

© Козенков В.М., Спахов А.А., Тумовский Г.Д.,
Беляев В.В., Соколюк Н.Т., 2011

ФОТОХРОМНЫЕ 6-ФЕНОКСИ 5,12-НАФТАЦЕНХИНОНЫ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аннотация. Описаны условия получения максимальной величины фазовой задержки и двулучепреломления исследованных веществ fotocувствительных соединений из класса ФНХ – незамещенного 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона (6-Ф-5,12-НХ) в различных полимерных матрицах в режиме однофотонного поглощения активирующего излучения от непрерывных источников света. Найден режим достижения материалом при длительном облучении фотостационарного состояния, определяемого только спектральным составом активирующего излучения. Определена полная схема фотохромных превращений ФНХ в полимерной матрице и в растворе толуола при использовании активирующего излучения в УФ диапазоне и дезактивирующего видимого света. Материалы используются для записи поляризационных голограмм и неразрушающего считывания изображений, восстановленных с голограмм.

Ключевые слова: фенокси-нафтаценхиноны, фотохромные материалы, фазовая задержка, двулучепреломление, запись, считывание голограмм, однофотонное поглощение света.

© V. Kozenkov, A. Spakhov, G. Tumovskii, V. Belyaev, N. Sokolyuk, 2011

PHOTOCHROMIC 6-PHENOXY 5,12-NAPHTACENEQUINONES AND THEIR OPTICAL PROPERTIES

Abstract. The paper describes the maximum phase retard and birefringence value realization conditions for photosensitive 6-phenoxy 5,12-naphtacenequinone (6-Ph-5,12-NQ or PNQ) substances in different polymeric matrices. A mode of the photostationary status determined only by activating radiation spectrum is found under long-term irradiation. A complete scheme of the photochromic transformation in both polymer matrix and toluene solution under usage of both UV activating radiation and visible disactivating light is also established. The materials are used to record polarization holograms and reconstruct images.

Key words: photochromic substances, phenoxy naphtacenequinone derivatives, single-photon mode, phase retard, birefringence, holographic recording and reading-out.

В последнее время вновь возрос интерес к органическим фотохромным материалам (ФХМ) как средствам реверсивной оптической памяти [21; 23; 26; 31; 33; 37]. Особый интерес вызывает их использование в сочетании с применением нелинейной оптики при создании систем трехмерного хранения информации [18; 27; 35]. Нелинейные одно- и двухфотонные режимы записи и стирания в сочетании с люминесцентным режимом считывания дают возможность создавать устройства трехмерной оптической памяти с высокой плотностью и объемом хранения информации, в которых последняя может быть локально записана и стерта в объеме ФХМ [32; 34]. Люминесцентный режим считывания обеспечивает высокое отношение «сигнал/шум» [36].

Одним из перспективных классов ФХМ для трехмерных носителей информации являются феноксинафтаценхиноны (ФНХ) [19; 28; 25], в том числе с оптимизацией двухчастотной записи на основе поляризационной зависимости двухфотонного поглощения [1]. Материалы на основе ФНХ выгодно отличаются от большинства органических ФХМ, например спиропиранов [20; 29], длительным временем хранения записанной информации в темноте (многие годы) и высокой цикличностью процесса «запись-считывание-стирание-перезапись» (более 500 циклов) [15]. Синтез и свойства таких веществ описаны в [7].

ФХМ этого типа окрашиваются под действием УФ- и коротковолнового видимого света ($\lambda \approx 420$ нм), а обесцвечиваются излучением в полосе поглощения фотоиндуцированной формы ($\lambda \approx 420\text{--}520$ нм). При этом светочувствительность к излучению с $\lambda = 441,6$ нм составляет около $1 \text{ см}^2/\text{Дж}$.

Кроме того, они обеспечивают неразрушающее считывание информации при использовании эффекта фотоиндуцированного изменения показателя преломления в области прозрачности фотоиндуцированной формы ФНХ, в частности, при регистрации голограмм с максимальной ДЭ до 1% излучением He-Ne лазера [3] и в качестве оптически управляемых транспарантов в когерентно-оптических устройствах обработки изображений [12].

