. – V.84A. №3. – P.137-138.
3. Воробьев А.А., Колчанова С.А., Сизых А.Г., Сулькис И.Г. Образование светоиндуцированных решеток в жестком растворе эозина К в желатине// *Квантовая электроника*. – 1992. – Т.19. №3. – С.304-307.
4. Сизых А. Г., Тараканова Е. А. Фотоиндуцированные процессы в твердых полимерных растворах красителей в интерференционном поле лазерного излучения// *Квантовая электроника*. – 1998. – Т.25. №12. – С.1126-1130.
5. Сизых А.Г., Тараканова Е.А., Татарина Л.Л. Лазериндуцированное восстановление растворенного в полимере красителя с высоким выходом триплетных состояний// *Квантовая электроника*. – 2000. – Т.30. №1. – С.40-44.
6. Кольер Р., Берхарт К., Лин Л.. *Оптическая голография*. – М.: Мир, 1978.
7. Buettner A.V. Flash Photolysis in Thin Films of Gelatin and Other Polymers// *J Phys. Chem*. – 1964. – V.68, № 11. – P.3253-3259.
8. Wang C.H., Xia J.L. Holographic method for investigating the diffusion of dye molecules in the polymer host// *J. Chem. Phys*. – 1990. – V.92(4). – P.2603-2613.
9. Жевандров Н.Д. *Оптическая анизотропия и миграция энергии в молекулярных кристаллах*. – М.: Наука, 1987.