

УДК 541.634

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. ДАРМАНЯН, В. А. КУЗЬМИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФОТОИЗОМЕРОВ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ФОТОЛИЗА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 19 XI 1975)

Полиметиновые красители широко используются в качестве оптических сенсibilизаторов в фотографическом процессе. В последние годы они с успехом применяются в качестве активных сред для лазеров. В связи с этим важное значение представляет изучение путей безызлучательной деградации энергии синглетного возбуждения при прямом облучении молекул полиметиновых красителей в растворах. Процессы цис-транс фотоизомеризации и интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние ответственны за возникновение потерь в резонаторах ОКГ в области генерации, что приводит к невозможности получения генерации на некоторых полиметиновых красителях при лазерной накачке ⁽¹⁾.

Процесс цис-транс фотоизомеризации красителей хорошо изучен на примере карбоцианинов ^(2, 3). Однако до настоящего времени оставался открытым вопрос о принципиальной возможности этого процесса для полиметиновых красителей, у которых полный поворот фрагмента молекулы на 180° невозможен из-за сильных стерических затруднений, обусловленных наличием заместителей в полиметиновой цепи или строением гетероциклического остатка. В ⁽⁴⁾ приводятся лишь косвенные данные о возможном существовании в растворах таких затрудненных стереоизомеров. Настоящая работа посвящена исследованию образования затрудненных фотоизомеров 8,9-дифтортиакарбоцианина и астрофлюксина в пропаноле методом лазерного фотолиза.

Исследования проводились на установке лазерного фотолиза (рис. 1), собранной на основе неодимового лазера, работающего в режиме пассивной модуляции добротности (краситель 3955 в нитробензоле). Длительность импульса 30 нсек. Для получения достаточно большой энергии возбуждающего излучения в 3-й и 4-й гармониках Nd лазера были установлены два усилителя с неодимовыми стержнями 15×302 мм с торцами, скошенными под углом Брюстера. Это обеспечивало энергию в импульсе: 1-я гармоника ($\lambda=1060$ нм) $E \approx 7$ дж, 2-я гармоника ($\lambda=530$ нм) $E \approx 0,3$ дж, 3-я гармоника ($\lambda=353$ нм) $E \approx 3$ мдж, 4-я гармоника ($\lambda=265$ нм) $E \approx 3$ мдж. Для фотовозбуждения растворов также может быть использовано излучение рубинового лазера, работающего в режиме модуляции добротности с длительностью моноимпульса ≈ 30 нсек. и энергией 0,5 дж ($\lambda=694$ нм) и 2-й гармоники ($\lambda=347$ нм) $E \approx 30$ мдж.

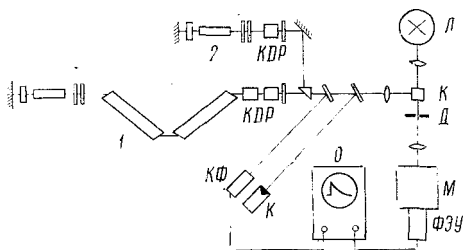


Рис. 1. Схема установки лазерного фотолиза (описание в тексте) 1 — неодимовый ОКГ. 2 — рубиновый ОКГ

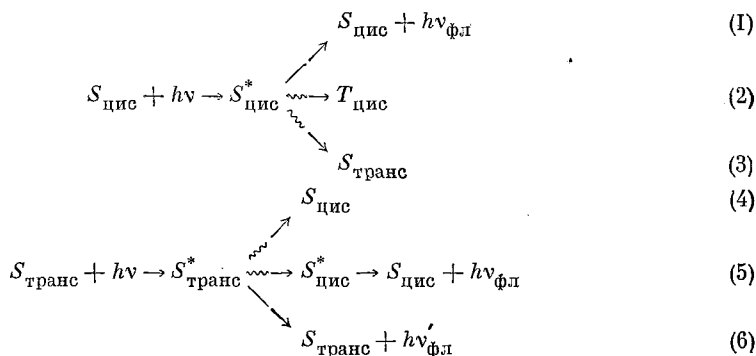
В качестве зондирующего источника использовалась лампа ДКсШ-120, работающая в непрерывном режиме. Зондирующий свет, прошедший через кювету, фокусировался на диафрагму, а затем на щель монохроматора ДМР-4. Сигнал регистрировался сильноточным ФЭУ-84 и осциллографом с памятью С1-47а. Временное разрешение системы $\tau=40$ псек. Запуск осциллографа осуществлялся одновременно с моментом генерации лазера при помощи сигнала, который снимался с коаксиального фотоэлемента Ф1-1. Калориметром ИМО-2 осуществлялся контроль энергии лазерного импульса.

