

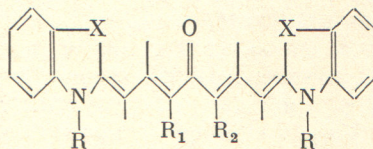
ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ КЕТОЦИАНИНОВ

В. В. Данилов, Г. Г. Дядюша, А. А. Рыков, Ю. Л. Сломинский
и К. В. Тимофеев

Для пяти кетоцианиновых красителей рассмотрена зависимость поглощения света и флуоресценции от сольватации их молекул. Спектрально-люминесцентные и кинетические измерения, температурные зависимости спектров поглощения, а также рассчитанные на ЭВМ по методу моментов параметры полос поглощения и флуоресценции позволили выяснить сложный характер наблюдаемого в протонодонорных растворителях равновесия различных форм сольватации красителя. Обнаруженные различия в ширине и асимметрии спектров поглощения и флуоресценции объяснены возможностью эффективной передачи энергии электронного возбуждения между двумя сольватными формами за время жизни возбужденного состояния.

Флуоресценция кетоцианинов замечательна двумя особенностями. Во-первых, кетоцианины выделяются среди других мероцианиновых соединений высоким квантовым выходом флуоресценции в протонодонорных растворителях, во-вторых, их флуоресценция отличается значительным стоксовым сдвигом. Оба эти обстоятельства благоприятствуют генерации света при использовании спиртовых растворов кетоцианинов как рабочих сред лазеров [1]. Одна из наиболее интересных особенностей генерации этих соединений — аномально большая ширина спектра, проявляющаяся в смесях некоторых из этих красителей с родаминами [1, 2]. Пороговый характер возникновения полос заставляет предполагать присутствие в генерации нескольких форм красителя, индивидуальные спектры генерации которых определяют его общую ширину. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют, что многим полиметиновым соединениям свойственны фототропные превращения, связанные с изменением конфигурации молекулы [3-6]. В нашем случае дополнительным указанием на возможное присутствие в генерации разных форм кетоцианинов служит обнаруженное в гептановых растворах этих соединений цис-транс фотопревращение с квантовым выходом порядка 0.5 [7].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований спектров поглощения и флуоресценции, их температурных зависимостей, а также некоторые данные по кинетике затухания люминесценции спиртовых растворов кетоцианинов с ядрами индолина и бензтиазола, как содержащие, так и не содержащие ациклические группировки в гептаметиновой цепи общей формулы



при $X = C(CH_3)_2$, $R = CH_3$ I — $R_1 + R_2 = -(CH_2)_2-$, II — $R_1 + R_2 = -(CH_2)_3-$, III — $R_1 + R_2 = H$;
при $X = S$, $R = C_2H_5$ IV — $R_1 + R_2 = -(CH_2)_2-$, V — $R_1 + R_2 = -(CH_2)_3-$.

Измерения спектров поглощения производились на спектрофотометрах «Cary-14» и СФ-8, спектров люминесценции — на спектрофлуориметре «Jobin Yvon», кинетические измерения были выполнены на наносекундном флуориметре, аналогичном описанному в [8].

Таблица 1

Параметры полос поглощения и флуоресценции растворов кетацианина III в различных спиртах

Растворитель	Поглощение					Флуоресценция						
	λ_T , нм	λ_B , нм	P , см ⁻¹	$A \cdot 10^{-3}$, см ² л/(моль · см ²)	коэффициент асимметрии	λ_T , нм	λ_B , нм	P , см ⁻¹	$\Delta\nu_T$, см ⁻¹	$\Delta\nu_B$, см ⁻¹	τ , нс	коэффициент асимметрии
Метанол	510	529	2170	3.38	2.52	640	638	1000	3970	3240	2.93	-0.41
Этанол	495	523	2240	3.40	2.20	625	623	1030	4200	3069	3.11	-0.24
н-Бутанол	490	519	2930	3.66	2.30	617	613	1030	4210	2955	2.33	-0.92
н-Бутанол	487	519	3010	3.54	2.03	616	617	1070	4310	3061	2.36	-0.46
н-Пропанол	485	518	3220	3.91	2.47	617	613	1120	4390	2992	2.20	-0.20
н-Пропанол	470	516	3480	3.33	2.40	598	595	1230	4520	2573	1.92	-0.05

Примечание. $\Delta\nu_T$ и $\Delta\nu_B$ — теоретически вычисленные и экспериментальные значения стоксовых потерь.

