

Лазерный фотолиз флуороновых красителей в хитозановой матрице

Е.А.Слюсарева, А.Г.Сизых, М.А.Герасимова, В.В.Слабко, С.А.Мысливец

Исследована кинетика лазерного фотообесцвечивания флуороновых красителей (флуоресцеина, дибромфлуоресцеина, эозина Y, эритрозина B, бенгальского розового) в хитозановой матрице. Для всех красителей кинетика фотообесцвечивания при интенсивностях лазерного излучения 0.7–11.9 Вт/см² имеет квазимолекулярный характер. Результаты проанализированы с помощью кинетической модели, построенной на основе четырехуровневой (S_0 , S_1 , T_1 , T_n) схемы красителя с учетом химически активных триплетных состояний. Показано, что константы скоростей химической реакции с участием высших триплетных состояний исследованных красителей составляют $(3.9–18.6) \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ и на девять порядков превышают аналогичные величины для реакции с участием первых триплетных состояний. Скорость реакции с участием первых триплетных состояний оказалась на один-два порядка выше, чем при участии высших триплетных состояний из-за низкой населенности последних. Проведено обсуждение возможного механизма фотообесцвечивания красителей с участием хитозана, который заключается в восстановлении красителя в лейкоформу путем переноса водорода из хитозановой матрицы.

Ключевые слова: лазерный фотолиз, флуоресцеин, дибромфлуоресцеин, эозин Y, эритрозин B, бенгальский розовый, хитозан, кинетика фотообесцвечивания, двухступенчатое поглощение.

1. Введение

Фотохимия флуоронов, входящих в более широкий класс ксантовых красителей, активно обсуждается в литературе [1–7]. Интерес к фотообесцвечиванию красителей обусловлен возможностью его использования в физике лазеров на красителях [8], в конфокальной микроскопии (здесь краситель является мишенью, связанной с белками или клеточными компонентами) [9], в иммунологическом анализе, в технологии создания регистрирующих сред для оптической записи информации (фотохимический акт является ключевым при формировании элементов записи) [10], для аккумуляции солнечной энергии [11]. Фотообесцвечивание флуороновых красителей связывают с окислительно-восстановительными реакциями с участием их триплетных состояний [3].

Исследуемый ряд красителей (флуоресцеин, дибромфлуоресцеин, эозин Y, эритрозин B, бенгальский розовый) интересен тем, что в них вероятность интеркомбинационной конверсии в первое триплетное состояние изменяется в широких пределах. Это обусловлено последовательным замещением атомов водорода более тяжелыми атомами галогенов. В настоящей работе исследована кинетика лазерного ($\lambda = 532 \text{ нм}$) фотообесцвечивания флуороновых красителей в матрице хитозана, хорошо известного своими биомедицинскими приложениями [12, 13]. Применение кинетической модели фотопроецессов и анализ спектраль-

но-флуоресцентных характеристик красителя и фотопродукта позволили извлечь качественную и количественную информацию о механизме фотохимической реакции флуороновых красителей в матрице хитозана.

2. Материалы и методы

2.1. Реактивы

В работе использовались натриевые соли следующих флуороновых красителей (Sigma Chemicals): флуоресцеина (F1), эозина Y (Br₄-F1), эритрозина B (I₄-F1), бенгальского розового (I₄Cl₄-F1). Краситель 4',5'-дибромфлуоресцеин (Br₂-F1) (Fluka) применялся в кислой форме (рис. 1, а).

Для приготовления пленок использовался хитозан – аминополисахарид (2-амино-2-деокси-β-D-глюкан) низковязкий (Fluka, Biochemika), растворенный в 1%-ном водном растворе уксусной кислоты (рис. 1, б). Полученный раствор смешивался с водным (для Br₂-F1 – со спиртовым)

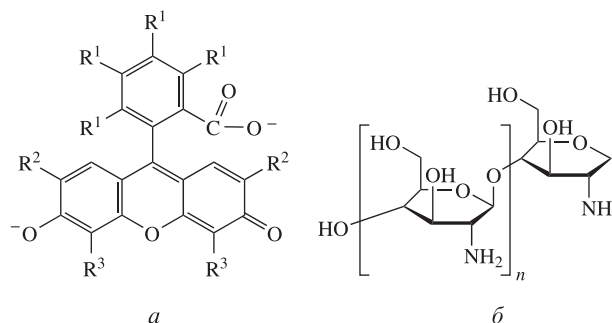


Рис.1. Структурные формулы дианионов флуороновых красителей: флуоресцеина ($R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$), дибромфлуоресцеина ($R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Br}$), эозина Y ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{Br}$), эритрозина B ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{I}$) и бенгальского розового ($R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = R^3 = \text{I}$) (а), а также хитозана (б).

