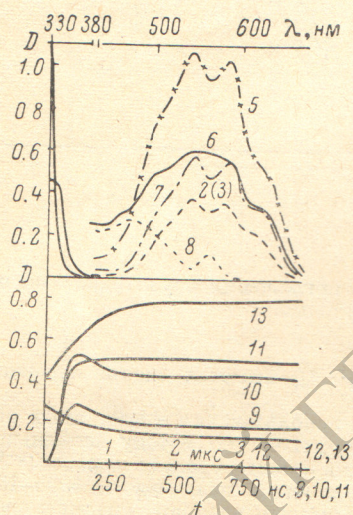


ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ФОТОХРОМНОГО СПИРОПИРАНА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ

В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков и В. А. Барачевский

Несмотря на широкие экспериментальные исследования фотохромных превращений спиропиранов, спектрально-кинетические характеристики триплет-триплетного ($T-T$) поглощения этих соединений при обычных температурах до сих пор остаются малоизученными. Применение метода лампового импульсного фотовозбуждения для исследования фотохромизма спиропиранов позволило получить некоторые данные об их $T-T$ -поглощении, но они оказались противоречивыми. В случае индолиновых спиропиранов $T-T$ -поглощению исходной формы приписано как фотоиндуцированное короткоживущее при температуре 77 К поглощение в области 450–550 нм [1], так и короткоживущая при комнатной температуре в вакуумированных растворах полоса поглощения при 440 нм [2]. Последнее утверждение оказалось спорным [3, 4]. В ходе исследования фотохромизма растворов спиропиранов методом лазерного фотолито



Спектрально-кинетические характеристики фотохромных превращений СПП в циклогексане ($C_{СПП} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $l = 1.5$ мм).

1 — спектр поглощения исходной формы; 2, 3 — спектр поглощения фотоиндуцированной формы при $\tau_0 = 100$ нс и 300 мкс с задержкой 400 мкс соответственно; 4 — спектр поглощения КМ в циклогексане ($C_{КМ} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $l_2 = 1.5$ мм); 5 — спектр поглощения фотоиндуцированной формы в барботированном растворе с добавкой КМ ($C_{КМ} = 5 \times 10^{-3}$ М) при $\tau_0 = 300$ мкс с задержкой 400 мкс; 6, 7 — то же в небарботированном растворе при $\tau_0 = 100$ нс и 300 мкс с задержкой 400 мкс соответственно; 8 — спектр $T-T$ поглощения исходной формы; 9, 10, 11 — изменение оптической плотности небарботированного раствора с добавкой КМ ($C_{КМ} = 5 \cdot 10^{-3}$ М) при 450, 500 нм и в области 580–600 нм соответственно; 12, 13 — то же для барботированного раствора при 450 нм и в области 580–600 нм соответственно.

нам удалось показать [5, 6], что полоса поглощения при 440 нм в спектре фотоиндуцированного поглощения нитрозамещенных спиропиранов обусловлена образованием, по всей вероятности, дис-диоксидного изомера фотоиндуцированной формы. Однако вопрос о $T-T$ -поглощении спиропиранов остался невыясненным. Отсутствие надежных данных о спектре $T-T$ -поглощения этих соединений обусловлено трудностью его измерения из-за наложения на него поглощения фотоиндуцированных окрашенных форм спиропиранов и, по-видимому, малым временем жизни T -состояния при обычных температурах [7].

Целью данной работы является изучение спектров $T-T$ -поглощения и кинетики фотоокрашивания индолинового спиропирана методом лазерного фотовозбуждения с использованием явления $T-T$ -переноса электронной энергии.

Основным объектом исследования служил 1,3,3-триметил-спиро-[(2'-Н,1'-бензо-пиран)-2,2'-индолин] (СПП), растворенный в циклогексане ($C = 10^{-2}$ – 10^{-3} М). В качестве донора триплетной энергии фотовозбуждения использовался кетон Михлера (КМ), характеризующийся высотой триплетного уровня 61.1 ккал. [8]. Спектрально-кинетические исследования этих растворов проводились на установке и по методике, описанной ранее [9], при воздействии излучения второй гармоники рубинового лазера ($\lambda = 347$ нм).

Результаты спектрально-кинетического исследования растворов СПП представлены на рисунке.

Раствор СПП ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ М), незначительно поглощающий на длине волны активирующего излучения (I), при лазерном фотовозбуждении окрашивается до оптической плотности $D_{\max} < 0.4$ (2) в результате образования фотоиндуцированной открытой формы СПП. В отличие от ранее изученных нитрозамещенных индолиновых спиропиранов [5, 6] в спектре СПП, измеренном за время длительности зондирующего импульса $\tau_0 = 100$ нс, полоса поглощения при 440 нм не проявляется, а форма спектра фотоиндуцированного поглощения остается неизменной при термическом обесцвечивании, характеризующемся константой скорости $k = 11.5$ с $^{-1}$ при температуре 26° С.

