

07;12

Исследование спектров кругового дихроизма в протравных азокрасителях

© С.С. Петрова, В.Г. Шавердова

Институт кибернетики АН Грузии,
0186 Тбилиси, Грузия

(Поступило в Редакцию 28 июня 2006 г.)

Исследованы фотогиротропные свойства ряда протравных желтых азокрасителей в желатиновой и полимерной матрицах в исходном состоянии и под воздействием циркулярно-поляризованного света. Дано модельное объяснение полученных экспериментальных результатов.

PACS: 78.40.Me

Известно, что под воздействием линейно- и циркулярно-поляризованного света в светочувствительной среде может возникнуть анизотропия и гиротропия. Впервые явление возникновения анизотропии в изначально изотропной среде под воздействием линейно-поляризованного света было обнаружено Вейгертом в 1919 г. [1]. Возникновение гиротропии под воздействием циркулярно-поляризованного света было обнаружено в 1928 г. Зохером и Копером в системах галогенидов серебра в желатиновой матрице [2].

С появлением лазеров и созданием более совершенной измерительной аппаратуры появилось большое количество работ, посвященных исследованию фотогиротропии [3–6]. Ш.Д. Какичашвили показал, что как фотоанизотропия, так и фотогиротропия представляет собой проявление изначальных свойств взаимодействия электромагнитного поля и вещества. В конечном счете, все многообразие явлений взаимодействия света с поглощающей средой должно приводить к продукту реакции, который при макроскопическом рассмотрении проявляет как анизотропные, так и гиротропные свойства [7].

В твердых растворах ряда азокрасителей поглощающая свет молекула претерпевает серию конформационных транс- и цис-переходов. Благодаря жесткости матрицы возникает некоторое преобладание цисоидных форм, что и приводит к макроскопически наблюдаемой анизотропии, а в некоторых случаях и гиротропии.

Ранее предполагалось, что ориентация оси наведенной фотоанизотропии совпадает с ориентацией плоскости поляризации воздействующего излучения. Однако в 1984 г. Ш.Д. Какичашвили обнаружил эффект поворота оси фотоиндуцированной анизотропии в средах на базе протравных желтых азокрасителей относительно плоскости поляризации линейно-поляризованного света [8]. Была исследована дисперсия поворота оси в зависимости от длины волны анализирующего излучения и от энергетической экспозиции. В исследованных материалах поворот происходил по часовой стрелке [9].

Согласно сенситометрической системе, величина поворота оси анизотропии вычисляется по формуле (1) из измерений интенсивности света, прошедшего через образец с ориентациями относительно измерительных поляризаторов: I_{45} , I_{-45} , I_{90} , I_0 . Измерения проводились на модернизированном спектрофотометре СФ-18

$$\alpha = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{I_{45} - I_{-45}}{I_{90} - I_0}. \quad (1)$$

Было выдвинуто предположение, что поворот оси анизотропии вызывается возникновением в среде светоиндуцированной гиротропии комплексного циркулярного двулучепреломления. Подобные среды под воздействием активничного линейно-поляризованного света по-разному взаимодействуют с его лево- и правовращательными компонентами.

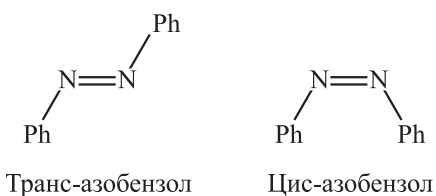
Первоначально эффект светоиндуцированной гиротропии был обнаружен во введенных в желатиновую матрицу образцах с красителем „Протравной чисто-желтый“ (ПЧЖ). Концентрации красителя составляли 1.5 mol/l и выше, что соответствовало образованию молекулярных агрегатов. Облучение проводилось активничным линейно-поляризованным излучением He–Cd-лазера ($\lambda = 441.6 \text{ nm}$) [10]. Аналогичное явление было затем обнаружено и в других азокрасителях. Получены количественные закономерности [11].

Возникновение гиротропии при засветке линейно-поляризованным светом может быть объяснено тем, что при указанных условиях в образцах одновременно с протеканием селективной по ориентации молекул транс-цис-изомеризацией с некоторым преобладанием формируется энантиомер правой модификации, что и вызывает поворот оси анизотропии по часовой стрелке.

