

Русинов А.П., Кучеренко М.Г.  
Оренбургский государственный университет  
E-mail: Sano232@mail.ru, E-mail: Rphys@mail.osu.ru

## ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКЕ

При описании взаимодействия конденсированных систем с электромагнитным полем существенную роль играют процессы безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения молекул. Однако существующие методы их регистрации связаны с методическими погрешностями и с низкой чувствительностью измерений.

В данной работе предложен способ повышения чувствительности измерения теплового поля, сформированного безызлучательной дезактивацией возбужденных состояний молекул, за счет использования голографических методов. В этом случае температурное поле, иницированное пространственно периодическим полем импульса накачки, будет формировать фазовую голографическую решетку и сигнал дифракции считывающего пучка на одном периоде решетки будет усилен пропорционально квадрату числа периодов структуры.

Некоторым ограничением такого метода выступает сравнительно быстрая релаксация теплового поля, однако выбор механизма записи голографической решетки позволяет снять эти ограничения. Так в полимерных пленках под воздействием излучения определенной интенсивности на поверхности полимера записывается рельефная решетка, высота профиля которой пропорциональна максимальному значению температуры в объеме полимера. При этом время жизни рельефной структуры на несколько порядков больше, чем у тепловой решетки, что существенно упрощает экспериментальную регистрацию динамики поверхностного рельефа.

Рассмотренная методика позволяет экспериментально оценивать эффективность безызлучательных переходов в системе в зависимости от микроструктуры образца или внешних условий. В качестве иллюстрации возможностей метода проведено изучение влияния наночастиц серебра на безызлучательные переходы в полимерных пленках, сенсibilизированных молекулами красителей.

Показано, что добавление наночастиц на порядок увеличивает амплитуду рельефных решеток, записываемых на поверхности пленки по механизму свеллинга, что свидетельствует об интенсификации процессов безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения молекул красителя.

Выявлено, что влияние наночастиц серебра на безызлучательные процессы в молекулах с низким квантовым выходом в метастабильное (триплетное) состояние (родамин 6G) на порядок выше, чем на молекулы с большим квантовым выходом в это состояние (эритрозин).

**Ключевые слова:** безызлучательные переходы, голографический метод, лазерный свеллинг полимера, рельефно-фазовая решетка, наночастица серебра.

Методы оптической спектроскопии в их различных проявлениях широко используются при исследовании свойств конденсированных сред. Однако для изучения процессов безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения молекул в конденсированных средах необходимо использовать специальные экспериментальные методики, которые основаны либо на учете баланса между поглощением и излучением (квантовый выход) [1], [2], либо на регистрации теплового поля в образце, иницированного безызлучательными переходами (фототермическая спектроскопия) [3], [4]. При этом оба подхода сопряжены с методическими погрешностями и с невысокой чувствительностью измерений.

В данной работе предлагается способ повышения чувствительности измерения скорости безызлучательной дезактивации возбужденных

состояний молекул, за счет использования голографической методики, основанной на термоиницированной записи рельефно-фазовой решетки на поверхности полимерной пленки.

Рассмотрим интерференционное поле, образованное двумя скрещенными под углом  $2\theta$  пучками накачки, воздействующее на полимерную пленку поливинилового спирта, сенсibilизированную в данном спектральном диапазоне молекулами органических красителей: эритрозина или родамина 6G. Тогда в системе координат с осью  $z$ , совпадающей с нормалью к поверхности образца и осями  $x$  и  $y$ , лежащими в плоскости поверхности так, что ось  $x$  направлена поперек, а  $y$  – вдоль штриха решетки, выражение для интенсивности накачки запишется как

$$I(x) = I_0(1 - \alpha \cos \pi x / \Lambda),$$

где  $\Lambda = \lambda / (2 \sin \theta)$  период  $\alpha$  – глубина модуляции интерференционной картины. Считая полимерную пленку достаточно тонкой, пренебрежем z-зависимостью интенсивности накачки и будем рассматривать задачу в одномерном приближении.

