УДК 532.2, 541.14, 547.97

Влияние пространственного распределения интенсивности лазерного излучения на кинетику фотообесцвечивания красителя в полимерной матрице

Андрей А. Глушков*
Алексей С. Простакишин
Евгения А. Слюсарева
Арнольд Г. Сизых
Институт инженерной физики и радиоэлектроники,
Сибирский федеральный университет,
Свободный, 79, Красноярск, 660041,
Россия

Получена 18.05.2011, окончательный вариант 25.08.2011, принята к печати 10.10.2011

Выполнено моделирование кинетики лазероиндуцированного обесцвечивания эозина в рамках четырехуровневой схемы (S_0, S_1, T_1, T_n) *с учетом распределения интенсивности в* TEM_{00} *моде. Показано, что при учете гауссова распределения интенсивности лазерного излучения зависимость оптической плотности образцов от времени облучения отличается от моноэкспоненциальной функции, характерной для химической реакции первого порядка. Сформулированы рекомендации для проведения эксперимента, позволяющего корректно определять кинетические характеристики системы.*

Ключевые слова: краситель, лазерное излучение, фотохимическая реакция, кинетика, биополимер.

Введение

Фотохимические реакции, приводящие к возникновению фотопродукта с оптическими свойствами, отличными от свойств исходного вещества (например, фотообесцвечивание [1]), представляют практический интерес. Подобные реакции могут быть применены для создания сред оптической записи информации в бессеребряных материалах [2], а также в актинометрии [3].

Для корректного проведения экспериментов по фотообесцвечиванию необходимо соблюдать условие равномерного освещения образца. В случае применения лазера в качестве источника света это условие не может быть выполнено из-за влияния неоднородного пространственного распределения интенсивности лазерного излучения. Указанный фактор влияет на кинетику реакции фотообесцвечивания и искажает результат решения обратной задачи.

В данной работе исследовано влияние неоднородного пространственного распределения интенсивности лазерного излучения на распределение населенностей электронных состояний и среднюю оптическую плотность красителя в объеме образца. Использовано приближение тонкого слоя. Результаты использованы для интерпретации экспериментов по лазерной фотомодификации твердых растворов эозина в биополимерной желатиновой матрице [4].

*r-o-c-k@mail.ru
© Siberian Federal University. All rights reserved

1. Фотофизические процессы в твердых растворах флуороновых красителей

Основные фотофизические процессы в флуороновых красителях представлены на диаграмме Яблонского (рис.1): абсорбция внешнего излучения (AS, AT), колебательная релаксация (VR), флуоресценция (F) и ее тушение (QF), фосфоресценция (PH) и ее тушение (QPH), внутренняя конверсия (IC), интеркомбинационная конверсия (ISC), химическая реакция (CH).

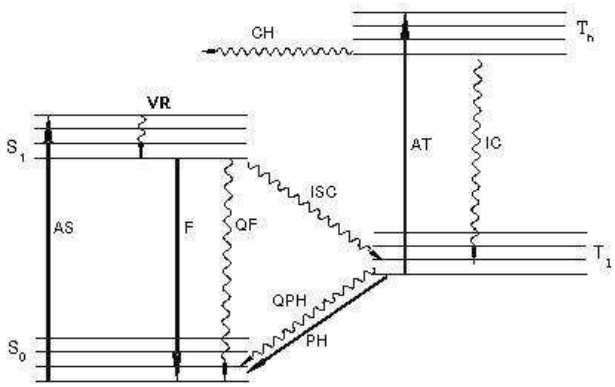

Рис. 1. Диаграмма Яблонского

В рассматриваемой системе фотомодификация красителя представлена реакцией фотовосстановления красителя, находящегося в триплетном состоянии, с участием водородсодержащих компонент растворителя (желатины) [1]. В приближении необратимости реакции фотообесцвечивания и избытка водородосодержащего компонента реакция носит мономолекулярный характер. Фотопродукт в области длинноволновой полосы поглощения красителя представляет собой бесцветное соединение.

