

УДК 535.371

БАТОХРОМНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. Н. Рубинов и В. И. Томин

Показано, что для органических красителей в полярных растворителях при низких температурах может наблюдаться существенная зависимость спектра люминесценции от частоты возбуждающего света. Это явление проявляется при возбуждении красителя на длинноволновом краю полосы поглощения и заключается в смещении спектра люминесценции в длинноволновую область (батохромная люминесценция). Анализ энергетической схемы уровней флуоресцирующей молекулы в полярном растворителе позволяет объяснить это явление.

Известно, что спектральные характеристики сложных молекул в растворах существенно зависят от ориентационных взаимодействий с растворителем [1-3]. Ориентационные явления обуславливают, в частности, смещение спектра люминесценции в коротковолновую область, наблюдавшееся для ряда веществ при понижении температуры раствора [4-8].

В данной работе показано, что ориентационные взаимодействия молекул в растворе могут приводить также к появлению зависимости спектра люминесценции вещества от частоты возбуждающего света.

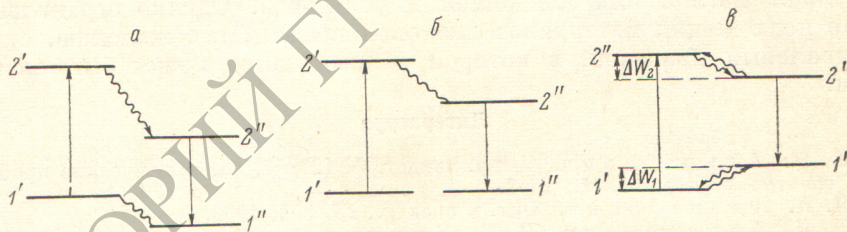


Рис. 1. Схема энергетических уровней дипольной молекулы в полярном растворителе.

а — согласно [2, 3], б — согласно [6, 9], в — схема уровней энергии элементарной ячейки.

Согласно [2, 3], спектральные свойства сложных молекул в полярных растворителях можно описать схемой четырех уровней, изображенной на рис. 1, а. Считается, что в этой схеме все невозбужденные молекулы сосредоточены на уровне $1'$, так как этому уровню соответствует равновесная конфигурация окружающих молекул растворителя. При таком условии расположение пары уровней $1''-2''$ относительно пары уровней $1'-2'$ несущественно, поскольку спектры поглощения и люминесценции раствора определяются только частотами переходов $1' \rightarrow 2'$ и $2'' \rightarrow 1''$. Поэтому в некоторых работах [6, 9] вместо схемы рис. 1, а рассматривается схема, изображенная на рис. 1, б, в которой состояния $1'$ и $1''$ располагаются на одном уровне.

Однако обе эти схемы лишь приближенно описывают спектральные свойства раствора, так как в них не учитываются тепловые движения молекул. Если температура среды не равна нулю, то тепловые движения мешают установлению равновесных конфигураций растворителя. Вследствие этого даже в том случае, когда время жизни возбужденного уровня

молекулы
ции среды
будут при
лить веро
ными кон
ренного в
из молеку
теля.¹ Эне
таемых, к

Здесь E_i
рителя, в
рованной
ствия все
процессы
тельными
с измене

и в даль
ной ячей
нижний
молекуль
ствия W
бужденно
неравно
больше,
возбужде
с неравн
следовате
от схем

Если
равновес
ных ячее
действия

n_1' , n_1'' , n_2'
 $2'$ и $2''$;
уровням
люминес
тельно
случае
скания

¹ Будет об
² В

ствия, т
ментов у
³ В

как всле
ячейки,
ний флу
раствора

молекулы красителя τ^* много больше времени ориентационной релаксации среды τ_p , в растворе наряду с равновесными состояниями $1'$ и $2''$ будут присутствовать неравновесные состояния $1''$ и $2'$. Чтобы определить вероятность реализации состояний с равновесными и неравновесными конфигурациями, необходимо рассматривать не молекулу растворенного вещества, а некую элементарную ячейку раствора, состоящую из молекулы красителя и окружающей ее оболочки из молекул растворителя.¹ Энергия такой ячейки может быть представлена в виде суммы составляемых, которые приближенно можно считать независимыми:

$$E = \sum_i E_i + E_j + W. \quad (1)$$

Здесь E_i — потенциальная энергия i -й изолированной молекулы растворителя, входящей в состав ячейки; E_j — потенциальная энергия изолированной флуоресцирующей молекулы; W — полная энергия взаимодействия всех молекул ячейки друг с другом.² Так как рассматриваемые процессы поглощения и испускания света связаны с электронно-колебательными переходами в молекулах красителя, а не растворителя, т. е. с изменением величин E_j и W , то сумму $\sum_i E_i$ можно считать постоянной

