

Л.Г. Самсонова, Т.Н. Копылова, Н.Н. Светличная, О.С. Андриенко

Генерация лазерного излучения *транс*-стильбеном и его метилзамещенными

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, г. Томск

Поступила в редакцию 20.01.2000 г.

Генерационные свойства и фотостабильность *транс*-стильбена и его метилзамещенных в растворах исследованы при накачке излучением эксимерного ХеСl-лазера. Показано, что фотостабильность соединений зависит от интенсивности излучения накачки, а именно она возрастает при увеличении интенсивности облучения. Этот факт объясняется возможной конкуренцией процессов фотоизомеризации молекул и вынужденного излучения.

Введение

Молекула стильбена является очень распространенным объектом при изучении реакции фотоизомеризации. Исследование его ведется уже на протяжении нескольких десятилетий и к настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал. Для стильбена характерно, что реакция фотоизомеризации протекает как в жидкой, так и в газообразной среде и с большой скоростью в обоих направлениях.

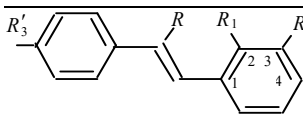
Показано [1], что *цис* → *транс*-реакция осуществляется за 0,3–2 пс в жидких средах, а *транс* → *цис*-реакция за 100 пс [2]. В первом случае реакция протекает практически безбарьерно, во втором – молекуле необходимо преодолеть небольшой ~3,5 ккал/моль барьер [1, 2].

Основными каналами распада S_1 -состояния *транс*-стильбена являются безызлучательная дезактивация в S_0 -состояние без изменения геометрии молекулы и изомеризация (поворот фенильных колец относительно этиленовой цепи), в результате которой образуется *цис*-форма в S_0 -состоянии.

Излучательный процесс дезактивации возбужденного состояния *транс*-стильбена маловероятен. Квантовый выход флуоресценции *транс*-стильбена в растворах при комнатной температуре составляет 3–8% в зависимости от условий эксперимента [1, 3, 4], а время жизни флуоресценции ~100 пс [4].

Таблица 1

Исследованные соединения и их обозначения

	R_1	R_2	R_3	R'_1	R'_2	R'_3
<i>транс</i> -Стильбен	H	H	H	H	H	H
Ф – (2М)Ф	CH ₃	H	H	H	H	H
Ф – (3М)Ф	H	CH ₃	H	H	H	H
Ф – (4М)Ф	H	H	CH ₃	H	H	H
Ф – (4М ₃)Ф	H	H	(CH ₃) ₃	H	H	H
(4М)Ф – (2М)Ф	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H
(4М)Ф – (3М)Ф	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H
Ф – C(CH ₃) = CH – Ф	H	H	H	H	CH ₃	H

При наличии таких фотофизических свойств трудно ожидать, что *транс*-стильбен способен генерировать лазерное излучение. Однако эта возможность реализуется при накачке эксимерным ХеСl-лазером.

В настоящей статье исследованы генерационные свойства и фотостабильность этанольных растворов *транс*-стильбена и его метилзамещенных. Набор исследованных молекул представлен в табл. 1.

Эксперимент

Генерационные свойства и фотостабильность исследовались на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Источником накачки служил эксимерный ХеСl-лазер с $\lambda = 308$ нм, длительностью импульса на полувысоте 10 нс, средней энергией в импульсе 35 мДж. Резонатором служили грань кюветы и диэлектрическое зеркало с коэффициентом отражения 80–90% в области излучения соединений 350–370 нм.

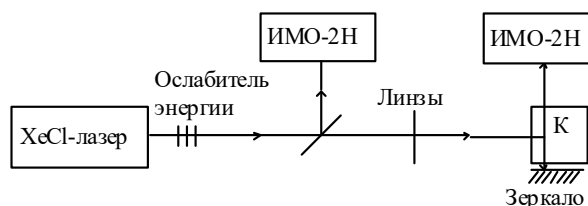


Рис. 1. Принципиальная схема установки для исследования генерации соединений; К – кювета с раствором

Для изучения спектральных свойств молекул использованы спектрофотометр «Specord-M40» и спектрофлуориметр «Hitachi 850».