В рамках используемой модели фотофизические процессы описываются системой балансных уравнений

$$\begin{cases} \dfrac{d[S_0]}{dt} = (K_F + K_{QF}) \cdot [S_1] - K_{AS} \cdot [S_0] + (K_{PH} + K_{QPH}) \cdot [T_1] \\ \dfrac{d[S_1]}{dt} = K_{AS} \cdot [S_0] - (K_F + K_{QF} + K_{ISC}) \cdot [S_1] \\ \dfrac{d[T_1]}{dt} = K_{ISC} \cdot [S_1] - (K_{PH} + K_{QPH} + K_{AT}) \cdot [T_1] + K_{IC} \cdot [T_n] \\ \dfrac{d[T_n]}{dt} = K_{AT} \cdot [T_1] - (K_{IC} + K_{CH}) \cdot [T_n] \end{cases} \tag{1}$$

с начальными условиями:

$$\begin{cases} [S_0](0) = N \\ [S_1](0) = [T_1](0) = [T_n](0) = 0, \end{cases} \tag{2}$$

где $[A]$ — населенность электронного состояния молекулы, имеющего обозначение A; $[K_B]$ — константа скорости фотопроцесса, имеющего обозначение B; N — концентрация красителя в растворе, $N = \sum_i A_i$.

2. Расчет средней оптической плотности

Ослабление параллельного монохроматического пучка света в однородном растворе поглощающего вещества описывается законом Бугера-Ламберта-Беера:

$$I_{out} = I_{ex} \cdot e^{-\sigma(\lambda_{ex}) \cdot N \cdot l}, \tag{3}$$

где I_{out}, I_{ex} — квантовые интенсивности прошедшего и падающего света; l — толщина образца; N — концентрация молекул; λ_{ex} — длина волны возбуждающего излучения; $\sigma(\lambda_{ex})$ — сечение поглощения вещества на длине волны λ_{ex}.

Запишем выражение для констант скоростей абсорбции возбуждающего излучения на синглет-синглетном (K_{AS}) и триплет-триплетном (K_{AT}) электронных переходах в приближении оптически тонкого слоя:

$$K_{AS} = I_{ex} \cdot \sigma_{AS}(\lambda_{ex}), \tag{4}$$

$$K_{AT} = I_{ex} \cdot \sigma_{AT}(\lambda_{ex}), \tag{5}$$

где $\sigma_{AS}(\lambda_{ex})$ и $\sigma_{AT}(\lambda_{ex})$ – сечения поглощения синглет-синглетного и триплет-триплетного переходов на длине волны λ_{ex}.

В случае неоднородного пространственного распределения интенсивности падающего света пространственное распределение населенностей энергетических состояний молекул красителя также будет неоднородным. Полагая, что возбуждающее лазерное излучение представлено TEM_{00} модой и ограничено диафрагмой радиусом R, запишем пространственное распределение интенсивности:

$$I_{ex}(r) = \begin{cases} I_0 \cdot e^{-2\frac{r^2}{x^2}}, r \leqslant R, \\ 0, r > R, \end{cases} \tag{6}$$

где $I_{ex}(r)$ — зависимость квантовой интенсивности возбуждающего излучения от расстояния от центра пучка; I_0 — максимальная квантовая интенсивность; x — радиус пучка (расстояние на котором интенсивность уменьшается в e^2 раз).

Используя приближение оптически тонкого раствора, получим выражение для средней оптической плотности раствора красителя толщиной l:

$$< D >= \frac{l \cdot \int_0^R e^{-2\frac{r^2}{x^2}} \cdot (\sigma_{AS} \cdot [S_0](r) + \sigma_{AT} \cdot [T_1](r)) \cdot r \cdot dr}{\int_0^R e^{-2\frac{r^2}{x^2}} \cdot r \cdot dr}. \tag{7}$$

