

01

## Исследование переходного состояния и динамики фотохимических трансформаций молекул хромонов

© С.В. Гагарский<sup>1</sup>, Е.П. Гребенников<sup>2</sup>, В.В. Кийко<sup>1</sup>, К.С. Левченко<sup>2</sup>, А.Н. Сергеев<sup>1</sup>,  
Я.Ю. Фомичева<sup>1,¶</sup>, К. Oberhofer<sup>3</sup>, Н. Iglev<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ЦНИТИ „Техномаш“,  
121108 Москва, Россия

<sup>3</sup> Technical University of Munich,  
80333 Munich, Germany

¶ e-mail: afuerra@gmail.com:

Поступила в Редакцию 16.05.2018 г.

Представлены результаты исследования динамики фотопреобразования молекул хромонов методом спектроскопии переходного состояния. Измерены спектры изменения оптической плотности раствора соединений хромонов в толуоле в процессе фототрансформации в диапазоне сотен fs–сотен ps. Релаксация наведенного спектра поглощения описывается двухэкспоненциальной функцией с характерными временными постоянными порядка единиц пикосекунд и единиц наносекунд. Предложена схема динамики фототрансформации молекул хромонов, соответствующая наблюдаемой динамике спектров поглощения.

DOI: 10.21883/OS.2018.10.46695.131-18

### Введение

Светочувствительные органические соединения класса хромонов представляют интерес как с точки зрения изучения их фундаментальных свойств, так и для прикладных задач разработки систем оптической записи и хранения информации, в том числе для разработки многослойных флуоресцентных дисков [1]. Такие соединения при воздействии УФ излучения с длиной волны в области 250–350 nm необратимо преобразуются из исходного нелюминесцирующего состояния *A* в стабильную форму *S* через короткоживущее состояние *B* (рис. 1, *a*) [2,3]. У полученной в результате преобразования формы *S* появляется полоса поглощения в спектральной области 400–500 nm. При воздействии излучением в этой области спектра, преобразованные молекулы хромонов люминесцируют. В результате селекции по комплексу показателей, включая долговременную химическую и фотостабильность, а также квантовым выходам фотохимической реакции, из различных синтезированных соединений этого класса было выделено соединение 2-(фуран-2-ил)-3-(тиофен-2-карбонил)-хромен-4-он (LHC-480) [2].

Соответствующие спектры поглощения в исходном и трансформированном состоянии, а также спектр люминесценции для формы *S* представлены на рис. 1, *b*.

Для практических применений [1] особый интерес представляет использование нелинейного режима записи. В работах [4,5] были приведены результаты измерения порогов нелинейной записи люминесцентных меток в соединениях хромонов, а также исследованы некоторые люминесцентные свойства этих соединений. Более детальное исследование механизмов и динамики

фототрансформации молекул позволит выбрать оптимальные параметры записывающего источника лазерного излучения, а также сформулировать требования для модификации самих светочувствительных соединений и их свойств.

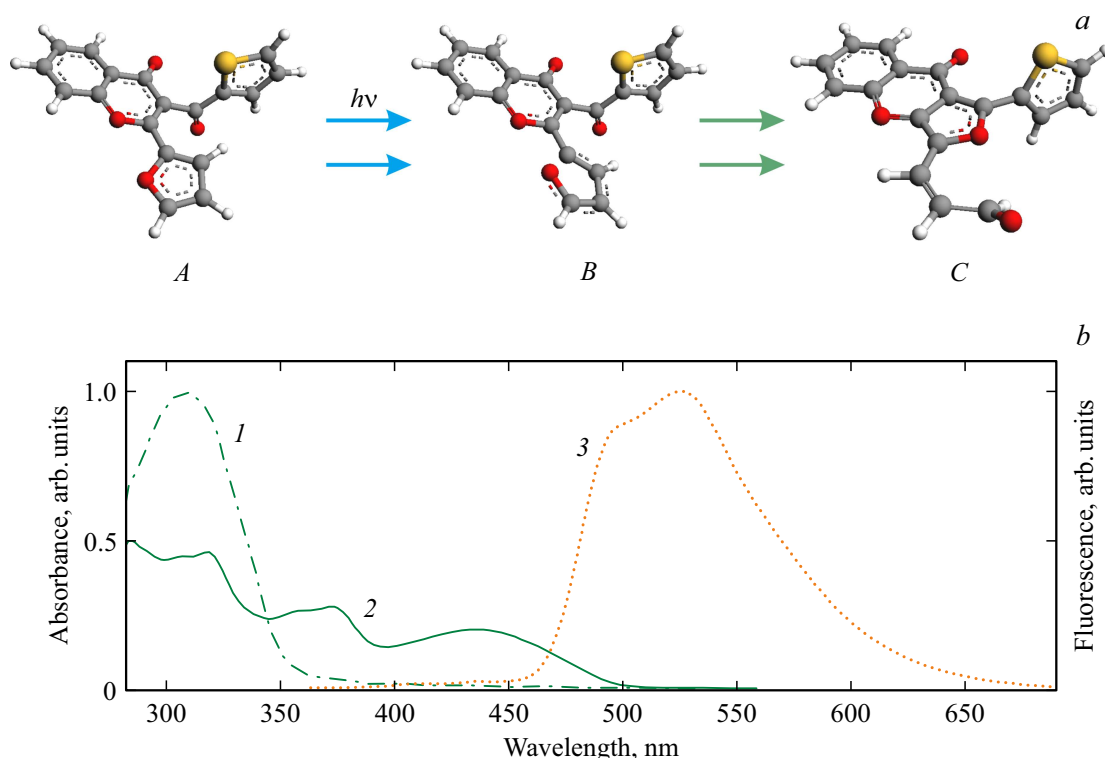
Одним из методов измерения быстрой (с разрешением до сотен фемтосекунд [6,7]) динамики фототрансформации молекул является спектроскопия переходного состояния, в частности спектроскопия поглощения, в которой измеряется быстрая динамика спектров поглощения образца („pump-probe“ спектроскопия). Такой метод широко используется для исследования динамики преобразования светочувствительных молекул [6–15].