Е.А.Слюсарева, А.Г.Сизых, М.А.Герасимова, В.В.Слабко. Сибирский федеральный университет, Россия, 660041 Красноярск, просп. Свободный, 79; e-mail: ESlyusareva@sfu-kras.ru
С.А.Мысливец. Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, Россия, 660036 Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38; e-mail: sam@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 12 апреля 2012 г.

раствором красителя и наносился на стеклянную горизонтальную подложку. После высушивания при комнатной температуре в течение двух-трех дней образцы представляли собой пленки толщиной ~ 10 мкм с концентрацией красителей в хитозане 0.25 вес.% ($\sim 10^{-3}$ М).

2.2. Экспериментальная установка для лазерного фотолиза

Зависимость оптической плотности образцов от времени облучения измерялась на установке, схема которой приведена на рис.2. Излучение лазера Millennium 5s 1 направлялось призмой 2 на светофильтр 3, поглощающий излучение первой гармоники ($\lambda = 1.06$ мкм) и пропускающий излучение второй гармоники ($\lambda = 532$ нм). Лазерный пучок, отраженный стеклянной пластинкой 4, падал на фотодиод ФД-24К 5, предназначенный для контроля мощности генерации лазера во время записи сигнала пропускания образца. Линза 6 с фокусным расстоянием 8 см формировала расходящийся пучок в области, где находился образец 9 с устройством для его позиционирования в плоскости, перпендикулярной оси лазерного пучка. Излучение, прошедшее через образец, регистрировалось фотодиодом ФД-24К 10. Оба фотодетектора (5 и 10) работали в диодном режиме с напряжением питания 5 В. Мощность падающего на образец излучения измерялась тепловым фотоприемником 407А (Spectra-Physics) 11, который устанавливался в месте расположения образца. Электрические сигналы детекторов измерялись и записывались с помощью программируемого цифрового осциллографа NI PXI 5122 12. При постановке эксперимента учитывались теоретические оценки, сформулированные в работе [14].

2.3. Приборы для спектральных измерений

Спектры поглощения регистрировались спектрофотометром Lambda 35 (Perkin Elmer, США), а спектры флуоресценции – спектрофлуориметром Fluorolog 3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция). Возбуждение флуоресценции проводилось на длинах волн 460 нм (для FI), 480 нм (для

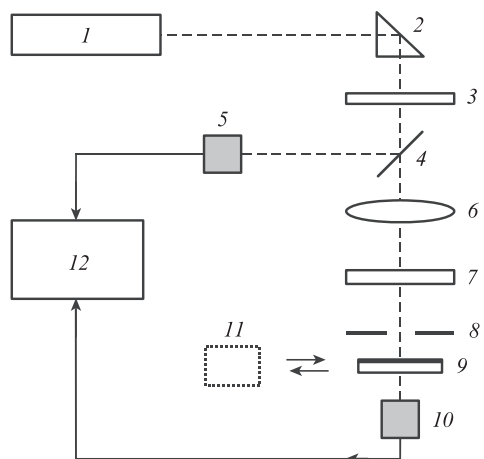


Рис.2. Схема экспериментальной установки для лазерного фотолиза (см. пояснения в тексте).

$\text{Br}_2\text{-FI}$, $\text{Br}_4\text{-FI}$), 490 нм (для $\text{I}_4\text{-FI}$) и 505 нм (для $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-FI}$) с использованием геометрии фронтального возбуждения. Полученные спектры были скорректированы с учетом реабсорбции и спектральной чувствительности регистрирующей системы. Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Экспериментальное исследование кинетики фотохимической реакции

Первые полосы поглощения исследованных красителей лежат в видимой области спектра, но сдвинуты относительно друг друга (рис.3). Сечение поглощения красителей (σ_1) на длине волны 532 нм является наибольшим для $\text{Br}_4\text{-FI}$, $\text{I}_4\text{-FI}$ и почти на порядок меньше для $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-FI}$ и FI. Для всех красителей при воздействии непрерывного лазерного излучения наблюдается эффект необратимого обесцвечивания.