Использование для зондирующего источника ксеноновой лампы, работающей в непрерывном режиме, и сильноточного ФЭУ имеет преимущество по сравнению со схемами, использующими П-образные зондирующие импульсы. Отпадает необходимость системы синхронизации зондирующей вспышки с лазерным импульсом и появляется возможность работы в режиме усиления исследуемого сигнала, что облегчает изучение кинетики и повышает точность измерения дифференциальных спектров поглощения короткоживущих продуктов с малыми квантовыми выходами.

Возбуждающее излучение фокусировалось на кварцевую кювету (1×1 см²), конструкция которой предусматривала возможность откачки кислорода из раствора.

Возбуждение полиметиновых красителей осуществлялось 2-й гармоникой неодимового лазера. Перед измерением дифференциальных спектров затруненных фотоизомеров строилась дозовая характеристика исследуемого красителя: зависимость выхода продукта от энергии вспышки. Дифференциальные спектры поглощения снимались в области насыщения растворов, что обеспечивало высокую точность полученных спектров с ошибкой $\Delta D \leq 0,01$. Спектры флуоресценции красителей снимались на флуориметре Aminco Boiman (ФЭУ, R 136). Измерения были выполнены в пропаноле (х.ч) при комнатной температуре. Концентрация красителей выбиралась $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$ М.

Рассмотрение молекулярных моделей Стюарта — Бриглеба показывает, что как транс-, так цис-конфигурации красителей испытывают сильные пространственные затруднения за счет заместителей в мезоположении или в гетероостатках, которые приводят к деформации углов, поворотам вокруг связей полиметиновой цепи и нарушают компланарность молекулы. Поворот полиметиновой цепи вследствие этого возможен лишь на угол $< 180^\circ$. Сравнение полос поглощения красителей с шириной полосы поглощения незамещенного тиакарбоцианина, согласно ⁽⁴⁾, показывает, что красители в растворе при комнатной температуре существуют в виде смеси стереоизомеров, причем равновесие сильно смещено в сторону более устойчивой в данном случае цис-конфигурации. При импульсном фото-возбуждении красителей протекают реакции по следующей схеме:



В результате конкуренции реакций (1), (3) и (4) — (6) после лазерного импульса устанавливается фотостационарное равновесие цис-транс-фото-

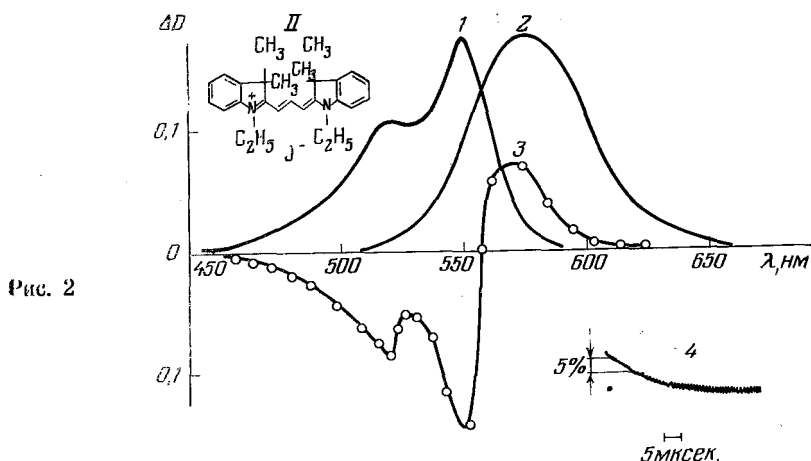


Рис. 2

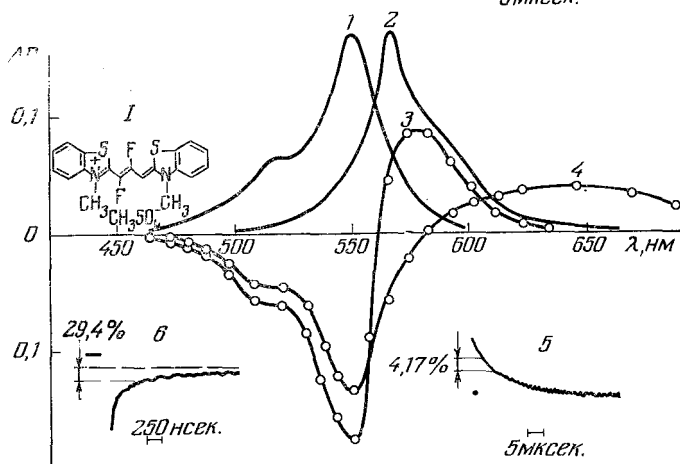


Рис. 3

Рис. 2. 1 — спектр поглощения исходного раствора астрфлюксина, 2 — спектр флуоресценции (неисправленный); 3 — дифференциальный спектр поглощения фотоизомера ($\tau=200$ нсек.); 4 — осциллограмма гибели фотоизомера при $\lambda=574$ нм

