

Квантовое управление явлением двухфотонного фотохромизма в твердотельной фазе

С. О. Коноров^{1*}, Д. А. Сидоров-Бирюков*, И. Бугар¹□, Д. Хорват мл.¹□, Д. Хорват¹□, А. М. Желтиков²+*

⁺Физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

*Международный лазерный центр Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

□International Laser Center, 81219 Bratislava, Slovak Republic

Поступила в редакцию 11 июля 2003 г.

Экспериментально продемонстрирована возможность фазового и поляризационного управления явлением фотохромизма в твердотельной фазе. Квантовое управление фотохромными процессами, инициируемыми двухфотонным поглощением фемтосекундных лазерных импульсов в объемном полимерном образце спиропирана, осуществляется путем изменения состояния поляризации и параметра фазовой модуляции лазерных импульсов.

PACS: 42.65.-k, 42.70.Gi

Явление фотохромизма – обратимого изменения спектра поглощения вещества под действием света – известно с конца 19-го века. В 1867г. Фрицше [1] опубликовал первое сообщение о наблюдении изменения цвета тетрацена под действием дневного света. Термин “фотохромизм” (от греческих слов “свет” и “цвет”) был введен в середине 20-го века [2]. К этому периоду относится также открытие фотохромизма спиропиранов – одного из наиболее широко распространенных фотохромных соединений [3, 4]. Помимо традиционных приложений фотохромных материалов [5–7], используемых в солнцезащитных очках и рассматриваемых в качестве перспективных материалов для фильтрации излучения, оптического переключения и фотографии, в настоящее время активно исследуются пути использования фотохромных материалов для создания устройств трехмерной оптической памяти [8, 9], интегральной оптики и фотоники [10, 11], а также обратимой микрообработки полимеров [12] и разработки переключаемых светом биоматериалов и устройств биофотоники [13, 14].

В основе явления фотохромизма соединений спиропирана [5–7] лежит расщепление C–O-связи изначально невозбужденной молекулы (форма А, см. вставку на рис.1) с образованием возбужденного промежуточного состояния Х, релаксация которого приводит к образованию метастабильной формы (формы В) молекул спиропирана. Как показывают результаты время-разрешенных исследований, выполненных с использованием фемтосекундных импульсов [15–

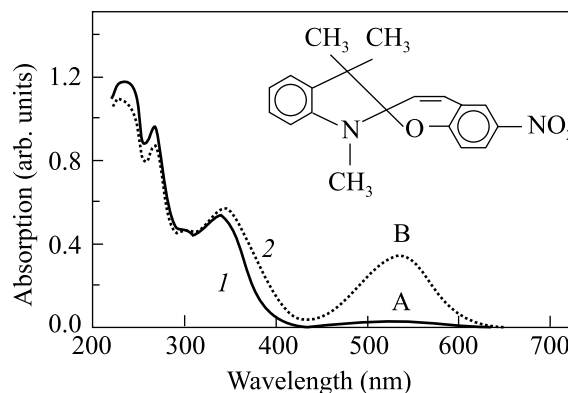


Рис.1. Спектр поглощения спиропирана в форме А (1) и форме В (2) в полимерной матрице. На вставке показана структурная формула молекулы спиропирана

17], начальная стадия данной фотохромной реакции происходит за времена, существенно короче пикосекунды. Ключевая идея настоящей работы состоит в использовании фемтосекундных импульсов не только для исследования, но и для управления сверхбыстрыми процессами в фотохромных материалах. Техника квантового контроля активно используется в настоящее время для управления сверхбыстрыми физико-химическими процессами в газовой фазе и жидкостях [18, 19]. В последние годы выполнены первые удачные эксперименты по квантовому управлению динамикой волновых пакетов в полимерах [20]. Цель настоящей работы – экспериментально показать возможность квантового управления явлением фотохромизма в соединениях спиропирана в твердотельной фазе. Для решения этой задачи нами исследована