Спектроскопические и фотохромные свойства ФНХ в растворах хорошо изучены [2; 4; 5; 6; 11; 13; 16; 17; 28; 30; 38]. В [30] методом сканирующей электронной микроскопии исследованы фотоиндуцированные конформационные преобразования молекул ФНХ в пленках Ленгмюра-Блоджетт, которые могут быть использованы для разработки реверсивной оптической памяти [17].

Синтез и спектральные свойства фотохромных полимеров на основе ФНХ описаны в [22, 7].

В настоящей работе представлены некоторые дополнительные результаты по исследованию сенситометрических и фотоанизотропных свойств одного из наиболее фоточувствительных соединений из класса ФНХ – незамещенного 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона (6-Ф-5,12-НХ) в различных полимерных матрицах в режиме однофотонного поглощения активирующего излучения от непрерывных источников света.

Эксперимент

Синтез 6-Ф-5,12-НХ описан в [5]. В качестве полимерной матрицы использовались полиметилметакрилат, сополимеры бутилметакрилата с другими акриловыми мономерами типа метакриламида и акрилонитрила, полистирол, сополимеры стирола с мономерами типа метилстирола, метилметакрилата и акрилонитрила и ряд других полимеров. Пленки толщиной от 5 до 15 мкм получались методом полива из раствора с последующим испарением растворителя. Концентрация 6-Ф-5,12-НХ в различных образцах пленок составляла от 2 до 7 вес. %. Установлено, что ФХМ с использованием всех указанных полимеров обладают высокой термоустойчивостью фотоиндуцированной формы и цикличностью. Однако пленки на основе бутилметакрилата с метакриламидом обеспечивали наибольшую фоточувствительность, поэтому в дальнейшем использовались образцы с этой полимерной матрицей. Для сравнения использовались также растворы указанных соединений в толуоле.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Specord UV-VIS или модернизированном СФ-14.

Схема экспериментальной установки по исследованию кинетики окрашивания и обесцвечивания пленок ФХМ, а также процессов наведения и темновой релаксации дву-

лучепреломления (ДЛП), формируемого в них под действием поляризованного активирующего излучения приведена в [8; 9; 24]. В качестве последнего использовались ртутная или ксеноновая лампы с электрической мощностью 250 и 500 Ватт, соответственно. В качестве зондирующего источника использовалась лампа накаливания с интерференционными фильтрами.

Результаты и их обсуждение

Известно [5; 16; 25; 38], что фотохромизм ФНХ связан с обратимой молекулярной перегруппировкой (фотоизомеризацией) с переходом фенильного ядра к перикислороду, инициированной УФ- или коротковолновым видимым излучением (в обоих направлениях) из возбужденного S1 или (и) T1 или термически (в обратном направлении при температуре плавления ФНХ) (рис. 1). Прямой и обратный переходы происходят через образование короткоживущего σ -комплекса (II).

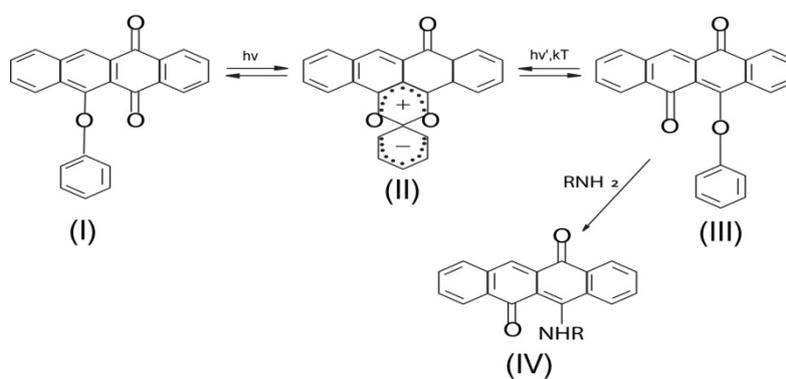


Рис. 1. Схематическое представление фотохромного процесса в пленках на основе 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона.