Результаты и их обсуждение

Спектрально-люминесцентные свойства исследованных соединений приведены в табл. 2. Видно, что метилзамещение в различных положениях фенильных колец *транс*-стильбена незначительно влияет на положение спектров поглощения и флуоресценции. Излучательные свойства всех соединений также близки. Приведенные значения

квантового выхода флуоресценции ($\Phi_{\text{фл}}$) метилзамещенных определены по стандартной методике [5]. В качестве эталона сравнения взят *транс*-стильбен с квантовым выходом 5% [4]. Очень слабая флуоресценция этих соединений говорит о том, что метильные группы не являются препятствием для фотоизомеризации молекулы.

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные свойства этанольных растворов *транс*-стильбена и его метилзамещенных

Соединение	$\lambda_{\text{пг}}$, нм	ϵ_1 ,	$\lambda_{\text{пг}}^2$, нм	ϵ_2 ,	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\Phi_{\text{фл}}$
		л моль·см		л моль·см		
<i>транс</i> -Стильбен	294	26900	307,6	26000	348	0,05 [4]
Ф-(2М)Ф	297,6	23500	–	–	358	0,06
Ф-(3М)Ф	296,7	28400	308,6	27450	350	0,07
Ф-(4М)Ф	298,5	30200	311,5	29700	355,5	0,09
(4М)Ф-(2М)Ф	302	24400	–	–	363	0,05
Ф-(4М ₃)Ф	301,2	31200	313,4	31400	354	0,06
Ф-C(CH ₃)=CH-Ф	274,7	18800	–	–	–	0,0

Введение метильной группы в этиленовое звено (соединение Ф – C(CH₃) = CH – Ф) приводит к существенному коротковолновому сдвигу спектра поглощения и исчезновению излучательных свойств. Это соединение, по-видимому, находится в *цис*-конфигурации. Подтверждением тому может быть сходство свойств этой молекулы и *цис*-стильбена: близкое расположение максимумов полос поглощения 274 и 277 нм [6] соответственно и отсутствие флуоресценции.

Все исследованные соединения, за исключением Ф – C(CH₃) = CH – Ф, способны генерировать лазерное излучение при накачке эксимерным ХеСl-лазером. Генерационные характеристики приведены в табл. 3.

Таблица 3

Генерационные свойства этанольных растворов *транс*-стильбена и его метилзамещенных ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Соединение	$\lambda_{\text{ген}}$, нм	$\eta_{\text{макс}}$, %	K_{308} , см ⁻¹
<i>транс</i> -Стильбен	348	4,1	128
Ф-(2М)Ф	358,6	5,5	102
Ф-(3М)Ф	351,4	4,8	138
Ф-(4М)Ф	355	4,5	141
Ф-(4М ₃)Ф	355,5	3,2	156
(4М)Ф-(2М)Ф	363	1,7	113
(4М)Ф-(3М)Ф	357	2,9	143

Транс-стильбен и метилзамещенные генерируют в довольно жестких условиях. Генерация осуществляется при высоких концентрациях, когда коэффициент поглощения на $\lambda = 308$ нм достигает 100 см⁻¹ и более. В этих условиях генерация развивается в очень узкой пристеночной области объема красителя. Пороговые уровни плотности мощности накачки достигают ~10 МВт/см², что значительно выше, чем для паратерфенила, генерирующего в этой же области.

Факт генерации лазерного излучения *транс*-стильбеном при столь малых времени жизни и квантовом выходе флуоресценции не является тривиальным и для объяснения требует дополнительных данных. Ключом к пониманию этого вопроса могут быть работы [7, 8]. Суть их заключается в следующем. Молекулы *транс*-стильбена и некоторых простых замещенных возбуждались пикосекундным лазерным излучением при выходе последних из

сопла сверхзвуковой струи. Регистрировалось время затухания флуоресценции в зависимости от длины волны возбуждения, а именно от запаса колебательной энергии в S_1 -состоянии. Установлено, что частота 0–0 перехода составляет 310,1 нм, а высота потенциального барьера S_1 -состояния ~1200 см⁻¹ [8]. В работах показано, что при возбуждении частотами, заселяющими нижние колебательные уровни S_1 -состояния, флуоресценция затухает за время порядка 2 нс, а при возбуждении выше потенциального барьера флуоресценция затухает за 80 пс. При создании запаса колебательной энергии в S_1 -состоянии, примерно равного величине потенциального барьера, кривые затухания имеют биэкспоненциальный характер, с пико- и нано-составляющими.