3. Результаты и их обсуждение

Для расчета населенностей в системе «краситель в полимерной матрице» были выбраны следующие условия: толщина пленки $l = 10^{-3}$ см, концентрация эозина $6 \cdot 10^{17}$см$^{-3}$, максимальная квантовая интенсивность в непрерывном режиме возбуждения $I_0 = 10^{19}$с$^{-1}$см$^{-2}$, радиус пучка $x = 6 \cdot 10^{-2}$см, длина волны возбуждающего излучения $\lambda_{ex} = 488$нм. В расчете использованы следующие значения сечений поглощения и констант скоростей: $\sigma_{AS} = 1,91 \cdot 10^{-16}$см^2[5], $K_F = 2,06 \cdot 10^8$с$^{-1}$[5], $K_{ISC} = 6,13 \cdot 10^7$с$^{-1}$[5], $K_{PH} = 7,81$с$^{-1}$[6], $K_{IC} = 1,0 \cdot 10^{12}$с$^{-1}$[2], $K_{CH} = 1,6 \cdot 10^6$с$^{-1}$[2]. Кроме того, учтено, что константы скоростей тушения флуоресценции и фосфоресценции [7] много меньше, чем константы скоростей соответствующих излучательных процессов, а сечение синглет-синглетного поглощения в три раза превосходит сечение триплет-триплетного [8].

Аналитическое решение системы балансных уравнений (1) получено с помощью метода собственных векторов при начальных условиях (2). В системе балансных уравнений фигурирует гауссово распределение интенсивности лазерного пучка (6). По результатам расчета построен график зависимости оптической плотности $D(r,t)$ от расстояния r и времени облучения t (рис.2):

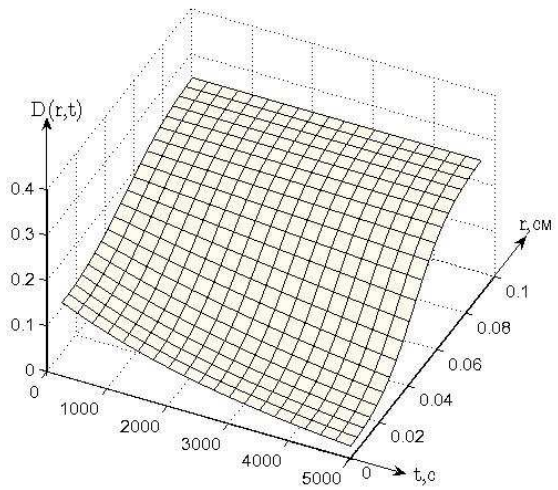

Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора эозина в желатине от расстояния r и времени облучения t

Из рис. 2 видно, что радиальное распределение оптической плотности зависит от распределения интенсивности в TEM_{00} моде. Профиль этого распределения обусловлен влиянием нелинейной связи оптической плотности с распределением интенсивности падающего лазерного излучения [2]. Изменение оптической плотности во времени связано с необратимым обесцвечиванием красителя вследствие протекания лазероиндуцированной фотохимической реакции. На рис. 2 не изображен резкий спад оптической плотности в интервале времени до $0,1\,c$, связанный с перераспределением населенностей электронных состояний красителя вследствие протекания быстрых фотофизических процессов (флуоресценция, интеркомбинационная конверсия, фосфоресценция).

Дальнейшие расчеты проводили с учетом диафрагмирования лазерного пучка. В соответствии с формулой (7) вычислена зависимость средней по толщине оптической плотности твердого образца эозина в желатине от величины отношения радиуса диафрагмы к радиусу пучка и времени облучения (рис. 3). Из рис. 3 видно, что в случае малой диафрагмы $\dfrac{R}{x} = 0,001$ (т.е. распределения интенсивности возбуждающего излучения, близкого к однородному) зависимость $D(t)$ моноэкспоненциальная. Высокий коэффициент корреляции (0,999) при аппроксимации результата расчета моноэкспоненциальной зависимостью сохраняется до радиуса диафрагмы, равного половине радиуса пучка. При радиусах диафрагмы, равных $0{,}1x$, $0{,}25x$ и $0{,}5x$, величины показателей экспонент отклоняются от их значений в случае однородного освещения на 1 %, 6 % и 22,5 % соответственно. При дальнейшем увеличении радиуса диафрагмы распределение интенсивности становится существенно неоднородным, что приводит к изменению функциональной формы зависимости $D(t)$ от моноэкспоненциальной к двухэкспоненциальной:

$$D = D_0 + D_1 \cdot e^{\frac{-t}{t_1}} + D_2 \cdot e^{\frac{-t}{t_2}}, \tag{8}$$

где D_0, D_1, D_2, t_1, t_2 — параметры аппроксимации результата расчета двухэкспоненциальной функцией. Для случая $\frac{R}{x} = 1,0$ параметры t_1, t_2 составляют соответственно 2206,9 c и 757,9 c. Аналогичная двухэкспоненциальная зависимость была получена в работе [4] в экспериментах по лазерной фотомодификации красителей в биополимерах при условиях, сопоставимых с использованными в настоящем расчете.