### Методика эксперимента

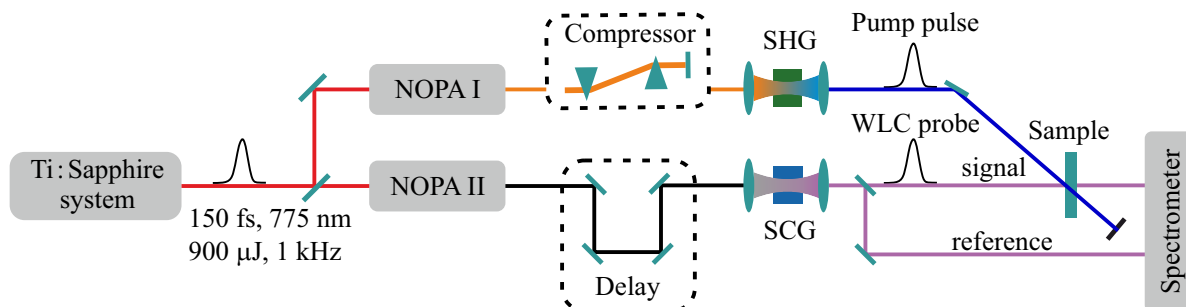
Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2. Источником фемтосекундных импульсов являлся титан-сапфировый лазер с регенеративным усилителем „CPA-2010 Clark MXR“. Длительность импульса составляла 150 fs, энергия — 900  $\mu$ J, центральная длина волны — 799 nm. Частота повторения импульсов составляла 1 kHz.

Излучение титан-сапфирового лазера разделялось на два канала. В одном канале формировался импульс возбуждения, инициирующий процессы фотопреобразования в молекуле, во втором — зондирующий импульс.

Для формирования импульса возбуждения излучение титан-сапфирового лазера проходило через оптический параметрический преобразователь (NOPA I, HORIBA SCIENTIFICN), обеспечивающий перестройку длины



**Рис. 1.** Трансформация соединения LHC-480 при воздействии УФ излучения (а). Спектры соединения LHC-480: 1 — спектр поглощения для состояния А; 2 — спектр поглощения для состояния С; 3 — спектр люминесценции для состояния С (b).



**Рис. 2.** Схема экспериментальной установки.

волны в диапазоне 550–1500 nm. Компрессор обеспечивал сокращение длительности фемтосекундного импульса до 30–50 fs. Для получения возбуждающего импульса в УФ диапазоне спектра использовался кристалл второй гармоники (ВВО) толщиной 100 μm. Длительность полученного возбуждающего импульса составляла 50 fs, энергия в импульсе — 200 nJ, длина волны — 320 nm.