Подобные фотоперегруппировки сопровождаются значительными спектральными изменениями и представляют практический интерес. Электронный спектр поглощения исходной формы (I) ФНХ в полимерной матрице состоит из нескольких интенсивных, частично перекрывающихся полос (рис. 2, кр.0) с $\lambda_{\text{макс}} \approx 400$ нм, практически совпадающим с $\lambda_{\text{макс}}$ поглощения раствора ФНХ в толуоле [5]. Значения молярных коэффициентов поглощения ФНХ (I) в полимерной пленке и в толуольном растворе также близки.

При облучении исходной формы (I) УФ- и (или) коротковолновым видимым излучением появляется полоса поглощения в видимой области спектра, обусловленная фотоиндуцированной формой (III) с ярко выраженной колебательной структурой и с максимумами при 425, 450 и 480 нм. Наличие изобестических точек при длинах волн 408, 364 и 343 (рис. 2, кр. 1–6) свидетельствует об отсутствии каких-либо побочных деструктивных фотохимических процессов, кроме обратимой фотоизомеризации.

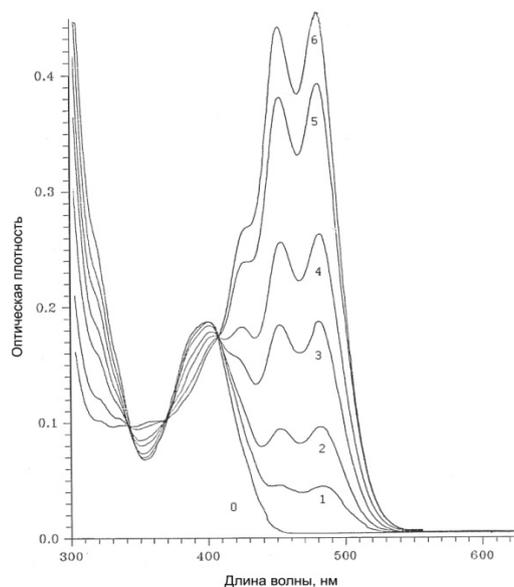


Рис.2. Спектры поглощения 6-Ф-5,12-НХ в толуоле: 0 – исходный раствор с преобладанием пара-хиноидной структуры (I); 1–6 – после облучения через интерференционный светофильтр с максимумом пропускания 400 нм (Робл.=0,33 мВт/см²).
Времена облучения: 15; 45; 105; 240; 480; и 980 с, соответственно.

В области менее 450 нм полосы поглощения формы (I) и (III) перекрываются, и под действием излучения такого спектрального состава одновременно протекают прямая и обратная фотохимические реакции [15]. Это приводит к зависимости степени окрашивания ФХМ от длины волны активации. На рис. 3 приведены типичные кривые окрашивания (кр. 1 и 3) и обесцвечивания (кр. 2 и 4) пленки ФНХ в зависимости от длины волны активирующего излучения, измеренные при $\lambda=441$ нм.

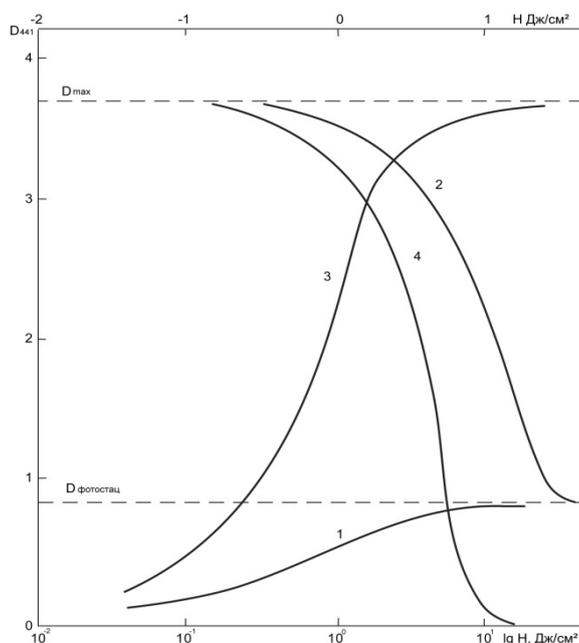
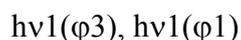
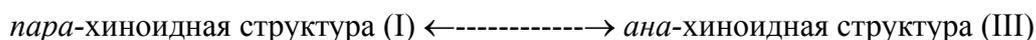
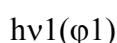


