

Светоиндуцированная оптическая анизотропия полимерных пленок, содержащих наночастицы ассоциированных родамина 6Ж (Р6Ж) и основания родамина 6Ж (ОР6Ж). Поляриметрия

А. С. ПРИЩЕПОВ

Введение. На практике мы часто встречались с тем, что многие органические молекулы (к ним относятся пигменты, красители, лекарственные вещества и др.) в жидких или твердых растворах при повышении их концентрации или снижении степени их растворимости ассоциируют с образованием наночастиц, по форме сообразных с линейными полимерами, фибриллами или кристалликами, способных ориентироваться в гидродинамическом потоке, в растягиваемой полимерной пленке, в деформируемом геле, а также при адсорбции на анизотропных границах раздела фаз или при получении тонких слоев веществ иными анизотропическими методами. Ориентированный такими способами ансамбль наноразмерных ассоциатов обнаруживает линейный дихроизм (ЛД), линейное двупреломление (ЛДП) и, как следствие этого, не связанное с гиротропией вращение плоскости поляризации (НСГВП) проходящего света. В условиях ориентации наночастиц образцы, в общем случае, гироанизотропны, а измеряемые поляриметрами и круговыми дихрографами, соответственно, дисперсия оптического вращения (ДОВ) и круговой дихроизм (КД) искажены одновременно регистрируемыми этими же приборами ЛД и ЛДП [1–6]. На протяжении ряда лет автором проработаны подобные экспериментальные ситуации. Разработаны методы разделения круговых и линейных эффектов при помощи созданных для этих целей оптических приставок и специальных кювет к серийным поляриметрам и круговым дихрографам, позволяющих во многих случаях регистрировать ДОВ, КД, ЛД и ЛДП в чистом виде [1, 4–6].

В настоящее время поиск и создание материалов с уникальными оптическими свойствами, а также выяснение множественных аспектов воздействия излучения на вещество в твердой фазе являются актуальными. Изложенные в статье результаты исследования светоиндуцированной оптической анизотропии полимерных пленок, содержащих наночастицы ассоциированных Р6Ж и ОР6Ж способствовали созданию таких материалов – пленок, «запоминающих» азимут вектора линейной поляризации падающего на них света.

Материалы, методы, оборудование. Изготавливали, содержащие нейтральную (ОР6Ж) и катионную (Р6Ж) формы родамина, пленки на различной полимерной основе (преимущественно полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол (ПС)) путем сушки нанесенных на горизонтальную гляцевую стеклянную поверхность слоев растворенных (преимущественно в толуоле) указанных соединений в различных композиционных составах. При испарении растворителя из этих слоев получали твердые пленки, содержащие равномерно диспергированные в их объеме наночастицы типа $[Р6Ж_N + ОР6Ж_K]$. Толщина пленок $L = 5 \cdot 10^{-4}$ м, общая концентрация мономерных молекул $(C_{Р6Ж} + C_{ОР6Ж}) \sim 10^{-4}$ моль/л.

Облучение пленок велось выделенным из белого света ксеноновой лампы монохроматическим поляризованным при посредстве призм Глана или Рошона светом с длинами волн из диапазона поглощения фоточувствительного ОР6Ж. В ряде случаев облучение пленок проводилось линейно поляризованным светом гелий-кадмиевого лазера, длина волны 441,6 нм которого попадает в середину диапазона поглощения ОР6Ж. Время облучения – от нескольких секунд до минут в зависимости от мощности источника света, которая в этих случаях не превышала 30 мВт.

В исследовании оптических эффектов воздействия поляризованного светового излучения на пленки применяли абсорбционные, люминесцентные и поляриметрические методы. С

этой целью использовали спектрофотометр Beakman UV-5270 (USA), спектрофлуориметр Fica-55 (France), спектрополяриметр Spectropol-1 (France) и круговой дихрограф Jasco-20 (Japan). Для анализа наведенной оптической анизотропии пленок применяли спектрополяриметр Spectropol-1, позволяющий по специально разработанной методике [7,8] регистрировать аналог спектров ЛД – спектры НСГВП упорядоченных ассоциированных систем. Параллельно использовали модифицированный для измерения спектров ЛД оптически анизотропных пленок круговой дихрограф Jasco-20 [9].