Рис. 3. 1 — спектр поглощения 8,9-дифтортиакарбоцианина; 2 — спектр флуоресценции (неисправленный); 3 — дифференциальный спектр фотоизомера ($\tau=1$ мсек.); 4 — триплет-триплетный спектр поглощения ($\tau=200$ нсек.); 5 — осциллограмма гибели фотоизомера при $\lambda=574$ нм в присутствии кислорода; 6 — осциллограмма гибели триплетного состояния и фотоизомера при $\lambda=550$ нм в присутствии кислорода

изомеров. После прекращения действия лазерного импульса идет релаксация транс-фотоизомеров в цис-конфигурацию



а также деградация триплетного возбуждения в результате интеркомбинативной конверсии в основное состояние



Квантовые выходы флуоресценции и фотоизомеризации были получены методом сравнения со стандартом, в качестве которого был выбран 3,3-диэтилтиакарбоцианиниид. Кинетика дезактивации триплетного состояния красителя I подчиняется закону 1-го порядка. Для насыщенного кислородом раствора константа скорости дезактивации составляет $4,2 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$. Для идентификации триплетного состояния красителя I был использован триплет-триплетный перенос энергии. В качестве донора триплетной энергии использовался антрацен. Возбуждение 3-й гармони-

Таблица 1

Значения квантовых выходов флуоресценции Φ_f , фотоизомеризации Φ_i , констант скоростей дезактивации фотоизомеров и триплетных молекул полиметиновых красителей

Краситель	Φ_f	Φ_i	k_i , сек ⁻¹	k_s , сек ⁻¹
I	0,005	0,83	$1,0 \cdot 10^5$	$9,3 \cdot 10^5$
II	0,028	0,97	$1,0 \cdot 10^5$	—

кой смеси антрацена и I в обескислороженном растворе приводит к появлению спектра триплет-триплетного поглощения красителя I. Из полученных данных следует, что фотоизомеризация красителей происходит на синглетно возбужденном уровне. Изучение кинетики дезактивации фотоизомеров красителей показало, что гибель следует закону 1-го порядка, а константы скорости дезактивации не зависят от присутствия кислорода воздуха в растворе.

Значения констант скоростей дезактивации затрудненных транс-фотоизомеров исследуемых красителей (табл. 1) примерно на три порядка выше соответствующей константы для незамещенного тиакарбоцианина⁽²⁾. Это указывает на низкие энергии активации релаксации фотоизомеров и связано с сильными пространственными затруднениями, которые испытывают молекулы в транс-конфигурации за счет заместителей в мезоположении или в гетероостатках.

Полученные результаты для астрофлюксина позволяют понять механизм возникновения наведенных потерь в красителе, препятствующий получению на нем генерации при лазерной накачке. При прямом фотовозбуждении 97% возбужденных синглетных молекул переходят в затрудненный транс-фотоизомер, спектр поглощения которого в длинноволновой области перекрывается со спектром флуоресценции красителя (рис. 2), что и препятствует возникновению генерации. Для незамещенного тиакарбоцианина получена генерация, так как 95% возбужденных молекул переходят в цис-фотоизомер⁽⁵⁾, спектр поглощения которого сдвинут на 10—15 нм в коротковолновую область и нет перекрытия поглощения фотоизомера с областью генерации.

Авторы выражают благодарность М. М. Кульчицкому за предоставление полиметиновых красителей.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Мосовников, А. Н. Рубинов и др., Журн. прикл. спектроскоп., т. 20, в. 1, 42 (1974).
- ² Ю. И. Лифанов, В. А. Кузьмин и др., Хим. высоких энергий, т. 7, в. 4, 321 (1973).
- ³ R. Steiger, R. Kitzing et al., J. Photogr. Sci., v. 22, 151 (1974).
- ⁴ Л. М. Ягупольский, М. М. Кульчицкий и др., Журн. орг. хим., т. 11, в. 4, 880 (1975).
- ⁵ Ю. И. Лифанов, В. А. Кузьмин и др., Журн. прикл. спектроскоп., т. 20, в. 2, 221 (1974).