Во втором канале с помощью параметрического преобразователя (NOPA II, TOPAS LIGHT CONVERSION) формировался импульс с длиной волны 1500 nm и длительностью около 50 fs. Полученное излучение фокусировалось в сапфировую пластину толщиной 3 mm для формирования излучения суперконтинуума (WLC), перекрывающего диапазон длин волн от 450 до 1000 nm. Полученное излучение суперконтинуума использовалось в качестве зондирующего импульса. Линия задержки (Delay) обеспечивала смещение зондирующего импульса относительно возбуждающего в диапазоне от сотен фемтосекунд до 500 ps. С помощью эталонов обеспечивалась перестройка задержки в диапазоне до 10 ps, в большем диапазоне (до 500 ps) — с помощью механической линии задержки.

Зондирующий импульс разделялся на опорный и сигнальный каналы. Пропускание образца регистрировалось с помощью спектрометра (Horiba Scientific).

В качестве образца использовался раствор молекул хромонов в толуоле с концентрацией 5 wt.%. Раствор помещался в прокачиваемую кварцевую кювету толщиной 1 mm.

## Результаты эксперимента и их обсуждение

Измерение спектров переходного состояния проводилось в два этапа. На первом этапе измерялась динамика спектров поглощения в диапазоне изменения задержек до 10 ps.

На рис. 3 представлены спектры изменения оптической плотности  $\Delta OD$  образца для различных значений задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами. Значение задержки — 1 ps соответствует начальному значению  $\Delta OD$ , т.е. значению до момента воздействия возбуждающего импульса. Для полученных зависимостей достоверными являются значения в области длин волн 450–1000 nm, где соответствующие значения  $\Delta OD$  близки к нулю.

На полученных спектрах видны характерные пики поглощения в области 450–500 nm и широкой полосы в области 600–1000 nm.

В течение первой пикосекунды происходит быстрая релаксация пика поглощения области 450–500 nm. В диапазоне задержек от 1 до 3 ps наблюдается смещение положения пика поглощения в более длинноволновую область.

На втором этапе эксперимента измерялась динамика спектров поглощения в большем диапазоне изменения задержек (до 500 ps), но с меньшим временным разрешением. Соответствующие зависимости приведены на рис. 4.

Как видно, на приведенных зависимостях наблюдается медленное продолжение релаксации спектров  $\Delta OD$ . Характерных изменений в форме спектра не наблюдается.

На рис. 5 показаны экспериментально полученные зависимости изменения оптической плотности от времени задержки для различных длин волн и их аппроксимация двухэкспоненциальной функцией (1):

$$\Delta OD(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

где  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  — временные постоянные релаксации.

В таблице приведены постоянные времени для различных длин волн. Характерные значения постоянных релаксации для большинства длин волн близки и составляют  $\sim 1.5$  ps для быстрой компоненты и  $\sim 1.5$  ns для медленной. Существенное отличие в значениях постоянных релаксации наблюдается лишь для длины волны 500 nm, т.е. в области, где наблюдается смещение положения пика поглощения на спектрах  $\Delta OD$ .

Для описания наблюдаемой динамики спектров может быть предложена схема возбуждения и трансформации молекул хромонов, энергетическая диаграмма для которой приведена на рис. 6. Поскольку в течение первой пикосекунды после возбуждения молекулы в спектрах наблюдается только релаксация наведенного при возбуждении поглощения, а в диапазоне от 1–1.5 до 3–5 ps происходит смещение пика поглощения в

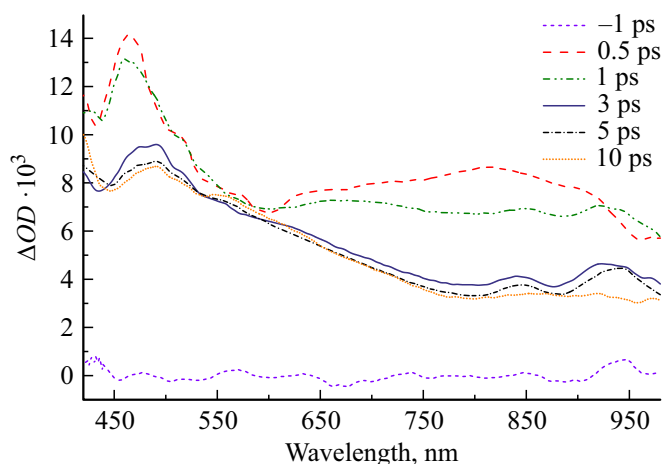


Рис. 3. Зависимость изменения оптической плотности ( $\Delta OD$ ) от длины волны для задержек до 10 ps.