Излучение накачки инициирует переходы молекул красителя из основного, с энергией  $E_0$ , в электронновозбужденные состояния, с энергиями  $E_k$  (где  $k=0, 1 \dots m$ ), которые затем спонтанно дезактивируются. Это приводит к формированию в полимере концентрационных решеток населенности уровней  $n_k(x, t)$ , достаточно сложным образом зависящих от  $x$  и  $t$  [5], [6]. При этом значительная доля возбужденных состояний дезактивируется безызлучательно, что приводит к локальному разогреву ближайшего молекулярного окружения.

Плотность мощности тепловых источников в общем виде можно записать как

$$q(x, t) = \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{k=i+1}^m \Gamma_{ki}^* (E_k - E_i) n_k(x, t),$$

где  $\Gamma_{ki}^*$  – скорость безызлучательных переходов с уровня  $k$  на уровень  $i$ . Результирующее тепловое поле тогда находится интегрированием уравнения теплопроводности с источниками

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} + \frac{q(x, t)}{\rho c},$$

за все время действия импульса накачки, где  $a^2$  – коэффициент температуропроводности,  $\rho$  – плотность и  $c$  – теплоемкость среды. Очевидно, что и  $q(x, t)$  и  $T(x, t)$  также образуют периодическую пространственную структуру с постоянной решетки  $K = 2\pi / \Lambda$ . В  $\delta$ -импульсном приближении, применимо для импульсов накачки наносекундной длительности, тепловое поле находится как суперпозиция  $m$  пространственных гармоник с различными временами релаксации [7], [8].

$$T(x, t) = \sum_{n=0}^m T_n \cos(Knx) \exp(-K^2 a^2 n^2 t),$$

где  $T_n$  – амплитуда  $n$ -й гармоники. При не слишком высоких интенсивностях накачки можно ограничиться первыми двумя членами разложения, и записать выражение для теплового поля как

$$T(x, t) = T_0 + T_1 \cos Kx \cdot \exp[-K^2 a^2 t].$$

Данное поле за счет зависимости показателя преломления от температуры формирует в объеме полимера фазовую голографическую решетку, амплитуда которой пропорциональна интенсивности дифракционного отклика считывающего пучка. При этом когерентное сложение сигналов дифракции пробного пучка на каждом из периодов решетки приводит к усилению суммарного отклика пропорционально квадрату числа штрихов (периодов) структуры [9], что значительно повышает чувствительность эксперимента. Недостатком при этом является сравнительно быстрая релаксация теплового поля, при угле скрещивания пучков накачки  $2\theta \sim 5^\circ - 6^\circ$  период температурной решетки равен  $\Lambda \sim 6 - 7$  мкм и время ее релаксации составляет 5–10 мкс. Ограничения на использование данного метода вносят различные переходные процессы в объеме образца, искажающие сигнал дифракции на температурной решетке.

Снять эти ограничения можно выбором специальных режимов записи решетки. В полимерных пленках под действием излучения определенной интенсивности на поверхности полимера записывается термоиницированная рельефная решетка, амплитуда которой пропорциональна максимальному значению теплового поля [10] в объеме (рис. 1). Время жизни рельефной структуры на порядки больше чем у тепловой решетки, а для ряда полимеров [11] записанная решетка является в большей степени стационарной  $\Delta h(x) \sim T_1 \cos Kx$ , что существенно упрощает ее экспериментальное детектирование.