¹)I. Bugar, D. Chorvat, Jr. D. Chorvat

²)e-mail: zheltikov@top.phys.msu.su

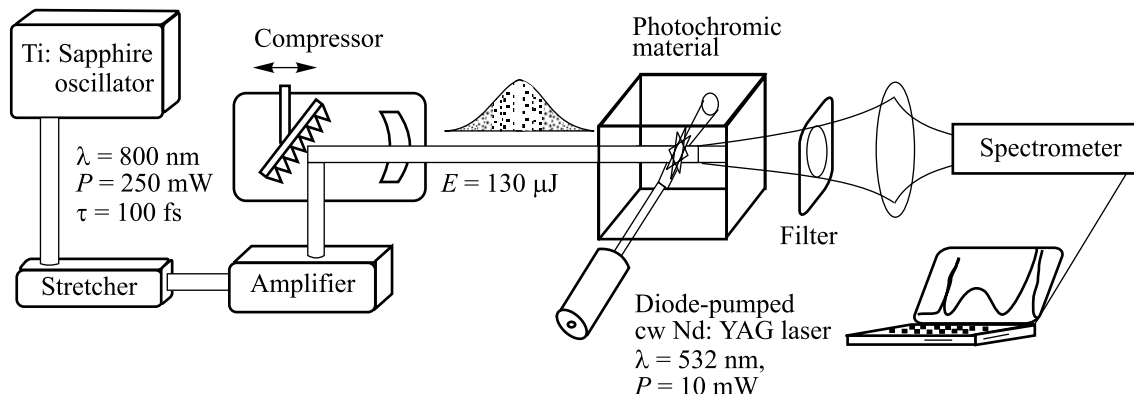


Рис.2. Схема экспериментальной установки на основе фемтосекундного титан-сапфирового лазера с усилением

фотохромная реакция, инициируемая двухфотонным поглощением фемтосекундных лазерных импульсов в объемном полимерном образце спиропирана. Результаты выполненных экспериментов свидетельствуют о возможности управления фотохромными процессами в твердотельной фазе путем изменения состояния поляризации и параметра фазовой модуляции (ФМ) лазерных импульсов.

Фемтосекундная лазерная система, использовавшаяся для проведения экспериментов, состояла из задающего генератора, устройства увеличения длительности импульса, усилителя и компрессора (рис.2). Для накачки задающего генератора на основе титаната сапфира использовалось излучение Nd:YVO₄-лазера с диодной накачкой. Задающий лазер генерировал импульсы с длительностью 50–100 фс, характерной средней мощностью порядка 250 мВт, частотой повторения импульсов 100 МГц. Импульсы, генерируемые задающим лазером, расширились до 800 фс при помощи устройства увеличения длительности импульса, состоящего из дифракционной решетки и набора зеркал. Промодулированные по фазе импульсы, формируемые на выходе этого устройства, усиливались многопроходным титан-сапфировым усилителем, накачиваемым наносекундным лазером на гранате с неодимом. Усиленные импульсы с энергией около 300 мкДж сжимались до длительности 100–130 фс в решеточном компрессоре с потерей примерно половины энергии.

В качестве фотохромного материала использовались соединения спиропирана (вставка на рис.1), введенные в полимерную матрицу (PMMA) [21, 22]. Концентрация спиропирана в образцах составляла $1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В экспериментах использовались образцы с размерами $9 \times 10 \times 10$ мм. Спектры поглощения фотохромных образцов в неокрашенной (фор-

ма А) и окрашенной (форма В) формах представлены линиями 1 и 2, соответственно, на рис.1.

Излучение второй гармоники непрерывного лазера на гранате с неодимом (с длиной волны 532 нм), накачиваемого излучением диодного лазера, использовалось для возбуждения сигнала люминесценции из области фотохромной реакции, инициируемой двухфотонным поглощением излучения титан-сапфирового лазера (рис.3). Сигнал люминесценции в наших экспериментах служил для количественной характеристики эффективности процесса фотохромизма. Непрерывное излучение с длиной волны 532 нм также инициировало обратную фотохромную реакцию, приводя к частичному восстановлению молекул спиропирана в форме А. В условиях временного или пространственного рассогласования инициирующих фотохромную реакцию импульсов излучения титан-сапфирового лазера в двух плечах оптической схемы уровень сигнала люминесценции оставался постоянным во времени, свидетельствуя о динамическом равновесии процессов прямой и обратной фотохромных реакций и отсутствии накопления в образце спиропирана в форме А или В за счет двухфотонных процессов, инициируемых каждым из импульсов излучения титан-сапфирового лазера.