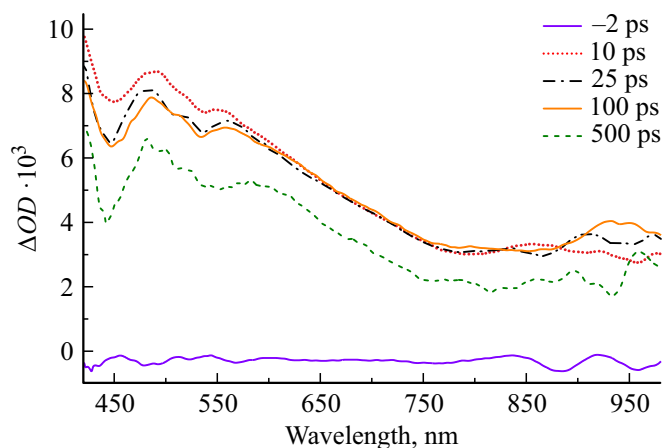


Рис. 4. Зависимость изменения оптической плотности ( $\Delta OD$ ) от длины волны для задержек до 500 ps.

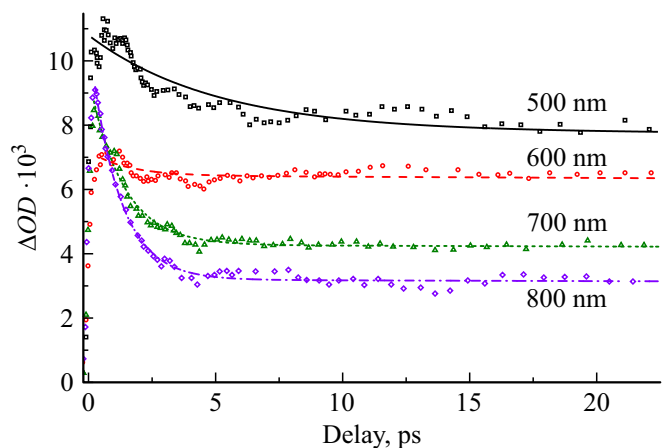
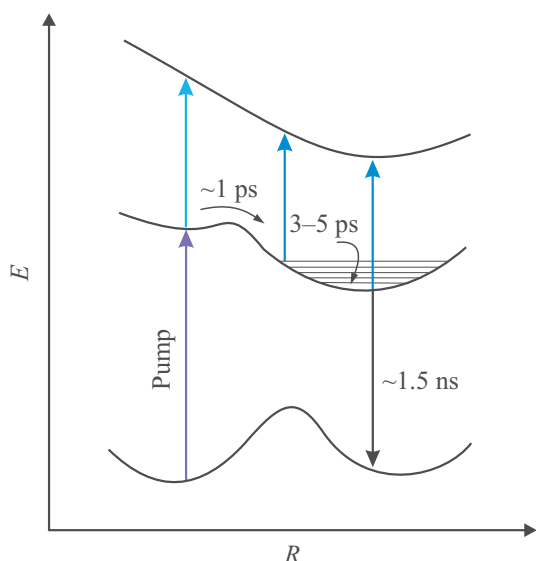


Рис. 5. Зависимость изменения оптической плотности ( $\Delta OD$ ) от задержки для различных длин волн.



**Рис. 6.** Предполагаемая энергетическая диаграмма динамики трансформации молекул хромонов LHC480.

Постоянные времени релаксации наведенных спектров поглощения

Длина волны, nm	$\tau_1$ ps	$\tau_2$ ps
500	4.99	2670
600	1.44	1647
650	1.32	1673
700	1.32	1698
750	1.31	1784
800	1.14	1375

спектре, можно предположить существование некоторого потенциального барьера в возбужденном состоянии молекулы, на преодоление которого нужно время. Поэтому в течение 1–1.5 ps мы видим релаксацию без каких-либо смещений.

После преодоления потенциального барьера наблюдается смещение пика поглощения в длинноволновую область, что можно связать с релаксацией электрона к новому минимуму потенциальной энергии. Данному возбужденному состоянию молекулы можно поставить в соответствие промежуточное состояние молекулы *B* (рис. 1).

В дальнейшем с постоянной времени  $\sim 1.5$  ns наблюдается релаксация спектров поглощения возбужденного состояния, соответствующая переходу молекулы в конечное флуоресцирующее состояние *C*.

Описанной динамике, предположительно, соответствуют следующие процессы в молекуле: после возбуждения внешних электронов фотонами светового импульса накачки начинается процесс трансформации — возникает перераспределение электронной плотности и происходит разрыв химической связи в одном из колец исходной молекулы хромона. Данный процесс происхо-

дит в течение единиц пикосекунд. После разрыва связи молекула переходит в нестационарное состояние *B*: изменившееся распределение электронной плотности инициирует изменение обобщенной координаты молекулы, т.е. смещение ядер в молекуле к новым положениям, соответствующим минимуму потенциальной энергии, и развороту цепочки в молекуле в течение временного промежутка порядка единиц наносекунд.