Кинетика изменения оптической плотности D пленок при воздействии лазерного излучения различной интенсивности на примере образцов с добавкой $\text{I}_4\text{-FI}$ показана на рис.4, где из оптической плотности образцов вычтено

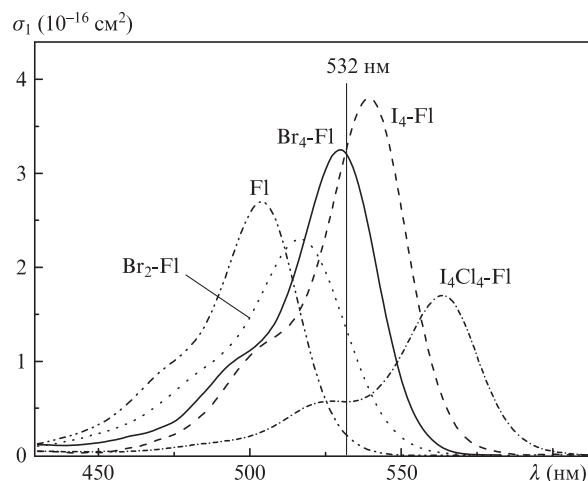


Рис.3. Спектры поглощения флуороновых красителей в хитозане.

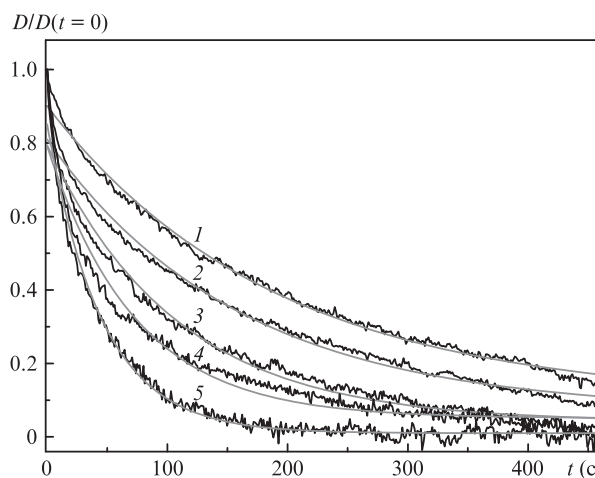


Рис.4. Зависимости нормированной оптической плотности пленок $\text{I}_4\text{-FI}$ в хитозане от времени облучения при интенсивности лазерного излучения 0.7 (1), 1.9 (2), 4.5 (3), 7.9 (4) и 11.9 Вт/см² (5). Серые сплошные кривые – аппроксимация по формуле (1).

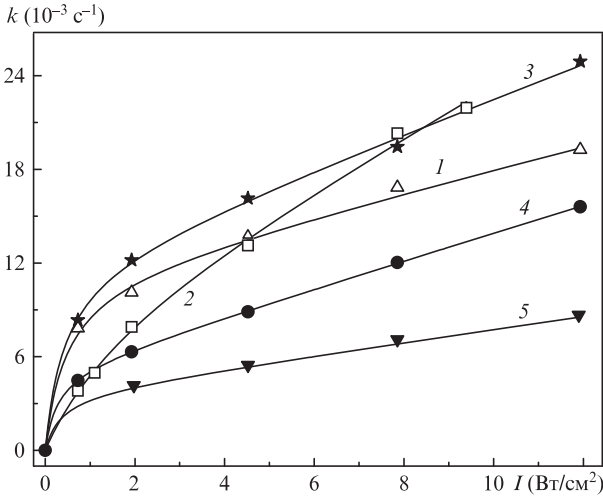


Рис.5. Зависимости наблюдаемой константы скорости обесцвечивания k от интенсивности лазерного излучения I для красителей FI (1), Br₂-FI (2), Br₄-FI (3), I₄-FI (4) и I₄Cl₄-FI (5).

ее фоновое значение при $t \rightarrow \infty$. Характерно, что с увеличением интенсивности скорость обесцвечивания увеличивается. Полученные зависимости оптической плотности от времени удовлетворительно описываются выражением

$$\frac{D}{D(t=0)} = \exp(-kt), \tag{1}$$

что говорит о квазимономолекулярном механизме фотохимической реакции. Аналогичные результаты получены для образцов всех флуороновых красителей. При дальнейшем анализе результатов будем использовать наблюдаемую константу скорости обесцвечивания k (в с⁻¹), характеризующую экспоненциальное уменьшение оптической плотности.

Зависимости константы скорости обесцвечивания пленок флуороновых красителей от интенсивности лазерного излучения представлены на рис.5. Видно, что они имеют нелинейный характер. Полученные результаты обсуждаются ниже с привлечением модели кинетики фотофизических процессов и учетом фотохимической реакции.

