

НЕОДНОРОДНОЕ УШИРЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А. В. Адамушко, И. М. Гулис, А. Н. Рубинов,
Б. И. Степанов и В. И. Томин

Сообщается об обнаружении существенной зависимости положения спектров люминесценции родаминов Ж и 4С в твердых матрицах от длины волны возбуждающего света. При возбуждении красителей в антистоксовой области спектра с помощью перестраиваемого непрерывного лазера на красителе наблюдался батохромный сдвиг спектров люминесценции при перестройке частоты лазера в красную область. Сдвиг спектров люминесценции достигал 80 нм для родамина Ж и 50 нм для родамина 4С. Эффект наблюдался как при низкой температуре в замороженных растворах, так и при комнатной температуре в полимерной матрице. Показано, что наблюдаемое явление не связано с образованием в растворе ассоциатов или с наличием примесей. При фиксированной длине волны регистрации измерен спектр возбуждения батохромной люминесценции, который оказался по форме аналогичен обычному спектру поглощения, но сдвинут относительно него в красную область в соответствии со сдвигом регистрируемой полосы батохромной люминесценции. Полученные результаты объясняются возбуждением люминесценции молекул красителя, находящихся на высоких ориентационных подуровнях основного электронного состояния.

Как известно, внесение молекулы красителя в раствор приводит к существенному изменению ее спектральных свойств. Если химическая структура молекулы сохраняется, то эти изменения связаны с возникновением межмолекулярных взаимодействий молекулы красителя с окружением. Особенно интересны полярные растворы красителей, так как их спектральные свойства имеют ряд существенных особенностей. К ним следует отнести, например, нарушение универсального соотношения при низких температурах, специфические зависимости люминесценции от температуры и вязкости раствора, а также спектральные зависимости поляризации и длительности люминесценции [1].

В работах [2] показано, что все специфические особенности полярных растворов хорошо объясняются при моделировании свойств раствора статистическим ансамблем элементарных ячеек, каждая из которых состоит из молекулы красителя и сольвата из молекул растворителя с обязательным учетом ориентационного межмолекулярного уширения электронных уровней молекул. Согласно этой концепции, спектры поглощения и испускания растворов красителей рассматриваются как электронно-колебательно-ориентационные. Наиболее интересная особенность полярных растворов связана с тем, что ориентационное уширение спектров является однородным при временах ориентационной релаксации молекул раствора, меньших времени жизни возбужденного электронного состояния, и становится неоднородным в противоположном случае. Характер уширения можно легко менять изменением температуры, вязкости раствора или времени жизни возбужденного уровня. Неоднородное уширение спектров красителей в замороженных полярных растворах было впервые экспериментально обнаружено авторами [2] и независимо в [3, 4]. Оно проявляется в зависимости спектров люминесценции от длины волны возбуждения (красное смещение спектра с ростом длины волны возбуждения в антистоксовой области), которая получила название батохромной люминес-

ценции. В настоящее время описание спектрально-люминесцентных и генерационных свойств полярных растворов с учетом ориентационного уширения уровней практически стало общепринятым и широко используется [5-8]. Ориентационное уширение уровней наиболее актуально для молекул, дипольные моменты которых при электронном переходе существенно изменяются, и свойственно большому числу известных красителей, т. е. является довольно универсальным свойством сложных молекул. Однако наиболее ярко оно выражено у производных фталимида, некоторых производных стильбена, кумарина и т. д.

В растворах ксантеновых красителей неоднородное ориентационное уширение уровней до настоящего времени не наблюдалось. Это связано с малым изменением дипольного момента у этих молекул при переходе из основного в возбужденное состояние и экспериментальными трудностями регистрации батохромной люминесценции, возбуждение которой требует применения интенсивных монохроматических источников с перестройкой частоты в антистоксовой области спектра красителя.

В данной работе сообщается об обнаружении батохромной люминесценции родаминов Ж и 4С при использовании для возбуждения перестраиваемого непрерывного лазера на красителе.

