

О ПРИЧИНАХ СХОДСТВА УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗ ОСНОВНОГО И ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ РОДАМИНОВ

А. В. Аристов и В. С. Шевандия

Исследованы спектры сечений поглощения (ССП) молекул в основном (S_0) и флуоресцентном (S_1) состояниях N,N' -диэтилродамина, родаминов 6Ж, Б, 3Б и пиронина Ж в этаноле, а также родамина 6Ж в водно-мицеллярном растворе в области $\lambda = 265\text{--}460$ нм. Установлено сходство ССП молекул в S_0 - и S_1 -состояниях в УФ области ($\lambda = 265\text{--}380$ нм). Это сходство объяснено тем, что соответствующие УФ поглощению переходы из S_0 - и S_1 -состояний происходят в пределах системы электронных уровней, сравнительно слабо возмущаемой переводом молекулы из S_0 - в S_1 -состояние. Приведенное объяснение находится в хорошем соответствии с результатами поляризационных исследований, в которых показано, что дипольные моменты переходов, соответствующих поглощению излучения с $\lambda = 353$ нм в S_0 - и S_1 -состояниях, параллельны между собой.

В работах [1-4] было показано, что молекулы родаминов (Р) во флуоресцентном состоянии (S_1) по сравнению с основным (S_0) существенно меняют спектр поглощения в его видимой области (спектральный интервал

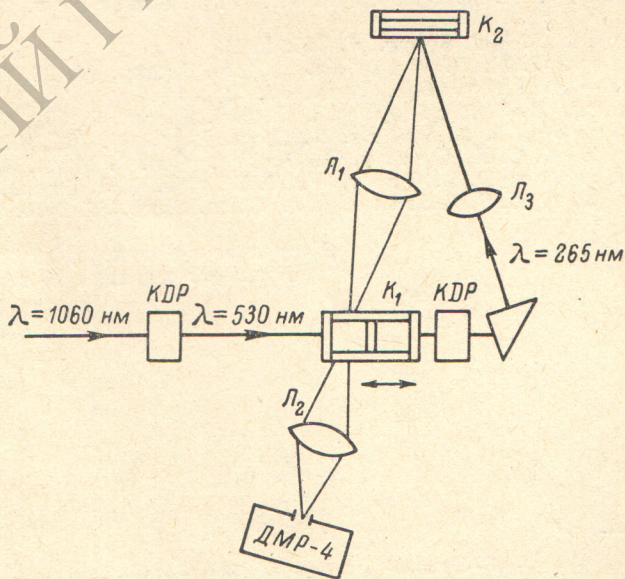


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

И на рис. 2). Однако значения сечений поглощения излучения с $\lambda = 353$ нм молекул тех же родаминов в S_0 и S_1 -состояниях оказались близки [5]. Эти сведения позволяют предположить, что в молекулах родаминов, подобно некоторым другим веществам [6, 7], имеются системы электронных

состояний, оптические переходы в пределах которых в различной степени реагируют на перевод молекулы из S_0 в S_1 -состояние. Для проверки этого предположения необходимо было получить данные об УФ спектрах поглощения из S_1 -состояния родаминов в достаточно широком спектральном интервале.

В нашей статье приведены результаты исследований растворов N,N' -диэтил Р, Р6Ж, РБ и РЗБ в этаноле, а также Р6Ж в водно-мицеллярном растворе. Концентрация красителей составляла $2 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$. Оптическая схема установки показана на рис. 1. Гигантский импульс с $\lambda = 1060$ нм и длительностью ~ 30 нс преобразовывался в кристалле КДР в излучение