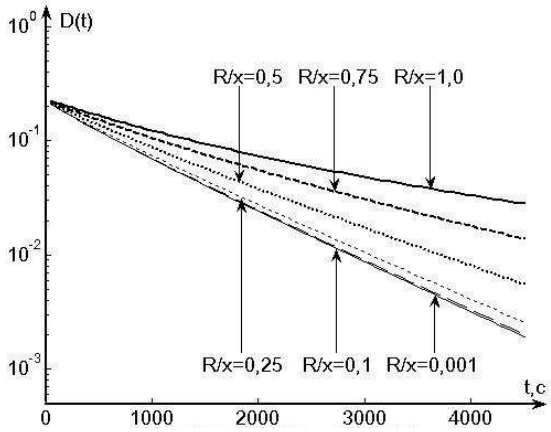

Рис. 3. Зависимости средней по толщине оптической плотности твердого образца эозина в желатине от времени облучения t

На основе полученных результатов можно сформулировать условие минимизации искажений зависимости $D(t)$ для реакции фотообесцвечивания, связанных с пространственной неоднородностью лазерного излучения: облучение образца должно выполняться центрально частью TEM_{00} моды, ограниченной диафрагмой. Радиус ограничивающей диафрагмы должен быть меньше четверти радиуса пучка. Оптимальной его величиной следует считать $R = 0,1x$.

При соблюдении этого условия экспериментальная зависимость оптической плотности $D(t)$ от времени облучения будет соответствовать типу фотохимической реакции первого порядка, а экспериментально полученная константа скорости — истинному значению эффективной константы скорости фотохимической реакции.

Работа выполнена при поддержке программы развития СФУ на 2007–2010 годы (молодежный проект «Моделирование лазероиндуцированных процессов в полимерных растворах красителей», 2009 г.).

Список литературы

[1] А.Н.Теренин, Фотоника молекул красителей, М, Наука, 1967.

[2] А.Г.Сизых, Е.А.Тараканова, Л.Л.Татаринова, *Квантовая электроника*, **1**(2000), 40–44.

[3] К.Я.Кондратьев, Актинометрия, Л., Гидрометиздат, 1965.

[4] Е.А.Дьячук, Р.А.Макаров, А.Г.Сизых, Е.А.Слюсарева, *Вестник КрасГУ, Сер. физ.-мат. науки*, **1**(2006), №1, 47–49.

[5] E.A.Sluysareva, A.G.Sizykh, A.Tyagi, A.Penzkofer, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **208**(2009), 31–140.

[6] A.Penzkofer, A.Tyagi, E.A.Slusareva, A.G.Sizykh, *Chem. Phys.*, **378**(2010), 58–65.

[7] S.K.Lam, M.A.Chan, D.Lo, *Sens. Actuators*, **73**(2001), 135–141.

[8] H.Gratz, A.Penzkofer, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **127**(1999), 21–30.

[9] А.Г.Сизых, Е.А.Тараканова, *Квантовая электроника*, **12**(1998), 1126–1130.

Effect of Spatial Distribution of Laser Radiation Intensity on Photobleaching Kinetics of Dye in Polymer Matrix

Andrey A. Glushkov
Aleksey S. Prostakishin
Evgenia A. Slyusareva
Arnold G. Sizykh

The modeling of light-induced bleaching of eosin in polymer in the frame of four-level energy scheme (S_0, S_1, T_1, T_n) *was made taking the distribution of intensiviti in* TEM_{00} *mode into account. It was shown that the time dependence of optical dentisty of the samples differs from the exponential relationship inherent for first order chemical reaction in the case of taking the normal intensity distribution into consideration. The conditions of experemental realization of correct definition kinetic paremeters of system were revealed.*

Keywords: dye, laser radiation, photochemical reaction, kinetics, biopolymer.