

Diss. ETH Nr. 8323

CONTRIBUTO ALL'
APPLICAZIONE DELL'OLOGRAFIA ALLO STUDIO
DELLE REAZIONI FOTOCHIMICHE

Tesi presentata al

POLITECNICO FEDERALE SVIZZERO DI ZURIGO

per l'ottenimento del titolo di
Dottore in Scienze Naturali

da parte di

ANTONIO NUCCIO RUSSU

Dottore in Chimica Università di Sassari (Italia)

nato il 25 giugno 1956

cittadino italiano

Accettata su proposta di

Prof. Dr. U.P. Wild, Relatore

Prof. Dr. P.L. Luisi, Correlatore

Zurigo 1987

RIASSUNTO

In questo lavoro sono state allestite due apparecchiature per la registrazione di curve di crescita olografiche, per mezzo delle quali sono stati studiati alcuni processi fotochimici in fase solida. I risultati ottenuti possono essere riassunti come segue:

1) Fotoreazione della dimetiltetrazina simmetrica in policianoacrilato.

L'interazione tra matrice polimerica e dimetiltetrazina ha condotto a formulare l'ipotesi che l'intermedio che si forma per fotoreazione di questa molecola possa essere un radicale.

2) Fotoisomerizzazione del 2-nitro-esametil-diidropirene in polivinilbutirrale.

Per questo processo è stato determinato l'ordine di reazione rispetto all'intensità, che è uguale a 1, il che candida il primo stato di singoletto eccitato S_1 come intermedio di reazione.

3) Fotoreazione del biacetile in polimetilmetacrilato.

Anche in questo caso è stato misurato l'ordine di reazione, uguale a 1, che rafforza l'ipotesi che la reazione in matrice polimerica sia uguale a quella in soluzione.

È stata inoltre misurata la resa quantica della fotoreazione ottenendo il valore 0.084 ± 0.003 .

4) Fotoionizzazione del trifenilene in vetro di acido borico.

In questo processo è stato possibile separare i due stadi della reazione bifotonica in due modi:

- a) dimostrando l'effetto di "innesco" della reazione da parte di una delle due sorgenti luminose impiegate;
- b) dimostrando l'effetto di accelerazione della reazione al crescere dell'intensità di tale sorgente.

Questo sistema costituisce un prototipo di una serie di possibili materiali per la registrazione bifotonica di ologrammi mediante basse intensità luminose.

L'osservazione dell'interferenza tra reticoli di reagente e prodotto ha inoltre aperto una nuova prospettiva da cui considerare le proprietà dei materiali per la registrazione olografica.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden zwei laserspektrometrische Apparaturen für die Aufnahme holographischer Wachstumskurven entwickelt, und zum Studium von photochemischen Prozessen in fester Phase eingesetzt. Die Resultate können wie folgt zusammengefasst werden:

1) Photoreaktion der Dimethyl-s-Tetrazin in Polycyanoacrylat.

Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Polymermatrix und Tetrazin hat zur Vermutung geführt, dass als Zwischenprodukt der Photoreaktion dieses Moleküls ein Radikal auftritt.

2) Photoisomerisierung des 2-nitro-exametyl-dihydropyrens in Polyvinylbutyrral.

Für diesen Prozess ist eine Reaktionsordnung gleich 1 bezüglich der Intensität bestimmt worden, was für den ersten angeregten Singulett Zustand S_1 als mögliches Zwischenprodukt spricht.

3) Photoreaktion des Diacetyls in Polymethylmetacrylat.

Auch in diesem Fall ist eine Reaktionsordnung gleich 1 bezüglich der Intensität gemessen worden. Das bestätigt die Annahme, dass die Photoreaktion in polymerischer Matrix mit demselben Mechanismus wie in Lösung verläuft.

Eine Quantenausbeute von 0.084 ± 0.003 ist gemessen worden.

4) Photoionisierung des Tryphenylen in Borsäure-Glas.

In diesem Prozess wurden die zwei Stufen der biphotonischen Reaktion getrennt. Die biphotonische Natur der Reaktion wurde anhand zweier verschiedener Methoden gezeigt:

- a) die Reaktion kann von einer der zwei verwendeten Lichtquellen gestartet und gestoppt werden;
- b) nimmt die Intensität dieser Lichtquelle zu, so wird die Reaktion beschleunigt.

Ausserdem stellt dieses System einen Prototyp für eine Reihe von Materialien dar, welche biphotonische holographische Aufnahmen bei niedriger Lichtintensität ermöglichen.

Die Beobachtung der Interferenz zwischen den Gittern des Eduktes und des Produktes hat eine neue Perspektive eröffnet, um die Eigenschaften der Materialien für holographische Aufnahmen zu untersuchen.

SUMMARY

In this work two different experimental set-ups were developed to record holographic growth curves and applied to investigate several photochemical processes. The results obtained can be summarized as follows:

- 1) Photoreaction of dimethyl-s-tetrazine in a polycyanoacrylate matrix.

The interaction between molecule and matrix showed that the intermediate in the photochemical reaction could be a radical.

- 2) Photoisomerization of 2-nitro-examethyl-dihydropyrene in a polyvinylbutirrale matrix.

The reaction order with respect to the intensity was determined to be 1 for this process. This result shows that the reaction intermediate could be the first excited singlet-state S_1 .

- 3) Photoreaction of biacetyl in a polymethylmethacrylate matrix.

The reaction order with respect to the intensity was measured to be 1. This confirms the hypothesis that the photoreaction in polymeric matrix has the same mechanism as in solution.

The quantum-yield was measured to be 0.084 ± 0.003 .

- 4) Photoionization of triphenylene in boric-acid glass.

In this process it was possible to separate the two stages of the biphotonic reaction by two different techniques:

- a) showing that the reaction can be "gated" by one of the two used light sources;
- b) showing that the reaction is accelerated if the intensity of that source is increased.

This system is a prototype for a set of possible biphotonic holographic recording materials at low light intensities.

The observation that interference between the gratings of the reagent and of the product occurs opens a new way of considering the properties of holographic recording materials.