Неизменность структуры фотоиндуцированной полосы поглощения СПП во времени свидетельствует, по нашему мнению, об электронно-колебательной природе наблюдаемых максимумов, а также о том, что стереоизомерные перестройки окрашенной формы СПП при комнатной температуре происходят за времена, меньшие 10^{-8} с.

Для наблюдения спектра $T-T$ -поглощения исходной формы СПП в его растворе ($C=10^{-2}-10^{-3}$ М) вводился КМ ($C=5 \cdot 10^{-5}$ М), более эффективно поглощающий активирующее излучение (4). КМ, растворенный в циклогексане ($C=5 \cdot 10^{-5}$ М) без СПП, в условиях эксперимента не обнаруживает фотоиндуцированного поглощения в видимой области спектра. Он является эффективным переносчиком триплетной энергии фотовозбуждения к СПП, так как триплетный уровень СПП предположительно расположен при 60 ккал. [9], а синглетное возбужденное состояние находится ниже соответствующего состояния СПП. Об эффективности переноса триплетной энергии фотовозбуждения за время возбуждающего импульса (30 нс) свидетельствуют значительные оптические плотности фотоиндуцированной формы в барботированных азотом растворах (5), чем в растворах, не содержащих КМ (2, 3).

Лазерное фотовозбуждение небарботированного раствора СПП с КМ ($C_{СПП}=5 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{КМ}=5 \cdot 10^{-5}$ М) приводит к появлению полосы фотоиндуцированного поглощения с менее выраженной структурой (6), чем в случае раствора, содержащего только СПП (2). Подобная форма спектра в условиях эффективного заселения триплетного состояния исходной формы СПП может быть обусловлена наложением короткоживущего $T-T$ -поглощения на поглощение окрашенной формы. Действительно, в изменении оптической плотности при 480 (9) и 560 (10) нм наблюдаются экспоненциальные спады. Однако в области 580-600 нм изменения оптической плотности во времени происходят (11). Спектр поглощения, измеренный спустя 400 мкс при длительности зондирующего импульса 300 мкс, преобразуется в виду (7), подобному для раствора СПП (ср. 2 и 7). Отсутствие изменений оптической плотности в длинноволновом диапазоне спектра поглощения позволило нам простым вычитанием кривой 7 из кривой 6 получить спектр предполагаемого $T-T$ -поглощения исходной формы СПП. В пользу такой интерпретации короткоживущего поглощения свидетельствует то, что экспоненциальные спады поглощения при 480 (9) и 560 (10) нм происходят с характеристическим временем $\tau=80$ нс, что в предположении диффузионного тухления триплетного состояния кислородом воздуха дает значение константы диффузионного тухления, равное 10^9-10^{10} с $^{-1}$ ·М $^{-1}$, согласующееся с литературными данными [10].

Спектр поглощения фотоиндуцированной формы барботированного раствора, измеренный при длительности зондирующего импульса 100 нс, подобен спектру фотоиндуцированной формы небарботированного раствора (6). Спад поглощения при 450 нм имеет экспоненциальный характер с характеристическим временем $\tau=600$ нс (12), постоянным при изменении концентрации СПП в пределах $C=10^{-2}-10^{-3}$ М. Уменьшение поглощения при 450 нм сопровождается увеличением оптической плотности окрашенной формы СПП с тем же характеристическим временем (13). Полученные данные, по-видимому, свидетельствуют о том, что в барботированных растворах, в которых не происходит дезактивация триплетного состояния исходной формы СПП кислородом воздуха, наблюдается эффективное образование окрашенной формы из триплетного состояния.

Из сопоставления кинетических кривых 12 и 13 видно, что прирост фотоиндуцированной оптической плотности окрашенной формы СПП в 4-5 раз больше уменьшения оптической плотности предполагаемого $T-T$ -поглощения исходной формы соединения. Если предположить, что эта разница связана только с различием в коэффициентах экстинкции $T-T$ -поглощения исходной формы и $S-S$ -поглощения окрашенной формы (квантовый выход из T -состояния исходной формы в окрашенную полагается равным единице), то при коэффициенте экстинкции окрашенной формы СПП, равном $\epsilon=3 \cdot 10^4$ см $^{-1}$ ·М $^{-1}$ [4], коэффициент экстинкции $T-T$ -поглощения будет составлять $\epsilon_{T-T}=(1/0.6) \cdot 10^4$ см $^{-1}$ ·М $^{-1}$, что удовлетворительно согласуется с данными для гетероциклических соединений [11, 12].