Таблица 2

Параметры полос поглощения и флуоресценции растворов кетацианинов в этаноле

Красители	Поглощение					Флуоресценция						
	λ_T , нм	λ_B , нм	P , см ⁻¹	$A \cdot 10^{-3}$, см ² л/(моль · см ²)	коэффициент симметрии	λ_T , нм	λ_B , нм	P , см ⁻¹	$\Delta\nu_T$, см ⁻¹	$\Delta\nu_B$, см ⁻¹	τ , нс	коэффициент асимметрии
I	517	562	2000	2.78	2.02	646	642	830	3830	2218	3.48	-0.14
II	500	522	1990	2.66	1.86	625	617	850	3990	2950	3.42	-0.40
III	495	523	2240	3.40	2.20	625	623	1030	4200	3069	3.11	-0.24
IV	547	603	2420	3.77	3.00	678	674	750	2510	1747	2.79	-0.25
V	538	555	1990	2.45	1.81	655	652	780	3300	2687	4.05	-0.10
Родамин 6Ж	519	532	900	1.22	1.47	578	562	860	1960	1003	5.66	-0.67

Таблица 3

Параметры полос поглощения растворов кетацианинов в различных спиртах

Красители	Метанол					н-Пропанол				
	λ_T , нм	λ_B , нм	P , см ⁻¹	$A \cdot 10^{-3}$, см ² л/(моль · см ²)	коэффициент асимметрии	λ_T , нм	λ_B , нм	P , см ⁻¹	$A \cdot 10^{-3}$, см ² л/(моль · см ²)	коэффициент асимметрии
I	526	574	1910	3.10	1.99	509	532	3240	2.89	1.78
II	508	526	1860	2.92	1.82	488	518	3030	3.01	1.61
III	510	529	2170	3.38	2.25	470	516	3480	3.33	2.40
IV	566	610	2110	3.14	3.30	539	563	3660	3.18	3.26
V	543	565	1840	2.62	1.76	525	548	3000	2.24	2.02

Перейдем к изложению полученных результатов. В табл. 1—3 приведены измеренные параметры полос поглощения и флуоресценции всех исследованных нами красителей, а также рассчитанные по методу момен-

тов [9] средние положения λ_t и дисперсии P полос поглощения и флуоресценции кетоцианинов в различных растворителях.¹ Расчеты основаны на моментах распределения ϵ/ν для поглощения и W/ν^4 для флуоресценции. В этих же таблицах указаны интегральные интенсивности поглощения A и оцененные на их основании ожидаемые времена жизни возбужденных состояний τ . Для сопоставления в табл. 2 указаны рассчитанные и экспериментальные характеристики спектров поглощения и флуоресценции этанольного раствора родамина 6Ж.

Как видно из таблиц, дисперсии полос поглощения в спиртах в 2—3 раза больше дисперсий полос флуоресценции. Ширина полосы последней приближается к нормальному значению для не слишком симметричных красителей и имеет тенденцию увеличиваться с уменьшением полярности спирта, т. е. с увеличением длины углеводородного остатка и его разветвленности. Но эти изменения невелики, они сопровождаются уменьшением средней длины волны, которая почти совпадает с длиной волны, соответствующей наибольшей интенсивности флуоресценции, другими словами, коэффициент асимметрии флуоресценции очень мал. Однако это отнюдь не является характеристикой полосы излучения индивидуального вещества, для которого можно было бы ожидать заметного отрицательного коэффициента асимметрии (например, родамин 6Ж).

Уменьшение абсолютной величины коэффициента асимметрии (по знаку он остается отрицательным для всей серии растворителей) может быть объяснено тем, что квантовый выход флуоресценции тем выше, чем больше ее длина волны, т. е. чем ниже энергия сольвата данного строения в возбужденном состоянии. Такая зависимость квантового выхода вполне естественна как с точки зрения передачи энергии возбуждения молекулам с наиболее подходящей сольватной оболочкой, так и с точки зрения перестройки сольватной оболочки за время жизни возбужденного состояния. Первый процесс вряд ли может быть достаточно эффективным при тех концентрациях порядка 10^{-5} М, которые мы использовали. Против него говорит также наблюдаемое сохранение формы полосы люминесценции при разбавлении раствора.