Условия эксперимента

Регистрация спектров люминесценции, возбуждения и степени поляризации люминесценции выполнялась на установке, схема которой приведена на рис. 1. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение ксеноновой лампы ДКСШ 1000 (1) или непрерывного лазера на красителе (2), который генерировал в области 570÷628 нм с шириной спектра 0.01 нм. Лазерное излучение попадало на монохроматор с помощью двух

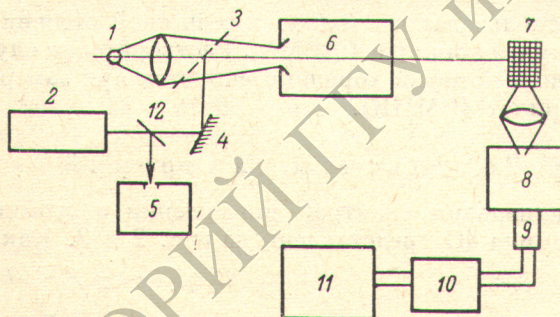


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — ксеноновая лампа ДКСШ-1000, 2 — непрерывный лазер на красителе, 3, 4 — поворотные зеркала, 5 — измеритель мощности ИМО-2, 6 — монохроматор, 7 — образец, 8 — регистрирующий монохроматор, 9 — ФЭУ, 10 — электронная схема регистрации, 11 — самописец ЛКС-4, 12 — полупрозрачная пластинка.

зеркал (3 и 4). Полупрозрачная пластинка 12 служила для ответвления части излучения лазера на измеритель мощности ИМО-2. Измерения производились при мощности излучения лазера 100 мВт. Излучение от источника возбуждения проходило через монохроматор (6) и попадало на кювету с исследуемым раствором (7). Регистрация спектров осуществлялась с помощью дифракционного монохроматора (8) (дисперсия 10 Å/мм), ФЭУ (9) с охлаждаемым катодом и электронного блока (10) с выходом на самописец (11). При возбуждении образца светом ксеноновой лампы регистрация спектров производилась электронной схемой, работающей в режиме накопления фотонов с вычетом сигнала шума, а при использовании излучения лазера на красителе — резонансным усилителем переменного тока. В этом случае перед регистрирующим монохроматором (8) ставился модулятор. Для уменьшения интенсивности рассеянного света возбуждения перед регистрирующим монохроматором (8) помещался поляризатор.

Чувствительность установки в режиме счета фотонов позволяла регистрировать спектры хорошо люминесцирующих красителей при концентрациях 10^{-11} М/л. Охлаждение образцов осуществлялось до температуры 77 К жидким азотом.

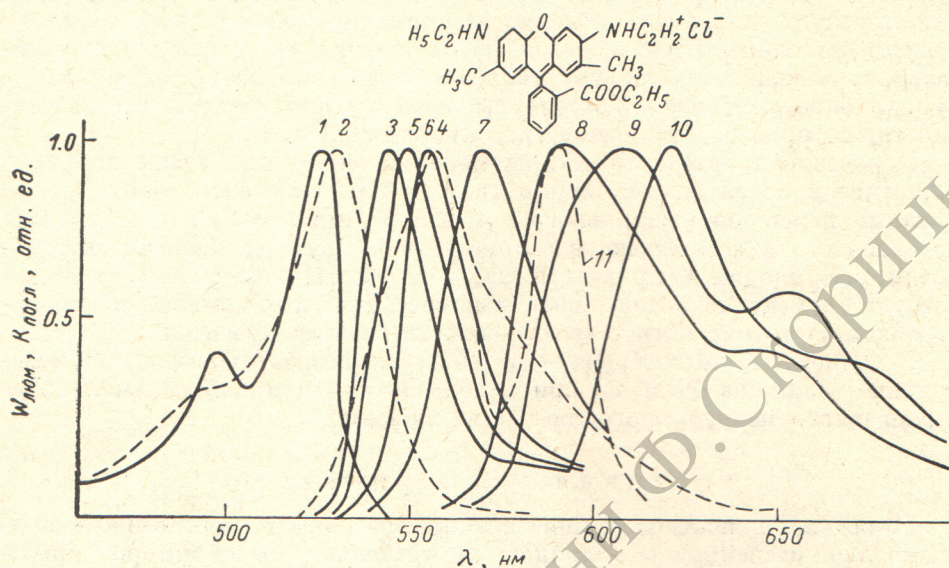


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 2) и люминесценции (3—10) родамина Ж в этаноле при $T=20^\circ\text{C}$ (2 и 4) и $T=77\text{ K}$ (1, 3—10) для различных длин волн возбуждения. 3 — $\lambda=520$ нм, 4 — 520, 5 — 539, 6 — 548, 7 — 585, 8 — 577, 9 — 585, 10 — 603, 11 — спектр возбуждения люминесценции при регистрации $\lambda_{\text{рег.}}=620$ нм ($\Delta\lambda=2+3$ нм).