3.2. Моделирование кинетики фотохимической реакции

Для описания лазерно-индуцированных процессов в красителе будем использовать четырехуровневую схему, показанную на расширенной диаграмме Яблонского (рис.6). Диаграмма включает в себя акты синглет-синглетного

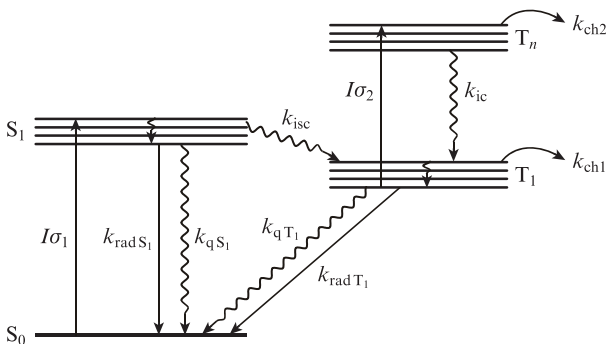


Рис.6. Диаграмма Яблонского для красителя (см. пояснения в тексте).

(S₀-S₁) и триплет-триплетного (T₁-T_n) поглощения, флуоресценцию (S₁-S₀), тушение (S₁-S₀, T₁-S₀), интеркомбинационную конверсию (S₁-T₁), фосфоресценцию (T₁-S₀), внутреннюю конверсию (T_n-T₁) и фотохимическую реакцию с участием триплетных состояний T₁ и T_n. В схеме не учтены бимолекулярные процессы тушения возбужденных состояний из-за их низкой интенсивности, а также химическая реакция с участием первого синглетного состояния из-за существенно меньшего времени его жизни по сравнению с первым триплетным состоянием. Неучтенные обратные интеркомбинационные переходы существенно не влияют на результаты расчетов вследствие их малой эффективности [15].

Система уравнений материального баланса, описывающая лазерно-индуцированные процессы в красителе, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[S_0]}{dt} &= -I\sigma_1[S_0] + (k_{rad S_1} + k_{q S_1})[S_1] \\ &\quad + (k_{rad T_1} + k_{q T_1})[T_1], \\ \frac{d[S_1]}{dt} &= I\sigma_1[S_0] - (k_{rad S_1} + k_{isc} + k_{q S_1})[S_1], \\ \frac{d[T_1]}{dt} &= k_{isc}[S_1] - (k_{rad T_1} + k_{q T_1} + I\sigma_2)[T_1] \\ &\quad + k_{ic}[T_n] - k_{ch1}[T_1], \\ \frac{d[T_n]}{dt} &= -(k_{ic} + k_{ch2})[T_n] + I\sigma_2[T_1]. \end{aligned} \tag{2}$$

Здесь [S₀], [S₁], [T₁], [T_n] – нормированные на начальную концентрацию красителя населенности основного, синглетного и триплетных возбужденных состояний; I – интенсивность лазерного излучения; σ_1 и σ_2 – сечения поглощения на синглет-синглетных и триплет-триплетных переходах. В системе уравнений (2) использовались константы скоростей излучательного ($k_{rad S_1} = 1/\tau_{rad S_1}$) и безызлучательных переходов с первого синглетного уровня – тушения ($k_{q S_1}$) и интеркомбинационной конверсии T₁-S₁ (k_{isc}); излучательного перехода ($k_{rad T_1} = 1/\tau_{rad T_1}$) и безызлучательного перехода (тушения $k_{q T_1}$) из первого триплетного состояния; внутренней конверсии из высоковозбужденных состояний в нижнее триплетное состояние (k_{ic}); фотохимической реакции молекул с участием первого (k_{ch1}) и высших (k_{ch2}) триплетных состояний. Все рассматриваемые процессы имеют мономолекулярный характер, а соответствующие им константы скоростей измеряются в с⁻¹.

Решение системы (2) найдено в квазистационарном приближении [16], соответствующем непрерывному режиму генерации лазерного излучения и непрерывной регистрации сигнала пропускания. При расчете принято во внимание, что за время 10⁻¹-10⁻³ с в системе устанавливается квазиравновесное распределение населенностей за счет быстрых фотофизических процессов, которое затем медленно изменяется вследствие фотохимической реакции. Медленное изменение нормированной оптической плотности описывается следующим уравнением:

$$\frac{D}{D(t=0)} = \exp\left[-\alpha\left(k_{ch1} + \frac{k_{ch2}\sigma_2}{k_{ic}}I\right)t\right], \tag{3}$$

где

$$\alpha = \left[1 + \frac{(k_{radT_1} + k_{qT_1})(k_{radS_1} + k_{qS_1} + k_{isc})}{k_{isc}I\sigma_1} \right]^{-1} \quad (4)$$

Вводя обозначения $k_{radT_1} + k_{qT_1} = 1/\tau_{ph}$ и $k_{radS_1} + k_{qS_1} + k_{isc} = 1/\tau_{fl}$, получаем

$$\alpha = \left(1 + \frac{1}{\tau_{ph}\tau_{fl}k_{isc}I\sigma_1} \right)^{-1} \quad (5)$$

Следует отметить, что параметр α изменяется в пределах 0–1 и достигает единицы при интенсивности лазерного излучения, соответствующей насыщению перехода в первое триплетное состояние. В более сложной ситуации, когда $\alpha < 1$, аппроксимация экспериментальных зависимостей (рис.5) должна проводиться с помощью формулы (3) с учетом (5).