Большая ширина полос поглощения при комнатной температуре указывает на возможное существование нескольких сольватов, которые отличаются друг от друга по положению полосы поглощения. Как видно из табл. 1 и 3, с уменьшением полярности спирта ширина полосы увеличивается, а ее положение сдвигается в сторону коротких длин волн, что указывает на увеличение концентрации слабее сольватированных молекул красителя. При этом сдвиг среднего положения (λ_t) прослеживается значительно отчетливее, чем сдвиг максимума поглощения (λ_s). Средние положения смещены на 20—40 нм в сторону коротких волн по сравнению с максимумами поглощения ввиду значительной асимметрии полос поглощения. Следует заметить, что в величину указанного сдвига могут давать также вклад межмолекулярные взаимодействия как специфического, так и универсального характера [10]. Обращает внимание, что темпы па-

¹ Эти оценки для кетоцианинов в известной степени приближены, так как они сделаны в предположении о том, что полоса поглощения принадлежит одному соединению и одному электронному переходу. Ни одно из этих предположений для кетоцианинов не выполняется. В форме, соответствующей наиболее длинноволновой полосе поглощения, при комнатной температуре находится не более половины молекул кетоцианина. Эта форма отличается заметно большим коэффициентом молярной экстинкции. Однако оценки τ по интегральной интенсивности [11] правомочны, если разные формы сольватации мало отличаются по силам осциллятора, что вполне естественно для разрешенного перехода.

Кроме того, под коротковолновым крылом полосы поглощения, по-видимому, скрывается другая полоса, которая делается отчетливой при низкой температуре (рис. 1, 2). Исследования деполяризации люминесценции позволяют отнести эту полосу ко второму электронному переходу. Являясь относительно малоинтенсивной, эта полоса вносит незначительный вклад в интегральную интенсивность, но, безусловно, приводит к увеличению дисперсий, рассчитанных для суммарных полос поглощения. Разделить полосы мы не пытались, так как это могло бы привести к еще большим неконтролируемым ошибкам в оценке моментов.

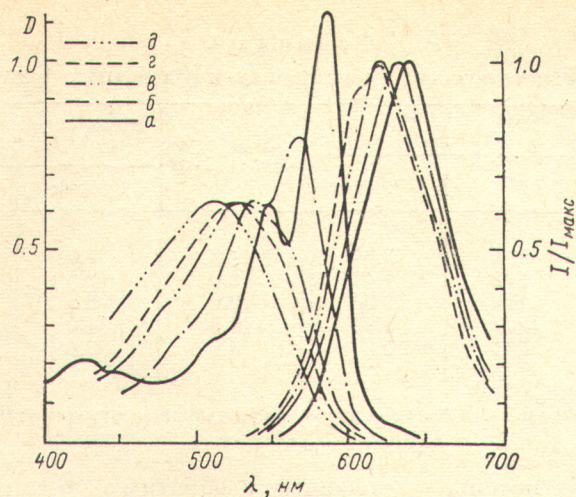


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции этанольных растворов кетацианина III при разных температурах.

Поглощение (люминесценция): а — $T=100$ (203), б — 223 (243), в — 275 (271), г — 293 (333), д — 341 К.