Известно, что оптическая активность (круговой дихроизм, КД) в видимой области спектра почти полностью обусловлена активными хромофорами (двойная связь, гидроксильная и карбоксильная группы и т.д.), имеющими полосу поглощения с максимумом, достаточно близким к видимой области спектра [12].

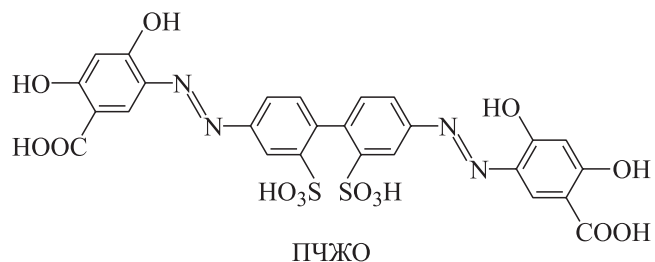
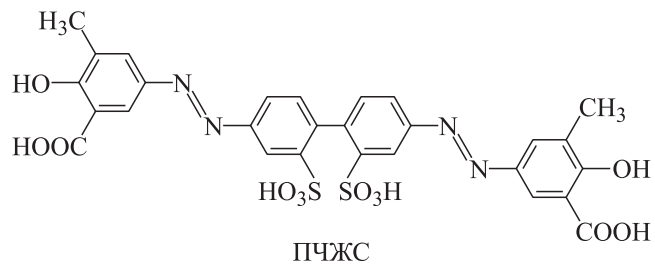
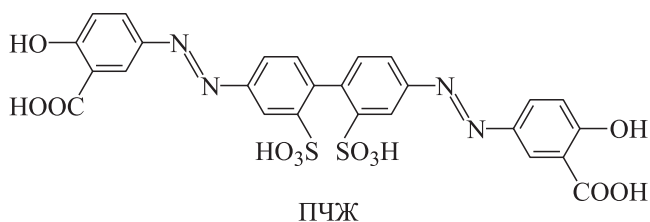
Даже если хромофор в силу симметричности не является оптически активным, он может при взаимодействии с асимметричным молекулярным окружением приобрести оптическую активность, так как результирующий КД — всегда результат аддитивного вклада нескольких близко расположенных групп атомов в сложной молекуле [13].

В исходном незасвеченном состоянии молекулы протравных азокрасителей преимущественно существуют в виде транс-форм как энергетически более выгодных. Однако в общем конгломерате молекул всегда имеется некоторое их количество в цис-конформации. Транс-изомеры как более симметричные не должны проявлять сколько-нибудь заметной оптической активности, в то время как цис-изомеры должны. Определяющее влияние на направление вращения, на наш взгляд, оказывает то, что угол между бензольным кольцом и азогруппой составляет $\sim 120^\circ$ [14]. Очевидно, что при поглощении света с большей вероятностью будет происходить разворот фрагмента молекулы по часовой стрелке, т.е. будет формироваться правовращающий энантиомер. Ниже приведены структурные формулы азобензола, составляющего основу исследуемых красителей.



В использованных при проведении данного исследования протравных азокрасителях — ПЧЖ и его специально синтезированных аналогах ПЧЖС и ПЧЖО — к числу активных хромофоров можно отнести двойную связь $-N=N-$, гидроксильную группу $-OH-$, карбоксильную группу $-COOH-$, метильную группу CH_3 , сопряженные двойные связи. Молекулы рассматриваемых красителей — это симметричные дисазокрасители, имеющие значительно больше степеней свободы. Поглощение кванта актиничного излучения может вызвать образование различных цисоидных форм, но и в этом случае вероятность образования правовращающих энантиомеров оказывается несколько большей, что и наблюдается в эксперименте.

Ниже приводятся структурные формулы красителей, использованных в данной работе



На регистрирующем дихрографе ДХР-02 были получены спектры КД красителей в исходном незасвеченном состоянии (рис. 1). Как видно из рисунка, все рассмотренные красители обнаруживают КД в широком спектральном интервале. В данной работе мы ограничимся рассмотрением участков кривых КД вблизи полосы поглощения данных красителей, чтобы свести к минимуму влияние матрицы на величину оптической активности, вызываемой красителем.