Ранее зарубежными авторами предлагались методы, позволяющие проводить высокочувствительные измерения ЛД с применением серийных спектрополяриметров [10]. Один из этих методов реализован автором на спектрополяриметре Spectropol-1, измерительный диапазон ДОВ которого составляет $2 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2}$ угловых градусов, спектральный диапазон регистрации 200 – 620 нм. В спектрополяриметре монохроматический модулированный по частоте линейно поляризованный свет, пройдя при помощи ячейки Фарадея-1 повторное модулирование по направлению его вектора поляризации, далее проходит через компенсационную ячейку Фарадея-2 и попадает на исследуемый образец, затем через анализатор – на фотоприемник, связанный через компенсационный усилитель обратной связью с ячейкой Фарадея-2. Поляризатор и анализатор скрещены. Ячейка Фарадея-2 осуществляет поворот плоскости поляризации на угол, равный по величине и обратный по знаку углу φ поворота плоскости поляризации, вызванного исследуемым объектом. Электрический сигнал с ячейки Фарадея-2, величина которого пропорциональна величине угла φ , поступает на спектр-регистрирующий рекордер. Если E_1 – амплитуда вектора поляризации световой волны, падающей на среду с осями дихроичной анизотропии X и Y, то распространение света в такой среде можно представить распространением в ней двух ортогонально поляризованных волн с амплитудами E_{X1} и E_{Y1} . Их интенсивности I_{X1} и I_{Y1} . После прохождения света через эту среду интенсивности световых волн уменьшаются до I_{X2} и I_{Y2} в соответствии с поглощением их дихроичной средой (оптические плотности D_X и D_Y среды для ортогонально поляризованных световых волн различны). Величина $\Delta D = D_X - D_Y \neq 0$ определяет ЛД среды. Прошедшая образец световая волна имеет поляризацию, определяемую вектором E_2 , который повернут относительно начального вектора поляризации E_1 на угол φ [7,8]. При малых φ , для измерения которых предназначен спектрополяриметр Spectropol-1, функция $\Delta D(\varphi)$ линейная. Минимальное значение $\Delta D = 0$ достигается при совпадении направления вектора поляризации E_1 с одной из осей дихроичной анизотропии (угол между ними в этом случае $\alpha = 0^\circ$), максимальное – при $\alpha = 45^\circ$. Измерения корректны, если линейное и (или) круговое двупреломление исследуемых образцов не превышает предельной точности регистрации ЛД $6 \cdot 10^{-5}$. Практически измерение спектра ЛД проводится следующим образом. Образец в кюветном отделении спектрополяриметра, проградуированного по ΔD [7,8], поворачивают вокруг светового луча поляриметра, находя такое его положение, при котором регистрируется максимальное значение φ в полосах поглощения. Зафиксировав это положение, записывают спектр ЛД. Критерием правильности регистрации спектра ЛД является симметричное изменение знака амплитуд полос этого спектра при повороте образца вокруг светового луча относительно зафиксированного положения на $\pm 90^\circ$. Асимметрия свидетельствует о вкладе в спектры ЛД оптической активности (ОА) и ЛДП. Особенностью мономерных молекул Р6Ж, ОР6Ж и их наноразмерных ассоциатов в исследуемых полимерных пленках является пренебрежимо малая их гиротропии и ЛДП в спектральном диапазоне регистрации спектрополяриметра, что является гарантией измерения истинного ЛД этих пленок.