Рис.3. Характерные кривые окрашивания (1,3) и обесцвечивания (2,4) 6-Ф-5, 12-НХ на длинах волн облучения: 1 – обл.=441,2 нм (Робл.=1,5 мВт/см²), 2 – обл.=441,2 нм (Робл.=1,5 мВт/см²), 3 – обл.=320–410 нм (лампа ДРШ-250+светофильтр ФС-7; Робл.=10 мВт/см²), 4 – обл.=441,2 нм (Робл.=1,5 мВт/см²), 4 – обл.=480 нм (Робл.=1,0 мВт/см²).

Видно, что независимо от начального состояния ФХМ при длительном облучении материал достигает фотостационарного состояния, определяемого только спектральным составом активирующего излучения. Это состояние не зависит от температуры. Так, например, при фотоактивации ФХМ излучением с длиной волны 365 нм наряду с превращением исходной формы (I) в фотоиндуцированную форму (3) осуществляется и обратный процесс, в результате которого устанавливается некоторое фотостационарное состояние. Дополнительное облучение ФХМ излучением с длиной волны 313 нм переводит к установлению нового фотостационарного состояния с более высокой оптической плотностью, а последующее облучение тем же излучением с длиной волны 365 нм возвращает фотоиндуцированную оптическую плотность до предыдущего уровня.

Таким образом, полную схему фотохромных превращений ФНХ в полимерной матрице и в растворе толуола при использовании активирующего излучения с $\lambda=365$ нм и дезактивирующего видимого света можно записать в следующем виде:



Используя ранее найденные в [4] значения коэффициентов экстинкции ФНХ в толуоле ($\varepsilon1(400)=6 \cdot 10^3$; $\varepsilon1(365)=3,4 \cdot 10^3$ и $\varepsilon3(480)=1,7 \cdot 10^4$ л/моль*см) и учитывая, что длина волны активирующего излучения с $\lambda=365$ нм совпадает с изобестической точкой, определили по известной методике [14] квантовые выходы прямой ($\varphi1$) и обратной ($\varphi1'$) фотореакций на длине волны 365 нм. Они оказались равными 0,3 и 0,05 соответственно. Согласно оценкам, квантовые выходы формы (I) под действием как УФ-, так и видимого излучения являются сравнимыми. Отсюда следует, что эффективность окрашивания ФНХ под действием света с $\lambda=365$ нм несколько ниже, чем для $\lambda=313$ нм, но она на порядок выше эффективности фотообесцвечивания.

При переходе от раствора в толуоле к твердым полимерным растворам, как оказалось, величины квантовых выходов практически не меняются. Следовательно, можно полагать, что вязкость использованных полимерных связующих не оказывает существенного влияния на эффективность фотохромных превращений ФНХ. Независимо от природы полимерной матрицы светочувствительность ФХМ на основе ФНХ к излучению с $\lambda=365$ нм составляла не менее $10 \text{ см}^2/\text{Дж}$, а к видимому свету $\sim 1 \text{ см}^2/\text{Дж}$. Эти значения приведены для фотоиндуцированного изменения оптической плотности при $\lambda=400$ нм $\Delta D=1,0$ [15]

Константа скорости реакции темнового обесцвечивания кт 6-Ф-5, 12-НХ как в растворе, так и в полимерной матрице равна порядка 10^{-8} с^{-1} , а энергия активации этого процесса составляет 30 ± 3 ккал/моль [15]. Это означает, что время жизни фотоиндуцированной формы в темновых условиях составляет многие годы. Вместе с тем записанная информация подвержена деструктивному считыванию в полосе поглощения формы (III). Этот недостаток устраняется либо путем использования эффекта фотоиндуцированного ДЛП в области прозрачности ФНХ [7], либо путем необратимой фиксации информации, записанной в слое на основе ФНХ.