В условиях нашего эксперимента возбуждение *транс*-стильбена излучением эксимерного лазера с $\lambda = 308$ нм создает именно эти условия: заселяются самые нижние колебательные уровни S_1 -состояния. Высокая интенсивность и крутой передний фронт импульса накачки, а также высокие концентрации *транс*-стильбена приводят к генерации вынужденного излучения до того, как молекула успеет преодолеть потенциальный барьер за счет энергии теплового движения окружающих молекул и перейти в *цис*-форму.

Попытки получить генерацию на этанольном растворе *транс*-стильбена при накачке излучением КгСl-лазера с $\lambda = 222$ нм в аналогичных условиях ($W_n \sim 30$ МВт/см², $\tau = 8$ нс, $C = 5$ ммоль/л) не увенчались успехом.

Примечательно, что возбуждение флуоресценции частотами $\nu < \nu_{\text{пор}}$ не приводит к изменению квантового выхода флуоресценции. В режиме спонтанного излучения молекулой реакция фотоизомеризации преобладает над излучением независимо от энергии кванта возбуждения. В генерационных условиях, описанных выше, процесс вынужденного излучения и реакция фотоизомеризации становятся конкурирующими процессами.

Наряду с генерационными свойствами исследована фотостабильность *транс*-стильбена и его замещенных. Этанольные растворы с концентрацией 0,5 ммоль/л облучались излучением ХеСl-лазера различной интенсивности (нефокусированным излучением $S = 0,8 \times 2,8$ см, фокусированным $S = 0,15 \times 0,9$ см и фокусированным, но ослабленным наполовину с помощью нейтрального фильтра). До и после облучения регистрировались спектры поглощения. По изменению оптической плотности раствора в длинноволновой полосе рассчитывалось количество молекул в единице объема, претерпевших фотопревращения ($N_{\text{ф}}$), и оценивался квантовый выход фотораспада по формуле

$$\gamma = N_{\text{ф}}/N^*,$$

где N^* – число квантов света, поглощенных в единице объема раствора.

Зависимости квантового выхода фотопревращений от интенсивности облучения представлены на рис. 2. Результаты показывают, что при увеличении плотности мощности излучения фотостабильность соединений выше, чем при облучении менее интенсивным светом. По-видимому, это объясняется тем, что при больших интенсивностях возбуждающего излучения увеличивается доля вынужденного излучения молекул. При этом молекула успевает излучить квант света до того, как перейдет в *цис*-форму. Наименьший квантовый выход фотораспада *транс*-стильбена, равный $2 \cdot 10^{-2}$, соответствует случаю, когда раствор находился в режиме генерации. В отсутствие резонатора и при

ослаблении интенсивности примерно в 30 раз квантовый выход фотораспада возрастает на порядок.

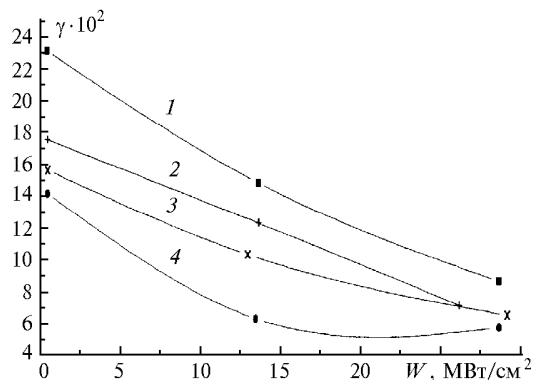


Рис. 2. Зависимость квантового выхода фотораспада от интенсивности излучения ХеСl-лазера: 1 – Ф-(2М)Ф; 2 – *транс*-стильбен; 3 – Ф-(3М)Ф; 4 – Ф-(4М)Ф