Принципиальная возможность измерения ЛД с помощью серийных круговых дихрографов, в которых применен электрооптический метод регистрации КД, мерой которого является величина эллиптичности θ , предсказана в работах [11,12]. Одну из этих возможностей автор реализовал при помощи кругового дихрографа Jasco-20, применяя оптическую приставку – двойной параллелепипед Френеля, рассчитанный на видимую и ультрафиолетовую спектральные области. В качестве электрооптического элемента в серийном дихрографе Jasco-20 используется ячейка Поккельса с кристаллом КДП, дающая в разные периоды времени лево (L) и

право (R) циркулярно поляризованный свет. Двойной параллелепипед Френеля, играющий роль ахроматической четвертьволновой пластинки, устанавливается после ячейки Погкельса перед исследуемым образцом. При падении на него поляризованного по кругу света, последний преобразуется в линейно поляризованный, причем для L и R круговых поляризаций соответствующие им линейные поляризации ортогональны. Круговой дихрограф Jasco-20 измеряет разность поглощения исследуемым образцом L и R циркулярно поляризованных световых волн с последующим пересчетом этой разности на величину эллиптичности θ . После такого модифицирования кругового дихрографа этот прибор измеряет величины $\Delta D = D_{\perp} - D_{\parallel}$ в спектральном диапазоне 200 – 700 нм. Предельной чувствительности по $\theta=10^{-3}$ угл. град. соответствует чувствительность дихрографа по $\Delta D=3 \cdot 10^{-5}$ единиц [9].

Подтверждением корректности измерения спектров ЛД исследуемых полимерных пленок являются результаты следующих экспериментов. С использованием спектрополяриметра Spectropol-1 и кругового дихрографа Jasco-20 проводились измерения спектров ЛД одного и того же линейнодихроичного образца – содержащей Р6Ж и ОР6Ж ПММА-пленки, одноосно растянутой в 4 раза. Зарегистрированные таким образом принципиально различными методами спектры ЛД данных пленок выявили хорошее совпадение. Например, величины амплитуд в максимумах этих спектров ($\lambda=490$ нм) оказались равными $2,03 \cdot 10^{-3}$ и $2,04 \cdot 10^{-3}$ единиц, соответственно.

Результаты Спектры поглощения пленок в области 350–610 нм непрерывны и состоят из широких перекрывающихся полос с максимумами при длинах волн 420, 442, 467 и 499 нм (полосы принадлежат ОР6Ж), 493 и 513 нм, 548 и 562 нм (это полосы «давыдовских дублетов», возникающих в спектрах поглощения при экситонном взаимодействии в ассоциированном Р6Ж), 510 и 537 нм (полосы принадлежат мономерному Р6Ж).

При воздействии на ПММА- и ПС-пленки линейно поляризованным светом из спектрального диапазона поглощения ОР6Ж они становятся линейнодихроичными. Фотоиндуцированный ЛД пленок объясняется тем, что под действием поляризованного света исчезают в первую очередь те из фоточувствительных молекул ОР6Ж, находящихся в беспорядочно ориентированных наночастицах $[Р6Ж_N+ОР6Ж_K]$, дипольные моменты переходов которых параллельны его вектору поляризации. После фотопревращения ОР6Ж в Р6Ж пленки становятся более прозрачными в спектральном диапазоне поглощения ОР6Ж для света, поляризованного перпендикулярно этому направлению. В процессе облучения пленок наблюдали снижение амплитуд полос поглощения ОР6Ж и возрастание амплитуд полос поглощения Р6Ж. Это, а также то, что интенсивность флуоресцентного свечения Р6Ж по мере облучения пленок возрастала, свидетельствовало о превращении ОР6Ж в Р6Ж.

Изучение кинетики изменения оптической плотности молекул ОР6Ж и Р6Ж после облучения пленок линейно поляризованным светом показало наличие двух стадий: 1) кинетика быстрой стадии роста оптической плотности ОР6Ж удовлетворяет уравнению бимолекулярной реакции; 2) изменения на ее медленной стадии в точности соответствуют мономолекулярной кинетике. Полное восстановление спектров поглощения до дооблучательного уровня их амплитуд происходит за 20 – 30 минут.