При совмещении импульсов титан-сапфирового лазера во времени и пространстве наблюдалось увеличение сигнала люминесценции (рис.4), свидетельствующее об увеличении концентрации спиропирана в форме В, то есть об увеличении эффективности фотохромной реакции. Зависимость сигнала люминесценции от времени задержки τ между инициирующими фотохромную реакцию импульсами практически точно воспроизводила автокорреляционную функцию, измеренную для этих импульсов с помощью нелинейного кристалла ВВО толщиной 1 мм (среднюю сплошную и штриховую линии на рис.4). Данный ре-

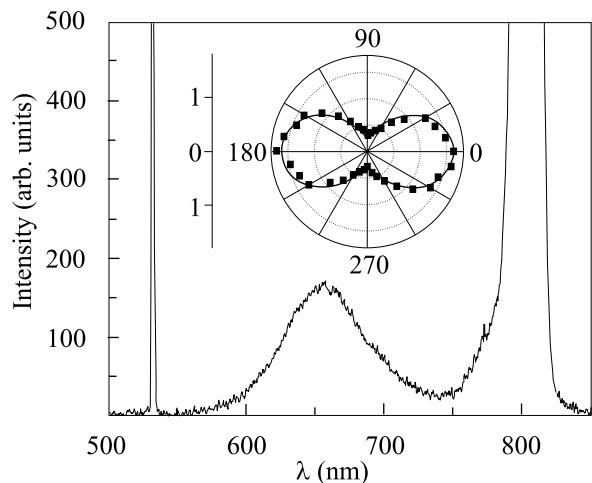


Рис.3. Спектр люминесценции, возбуждаемой излучением второй гармоники непрерывного лазера на гранате с неодимом в области фотохромной реакции, инициируемой двухфотонным поглощением излучения титан-сапфирового лазера. Засветка на длине волны 532 и 800 нм связана с излучением второй гармоники, возбуждающим люминесценцию (532 нм), и излучением, инициирующим фотохромные процессы (800 нм). На вставке – зависимость сигнала люминесценции от угла φ между векторами поляризации лазерных импульсов, инициирующих фотохромную реакцию (точки). Полярные координаты соответствуют интенсивности сигнала люминесценции и углу φ . Сплошной линией показана функция $I(\varphi) \propto \eta \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi$, $\eta = 1.6$

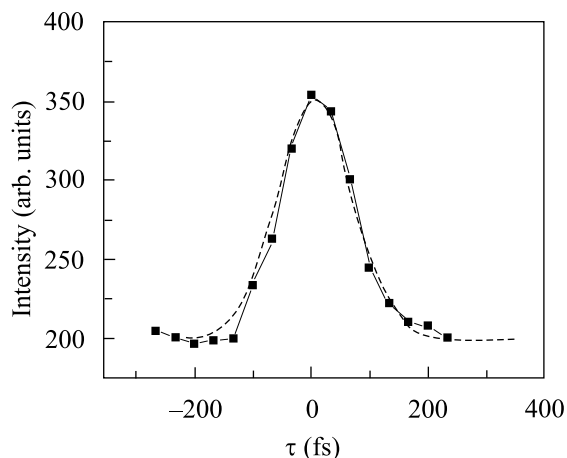


Рис.4. Зависимость сигнала люминесценции, возбуждаемой излучением второй гармоники непрерывного лазера на гранате с неодимом, от времени задержки τ между инициирующими фотохромную реакцию импульсами титан-сапфирового лазера (сплошная линия) и автокорреляционная функция, измеренная для этих импульсов с помощью кристалла ВВО толщиной 1 мм (штриховая линия)

зультат свидетельствует о том, что возрастание сигнала люминесценции имеет место только в условиях совместного действия двух инициирующих лазерных импульсов, а эффекты групповой задержки и дисперсии групповых скоростей играют пренебрежимо малую роль в условиях описываемых экспериментов.

Излучение основной частоты титан-сапфирового лазера в условиях наших экспериментов позволяет инициировать фотохромную реакцию в полимерном образце спиропирана в результате процесса двухфотонного поглощения. Сечение двухфотонного поглощения, таким образом, является ключевым параметром, определяющим эффективность фотохромных процессов. Величина сечения двухфотонного поглощения может варьироваться путем изменения состояния поляризации полей, инициирующих фотохромную реакцию [23]. Поляризационная зависимость сечения двухфотонного поглощения открывает возможность управления процессом двухфотонного фотохромизма путем изменения состояния поляризации электромагнитных полей в лазерных импульсах, инициирующих фотохромные процессы.