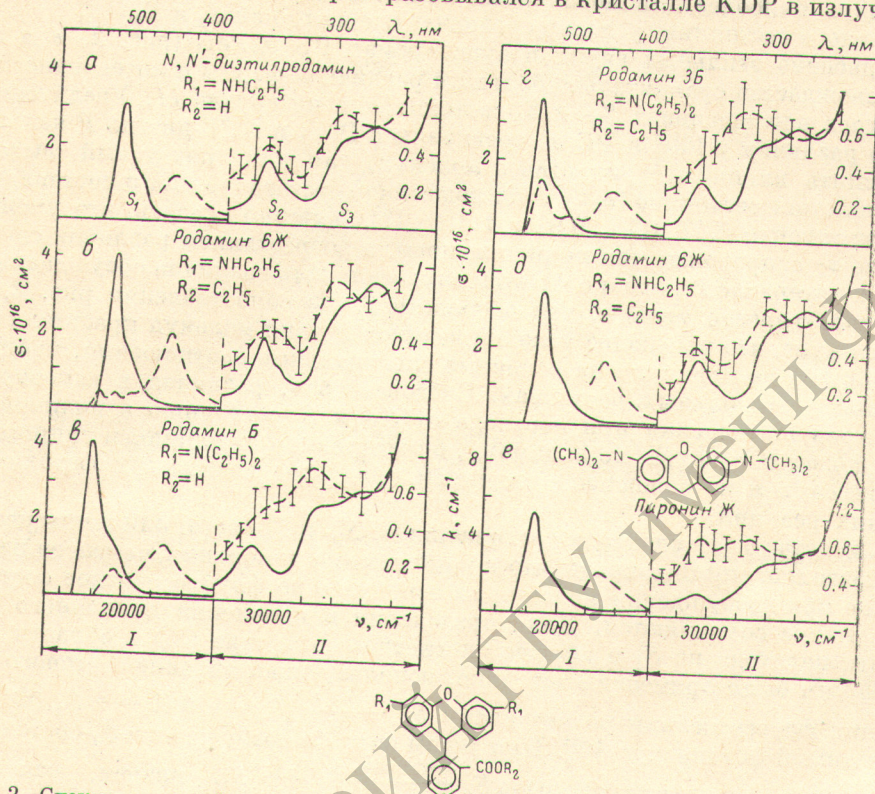


Рис. 2. Спектры сечений поглощения из основного (сплошная линия) и флуоресцентного (штриховая линия) состояний молекул красителей. а, б, в, г, е — раствор в этаноле; д — водно-мицеллярный раствор. Данные для пиронина Ж приведены в единицах коэффициента поглощения (к).

второй гармоники ($\lambda = 530$ нм), возбуждающее раствор родамина в левой половине кюветы K_1 , которая могла перемещаться в направлении возбуждающего излучения. В правую половину кюветы заливался растворитель. Измерения проводились в условиях практически предельной концентрации возбужденных молекул [2]. Часть излучения второй гармоники, прошедшего через K_1 , преобразовывалась во втором кристалле КДР в четвертую гармонику ($\lambda = 265$ нм), излучение которой возбуждало флуоресценцию растворов фенола и p -терфенила в кювете K_2 . Полосы флуоресценции этих веществ вместе перекрывали область от 280 до 460 нм. Поток флуоресценции, формируемый линзами L_1 и L_2 , зондировал синхронно (время жизни во флуоресцентном состоянии молекул фенола и p -терфенила в циклогексане составляет 2.1 и 0.95 нс соответственно [8]) с возбуждением раствор родамина и поступал далее на входную щель монохроматора ДМР-4. Для зондирования в области $\lambda = 265$ нм использовалось рассеянное на кювете K_2 излучение четвертой гармоники. Световой сигнал регистрировался фотоумножителем ФЭУ-77 с последующим преобразованием электрического сигнала [2] для удобства его записи на экране осциллографа С8-2.

На рис. 2 приведены спектры сечений поглощения молекул исследуемых родаминов в S_0 - и S_1 -состояниях. Значения сечений поглощения из S_1 -состояния в интервале $\lambda=400 \div 440$ нм практически не отличаются от значений, полученных ранее другим методом [2]. Наибольшее расхождение ($\sigma=2.0 \cdot 10^{-16}$ см² и $\sigma=1.6 \cdot 10^{-16}$ см² [2]) в области $\lambda=440$ нм зарегистрировано для раствора Р6Ж.

Как видно из рис. 2, а, б, спектр поглощения возбужденных молекул N, N'-диэтил Р и Р6Ж в спектральном интервале II практически повторяет структуру спектра поглощения из основного состояния по крайней мере для двух наиболее длинноволновых полос. Этим полосам соответствуют переходы в состояния, условно обозначаемые нами как S_2 и S_3 .

Удвоение этильных групп в ауксохромах РБ и РЗБ (рис. 2, в и г) сопровождается сравнительно большим различием формы и интенсивности спектров поглощения в S_0 - и S_1 -состояниях в интервале II. Увеличение этого различия у РЗБ и РБ по сравнению с Р6Ж и N, N'-диэтил Р нельзя объяснить влиянием триплетных молекул, так как квантовый выход в триплетное состояние (φ_T) у этих родаминов достаточно мал и составляет соответственно 0.47, 0.57, 0.97 и 1.34% [9]. Уместно сказать, что уменьшение φ_T сопровождается не понижением, а возрастанием различия спектров в интервале II, однако и в этом случае степень различия обсуждаемых спектров гораздо меньше, чем в области I. Из сопоставления рис. 2, б и д следует, что изменение условий взаимодействия молекул красителя со средой [10] не повлияло на основные спектральные соотношения, наблюдаемые в этанольных растворах. Следовательно, различия в изменении спектров поглощения при переходе от S_0 - к S_1 -состоянию в видимой и УФ областях спектра, по-видимому, определяются внутримолекулярными процессами и не осложнены влиянием продуктов возможных фотохимических реакций.