3.3. Обсуждение кинетики фотохимической реакции

Для анализа экспериментальных результатов (рис.5) воспользуемся значениями фотофизических констант флуороновых красителей в хитозановой пленке, представленными в табл.1. По этим значениям был рассчитан параметр α , который оказался меньше единицы во всем исследованном интервале интенсивностей. Аппроксимация зависимости наблюдаемой константы скорости фотообесцвечивания k от интенсивности с помощью формул (3), (5) позволила определить константы k_{ch1} и k_{ch2} скоростей химических реакций с участием первого и высоковозбужденного триплетных состояний красителя соответственно. Из табл.1 видно, что эти константы существенно (примерно на девять порядков) различаются.

Оценим отношение населенностей первого и высшего триплетных состояний в процессе фотообесцвечивания по формуле $[T_1]/[T_n] = k_q/(I\sigma_2)$ [16]. В исследованном интервале интенсивностей оно составляет $10^{10} - 10^{11}$. Учитывая различие в константах скоростей фотохимической реакции, получаем, что скорость реакции с участием первых триплетных состояний на один-два порядка выше, чем с участием высших триплетных состояний. Таким образом, несмотря на большую константу скорости для молекул в высших триплетных состояниях, из-за их малой населенности ощутимый вклад в химическую реакцию вносят лишь первые триплетные состояния. В этом случае следует предположить существование в образце слабо связанных атомов водорода с пороговой энергией отрыва, близкой к энергии первого триплетного состояния (см. далее). Увеличение интенсивности накачки более чем на порядок по сравнению с использованной в эксперименте приведет к увеличению выхода химической реакции с участием высших триплетных состояний.

3.4. Обсуждение механизма фотообесцвечивания

Среди возможных механизмов лазерно-индуцированного обесцвечивания красителей в полимерных матрицах в отсутствие добавок, корректирующих фотохимические процессы, обычно обсуждаются следующие [2]: фотообесцвечивание красителя с участием протондонорных и электрондонорных групп, фотообесцвечивание в результате бимолекулярного взаимодействия красителей в триплетном состоянии, дегалогенирование.

В настоящей работе предполагается, что обесцвечивание флуороновых красителей обусловлено их переходом в восстановленную форму [3]. Перенос протонов к молекуле красителя от матрицы (хитозана) происходит в результате последовательности следующих событий: поглощения лазерного излучения на синглет-синглетном переходе ($S_0 - S_1$), интеркомбинационной конверсии населенности в первое триплетное состояние T_1 и последующего триплет-триплетного поглощения в состояния T_n . При фотообесцвечивании красителей происходит их переход в бесцветную форму (не имеющую интенсивного спектра поглощения в видимой области, рис.7). Цветная и бесцветная формы разделены энергетическим барьером, на преодоление которого расходуется энергия лазерного излучения. В пользу высказанного предположения говорит также анализ спектрально-флуоресцентных свойств исходного красителя и фотопродукта, кинетики обесцвечивания образцов, а также энергетического баланса фотохимической реакции, который будет проведен ниже.

3.4.1. Спектрально-флуоресцентные свойства

По положению максимумов спектров поглощения до и после облучения, а также по снижению оптической плотности фотопродукта в полосе поглощения исходной фор-

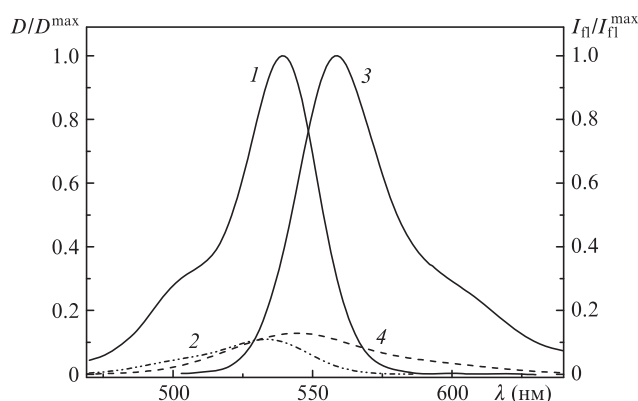


Рис.7. Спектры поглощения (1,2) и флуоресценции (3,4) I₄-F1 в хитозановой матрице до (1,3) и после (2,4) облучения в течение 11 мин.