и в дальнейшем не учитывать. Тогда схема уровней энергии элементарной ячейки, согласно (1), должна выглядеть следующим образом. Самый нижний уровень $1'$ (рис. 1, б) характеризует невозбужденное состояние молекулы и минимальное значение потенциальной энергии взаимодействия W . Это состояние соответствует равновесной конфигурации невозбужденной ячейки. В возбужденном состоянии $2'$ конфигурация ячейки неравновесна. Поэтому энергия взаимодействия W в этом состоянии больше, чем в состоянии $2''$, соответствующем равновесной конфигурации возбужденной ячейки. По той же причине энергия W в состоянии $1''$ с неравновесной конфигурацией ячейки больше, чем в состоянии $1'$, и, следовательно, уровень $1''$ всегда расположен выше уровня $1'$ (в отличие от схем на рис. 1, а и б).³

Если раствор находится в состоянии полного термодинамического равновесия, то осуществляется больцмановское распределение элементарных ячеек по всем видам энергии, в том числе и по энергиям взаимодействия W

$$n_1''/n_1' = e^{-\Delta W_1/kT}; \quad n_2'/n_2'' = e^{-\Delta W_2/kT}. \quad (2)$$

n_1' , n_1'' , n_2' и n_2'' — концентрации элементарных ячеек в состояниях $1'$, $1''$, $2'$ и $2''$; ΔW_1 и ΔW_2 — энергетические зазоры между соответствующими уровнями (рис. 1, б). Соотношения (2) справедливы также и в процессе люминесценции, если время ориентационной релаксации среды τ_p значительно меньше времени жизни возбужденного уровня τ^* . В последнем случае спектр люминесценции представляет собой сумму спектров испускания в каналах $2' \rightarrow 1'$ и $2'' \rightarrow 1''$

$$W_{\text{люм.}}(\nu) = h\nu A'_{21}(\nu) n_2' + h\nu A''_{21}(\nu) n_2'' = \\ = h\nu n_2 \left[\frac{A'_{21}(\nu) e^{-\Delta W_2/kT}}{1 + e^{-\Delta W_1/kT}} + \frac{A''_{21}(\nu)}{1 + e^{-\Delta W_2/kT}} \right] \quad (3)$$

¹ Более подробно необходимость рассмотрения элементарной ячейки раствора будет обоснована в последующей работе.

² В данном случае принимаются во внимание только ориентационные взаимодействия, т. е. взаимодействия, обусловленные наличием постоянных дипольных моментов у молекул растворенного вещества и растворителя.

³ В действительности схема уровней рассматриваемой ячейки более сложна, так как вследствие тепловых движений молекул имеется большой набор конфигураций ячейки, не являющихся равновесными ни для основного, ни для возбужденного состояний флуоресцирующей молекулы, что приводит к неоднородному уширению спектров раствора.

($W_{\text{люм.}}(\nu)$) — суммарная мощность люминесценции в частоте ν , $n_2 = n'_2 + n''_2$ — общее число частиц в возбужденном состоянии, $A'_{21}(\nu)$ и $A''_{21}(\nu)$ — спектральные коэффициенты Эйнштейна для спонтанного испускания в каналах $2' \rightarrow 1'$ и $2'' \rightarrow 1''$). Спектр поглощения раствора также имеет вид суммы

$$k_{\text{погл.}}(\nu) = \frac{h\nu}{v} n_1 \left[\frac{B'_{12}(\nu)}{1 + e^{-\Delta W_1/kT}} + \frac{B''_{12}(\nu) e^{-\Delta W_1/kT}}{1 + e^{-\Delta W_2/kT}} \right]. \quad (4)$$

$n_1 = n'_1 + n''_1$, $B'_{12}(\nu)$ и $B''_{12}(\nu)$ — спектральные коэффициенты Эйнштейна для поглощения в каналах $1' \rightarrow 2'$ и $1'' \rightarrow 2''$.