Для всех трех красителей в рассматриваемом спектральном интервале кривая КД знакопеременна. S-образная форма кривой КД с переходом через точку инверсии свидетельствует о наличии как минимум двух поглощающих активных хромофоров. В рассматриваемой области спектра положительные максимумы КД для всех трех красителей приходятся на интервал ~ 450 nm. Максимумы КД для красителя ПЧЖС имеют большую, а для ПЧЖО — меньшую величину по сравнению с аналогичным максимумом для ПЧЖ. Такие различия в спектрах

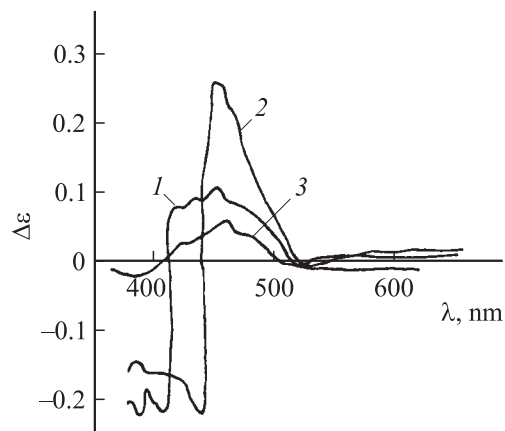


Рис. 1. Спектры КД красителей в исходном состоянии: 1 — ПЧЖ; 2 — ПЧЖС; 3 — ПЧЖО.

КД незасвеченных образцов определяются структурными особенностями молекул данных красителей: метильная группа $-\text{CH}_3$ — в метаположении к азогруппе в красителе ПЧЖС увеличивает асимметрию поглощающего хромофора, что и приводит к возрастанию высоты максимумов КД данного красителя. Гидроксильная группа $-\text{OH}$ — в ортоположении к азогруппе, образуя водородную связь, стабилизирует молекулу красителя ПЧЖО, делает ее более симметричной: максимумы КД более размыты, значения их гораздо меньше.

Как известно [12], полоса КД может быть охарактеризована параметром R — силой вращения полосы, приблизительно представляющей собой площадь под гауссовой кривой зависимости $\Delta\varepsilon = f(\lambda)$, где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$ — разность молярных коэффициентов погашения L - и R -компонентов света

$$R \sim 1.23 \cdot 10^{-42} [\theta_0] \frac{\Delta}{\lambda_0}, \quad (2)$$

где λ_0 — длина волны, соответствующая точке максимума на кривой КД, $[\theta_0]$ — это $[\theta]$ при λ_0 и Δ — полуширина полосы при $1/e$ от ее высоты. При построении кривой принято использовать эллиптичность $[\theta] = 3300\Delta\varepsilon$. Рассчитанные силы вращения длинноволновой полосы при $\lambda = 450 \text{ nm}$ составили: для красителя ПЖЧ — $R = 32.5 \cdot 10^{-42}$, $[\theta_0] = 297$; для ПЧЖС — $56.4 \cdot 10^{-42}$, $[\theta_0] = 825$; для ПЧЖО — $20 \cdot 10^{-42}$, $[\theta_0] = 198$.

Известно, что величина КД связана с концентрацией оптически активного вещества, причем до определенных концентраций, пока нет явлений, связанных с агрегацией, — связь линейная [12].

На рис. 2 представлены спектры КД для эталонного (в данном исследовании) красителя ПЖЧ при трех концентрациях красителя: 0.375, 0.75 и 1.5 mol/l. Как видно из приведенного рисунка, длинноволновый максимум

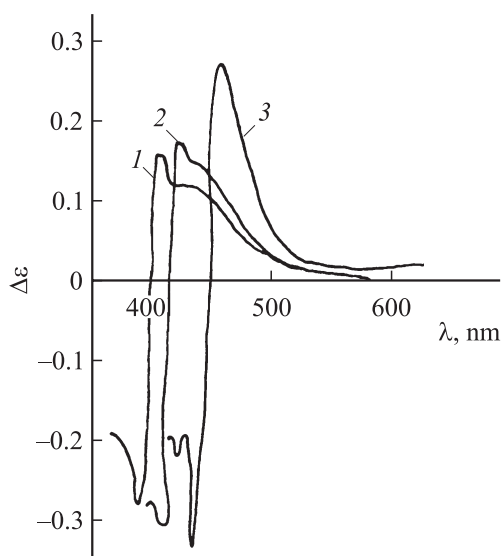


Рис. 2. Спектры КД для эталонного красителя ПЖЧ: 1 — для концентрации 0.375 mol/l; 2 — для 0.75; 3 — для 1.5.