Табл.1. Фотохимические и фотофизические константы флуороновых красителей.

Краситель	λ_{ph}^{max} (нм) [17]	τ_{ph} (нс) [18]	τ_{ph} (нс)	k_{isc} (10^8 с ⁻¹)	$\sigma_1(532$ нм) (10^{-16} см ²) [18]	$\alpha(0.7$ Вт/см ²)– $\alpha(11.9$ Вт/см ²)*	$\sigma_2(532$ нм) (10^{-17} см ²)	k_{ic} (10^{12} с ⁻¹)	k_{ch1} (10^{-3} с ⁻¹)**	k_{ch2}/k_{ic} (10^{-6})**	k_{ch2} (10^6 с ⁻¹)**
Fl	634	4.10	69 [19]	0.073***	0.21	0.07–0.58	2.6 [21]	1****	11.7±1.6	10.5±1.2	10.5
Br ₂ -Fl	684	2.62	4.44 [20]	0.67 [20]	1.33	0.15–0.77	3.5****	1****	11.6±2.0	16.9±2.9	16.9
Br ₄ -Fl	691	2.39	3.58 [20]	0.70 [20]	3.19	0.25–0.86	3.5 [22]	1 [23]	13.8±1.4	10.3±1.0	10.3
I ₄ -Fl	694	0.55	0.60 [20]	8.74 [20]	3.28	0.14–0.75	3.6 [22]	2 [23]	5.4±0.9	9.3±0.6	18.6
I ₄ Cl ₄ -Fl	741	0.85	0.28 [20]	8.04 [20]	0.57	0.02–0.26	3.9 [22]	1 [23]	3.9±1.1	3.9±0.7	3.9

* Рассчитано по формуле (5); ** получено путем аппроксимации экспериментальных данных (рис.5) с помощью формулы (3); *** рассчитано по формуле $k_{isc} = \Phi_{isc}/\tau_{fl}$, где $\Phi_{isc} = 0.03$ [24]; **** взято равным значению для Br₄-Fl.

мы красителя можно предположить, что его исходная дианионная форма переходит в нейтральную лейкоформу. В жидких растворах флуоронов переход красителя в нейтральную бесцветную форму сопровождается смещением полос поглощения в коротковолновую область (для флуоресцеина на 5–20 нм, эозина на 20–25 нм, эритрозина В на 25 нм) и существенным уменьшением молярного коэффициента экстинкции (в 9–22 раза для различных красителей) [25, 26]. В твердых растворах флуоронов в хитозане после облучения в течение 11 мин с интенсивностью 13 Вт/см² имеет место аналогичное изменение спектров поглощения (для флуоресцеина сдвиг полос не наблюдается, для дибромфлуоресцеина он равен 9 нм, для эозина У и эритрозина В – 6 нм, а для бенгальского розового – около 15 нм). Сдвиг полосы поглощения, связанный с переходом красителя в нейтральную лактонную форму в водных растворах, больше, чем в полимерной матрице, т. к. регистрируется суммарный спектр поглощения фотопродукта и оставшейся после облучения исходной формы красителя. Оптическая плотность образцов в результате облучения уменьшилась для разных красителей в 4–11 раз. Остаточная оптическая плотность может свидетельствовать о наличии исходного красителя.

Спектр флуоресценции облученной части пленки изменяется по сравнению со спектром необлученной части. Так, в результате облучения максимум спектра смещается в коротковолновую область: для флуоресцеина на 3 нм, дибромфлуоресцеина на 12 нм, эозина У на 10 нм, эритрозина В на 14 нм, бенгальского розового на 5 нм. Были оценены квантовые выходы флуоресценции облученной и необлученной частей пленки, которые совпали для флуоресцеина и эритрозина В и оказались близкими для остальных красителей. Эти оценки могут свидетельствовать о том, что продукт фотообесцвечивания не флуоресцирует, что отмечено в работах [27, 28].