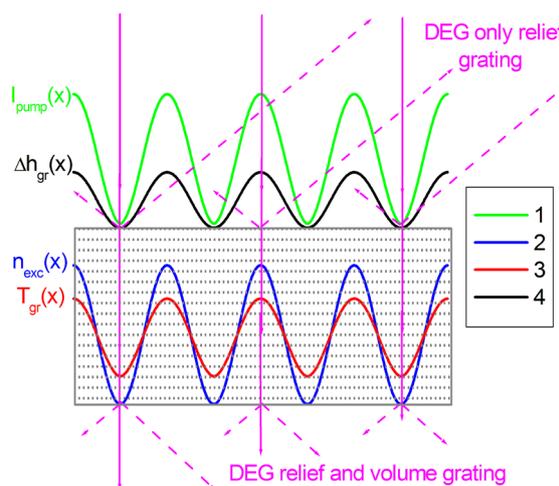


Рисунок 1. Схема записи интерференционным полем лазера накачки (1) концентрационной (2) и тепловой (3) решетки в объеме полимерной пленки и рельефной решетки (4) на его поверхности

вание. К тому же рельефная голографическая решетка (являясь по сути фазовой) допускает эффективное считывание в отраженном свете, что позволяет отделять сигнал дифракции на ней от искажений, наведенных в объеме полимера.

При лазерном воздействии на полимерные системы выделяют два механизма образования рельефной структуры [12]: абляция и свеллинг, первый связан с деструкцией полимера в участках решетки с высокой температурой, а второй обусловлен увеличением объема полимера в зоне максимального разогрева вследствие теплового расширения, или изменения фазовой структуры.

Экспериментально эти механизмы хорошо различимы, амплитуда рельефной решетки при свеллинге значительно выше, чем при абляции. На рисунке 2 показано, что при воздействии на полимерную пленку несколькими последовательными импульсами накачки в режиме свеллинга решетка записывается в основном первым импульсом, а последующие незначительно «дозаписывают» (увеличивают амплитуду) решетки. Из кинетики сигнала дифракции следует, что записанная структура содержит в себе стационарную и нестационарную подрешетки. При абляции максимальная стационарная решетка от первого импульса накачки всеми последующими импульсами только «сти-

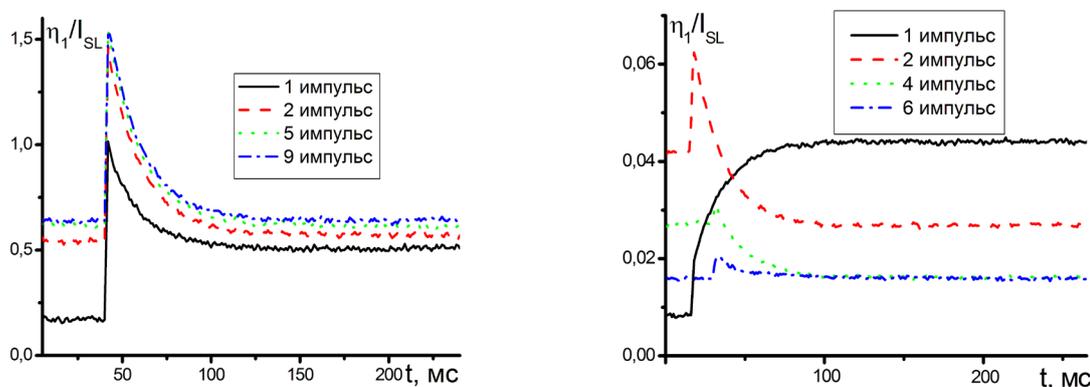


Рисунок 2. Кинетика сигнала дифракции на рельефной решетке при свеллинге пленки ПВС окрашенной родамином 6G (слева) и абляции пленки ПВС окрашенной эритразином (справа)

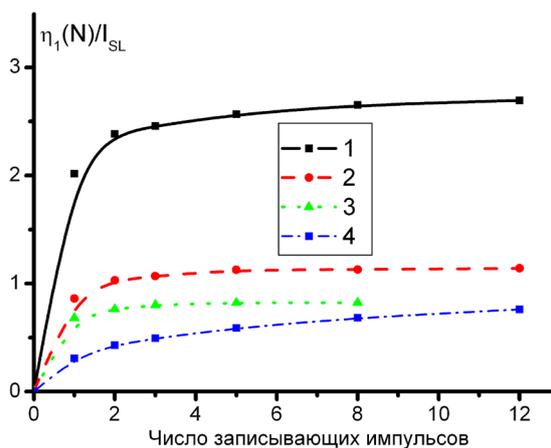


Рисунок 3. Динамика записи рельефной решетки на пленке ПВС, окрашенной родамином 6G ( $C=5 \cdot 10^{-3}$  M) с наночастицами серебра ( $C=12 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>), последовательными импульсами накачки при энергии импульса 30 – (1), 28,5 – (2), 27 – (3) и 24 мДж – (4)