Аналогичные спектрам поглощения полосы выделены в спектрах ЛД этих пленок. Знаки полос ЛД ОР6Ж противоположны знакам длиноволновых полос Р6Ж. Также наблюдается обратимость наведенной оптической анизотропии пленок: после прекращения светового воздействия ЛД молекул Р6Ж исчезал в течение 2 – 3 минут, а ЛД молекул ОР6Ж – в течение 2 – 3 часов. Картина релаксационных кинетических изменений ЛД отличается от таковой для спектров поглощения пленок.

Для получения ПММА- и ПС-пленок с полностью обратимой оптической анизотропией использовался линейно поляризованный свет с плотностью энергии 2 – 15 Дж/м². Для достижения частичной обратимости (и даже полной необратимости) оптической анизотропии пленок их облучение проводилось светом с плотностью энергии 200–3000 Дж/м².

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что включение красителей Р6Ж и ОР6Ж в состав ПММА- и ПС-пленок придает им новые оптические свойства, позволяющие

использовать эти пленки, «запоминающие» азимут вектора линейной поляризации падающего на них света, для анализа состояния его поляризации, для записи информации, в том числе и в квантовой криптографии.

Автор приносит свою благодарность профессору Самаркандского госуниверситета Н. Низамову и его сотрудникам за предоставление объектов исследования.

Abstract. It's been established that the effect of linear polarized visible light on polymer films containing dyes R6G and BR6G change their absorption, luminescence and polarimetric properties. Light-induced linear dichroism spectra of films were measured by means of commercial spectropolarimeter and circular dichrograph and by special methods. The phenomenon of the orientation relaxation of light-induced optical anisotropy of dye-doped polymethylmethacrylate and polystyrene films has been investigated.

Литература

1. А. С. Прищепов, Особенности измерения оптической активности и кругового дихроизма частично упорядоченных молекулярных систем, Сборник тезисов докладов Третьей международной конференции по молекулярной спектроскопии, Самарканд: СамГУ, 2006, 82.
2. A. Prishchepov, The self-organization, the self-orientation and nonlinear phenomenon in a complex colloid systems. About a good forgotten effect-induction of optical anisotropy in a colloid solutions under the gravitational Earth's field action, In: "Nonlinear Phenomena in Complex Systems", Minsk, **12** (2005), 24–28.
3. А. С. Прищепов, Н. Низамов, Полимерные материалы и покрытия, содержащие красители, Материалы. Технологии. Инструменты, **8** (2003), 64–68.
4. А. С. Прищепов, Н. Низамов, Ориентационные эффекты в полистирольных матрицах, активированных родамином 6Ж и его основанием, Журнал прикладной спектроскопии, **38** (1983), 951–955.
5. А. С. Прищепов, З. Б. Перекалина, В. Р. Сендер, Исследование структурной организации красителей в активных лазерных средах, Журнал прикладной спектроскопии, **35** (1981), 257–260.
6. А. С. Прищепов, С. Астанов, Б. Д. Зарипов, Е. К. Пилько, Н. И. Позняк, Поляризационные методы исследований в биологии и медицине, Препринт Института физики АН БССР, 1988, 3–53.
7. А. С. Прищепов, Регистрация спектров линейного дихроизма на спектрополяриметре Spectropol-1, Приборы и техника эксперимента, **6** (1982), 134–136.
8. А. С. Прищепов, Поворот плоскости поляризации света ансамблем ориентированных линейных ассоциатов: модельные представления, Журнал прикладной спектроскопии, **65** (1998), 95–101.
9. А. С. Прищепов, Линейный дихроизм слабоориентированных систем, Журнал прикладной спектроскопии, **36** (1982), 82–86.
10. R. Mandell, G. Holzwarth, Высокочувствительные измерения линейного дихроизма с помощью серийного спектрополяриметра, Приборы для научных исследований, **5** (1970), 143–147.
11. B. Norden, Linear Dichroism Technique on Small Molecules Dissolved and Oriented in Polymer Matrix, *Chemica Scripta*, **7** (1975), 167–169.
12. A. Davidson, B. Norden, Aspects on the Conversion of Legrand-Grosjean Circular Dichroism Spectrometers to Linear Dichroism Detection, *Chemica Scripta*, **9** (1976), 49–53.