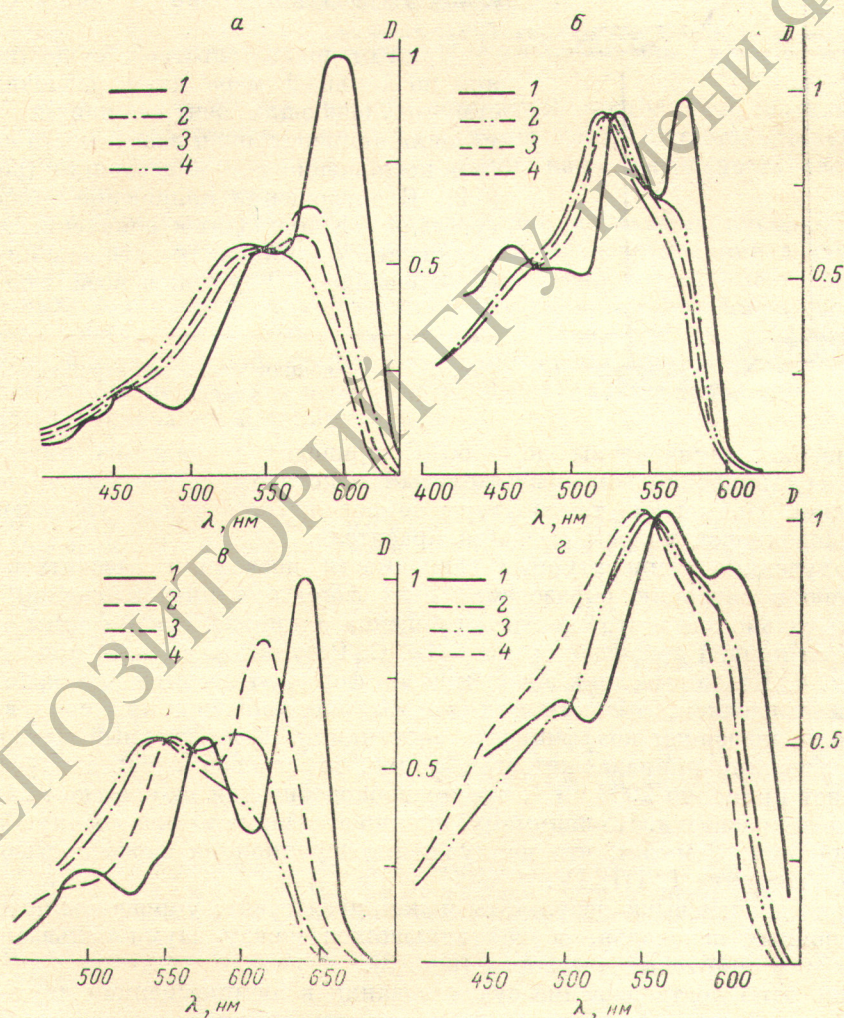


Рис. 2. Спектры поглощения этанольных растворов кетацианинов при разных температурах.

а — краситель I, б — краситель II, в — краситель IV, г — краситель V. а: 1 — 203, 2 — 273, 3 — 391, 4 — 333 К; б: 1 — 203, 2 — 275, 3 — 293, 4 — 337 К; в: 1 — 100, 2 — 204, 3 — 293, 4 — 243 К; г: 1 — 205, 2 — 275, 3 — 293, 4 — 338 К.

Т а б л и ц а 4
Энергетические характеристики сольватных форм

Красители	ΔH		ΔS , кал/моль · К	Коэффициент экстинкции $\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л/(моль · см)	
	см ⁻¹	ккал/моль		I форма	II форма
I	994	2.84	11.3	7.0	14.0
II	517	1.19	6.0	7.5	15.0
III	798	2.28	9.6	8.9	17.7
IV	1372	3.92	15.5	11.0	22.0
V	238	0.68	4.0	7.6	15.8

Примечание. ΔH и ΔS — изменение энтальпии и энтропии реакции соответственно.

дения стоксовых потерь, выраженных в обратных сантиметрах, меньше, чем изменение ширины полосы поглощения при увеличении полярности спирта, но причина падения та же — накопление сильно сольватированных, хорошо флуоресцирующих молекул красителя, полосы поглощения которых сдвинуты в длинноволновую часть спектра.

Прямым доказательством существования по меньшей мере двух разновидностей поглощающих центров явились измерения температурной зависимости спектров поглощения и люминесценции (рис. 1 и 2). В поглощении понижение температуры до 100 К приводит к появлению ярко выраженного длинноволнового максимума, его смещению и сужению всей полосы.

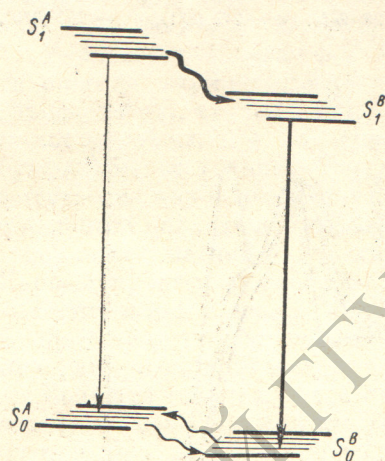


Рис. 3. Упрощенная схема электронных переходов.

Повышение температуры до +60° С приводит к падению интенсивности на длинноволновом крыле полосы и некоторому ее росту на коротковолновом. Повышение температуры сопровождается также увеличением коротковолновой полосы свечения красителя.

Полученные температурные зависимости позволили рассчитать энтальпию и энтропию образования этих форм при предположении, что формы только две и что спектр поглощения длинноволновой формы определяется кривой поглощения при —70° С. Результаты расчета приведены в табл. 4. Более выгодная энергетически форма отличается длинноволновым поглощением, высоким выходом флуоресценций и примерно вдвое большим значением коэффициента экстинкции. Если главный максимум флуоресценции принадлежит этой форме, то стоксов сдвиг для нее составляет примерно 2000 см⁻¹, что правдоподобно для не слишком симметричного красителя. По-видимому, именно эта форма играет главную роль в генерации. Заметим, что наилучшей генерационной способностью обладают вещества I, III, IV.