Таким образом, селективное заселение триплетного состояния исходной формы СПП с помощью сенсibilизатора, совпадение константы скорости исчезновения короткоживущего фотоиндуцированного поглощения в небарботированных растворах с константой диффузионного тухления триплетного состояния кислородом воздуха, совпадение характеристических времен исчезновения короткоживущего фотоиндуцированного поглощения и нарастания оптической плотности в полосе поглощения окрашенной формы СПП в барботированных растворах позволяют, по нашему мнению, интерпретировать наблюдаемое короткоживущее фотоиндуцированное поглощение как $T-T$ -поглощение исходной формы исследованного незамещенного индолинового спироспирана.

Литература

- [1] Т. А. Шахвердов, А. В. Шабля. Опт. и спектр., 24, 619, 1968.
- [2] M. Mosse, J. C. Metras. J. Chim. Phys., 64, 691, 1967.
- [3] M. W. Windsor, R. S. Moore, J. R. Novak. Spectrochim. Acta, 18, 1364, 1962.
- [4] T. Bercovič, R. Heiligman-Rim, E. Fischer. Mol. Photochem., 1923, 1969.

- [5] В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков, С. Г. Кузьмин, В. А. Барачевский. *Опт. и спектр.*, 37, 378, 1974.
 [6] В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков, В. А. Барачевский. *Опт. и спектр.*, 37, 1174, 1974.
 [7] H. Vach, J. G. Calvert. *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 2608, 1970.
 [8] Н. Турро. Молекулярная фотохимия. Изд. «Мир», М., 1967.
 [9] И. Л. Белайц, Т. Д. Платонова. *Опт. и спектр.*, 35, 218, 1973.
 [10] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Изд. «Мир», М., 1972.
 [11] S. G. Hadley. *J. Phys. Chem.*, 74, 3551, 1970.
 [12] U. T. Kreibich, U. P. Wild. *J. Mol. Spectr.*, 47, 189, 1973.

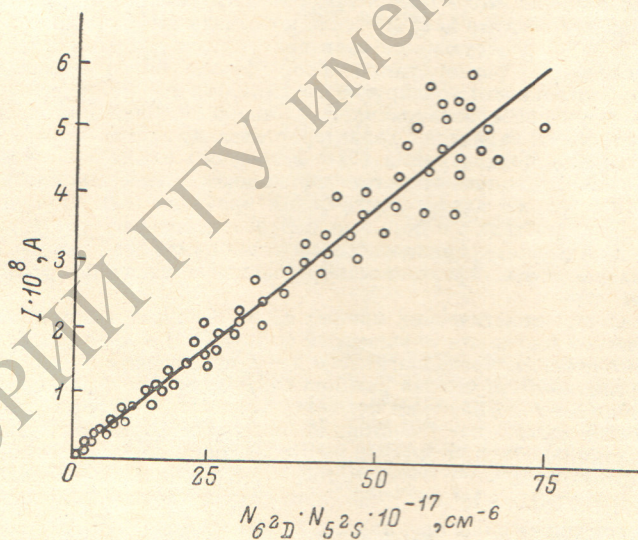
Поступило в Редакцию 24 июня 1975 г.

УДК 537.56

АССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ 6^2D -АТОМОВ РУБИДИЯ

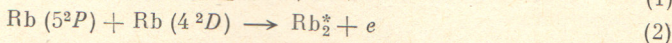
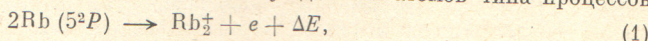
А. Н. Ключарев и В. Ю. Сепман

В оптически возбужденных парах щелочных металлов ассоциативная ионизация является основным процессом, приводящим к образованию молекулярных ионов [1]. Меняя условия оптического возбуждения, в ряде случаев удается выделить вклад отдельных атомных состояний в балансе ионизационных переходов и определить константы соответствующих реакций [2].

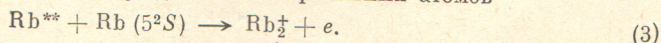


В работе проводится оценка эффективности процесса ассоциативной ионизации с участием высоковозбужденных 6^2D -уровней рубидия. Экспериментальная установка была описана нами ранее в [2, 3].

В условиях эксперимента при оптическом возбуждении паров рубидия светом газоразрядной рубидиевой лампы могут существовать два различных канала, приводящих к ионизации: парные столкновения возбужденных атомов типа процессов



и процессы столкновения высоковозбужденных и нормальных атомов



При этом, согласно [3], константа скорости процесса (1) $\langle Qv \rangle_1 = (3.2 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 475 \text{ К}$, $\Delta E = 0.2 \text{ эВ}$, а вклад процессов (2) и (3) с участием 6^2S , 7^2S , 4^2D , 5^2D , 6^2P считался пренебрежимо малым. Включение в схему возбуждения 6^2D -уровня приводило в эксперименте к резкому (более, чем на порядок) возрастанию ионного тока из объема с парами рубидия. На рисунке приведена экспериментально полученная зависимость ионного тока I (за вычетом его доли, обусловленной процес-