Красители использовались только химической степени чистоты. Концентрация молекул составляла 10^{-3} М/л. Растворителем служил абсолютный этанол, который хорошо стеклется при замерзании, а также полиметилметакрилат (ПММК).

Результаты измерений

Результаты измерения спектров поглощения и люминесценции родамина Ж и родамина 4С представлены на рис. 2 и 3. Как видно из этих

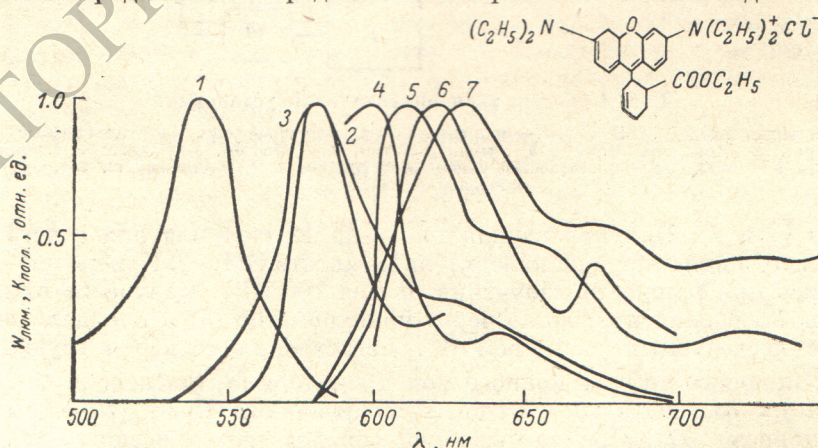


Рис. 3. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2—7) родамина 4С в этаноле при $T=20^\circ\text{C}$ (3) и $T=77\text{ K}$ (2, 4—7) для различных волн возбуждения.

2 — $\lambda_{\text{в}}=514$, 4 — 587, 6 — 593, 7 — 603 нм.

рисунков, в случае возбуждения в области максимума полосы поглощения понижение температуры от комнатной до 77 К вызывает коротковолновое смещение спектров люминесценции примерно на 18 нм. Увеличение

длины волны возбуждения при низкой температуре для обоих красителей приводит к батохромному сдвигу спектров. Величина этого сдвига аномально велика и достигает 80 нм (рис. 4) для родамина Ж в этаноле, такой же сдвиг наблюдался для родамина Ж в ПММК при комнатной температуре. В жидких растворах при комнатной температуре спектр люминесценции обоих красителей не зависит от длины волны возбуждения.

На рис. 5 приведены спектры при различных длинах волн возбуждения, но при одинаковой мощности возбуждающего излучения. Как видно из этого рисунка, мощность люминесценции очень быстро падает с ростом длины волны возбуждения. Для длины волны регистрации $\lambda_{\text{рег.}} = 620$ нм

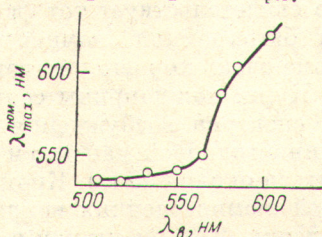


Рис. 4. Зависимость максимума спектра люминесценции $\lambda_{\text{люм.}}$ от длины волны возбуждения $\lambda_{\text{в}}$ для родамина Ж в этаноле при $T=77$ К.