Для исследования влияния состояния поляризации излучения титан-сапфирового лазера на эффективность фотохромных процессов измерялась зависимость сигнала люминесценции, возбуждаемой излучением второй гармоники непрерывного лазера на гранате с неодимом, от угла φ между векторами поляризации лазерных импульсов, инициирующих фотохромную реакцию. Для этих экспериментов использовались линейно поляризованные импульсы излучения титан-сапфирового лазера длительностью 130 фс. Измеренная поляризационная зависимость эффективности фотохромной реакции (точки на вставке к рис.3) аппроксимировалась функцией вида $I(\varphi) \propto \eta \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi$. С учетом связи сечения двухфотонного поглощения с мнимой частью нелинейно-оптической восприимчивости тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ [23] коэффициент η использованной функции аппроксимации $I(\varphi)$ определяется отношением мнимых частей компонент $\chi_{ijkl}^{(3)}$, $\eta = [\text{Im}(\chi_{1122}^{(3)})]^2 / [\text{Im}(\chi_{1111}^{(3)})]^2$. Как следует из экспериментальных данных, представленных на вставке к рис.3, использование линейно поляризованных фемтосекундных импульсов с параллельными векторами поляризации позволяет примерно в 6 раз увеличить выход спиропирана в форме В по сравнению со случаем линейно поляризованных фемтосекундных импульсов с перпендикулярными векторами поляризации. В присутствии маломощного излучения второй гармоники, стимулирующего обратную фото-

хромную реакцию, изменением угла между векторами поляризации полей в импульсах, инициирующих фотохромные процессы, удастся сместить реакцию в сторону формирования молекул либо в состоянии А, либо в состоянии В.

На рис.5 представлена зависимость сигнала люминесценции, возбуждаемой излучением второй гармоники непрерывного лазера на гранате с неодимом,

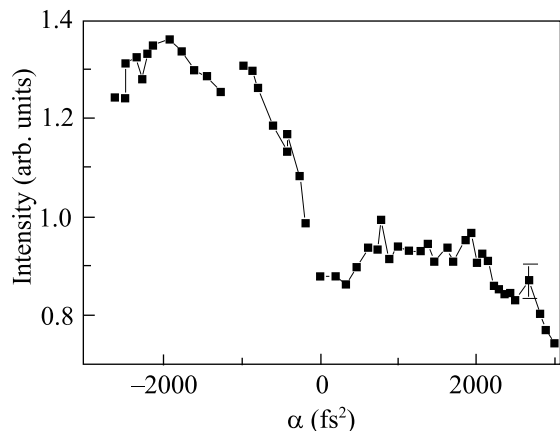


Рис.5. Зависимость сигнала люминесценции, возбуждаемой излучением второй гармоники непрерывного лазера на гранате с неодимом, от начального параметра фазовой модуляции α импульсов титан-сапфирового лазера, инициирующих фотохромную реакцию

от начального параметра фазовой модуляции импульсов титан-сапфирового лазера, инициирующих фотохромную реакцию. Как следует из приведенных экспериментальных данных, эффективность фотохромных процессов существенно зависит от начального параметра ФМ фемтосекундных импульсов. Лазерные импульсы с отрицательным начальным параметром ФМ позволяют достичь более высоких эффективностей фотохромных процессов, чем спектрально ограниченные импульсы и импульсы с положительным параметром ФМ. Данный результат может быть интерпретирован в терминах динамики колебательных волновых пакетов, возбуждаемых фемтосекундными импульсами в молекулярной системе спиропирана. Разрыв С–О-связи в рамках этой модели представляется как эволюция волнового пакета, состоящего из колебательных состояний возбужденного электронного состояния молекулы спиропирана и формируемого в результате двухфотонного поглощения в поле фемтосекундных лазерных импульсов [16]. Метастабильная форма В достигается, как свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные [16, 17], через релаксацию из промежуточного состояния Х, к которому приходит система в результате

эволюции колебательного волнового пакета. Вследствие ангармонизма потенциала, соответствующего возбужденному электронному состоянию, отдельным колебаниям, составляющим волновой пакет, требуется различное время для достижения состояния Х. Импульсы с начальной фазовой модуляцией в данной ситуации, согласно общей идее квантового управления с использованием ФМ импульсов [24, 25], позволяют синхронизировать молекулярные колебания в момент достижения состояния Х. Более детальное, количественное описание эволюции волнового пакета на данном этапе не представляется возможным ввиду отсутствия данных о форме потенциальной поверхности для молекул спиропирана в твердом теле.