Как было показано с помощью квантово-химических расчетов дианионов флуоронов, интенсивная полоса поглощения в видимой области спектра обусловлена структурой трицикла молекулы красителя. Последовательное галогензамещение приводит к смещению электронных полос поглощения в длинноволновую область с сохранением их высокой интенсивности и уменьшением квантового выхода флуоресценции [29], а дегалогенирование – к смещению максимума спектра в коротковолновую область и увеличению квантового выхода флуоресценции [30]. Эти противоположно направленные процессы не связаны с реакцией фотообесцвечивания, состоящей в фотоиндуцированном переходе исходного красителя в лактонную лейкоформу.

3.4.2. Анализ кинетики обесцвечивания

Рассмотрим механизм фотообесцвечивания в результате бимолекулярного взаимодействия двух молекул красителя в триплетном состоянии при высоких концентрациях красителя в матрице. Возможны два варианта такого взаимодействия возбужденных молекул: кооперативный процесс и триплет-триплетная аннигиляция. В обоих случаях необходимо короткодействие (1.0–1.5 нс), и результатом взаимодействия является сложение энергий возбуждения двух молекул. Однако оценка среднего расстояния между молекулами при концентрации красителя $\sim 10^{-3}$ М дает ~ 14 нм. Локализация молекул красителя на соседних мономерных группах хитозана возможна, но требует экспериментального подтверждения. Можно считать, что обсуждаемый механизм при указанных условиях маловероятен.

В нашем случае из исследования кинетики реакции вытекает ее квазимолекулярный механизм. Это характерно для случая, когда один из компонентов реакции находится в избытке. Таким избыточным компонентом можно считать водород биополимерной матрицы.

3.4.3. Энергетический баланс

Двухступенчатое возбуждение обеспечивает энергию, достаточную для активации реакции обесцвечивания через высшее триплетное состояние. Для выполнения оценок воспользуемся данными табл.1. Действительно, энергия кванта лазерного излучения на длине волны 532 нм составляет 226 кДж/моль, поглощение второго кванта молекулы красителя, находящейся на нижнем колебательном уровне первого триплетного состояния, для ряда флуоронов, от флуоресцеина до бенгальского розового, позволяет достичь энергии возбуждения от 415 до 387 кДж/моль соответственно. Известно, что энергия отрыва водорода от молекулярных групп хитозана составляет 357–433 кДж/моль, что примерно соответствует энергии возбуждения высших триплетных состояний флуоронов. Наименьшая константа скорости фотообесцвечивания была получена для бенгальского розового, что согласуется также с экспериментальными результатами работы [2]. Причиной этого может являться малая энергия триплетного состояния, не позволяющая получить при двухступенчатом поглощении излучения молекулами красителя энергию, необходимую для более эффективного протекания фотохимической реакции.

Определенную роль в процессе фотохимической реакции могут играть водородные связи флуорон–полимер. Известно, что более прочная водородная связь приводит к усилению тенденции переноса протона [31]. Сравнительно малые энергии активации фотообесцвечивания флуоресцеина (7–21 кДж/моль) и бенгальского розового в поливинилово спирте (85 кДж/моль) [2], а также эозина У в желатине (22 кДж/моль) [32] сопоставимы с энергиями нейтральной и ионной водородной связи. Следовательно, образование межмолекулярных водородных связей флуорон–хитозан может уменьшать энергию отрыва водорода в реакции фотообесцвечивания.

3.4.4. Роль хитозана в процессе обесцвечивания флуоронов

Поскольку аминоксодержащие соединения являются тушителями возбужденных состояний разной мультиплетности [2], то аминоксодержащие группы хитозана предположительно могут способствовать снижению скорости фотообесцвечивания флуоронов. В работе [32] проведено исследование фотообесцвечивания эозина У в трех полимерных матрицах с различным содержанием аминоксодержащих групп (поливинилбутираль, желатина и хитозан) и показано, что эффективная константа скорости обесцвечивания красителя излучением аргонового лазера ($\lambda = 488$ нм) уменьшается на порядок при переходе от поливинилбутираля к хитозану. Таким образом, образование водородной связи и тушение аминоксодержащими группами являются конкурирующими процессами при фотообесцвечивании красителя в хитозане.

4. Выводы

Таким образом, в настоящей работе выполнено комплексное исследование лазерного фотообесцвечивания твердых растворов пяти флуороновых красителей в матрице хитозана с использованием спектральных и фото-

физических методов, а также кинетических расчетов. Показано, что в условиях эксперимента реализуется механизм фотообесцвечивания с участием первых триплетных состояний. Высшие триплетные состояния, получаемые путем двухступенчатого лазерного возбуждения, будут вносить существенный вклад при интенсивностях свыше 100 Вт/см². Взаимодействие красителя с матрицей хитозана в процессе фотообесцвечивания может корректировать энергетический баланс реакции за счет образования водородных связей, а также снижать населенность возбужденных состояний за счет их тушения аминогруппами. Сравнительно малая константа скорости фотообесцвечивания с участием высших триплетных состояний бенгальского розового связана с более низкой энергией первого триплетного уровня, что не обеспечивает при двухступенчатом возбуждении энергии, достаточной для эффективного протекания реакции.