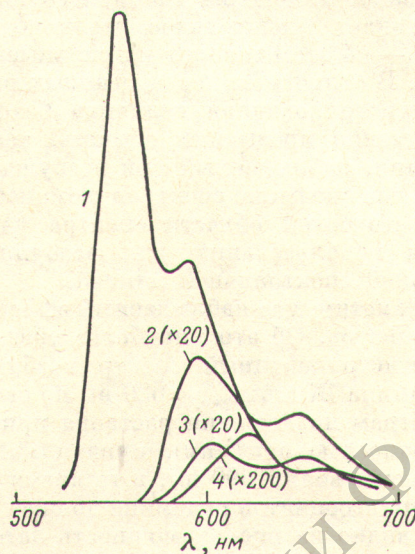


Рис. 5. Спектры мощности люминесценции родамина Ж в этаноле при $T=77$ К, снятые при одинаковой мощности возбуждения 100 мВт для различных длин волн возбуждения. 1 — $\lambda_{\text{в}}=514$, 2 — 572, 3 — 585, 4 — 603 нм.

в растворе родамина Ж в этаноле измерен спектр возбуждения (рис. 2). Оказалось, что полуширина этого спектра составляет 18–19 нм, т. е. соответствует полуширине обычного спектра поглощения этого раствора при $T=77$ К; однако его максимум смещен относительно максимума спектра поглощения в длинноволновую область на 65 нм в соответствии

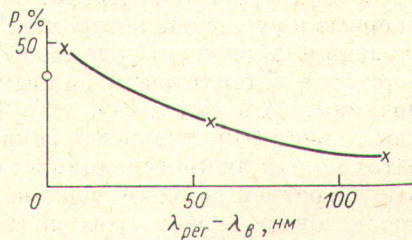


Рис. 6. Зависимость степени поляризации люминесценции родамина Ж в этаноле при $T=77$ К от $\lambda_{\text{рег.}} - \lambda_{\text{в}}$ ($\lambda_{\text{рег.}} = 620$ нм).

со смещением полосы батохромной люминесценции, для которой проводилась регистрация спектра возбуждения ($\lambda_{\text{рег.}} = 620$ нм).

Измерение степени поляризации люминесценции при различных длинах волн возбуждения (рис. 6) показали, что поляризация свечения замороженных растворов родамина Ж растет при $\lambda_{\text{рег.}} = 620$ нм от 10% для $\lambda_{\text{в}} = 514$ нм до 44% при $\lambda_{\text{в}} = 612$ нм. При фиксированной длине волны возбуждения поляризация несколько падает по спектру люминесценции с увеличением длины волны. Аналогичные результаты измерения поляризации люминесценции получены в растворе родамина 4С. При комнатной температуре в жидком растворе независимо от длины волны возбуждения излучение полностью деполяризовано.

Обсуждение результатов эксперимента

Незначительная величина температурного сдвига спектров люминесценции растворов красителей в этаноле в коротковолновую область при возбуждении вблизи максимума полосы поглощения (рис. 2 и 3) сви-

детельствуют о небольшом изменении дипольного момента у этих молекул при электронном переходе из основного в возбужденное синглетное состояние (хотя величина дипольного момента P для родаминов довольно велика, например, для родаминов В она составляет $25D$ [13]). Несмотря на малое изменение дипольного момента, при замораживании растворов возникает значительное неоднородное уширение спектров люминесценции — об этом говорят их сильные зависимости от длин волны возбуждения. В отличие от исследованных ранее соединений [2, 3] в данном случае зарегистрированная величина батохромного сдвига люминесценции существенно превышает обычный температурный сдвиг полосы люминесценции, наблюдаемый при возбуждении в максимуме поглощения. Столь сильное смещение спектров люминесценции при ее возбуждении в далекой антистоксовой области спектра удалось зарегистрировать лишь благодаря использованию для возбуждения интенсивного лазерного света с узкой спектральной линией.

Заметим, что наблюдаемый эффект не связан с образованием в растворе ассоциатов. Об этом наиболее убедительно свидетельствует тот факт, что зарегистрированный спектр возбуждения батохромной люминесценции родамина Ж при $\lambda_{\text{рег.}} = 620$ нм по своей форме очень хорошо соответствует спектрам поглощения раствора при $T = 77$ К (их полуширины совпадают с точностью до 1 нм), причем максимум спектров возбуждения лежит на длине волны 590 нм, в то время как длинноволновой максимум поглощения ассоциатов родамина должен находиться около 555 нм. Кроме того, как видно из рис. 4, мощность батохромной люминесценции непрерывно падает с увеличением длины волны возбуждения, в то время как в случае ассоциатов в подобной зависимости должен был проявляться спектр поглощения ассоциатов. Известные фракции родамина Ж [14] также не имеют спектра поглощения, подобного кривой на рис. 2. Наконец, следует отметить, что эффект батохромной люминесценции наблюдался и в одинаковой степени проявлялся для молекул родаминов Ж и 4С, которые по способности образования ассоциатов существенно различаются.