Если $\Delta W_1 \gg kT$ и $\Delta W_2 \gg kT$, то, согласно (3) и (4), наблюдаемый спектр поглощения обусловлен в основном переходами $1' \rightarrow 2'$, а спектр люминесценции — переходами $2'' \rightarrow 1''$. Такой случай осуществляется для ряда веществ при комнатной температуре. При понижении температуры раствора и переходе к вязким растворителям величина τ_p существенно возрастает, вследствие чего может выполняться условие $\tau_p \gg \tau^*$.

В этом случае распределение ячеек между уровнями $2'$ и $2''$ не подчиняется закону (2) и зависит от частоты возбуждающего света. Если возбуждение производится в полосе поглощения $1' \rightarrow 2'$, то большинство возбужденных частиц сосредоточено на уровне $2'$ и наблюдаемый спектр люминесценции в основном соответствует переходам $2' \rightarrow 1'$. Обычно именно этот спектр люминесценции и регистрируется в опытах с низкими температурами. Он может быть существенно сдвинут в коротковолновую область относительно спектра люминесценции при комнатной температуре [4-8]. Если же возбуждение раствора осуществлять в полосе поглощения $1'' \rightarrow 2''$ [т. е. на длинноволновом склоне суммарной полосы поглощения (4)], то, согласно проведенному рассмотрению, в излучении будет преобладать спектр $2'' \rightarrow 1''$ (батохромная люминесценция), сдвинутый в длинноволновую область относительно обычного низкотемпературного спектра люминесценции. Спектр батохромной люминесценции, очевидно, должен быть близок к спектру люминесценции при комнатной температуре.

Батохромная люминесценция, по-видимому, присуща всем сложным молекулам в полярных растворителях. Однако наиболее четко она должна проявляться для веществ, у которых электронный переход молекул из основного состояния в возбужденное сопровождается наиболее значительным изменением величины и направления дипольного момента.

Батохромная люминесценция наблюдалась нами экспериментально на растворах трех различных веществ: 3-аминофталимида, 3,6-диаминофталимида и 4-монометиламино-N-метилфталимида. В качестве растворителя был выбран глицерин,⁴ так как он обладает большей вязкостью по сравнению с другими растворителями и характеризуется высокой чувствительностью времени релаксации к изменению температуры. При комнатной температуре время ориентационной релаксации молекул глицерина, согласно [8], составляет $\tau_p \sim 10^{-10}$ сек., что много меньше времени жизни молекул в возбужденном состоянии для выбранных веществ ($\tau^* \sim 10^{-8}$ сек.). При охлаждении же глицеринового раствора до $T=203^\circ \text{K}$, величина τ_p возрастает на 5 порядков и, следовательно, становится значительно меньше τ^* .

Таким образом, в зависимости от температуры среды выполнялось либо неравенство $\tau_p \ll \tau^*$, либо обратное неравенство $\tau_p \gg \tau^*$.

На рис. 2 приведены спектры обычной люминесценции трех веществ, полученные при температуре $T=203^\circ \text{K}$ и возбуждении вблизи максимума полосы поглощения, а также спектры их батохромной люминесценции,

⁴ Растворитель, а также все три вещества, использовавшиеся в опытах, предварительно были подвергнуты тщательной очистке.

зарегистрированные при той же температуре, но при возбуждении на длинноволновом краю полосы поглощения. Для сравнения здесь же приведены спектры люминесценции этих растворов при комнатной температуре. Как показали измерения, при комнатной температуре положение и форма полос люминесценции не изменяются с изменением длины волны возбуждающего света.

Из рис. 2 видно, что в соответствии с проведенным рассмотрением полоса батохромной люминесценции для всех исследованных веществ существенно смещена в длинноволновую область относительно полосы люминесценции при обычном коротковолновом возбу-