- Neckers D.C., Valdes-Aguilera O.M., in *Advances in Photochemistry* (New York: Wiley Interscience, 1993, p. 315).
- Talhavini M., Atvars T.D.Z. *J. Photochem. Photobiol. A*, **120**, 141 (1999).
- Теренин А.Н. *Фотоника молекул красителей* (Л.: Наука, 1967).
- Manivannan G., Leclere P., Semal S., Changkakoti R., Renotte Y., Lion Y., Lessard R.A. *Appl. Phys. B*, **58**, 73 (1994).
- Talhavini M., Corradini W., Atvars T.D.Z. *J. Photochem. Photobiol. A*, **139**, 187 (2001).
- Chen Y., Urano T., Karatsu T., Takahara S., Yamaoka T., Tokumaru K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, No. 10, 2233 (1998).
- Kamat P.V., Fox M.A. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2297 (1984).
- Schäfer F.P. (Ed.) *Dye Lasers* (Berlin: Springer, 1990).
- Goldys E.M. (Ed.) *Fluorescence Applications in Biotechnology and Life Sciences* (New Jersey: Wiley Blackwell, 2009).
- Coufal H.J., Psaltis D., Sincerbox G.T. (Eds) *Holographic Data Storage* (New York: Springer, 2000).
- Kalyanasundaram K. (Ed.) *Dye-Sensitized Solar Cells* (Boca Raton, Fla: CRC Press, 2010).
- Mackay R.G., Tait J.M. (Eds) *Handbook of Chitosan Research and Applications* (Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, 2012).
- Muzzarelli R.A.A. (Ed.) *Chitosan per os: From Dietary Supplement to Drug Carrier* (Grottammare: Atec, 2000).
- Глушков А.А., Простакишин А.С., Слюсарева Е.А., Сизых А.Г. *Журн. Сибирского федерального ун-та. Сер. Математика и физика*, **5**, 57 (2012).
- Larkin J.M., Donaldson W.R., Knox R.S., Foster T.H. *Photochem. Photobiol.*, **75**, 221 (2002).
- Сизых А.Г., Тараканова Е.А., Татаринова Л.Л. *Квантовая электроника*, **30**, 40 (2000).
- Tsuboi T., Penzkofer A., Slyusareva E., Szykh A. *J. Photochem. Photobiol. A*, **222**, 336 (2011).
- Slyusareva E., Szykh A., Penzkofer A., Tyagi A. *J. Photochem. Photobiol. A*, **208**, 131 (2009).
- Lam S.K., Lo D. *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 35 (1997).
- Penzkofer A., Tyagi A., Slyusareva E., Szykh A. *Chem. Phys.*, **378**, 58 (2010).
- Soep V., Kellmann A., Martin M., Lindqvist L. *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 241 (1972).
- Gratz H., Penzkofer A. *J. Photochem. Photobiol. A*, **127**, 21 (1999).
- Gratz H., Penzkofer A. *Chem. Phys.*, **263**, 471 (2001).
- Bi Z.-C., Xie Q.-S., Yu J.-Y. *J. Photochem. Photobiol. A*, **85**, 269 (1995).
- Мчедлов-Петросян Н.О. *Вестник Харьковского национального ун-та. Сер. Химия*, **11**, 222 (2004).
- Слюсарева Е.А., Герасимова М.А., Сизых А.Г., Горностаев Л.М. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **54**, 81 (2011).
- Klonis N., Sawyer W.H. *J. Fluoresc.*, **6**, 147 (1996).
- Sjöback R., Nygren J., Kubista M. *Spectrochim. Acta A*, **51**, L7 (1995).
- Слюсарева Е.А., Томилин Ф.Н., Сизых А.Г., Танкевич Е.Ю., Кузубов А.А., Овчинников С.Г. *Оптика и спектроскопия*, **112**, 555 (2012).
- Paczkowski J., Paczkowska B., Neckers D.C. *J. Photochem. Photobiol. A*, **61**, 131 (1991).
- Каплан И.Г. *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий* (М.: Наука, 1982).
- Дьячук Е.А., Макаров Р.А., Сизых А.Г., Слюсарева Е.А. *Труды IX Международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физике* (Иркутск: изд-во Иркутского ун-та, 2005, с. 124).