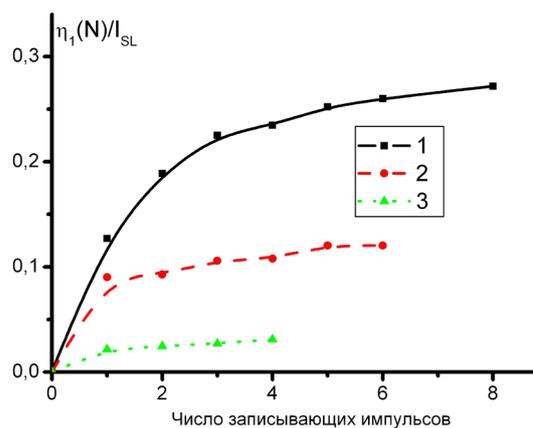


Рисунок 4. Динамика записи рельефной решетки на пленке ПВС, окрашенной эритразином ( $C=5 \cdot 10^{-3}$  M) с наночастицами серебра ( $C=4 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>), последовательными импульсами накачки при энергии импульса 30 – (1), 28,5 – (2) и 27 мДж – (3)

рается» (ее амплитуда уменьшаются). Далее на экспериментальных зависимостях для большей информативности интенсивность сигналов дифракции  $I_1$  (в максимуме первого порядка) нормировалась на интенсивность света  $I_{SL}$  рассеянного полимерной пленкой (практически одинаковой для всех образцов).

На рисунках 3–4 показано, что запись решеток по механизму свеллинга значительным образом зависит от интенсивности импульса накачки. При ее незначительном уменьшении (на 5–10%) дифракционная эффективность записанной структуры уменьшается многократно, что позволяет определять порог записи решетки. Как видно из рисунка 3 для пленок ПВС, окрашенных родамином 6G, при снижении интенсивности пучков накачки накачки на 20% (а для пленок окрашенных эритрозином при снижении интенсивности на 10%) дифракционная эффективность решетки снижается практически в 10 раз. Это связано с тем, что образование рельефа на поверхности полимера происходит только при достижении определенной амплитуды теплового поля.

Заметим, что на полимерных пленках, окрашенных эритрозином, амплитуда рельефных решеток на порядок ниже, чем на образцах с родамином 6G. Это можно связать с различием в энергетической структуре данных красителей. Молекулы эритрозина характеризуются большим квантовым выходом в метастабильное состояние, характерное время дезактивации которого сотни микросекунд, а молекула родами-

на 6G дезактивируется за время порядка 10 нс. То есть мощность тепловых источников и максимальная амплитуда температурной решетки в пленке окрашенной родамином на порядки больше, чем в пленке окрашенной эритрозином, за счет того, что на малых временах релаксация решетки пренебрежимо мала. Так как свеллинг полимера зависит именно от максимальной температуры в данной области пленки, то рельефные решетки более эффективно записываются на образцах с родамином 6G.

Рассмотренная методика позволяет экспериментально оценивать эффективность безызлучательных переходов в системе в зависимости от микроструктуры образца или внешних условий. В качестве иллюстрации возможностей метода изучено влияние наночастиц серебра на безызлучательные переходы в полимерных пленках, сенсibilизированных молекулами красителей.

Синтез наночастиц (НЧ) серебра проводился методом боргидридного восстановления в водных растворах [13], [14], [15]. Анализ полученных растворов методами лазерной корреляционной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии позволил определить средний диаметр наночастиц серебра – 30–40 нм. При этом концентрация серебра в полимерных пленках варьировалась в диапазоне от 4 до 40  $10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>, чему отвечает концентрация наночастиц 0.1–1  $10^{-9}$  М. Пленки ПВС с различным содержанием НЧ окрашивались эритрозином или родамином 6G.