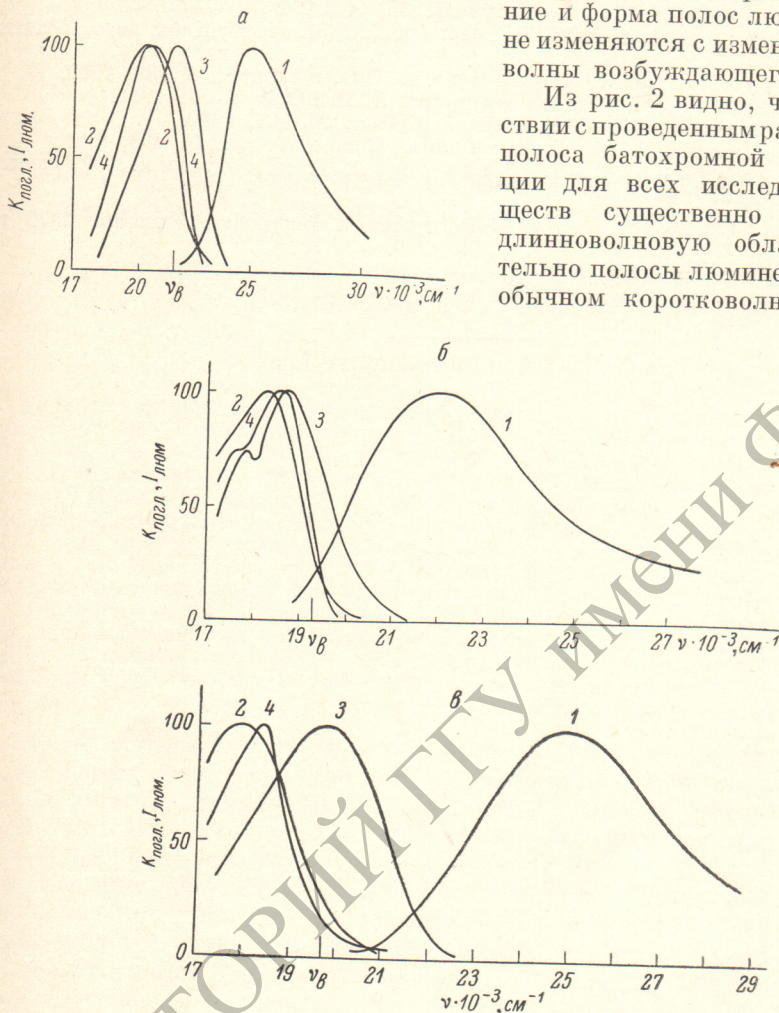


Рис. 2. Спектры поглощения при $T=293^\circ\text{K}$ (1), обычной люминесценции при $T=293^\circ\text{K}$ (2) и $T=203^\circ\text{K}$ (3), а также батохромной люминесценции при $T=203^\circ\text{K}$ (4) для 3-аминофталимида (а), 3,6-диаминофталимида (б) и 4-монометиламино-N-метилфталимида (в) в глицерине. Частоты возбуждения батохромной люминесценции ν_b отмечены на рисунке.

ждении. По своему положению она близка к полосе люминесценции при комнатной температуре.

Наблюдение батохромной люминесценции дает новую информацию о природе спектров поглощения и люминесценции растворов сложных органических соединений. Это явление должно учитываться при анализе механизма оптической генерации органических красителей.

Следует отметить, что батохромная люминесценция может наблюдаться также и в твердых растворах, причем в этом случае явление должно проявиться при комнатной температуре.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность Г. Н. Сиянову, оказавшему существенную помощь в проведении эксперимента.

Литература

- [1] Б. С. Непорент. ЖФХ, 30, 1048, 1956.
- [2] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 10, 717, 1964; 16, 821, 1964.
- [3] Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, Ю. Т. Мазуренко. Сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах», 80, Л., 1966.
- [4] Л. Г. Пикулик. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 572, 1960; Канд. дисс., Минск, 1957.
- [5] Л. Г. Пикулик, М. А. Соломаха. Опт. и спектр., 8, 338, 1960.
- [6] Л. Г. Пикулик, Ф. Ф. Дрейцер. ДАН БССР, 5, 57, 1961.
- [7] А. С. Черкасов. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 591, 1960.
- [8] А. С. Черкасов, Г. И. Драгнева. Опт. и спектр., 10, 466, 1961.
- [9] Л. Ф. Гладченко, А. Д. Дасько, Л. Г. Пикулик. Ж. прикл. спектр., 10, 578, 1969.

Поступило в Редакцию 14 января 1970 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ

Туп
происхо
флуорес
возбужд
исходит
концент
лами во
солей к
ции ион
и умень
для флу
которого
растворо
случаев,

Хор
вают з
 β -(3-инд
ионоген
не толь
Протоли
показан
присоед
ной пер
возможе
вестно,
как кис
В частно
с середи
к индол
тонирова
нем слу
Коневым
индол и
с очень
В на
литическ
до 17 М
группе т
значение
растворо
вообще д
способны