Приведенные выше результаты можно представить упрощенной схемой электронных переходов, осуществляющихся между двумя сольватными формами в спиртовых растворах (рис. 3).

Еще одно подтверждение существования в люминесценции двух разных форм свечения было получено из кинетических измерений затухания люминесценции кетоцианинов в замороженных спиртовых растворах. На рис. 4 приведена зависимость интегрального (по спектру) времени

жизни флуоресценции от температуры и кривые затухания двух различных компонент свечения, измеренных на коротковолновом и длинноволновом краях полосы люминесценции.

Сопоставление низкотемпературных измерений с измерениями спектральной кинетики при комнатной температуре, где в пределах ошибки

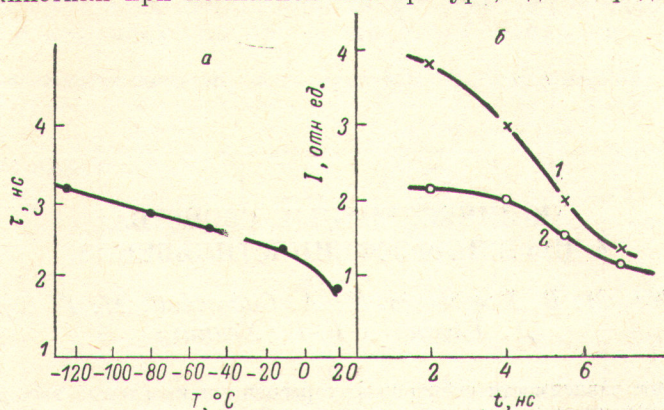


Рис. 4. Зависимость интегрального времени жизни флуоресценции от температуры (а) и кинетика затухания люминесценции кетоцианина III в замороженном ($T=148$ К) этанольном растворе (б).

1 — затухание компоненты свечения, измеренной на коротковолновом краю полосы люминесценции, 2 — затухание компоненты свечения, измеренной на длинноволновом краю полосы люминесценции.

измерения затухание по спектру оставалось постоянным, показывает, что длительность свечения коротковолновой формы остается постоянной с уменьшением температуры, в то время как длительность свечения длинноволновой растет.

Таким образом, результаты исследований, по нашему мнению, могут быть объяснены наличием в спиртовых растворах кетоцианинов двух поразному сольватированных форм, а наблюдаемая независимость квантового выхода и спектра флуоресценции кетоцианинов от частоты возбуждающего света свидетельствует, очевидно, о возможности эффективной перестройки сольватной оболочки за время жизни возбужденного состояния. Несомненно, что эти особенности обуславливают важнейшие характеристики генерации кетоцианинов.

Литература

- [1] В. В. Данилов, А. С. Еременко, Ю. Т. Мазуренко, А. А. Рыков, Ю. Л. Сломинский, А. И. Степанов. Квант. электр., 4, 193, 1977.
- [2] В. В. Данилов, А. С. Еременко, М. А. Тер-Погосян, В. С. Удадьцов. Опт. и спектр., 43, 1099, 1977.
- [3] W. West, S. Pearce, F. Sigm. J. Phys. Chem., 71, 1316, 1967.
- [4] Ю. И. Лифанов, В. А. Кузьмин, А. В. Карякин, А. К. Чибисов, И. И. Левкоев. Изв. АН СССР, сер. хим., 787, 1973.
- [5] В. А. Кузьмин, А. М. Виноградов, М. А. Альперович. ДАН СССР, 224, 139, 1975.
- [6] В. А. Кузьмин, А. М. Виноградов, Н. Н. Романов, М. А. Альперович, И. И. Левкоев, Ф. С. Бабищев. Изв. АН СССР, сер. хим., № 8, 1864, 1976.
- [7] Г. Г. Дядюша, А. А. Рыков, Ю. Л. Сломинский. ЖТЭХ, 13, 539, 1977.
- [8] Ю. Т. Мазуренко, В. М. Удадьцов. Ж. прикл. спектр., 25, 751, 1976.
- [9] Б. И. Степанов, Л. П. Казаченко. Опт. и спектр., 12, 131, 1962.
- [10] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», М., 1972.
- [11] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1043, 1958.

Поступило в Редакцию 22 ноября 1977 г.
В окончательной редакции 20 июня 1978 г.