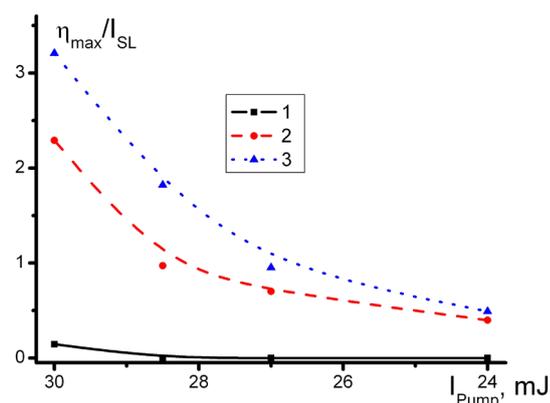


Рисунок 5. Зависимость максимального сигнала дифракции на рельефной решетке в пленке ПВС окрашенной родамином 6G ( $C=5 \cdot 10^{-3}$  М) от интенсивности лазера накачки при концентрациях наночастиц серебра 0 – (1), 4 – (2) и  $12 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup> – (3)

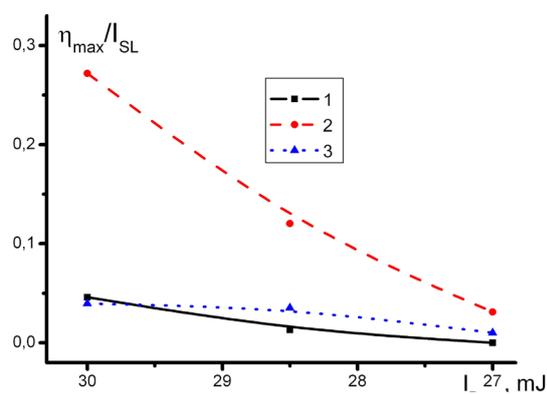


Рисунок 6. Зависимость максимального сигнала дифракции на рельефной решетке в пленке ПВС окрашенной эритрозином ( $C=5 \cdot 10^{-3}$  М) от интенсивности лазера накачки при концентрациях наночастиц серебра 4 – (1), 12 – (2) и  $40 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup> – (3)

Как следует из рисунков 5 и 6, с увеличением концентрации наночастиц растет максимальный сигнал дифракции на рельефной решетке, отвечающий ее амплитуде, что свидетельствует об увеличении эффективности безызлучательных переходов при добавлении наночастиц серебра в полимерную пленку. Для пленок окрашенных родамином 6G введение наночастиц с концентрацией  $12 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup> повышает дифракционный отклик решетки в 15 раз (при больших концентрациях наблюдается абляция пленок). В пленке окрашенной с эритрозином без наночастиц решетка практически не записывалась. При введении серебряных наночастиц в пленку записывалась решетка с амплитудой дифракционного отклика на порядок ниже, чем в пленках, окрашенных родамином 6G. Последняя зависимость на рисунке 6 для пленки, окрашенной эритрозином, нарушает тенденцию увеличения амплитуды с ростом концентрации наночастиц, так как при данной концентрации ( $C=40 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>) вместо свеллинга полимера наблюдается его абляция.

#### **Заключение**

В работе предложена методика регистрации амплитудных значений теплового поля в по-

лимерной системе, основанная на измерении сигнала дифракции от термоиницированной рельефной структуры (определяемой максимальным значением теплового поля), что позволяет экспериментально оценить эффективность безызлучательных процессов в системе.

Исследовано влияние различных концентраций наночастиц серебра на процессы безызлучательной дезактивации энергии возбужденного состояния фотоактивных молекул в пленках поливинилового спирта и показано, что добавление наночастиц на порядок увеличивает амплитуду рельефных решеток записываемых на поверхности пленки по механизму свеллинга, что свидетельствует об интенсификации процессов безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения молекул красителя.