Рост степени поляризации люминесценции при увеличении $\lambda_{\text{в}}$ (эффект Вебера [10]) в данном случае легко объясняется (рис. 6) безызлучательным синглет-синглетным переносом энергии с учетом ориентационного уширения уровней раствора. Такая интерпретация эффекта Вебера была впервые предложена авторами [11]. При $\lambda_{\text{в}} = 612$ нм на длине волны 620 нм степень поляризации родамина Ж составляет 44%, что очень хорошо соответствует литературным данным по предельному значению поляризации родамина 44% [15] и 46% [12]. Таким образом, поляризационные измерения также не противоречат гипотезе об ориентационной природе спектров батохромной люминесценции в родамине Ж. Так как ориентационное уширение уровней должно существовать лишь в полярных растворах, то при использовании растворов родаминов в неполярных растворителях не должна существовать батохромная люминесценция. К сожалению, родамины в неполярных растворителях практически не растворяются с сохранением своей молекулярной структуры.

Таким образом, методика эксперимента, использованная в работе с применением излучения лазера на красителе позволила обнаружить значительное смещение спектров люминесценции родаминовых красителей в твердых матрицах при изменении частоты возбуждения, которое существенно превышает обычный температурный сдвиг спектров люминесценции.

Полученные результаты могут быть объяснены возбуждением люминесценции молекул красителя, находящихся на очень высоких ориентационных подуровнях основного электронного состояния. Частоты чисто электронных переходов таких молекул смещены в красную область по сравнению с частотами аналогичных переходов молекул, расположенных на более низких ориентационных подуровнях и участвующих в образовании спектров при более коротковолновом возбуждении растворов.

Интересно отметить, что в батохромных спектрах люминесценции (отвечающих ориентационно неравновесным состояниям) побочный колеба-

тельный максимум выражен сильнее, чем в обычном спектре люминесценции при той же температуре.

Предложенный подход может быть использован для изучения неоднородного спектрального уширения большого числа молекулярных систем, в том числе макромолекул и биологически важных объектов. Полученные данные в структуре ориентационного уширения спектров родаминовых красителей позволяют по-новому взглянуть на ряд уже известных для них закономерностей в спектрах люминесценции при мощном возбуждении и генерации, которые до сих пор трактуются без учета влияния ММВ в растворе. Этот вопрос мы предполагаем рассмотреть в последующих публикациях.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.
- [2] А. Н. Рубинов, В. И. Томин. Опт. и спектр., 29, 1082; 1970; 30, 859, 1971.
- [3] К. И. Рудик, Л. Г. Пикулик. Опт. и спектр., 30, 275, 1971.
- [4] W. Galleu, R. Purkey. Proc. Nat. Acad. Sci., 67, 1176, 1970.
- [5] Ю. П. Каулакис, Г. П. Ионайтис, А. Т. Казлаускене. Опт. и спектр., 33, 254, 1972.
- [6] В. С. Павлович, Л. Г. Пикулик. Ж. прикл. спектр., 16, 1017, 1972.
- [7] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 33, 42, 1972.
- [8] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 32, 1151, 1972.
- [9] Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, В. И. Южанов. Вестн. МГУ, сер. физ. астр., 14, 441, 1973.
- [10] L. Weber. Biochem. J. 76, 335, 1960.
- [11] И. М. Гулис, А. И. Комяк. Ж. прикл. спектр., 27, 1927, 1977.
- [12] М. Д. Галанин. Тр. ФИАН, 5, 339, 1950.
- [13] B. Stevens, N. Connely, P. Supran. Spectrochim. Acta, 22, 2122, 1966.
- [14] А. Ф. Абрамов, С. С. Ануфрик, Г. Р. Гиневич, В. А. Мостовников, А. Н. Рубинов. Ж. прикл. спектр., 26, 1017, 1977.
- [15] G. Weber. J. Opt. Soc. Am., 46, 962, 1956.

Поступило в Редакцию 27 февраля 1978 г.