## Заключение

В настоящей работе были измерены спектры поглощения переходного состояния молекул хромонов LHC-480 с временным разрешением до сотен фемтосекунд при возбуждении импульсом излучения с длиной волны 320 nm. Динамика релаксации наведенных спектров поглощения описывается двухэкспоненциальной функцией с временными постоянными порядка 1.5 ps и 1.5 ns.

В области 450–500 nm наблюдается характерное смещение пика поглощения в более длинноволновую область в диапазоне задержек между зондирующим и возбуждающим импульсами от 1 до 5 ps. Для наблюдаемой динамики спектров поглощения была предложена модель процесса трансформации молекулы и соответствующее схематичное изображение энергетической диаграммы. В предложенной модели временам порядка пикосекунд соответствует разрыв связи в одном из углеродных колец и переход молекулы в нестационарное возбужденное состояние *B* с изменившимся распределением электронной плотности. В возбужденном состоянии атомы в молекуле смещаются к новым положениям с минимумом потенциальной энергии, и в результате в течение времени порядка единиц наносекунд происходит трансформация молекулы в конечное люминесцирующее состояние.

Дополнительную информацию о динамике фотопреобразования, в том числе при двухфотонном возбуждении молекулы, позволят получить дополнительные эксперименты методами „pump-gerump-probe“ спектроскопии, в которой используются два независимых возбуждающих импульса, с одновременной регистрацией сигнала люминесценции молекулы в процессе фотопреобразования.

## Список литературы

- [1] Kiyko V.V. Patent US8455079 B2 USA. 2013.
- [2] Krayushkin M., Levchenko K., Yarovenko V. // ARKIVOC. 2009.
- [3] Martynov I.Y., Barachevsky V.A., Ayt A.O., Kobeleva O.I., Valova T.M., Levchenko K.S., Yarovenko V.N., Krayushkin M.M. // Opt. Mater. (Amst). 2014. V. 37. P. 488–492. doi 10.1016/j.optmat.2014.07.011
- [4] Ayt A., Barachevsky V.A., Kobeleva O.I., Valova T.M., Gagarskiy S.V., Kiyko V.V., Sergeev A.N., Veniaminov A.V., Zakharov V.V., Krayushkin M., Iglev H. // 2014 International Conference Laser Optics. 2014. P. 1. doi 10.1109/LO.2014.6886252

- [5] *Ayt A.O., Barachevsky V.A., Duensing A., Fomicheva Y.Y., Gagarskiy S.V., Iglev H., Kiyko V.V., Krayushkin M.M., Sergeev A.N., Veniaminov A.V., Zakharov V.V.* // *Opt. Quantum Electron.* 2017. V. 49, N 2. P. 72.  
doi 10.1007/s11082-017-0900-3
- [6] *Ishibashi Y., Fujiwara M., Umesato T., Saito H., Kobatake S., Irie M., Miyasaka H.* // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. N 10. P. 4265–4272. doi 10.1021/jp112370a
- [7] *Ward C.L., Elles C.G.* // *J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 118. N 43. P. 10011–10019. doi 10.1021/jp5088948
- [8] *Irie M., Sayo K.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. N 19. P. 7671–7674. doi 10.1021/j100198a035
- [9] *Hiroshi M., TaNahiro N., Masataka M., Akira I., Tamai N., Irie M.* // *J. Phys. Chem. A.* 2002. V. 106. N 35. P. 8096–8102. doi 10.1021/JP0206626
- [10] *Miyasaka H., Ito S., Ishibashi Y.* // *Photon-Working Switches.* 2017. P. 225–235. doi 10.1007/978-4-431-56544-4\_11
- [11] *Fukaminato T., Doi T., Tanaka M., Irie M.* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. N 27. P. 11623–11627. doi 10.1021/jp902880d
- [12] *Shim S., Eom I., Joo T., Kim E., Kim K.S.* // *J. Phys. Chem. A.* 2007. doi 10.1021/JP0715528
- [13] *Tamai N., Miyasaka H.* // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 5. P. 1875–1890. doi 10.1021/cr9800816
- [14] *Murakami M., Miyasaka H., Okada T., Kobatake S., Irie M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. N 45. P. 14764–14772. doi 10.1021/ja049177+
- [15] *Ishibashi Y., Mukaida M., Falkenström M., Miyasaka H., Kobatake S., Irie M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. N 15. P. 2640. doi 10.1039/b818591c