растет с увеличением концентрации, с одновременным сдвигом в сторону длинных волн, в то же время более коротковолновым оказывается максимум для меньшей концентрации красителя; далее идет тонкая структура, интерпретировать которую затруднительно (рис. 2).

Естественным продолжением этих исследований было использование актиничного циркулярно-поляризованного света ($\lambda = 441.6; 488 \text{ nm}$) для более детального изучения процессов, происходящих в этих средах.

Линейно-поляризованный свет от лазера преобразовывался в циркулярный посредством пластины $\lambda/4$. Образец помещался в держатель, который имел возможность механического вращения вокруг оптической оси. В течение всего процесса актиничной засветки образец медленно вращался. Эта мера позволяла избавляться от остаточной эллиптичности актиничного излучения, так как возникающая при этом индуцированная анизотропия может иногда полностью замаскировать фотогиротропный эффект.

На рис. 3 приведены спектры кругового дихроизма красителя ПЧЖ, засвеченного попеременно право- и левоциркулярным светом при двух экспозициях: 50 и 270 J/cm² (рис. 3).

Аналогичный вид имеют спектры КД красителя ПЧЖС, засвеченного право- и левоциркулярным излучением Ag-лазера с $\lambda = 488 \text{ nm}$. Как видно из приведенных рисунков, воздействие право- и левоциркулярного излучения приводит к существенно различным результатам, хотя в обоих случаях с ростом экспозиции количественные значения КД растут.

Из рассмотрения матрицы Джонса фотогиротропной среды, просвеченной левоциркулярным светом, находим значения интенсивности прошедшего пучка [7]:

$$I_- = e^{-2\kappa(n\tau)_-d}, \quad (3)$$

соответственно при просвечивании правоциркулярным светом значения интенсивности прошедшего пучка будут следующими:

$$I_+ = e^{-2\kappa(n\tau)_+d}, \quad (4)$$

где

$$(n\tau)_- = -\frac{\ln I_-}{2\kappa d} \quad (5)$$

амплитудный коэффициент левоциркулярного поглощения,

$$(n\tau)_+ = -\frac{\ln I_+}{2\kappa d} \quad (6)$$

амплитудный коэффициент правоциркулярного поглощения. Тогда

$$[(n\tau)_+ - (n\tau)_-] = -\frac{1}{2\kappa d} \frac{I_+}{I_-} \quad (7)$$

разность амплитудных коэффициентов кругового поглощения — круговой дихроизм.

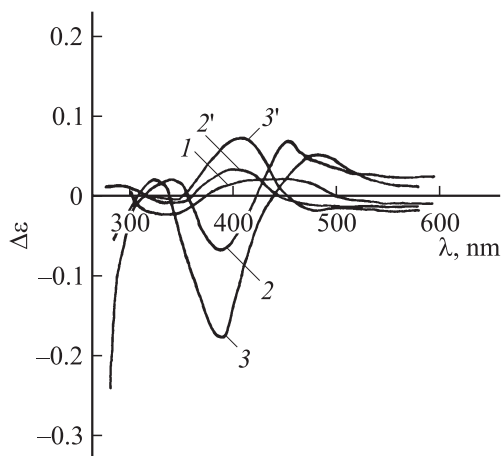


Рис. 3. Спектры КД ПЧЖ, засвеченного право- и левоциркулярным светом: 1 — исходный спектр; 2 — для право-, 2' — для левоциркулярной засветки (экспозиция 50 J/cm^2); 3 — для право-, 3' — для левоциркулярной засветки (экспозиция 270 J/cm^2).

Как показали экспериментальные результаты, исходная незасвеченная среда обладает КД вида: $[(n\tau)_+ - (n\tau)_-] > 0$, что означает некоторое преобладание поглощающего правоциркулярного энантиомера.