В [5] показано, что форма (III) ФНХ легко вступает с аминами в реакцию нуклеофильного замещения феноксоильной группы на аминогруппу уже при комнатной температуре с образованием фотохимически устойчивого амино-ана-хинона (IV) (Рис.1). Форма (I) в этих условиях с аминами не взаимодействует.

Аналогичные реакции имеют место и в твердых полимерных пленках с ФНХ [10]. При этом фиксация информации основана на взаимодействии аминов с фотоиндуцированной формой ФНХ и способности непрореагировавших молекул амина улетучиваться из пленки при ее прогреве до температуры 70–110°C в течение 5–20 мин. В качестве аминов могут быть использованы ароматические амины типа *n*-броманилин, *o*-фенилендиамин, *n*-анизидин и другие. Введения в пленку аминов можно избежать, если использовать в качестве полимерной матрицы сополимер бутилметакрилата с метакриламидом. Прогрев пленки продолжается при этом несколько часов [14].

Такая обработка способствует повышению цветового контраста записанной информации и ее сохраняемости при считывании в лучах видимого света, а также обеспечения цветового разделения записанной и вновь записываемой информации.

Для ФХМ этого типа обнаружено также, что облучение их поляризованным излучением приводит к обратимой ФИА (ДХ и ДЛП), которая, как нам представляется, обусловлена эффектом Вейгерта и ориентационным фотодихроизмом.

В качестве примера на рис.4 приведена кинетика наведения ДЛП поляризованным излучением с $\lambda=365$ нм в образце ФПП-132 (пленка сополимера бутилметакрилата с метакриламидом, толщиной 15 ± 1 мкм, содержащей 4 вес. % 6-Ф-5,12-НХ). Измерения проводились в скрещенных поляризаторах на $\lambda_{зонд}=632,8$ нм при различных ориентациях активирующего излучения относительно поляризаторов.

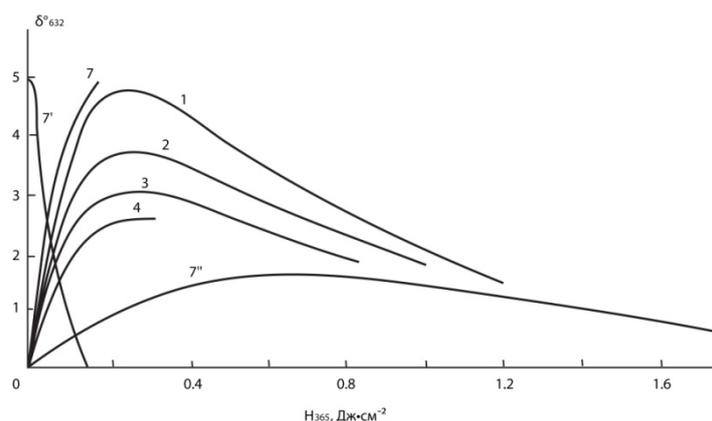


Рис. 4. Кинетика наведения (кр.1–7) и стирания (кр. 7') ДЛП в образце ФПП-132 УФ излучением с $\lambda=365$ нм при ориентации скрещенных поляризаторов относительно поляризации активирующего излучения под углами θ : 1 – +45°; 2 – +22,5°; 3 – 67,5°; 4 – 22,5°; 5 – 0°; 6 – 90°; 7 – +45°; 7' – +45° (в той же точке); 7'' – +45° (второй цикл).