Представленные в настоящей работе результаты экспериментального исследования фотохромных процессов, инициируемых двухфотонным поглощением фемтосекундных лазерных импульсов в объемном полимерном образце спиропирана, свидетельствуют о возможности управления явлением фотохромизма в твердотельной фазе путем изменения состояния поляризации и параметра фазовой модуляции лазерных импульсов. Использование линейно поляризованных фемтосекундных импульсов с параллельными векторами поляризации позволяет примерно в 6 раз увеличить эффективность прямой фотохромной реакции по сравнению со случаем линейно поляризованных фемтосекундных импульсов с перпендикулярными векторами поляризации. Лазерные импульсы с отрицательным начальным параметром ФМ позволяют достичь более высоких эффективностей фотохромных процессов, чем спектрально ограниченные импульсы и импульсы с положительным параметром ФМ. Квантовое управление фотохромными процессами, продемонстрированное в настоящей работе, открывает возможности создания когерентно и поляризационно-управляемых элементов опикотехнологических и телекоммуникационных систем и устройств трехмерной оптической памяти, а также разработки фотопереключаемых биоматериалов и устройств биофотоники.

Авторы признательны Н. Т. Соколюк, А. Б. Федотову и С. А. Магницкому за полезные замечания и стимулирующие дискуссии. Работа выполнена при поддержке гранта # МД-42.2003.02 Президента Российской Федерации, грантов Российского фонда фундаментальных исследований # 02-02-17098 и # 03-02-16929, а также гранта Volkswagen Foundation # I/76 869.

1. J. Fritzsche, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris **69**, 1035 (1867).

2. Y. Hirshberg, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **231**, 903 (1950).
3. E. Fischer and Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.* 1952, p. 4522.
4. Y. Hirshberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 2304 (1956).
5. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Eds., *Photochromism: Molecules and Systems*, Studies in Organic Chemistry 40, Elsevier, Amsterdam, 1990.
6. G.H. Brown, Ed., *Photochromism, Techniques of Chemistry III*, Wiley, New York, 1971.
7. В. А. Барачевский, Г. И. Лашков, В. А. Пехомский, *Фотохромизм и его применения*, М.: Химия, 1977.
8. D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, *Science* **245**, 843 (1989).
9. D. A. Akimov, A. M. Zheltikov, N. I. Koroteev et al., *Quantum Electron.* **26**, 848 (1996).
10. S. Lecomte, U. Gubler, M. Jäger et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 921 (2000).
11. S. Cattaneo, S. Lecomte, Ch. Bosshard et al., *J. Opt. Soc. Am.* **B19**, 2032 (2002).
12. S. O. Konorov, A. B. Fedotov, and A. M. Zheltikov, *Appl. Phys.* **B76**, 707 (2003).
13. G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss, *Chem. Rev.* **100**, 1741 (2000).
14. H. Asanuma, K. Shirasuka, T. Yoshida et al., *Chem. Lett.* **2**, 108 (2001).
15. N. P. Ernstig, B. Dick, and Th. Arthen-Engeland, *J. Phys. Chem.* **95**, 5502 (1991).
16. J. Z. Zhang, B. J. Schwartz, J. C. King, and C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10921 (1992).
17. S. A. Antipin, A. N. Petrukhin, F. E. Gostev et al., *Chem. Phys. Lett.* **331**, 378 (2000).
18. W. Keifer, Ed., *Femtosecond Coherent Raman Spectroscopy*, Special Issue of the *J. of Raman Spectroscopy*, **31**, no. 1/2 (2000).
19. D. Zeidler, S. Frey, K.-L. Kompa, and M. Motzkus, *Phys. Rev.* **A64**, 023420 (2001).
20. D. Zeidler, S. Frey, W. Wohlleben et al., *J. Chem. Phys.* **116**, 5231 (2002).
21. D. A. Akimov, A. M. Zheltikov, N. I. Koroteev et al., *Laser Phys.* **7**, 1242 (1997).
22. D. A. Akimov, A. B. Fedotov, N. I. Koroteev et al., *Opt. Memory Neural Networks* **6**, 31 (1997).
23. D. A. Akimov, N. I. Koroteev, S. A. Magnitskii et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 426 (1997).
24. B. Kohler, V. V. Yakovlev, J. Che et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3360 (1995).
25. C. J. Bardeen, Q. Wang, and C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 3410 (1995).