Так как при облучении образца левоциркулярным светом в поглощении участвуют в основном левоциркулярные энантиомеры, которые при этом деструктурируют, то неравенство примет вид

$$[(n\tau)_+ - (n\tau)_-] > [(n\tau)_+ - (n\tau)_-]_{out}, \quad (8)$$

так как $(n\tau)_-$ при этом уменьшается. Из экспериментального графика видно, что облучение образца левоциркулярным светом приводит к возрастанию положительного максимума относительно исходного, незасвеченного.

При засветке правоциркулярным светом должно уменьшаться количество $(n\tau)_+$, а так как предположительно их количество в процентном отношении превышает количество $(n\tau)_-$, то неравенство будет иметь вид:

$$[(n\tau)_+ - (n\tau)_-] < [(n\tau)_+ - (n\tau)_-]_{out}. \quad (9)$$

Этим объясняется как инверсия знака КД соответствующего длинноволнового максимума, так и большая по абсолютному значению высота этого максимума. Данные рассуждения объясняют неодинаковость величин индуцированного кругового дихроизма для право- и левоциркулярного засвечивающего света. Характерно, что вблизи длины волны актиничной засветки 442 nm кривые пересекают нулевую отметку. В диапазоне $330\text{--}430 \text{ nm}$ максимумы КД для правоциркулярной засветки зеркально симметричны левоциркулярной, хотя и имеют большую амплитуду.

Если охарактеризовать данные максимумы силой вращения полосы R , получим для обеих использованных экспозиций: 50 и 270 J/cm^2 отношение $R_+/R_- \sim 8$.

Подводя итоги проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

Все использованные при проведении данного исследования протравные азокрасители обладают собственным, независимым от циркулярной засветки, круговым дихроизмом.

В рассматриваемом спектральном интервале величина собственного КД исследуемых красителей определяется их молекулярной структурой.

Для данного, конкретного красителя величины максимумов КД в исходном, незасвеченном состоянии зависят от концентрации красителя.

При облучении образцов равной экспозицией право- и левовращающего циркулярно-поляризованного света макроскопически наблюдаемая гиротропия оказывается различной как по величине, так и по знаку.

Различия в экспериментально полученных спектрах КД данных красителей определяются предположительно неодинаковой вероятностью формирования право- и левовращающих энантиомеров.

Искусственное усиление асимметрии поглощающего осциллятора должно привести, на наш взгляд, к возрастанию максимумов кругового дихроизма.

Исследовательские работы в этом направлении продолжаются.

Осуществление исследования, описанного в этой публикации, стало возможно благодаря гранту G NCF/ST06/4-022.

Список литературы

- [1] Weigert F. // Deutschen Phys. Ges. 1919. Bd 21. S. 479–483.
- [2] Zocher H., Coper K. // Z. Phys. Chem. 1928. Bd 132. S. 313–319.
- [3] Thirunamachandran T. // Chem. Phys. Lett. 1977. Vol. 49. N 3. P. 536–538.
- [4] Atreyi M., Scaria P.V., Rao M.V.R. // J. Polimer Sci. 1987. Vol. 25. P. 249–255.
- [5] Wetzel R. // J. Optik. 1987. N 1. P. 43–44.
- [6] Zandomenighi M., Cavazza M., Gozzini A. et al. // Lettere al Nuovo Cimento. 1981. Vol. 30. N 6. P. 189–192.
- [7] Какичашивили Ш.Д. Поляризационная голография. Л.: Наука, 1989. С. 11, 32, 33.
- [8] Какичашивили Ш.Д. // Опт. и спектр. 1984. Т. 56. Вып. 6. С. 977–978.
- [9] Какичашивили Ш.Д., Петрова С.С. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 22. С. 31–33.
- [10] Какичашивили Ш.Д., Шавердова В.Г. // Фотоанизотропные и фотогиротропные явления в конденсированных средах и поляризационная голография. Тбилиси: Мецниереба, 1987. С. 48–52.
- [11] Какичашивили Ш.Д., Килосанидзе Б.Н., Шавердова В.Г. // Опт. и спектр. 1990. Т. 68. Вып. 6. С. 1309–1312.
- [12] Фрайфельдер Д. Физическая биохимия. М.: Мир, 1980. С. 456–460.
- [13] Макаров В.Л. // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 26. Вып. 3. С. 169–172.
- [14] Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. С. 108–109.