Наблюдалась типичная для ФХМ кинетическая зависимость, причем максимальная величина фазовой задержки δ_{632} достигала значения около 5°, что соответствует величине ДЛП $\Delta n_{632} \sim 6 \cdot 10^{-4}$. Это свойство ФХМ на основе ФНХ позволило зарегистрировать поляризационные голограммы и обеспечить неразрушающее считывание изображений, восстановленных с голограмм [3].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Акимов Д.А., Желтиков А.М., Коротеев Н.И. и др. Оптимизация двухчастотной оптической записи информации в фотохромных материалах на основе поляризационной зависимости сечения двухфотонного поглощения // КЭ. 1996. 23. 871.
2. Белайц И.Л., Соколюк Н.Т., Паршуткин А.А. и др. Спектрально-люминесцентные свойства и относительное расположение низших $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ - уровней молекул фотоизомерных форм фотохромных нафтаценхинонов // ЖФХ. 1986. LX. 640.

3. Белов В.В., Барачевский В.А., Болондаева Н.И. и др. // В сб.: II Всес. конфер. по голографии. Тез. докл. 1975. Ч. 1. С. 50.
4. Герасименко Ю.Е., Паршуткин А.А., Потелешенко Н.Т. и др. Фотохромизм перарилокси-п-хинонов. Определение молярных коэффициентов поглощения 6-фенокси-5,11-нафтаценхинонов // ЖПС. 1979. 30. 954.
5. Герасименко Ю.Е., Потелешенко Н.Т. Фотоизомеризация 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона // ЖОХ. 1971. 7. 2413.
6. Грачев В.Т., Игнатов В.Ф., Зволинский В.П., Соколюк Н.Т. Электронная структура и фотохромизм 6-фенокси-5,12- и 5-фенокси-6-12-нафтаценхинонов // 1-я Конференция научно-учебного центра физико-химических методов исследования. Москва, 12–14 января 1988. С. 48.
7. Громов С.П. Фотохромные свойства органических молекул: Учебное пособие. Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. 2008. 50 с.
8. Джанг Я.С., Козенков, В.М. Магницкий С.А., Нагорский Н.М. Фотохромные и фотоанизотропные свойства азокрасителя AD-1 в различных агрегатных состояниях // Квантовая электроника. 2006. Т. 36. № 11. С. 1056-1057.
9. Джанг Я.С., Козенков В.М., Магницкий С.А., Нагорский Н.М. Фотохромные и фотоанизотропные свойства азокрасителя AD-1 в различных агрегатных состояниях. Препринт № 12. Физ. фак-т МГУ. 2006. С. 1-43.
10. Козенков В.М., Соколюк Н.Т., Голубцова Т.П. и др. Способ фотографической записи информации SU 1 668 963. 07. 08. 1991.
11. Костылев В.Н., Зайцев Б.Е., Барачевский В.А. Опт. и спектр. 1977. 30. 86.
12. Машталир Н.Н., Козенков В.М., Барачевский В.А. и др. Исследование фотографических свойств фотохромных материалов на основе 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона // Тез. Докл. IV Всесоюзной конференции «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Т. II. Фотохимические процессы регистрации информации. Полупроводниковая фотография. Черноголовка. 1984. 139.
13. Нурмухаметов Р.Н., Родионова Г.Н., Романов В.В. и др. Электронные спектры и строение изомерных 5,12- и 5,11- нафтаценхинонов // ЖПС. 1979. XX. 856.
14. Паршуткин А.А., Базов В.П. и др. ХВЭ. 1970. 4. 169.
15. Паршуткин А.А., Кисилица П.П., Герасименко Ю.Е. и др. Фотохромные материалы на основе 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона и его производных // III Всес. конференция по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Вильнюс. 1980. Тез. докл. 163.
16. Строкач Ю.П., Барачевский В.А., Соколюк Н.Т., Герасименко Ю.Е. Механизм фотоизомеризации феноксинафтаценхинонов в растворах при лазерном фотовозбуждении // ХФ. 1987. 6. 320.
17. Чудинова Г.К., Денисова Е.А., Барачевский В.А. и др. Фотохромные полимолекулярные пленки на основе феноксинафтаценхинонов // ЖНИПФиК. 1994. 39. 33.
18. Akimov D.A., Fedotov A.B., Koroteev N.I. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. 426.
19. Barachevsky V.A., Photochromic quinines // in Organic photochromic and thermochromic compounds. Vol. 1. Edited by J.C. Crano and R. Gulielmetti. New York: Plenum Press, 1999. P. 267-314.
20. Bertelson R.C., Spiropyran // in Organic photochromic and thermochromic compounds. Vol. 1. Edited by Crano J.C. and Gulielmetti R. New York: Plenum Press, 1999. P. 11-84.
21. Bouas-Laurent H. Photochromism: molecules and systems. Gulf Professional Publishing, 2003. 1044 p.