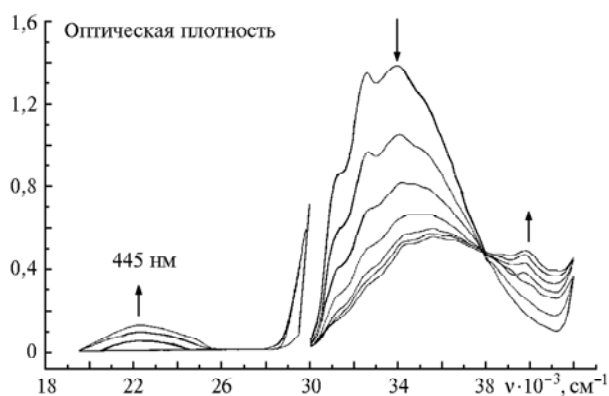


Рис. 3. Изменение спектра поглощения этанольного раствора *транс*-стильбена под действием облучения ХеСl-лазером

Что касается природы фотопродуктов, то основным, по-видимому, является *цис*-стильбен, максимум поглощения которого лежит в области 277 нм [5]. Действительно, в спектрах поглощения, наряду с падением интенсивности основной полосы поглощения *транс*-стильбена в процессе облучения, наблюдается деформация коротковолнового крыла полосы с ростом поглощения (рис. 3). Поскольку образующийся *цис*-стильбен длинноволновым краем полосы может поглощать возбуждающее излучение 308 нм, то он также должен испытывать фотопревращения. Основными продуктами при

этом могут быть *транс*-стильбен и дигидрофенантрен [2]. Последний, в свою очередь, в присутствии кислорода воздуха окисляется до фенантрена [2]. Поглощение дигидрофенантрена является более коротковолновым по отношению к поглощению *транс*-стильбена, а поглощение фенантрена обрывается в области 28000 см⁻¹. Тем не менее в процессе облучения за длинноволновой полосой поглощения *транс*-стильбена появляется полоса с $\lambda = 454$ нм (22000 см⁻¹). Трудно судить о природе этого фотопродукта, но, возможно, ему соответствует тетрафенилциклобутан – продукт реакции димеризации *транс*-стильбена, образующийся также с участием возбужденного состояния [9].

Заключение

Таким образом, нами показана возможность получения генерации *транс*-стильбена в растворах, основным условием реализации которой является, по-видимому, возбуждение молекул практически на нулевой колебательный уровень S_1 -состояния. При высоких плотностях возбуждающего излучения и больших концентрациях соединений при отсутствии запаса колебательной энергии в S_1 -состоянии процесс вынужденного излучения конкурирует с реакцией изомеризации.

Метилзамещение слабо влияет на спектрально-люминесцентные, генерационные свойства и фотостабильность, а следовательно, не оказывает существенного ингибирующего действия на реакцию фотоизомеризации.

Более сильным фактором, влияющим на скорость фотопревращений молекул, является создание условий, при которых излучательный процесс и фотоизомеризация становятся конкурирующими процессами, т.е. условий вынужденного излучения.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 98-03-32082а и № 98-02-03026).

1. Sension R.J., Repinec S.T., Szarka A.Z., Hochstrasser R.M. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98(8).P. 6291–6315.
2. Waldeck D.H. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 415–436.
3. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
4. Yoshiharo K., Namiki A., Sumitani M., Nakashima N. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 7. P. 2892–2895.
5. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Т.О. Беккера. Л.: Химия, 1976. 378 с.
6. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 380 с.
7. Banares L., Heikal A.A., Zewail A.H. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 11. P. 4127–4130.
8. Heikal A.A., Baskin J.S., Banares L., Zewail A.H. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 572–590.
9. Шенберг А. Препаративная органическая фотохимия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 443 с.

L.G. Samsonova, T.N. Kopylova, N.N. Svetlichnaya, O.S. Andrienko. **Laser generation of *trans*-stilbene and its methyl-derivatives.**

Lasing properties and photostability of *trans*-stilbene and its methyl-derivatives in solutions was studied under excimer XeCl-laser pumping. It was shown that the photostability of the compounds depends on the pump radiation intensity, namely it rise when the irradiation intensity increases. This fact was explained by possible competition of the molecule photoisomerization and induced radiation processes.