Выявлено, что влияние наночастиц серебра на безызлучательные процессы в молекулах с низким квантовым выходом в метастабильное (триплетное) состояние (родамин 6G) существенно выше, чем на аналогичные процессы, происходящие в молекулах с большим квантовым выходом в триплетное состояние (эритрозин).

15.12.2015

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства  
Оренбургской области (проект №14-02-97000),  
а также Министерства образования и науки РФ (Госзадание №233)**

#### **Список литературы:**

1. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная люминесценция триплетного состояния. Пер. с англ. – М.: Мир, 1994. – 320 с.
2. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч.1. Молекулярная люминесценция. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 320 с.
3. Лукьянов А.Ю., Новиков М.А. Сравнение чувствительности термолитового и фазового (интерференционного) методов фототермической спектроскопии. // ЖТФ, 2000. – Т. 70. – №11. – С. 99-104.
4. Глазов А.Л., Муратиков К.Л. Фотодефлекционный и интерферометрический методы регистрации сигналов в термоволновой микроскопии и спектроскопии. // ЖТФ, 1991. – Т. 61. – №11. – С. 187-196.
5. Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Запись и распад нестационарных решеток в системе насыщаемых трехуровневых центров. // Опт. и спектр., 2004. – Т. 97. – №6. – С. 1020-1027.
6. Меркель В.А., Штокман М.И. Кинетика двухквантового сенсibilизированного возбуждения в синглетном и синглет-триплетном каналах. // Опт. и спектр., 1989. – Т. 67. – №1. – С. 115-121.
7. Будак Б.М., Самарский А.А., Тихонов А.Н. Сборник задач по математической физике. Изд. 3. – М.: Наука, 1980. – 688 с.
8. Полянин А.Д., Зайцев В.Ф. Справочник по нелинейным уравнениям математической физики: Точные решения. – М.: Физматлит, 2002. – 432 с.
9. Апрель, Ж. Оптическая голография / Ж. Апрель, А. Арсено, Н. Баласубрамьян и др. Пер.с англ. / Под ред. г. Колфилда. – М.: Мир, 1982. –Т.1–376 с.
10. Русинов, А.П. Голографическая запись посредством лазерного свеллинга рельефно-фазовых решеток в полимерных средах / А.П. Русинов, М.Г. Кучеренко, Д.С. Федоров // Вестник ОГУ. – 2012. – №12 (148), С. 169-175.
11. Малышев, А.Ю. Модель лазерного свеллинга полимеров при воздействии наносекундных импульсов / А.Ю. Малышев, Н. М. Битюрин // Квантовая электроника. – 35.– 2005– №9. – С. 825-830.
12. Малышев, А.Ю. Абляция и свеллинг полимероподобных сред при воздействии лазерных импульсов в полосе поглощения: диссертация на соискание степени канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 / Ю.А. Малышев. – Нижний Новгород. – 2002. – 164 с.
13. Помогайло, А.Д., Розенберг, А.С., Уфлянд, И.Е. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.

14. Рогач, А.Л. Образование высокодисперсного серебра при восстановлении ионов  $Ag^+$  в водных растворах / А.Л. Рогач, В.Н. Хвалюк, В.С. Гуринов // Коллоидный журнал. – 1994. – Т.56. – №12. – С. 276–278.
15. Крутяков, Ю.А. Синтез и свойства наночастиц / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2008. – №77 (3). – С. 242–269.

**Сведения об авторах:**

**Русинов Александр Петрович**, доцент кафедры радиофизики и электроники физического факультета, старший научный сотрудник Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент  
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, e-mail: Sano232@mail.osu.ru

**Кучеренко Михаил Геннадьевич**, директор Центра лазерной и информационной биофизики, профессор кафедры радиофизики и электроники физического факультета Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор  
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел.: (3532) 37-24-57, e-mail: Rphys@mail.osu.ru