22. Buchholtz F., Zelichenor A., Krongauz V. Synthesis of new photochromic polymers based on phenoxynaphthacenequinone, *Macromolecules*. 26. 906 (1993).
23. Crano J.C., Guglielmetti R.J. *Organic Photochromic and Thermochemical Compounds: Physicochemical studies, biological applications, and thermochromism*. Springer, 1999. 473 p.
24. Dubrovkin A.M., Jung Y., Kozenkov V.M., Magnitskiy S.A., Nagorskiy N.M. Nonlinear induced polarization dependent scattering in solid state azo-dye films. *Laser Phys. Letters*, 1–4/DOI10.1002/lapl.200610114 (2006).
25. El'tsov A., Ponyaev A., Zakhs E., Klemm D., Klemm E., Photochromic peri-aryloxy-p-quinone // in: *Organic photochromes*, Consultants Bureau: New York (1990). P. 210.
26. Feringa B.L., Browne W.R. *Molecular Switches*. John Wiley & Sons, 2011. 824 p.
27. Hunter S., Kiamilev F., Esener S., Parthenopoulos D. A., Rentzepis P. M. // *Appl. Opt.* 1990. V. 29. P. 2058.
28. Koroteev N.I., Magnitskii S.A., Schubin V.V., Sokolyuk N.T., Photochemical and spectroscopic properties of naphthacenequinones as candidates for 3D optical data storage, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 424 (1997).
29. Maeda S., Spirooxazines // in *Organic photochromic and thermochemical compounds*. Vol. 1. Edited by Crano J.C. and Guglielmetti R. New York: Plenum Press, 1999. P. 85-111.
30. Oreshkin A. I., Panov V. I., Vasil'ev S. I., Direct STM observation of electronic structure modification of naphthacenequinone molecules due to photoisomerization, *JETP Lett.*, 68, 521 (1998).
31. *Photo-reactive materials for ultrahigh density optical memory*, ed. M. Irie. Amsterdam: Elsevier, 1994.
32. Pudavar H. E., Joshi M. P., Prasad P. N., Reinhardt B. A., *Appl. Phys. Lett.*, 74, 1338 (1999).
33. Sekkat Z., Knoll W. *Photoreactive organic thin films*. Amsterdam. Boston: Academic Press, 2002.
34. Takahashi T., Taniguchi T., Umetani K., Yokouchi H., Hashimoto M., Kano T. // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, 173 (1998).
35. Toriumi A., Herrmann J. M., Kawata S., *Opt. Lett.*, 22, 555 (1997).
36. Tsujioka N., Irie M., *Appl. Opt.*, 37, 4419 (1998).
37. Tsujioka T., Irie M., *Jpn. J. // Appl. Phys.* 1999. V. 38. P. 4100.
38. Yokoyama Y., Fukui S.-Y., Yokoyama Y. Photochromic properties of thermally irreversible 6-aryloxy-5,12-naphthacenequinones, *Chem. Lett.*, 355 (1996).