Сходство форм спектров поглощения из S_0 - и S_1 -состояний в интервале II позволяет предположить, что и направления дипольных моментов переходов при возбуждении молекул из основного во флуоресцентное состояние также сохраняются. Для определения направления дипольного момента перехода из S_1 в высшее синглетное состояние (S_n) в области $\lambda=353$ нм была применена методика, использующая явление светового тушения флуоресценции по механизму $S_1 \xrightarrow{\lambda=353 \text{ нм}} S_n \rightsquigarrow \text{ФП} \rightsquigarrow S_0$ (ФП — обратимый фотопродукт) [5]. При таком способе возбуждения S_1 -состояние заселяется в результате переходов $S_0 \xrightarrow{\lambda=353 \text{ нм}} S_2 \rightsquigarrow S_1$, причем, как показывают поляризационные спектры [11], дипольный момент D_{02} $S_0 \rightarrow S_2$ — переход примерно ортогонален дипольному моменту D_{10} флуоресцентного $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода. Из работы [5] следует, что если интенсивность потока с $\lambda=353$ нм составляет $\sim 0.5 \cdot 10^{26}$ квант/см²·с, то в этанольных растворах родаминов можно пренебречь концентрацией ФП, а также спонтанной дезактивацией S_1 -состояния.

В предположении, что вращательная диффузия в S_0 - и S_1 -состояниях отсутствует и в условиях стационарного возбуждения распределение молекул по направлениям дипольного момента по аналогии с [12, 13] может быть найдено из системы

$$\left. \begin{aligned} n_1(\theta, \varphi) p_T &= n_0(\theta, \varphi) p_B, \\ n_0(\theta, \varphi) + n_1(\theta, \varphi) &= \frac{N}{4\pi}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $n_0(\theta, \varphi)$ и $n_1(\theta, \varphi)$ — функции распределения момента D_{10} в зависимости от полярного θ и азимутального φ углов в S_0 - и S_1 -состояниях (рис. 3), p_T и p_B — вероятности тушения и возбуждения, N — общая концентрация молекул в растворе. В общем случае

$$\left. \begin{aligned} p_T &= 3\sigma_{1n}\varphi \cos^2(E, D_{1n}), \\ p_B &= 3\sigma_{02}\varphi \cos^2(E, D_{02}), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где Φ — квантовая интенсивность потока с $\lambda=353$ нм, σ_{1n} и σ_{02} — сечения $S_1 \rightarrow S_n$ - и $S_0 \rightarrow S_2$ -переходов, D_{1n} — дипольный момент тушащего $S_1 \rightarrow S_n$ -пере-

хода, составляющий с D_{10} , некоторый угол ξ , E — электрический вектор излучения с $\lambda = 353$ нм.

Если в ортогональной системе координат (рис. 3) направить ось z вдоль E , то [12]

$$\left. \begin{aligned} \cos^2(E, D_{1n}) &= \cos^2 \xi \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \xi \sin^2 \theta, \\ \cos^2(E, D_{02}) &= \frac{1}{2} \sin^2 \theta. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

С учетом (3) из системы (1) получим выражение для $n_1(\theta, \varphi)$

$$n_1(\theta, \varphi) = \frac{N}{4\pi} \frac{\sin^2 \theta}{2 \cos^2 \xi \cos^2 \theta + (1 + \sin^2 \xi) \sin^2 \theta}. \quad (4)$$

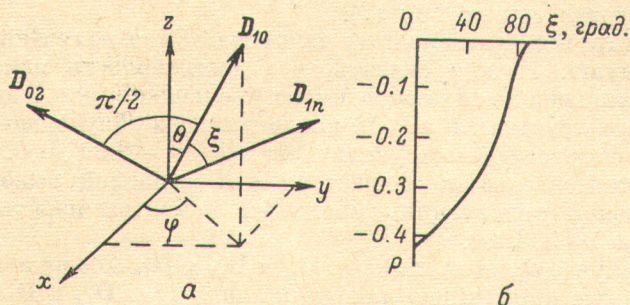


Рис. 3. Взаимная ориентация дипольных моментов переходов D_{10} , D_{1n} , D_{02} в молекулах родаминов (а) и зависимость степени поляризации флуоресценции P от угла ξ между D_{10} и D_{1n} (б).

При наблюдении флуоресценции через поляризатор составляющие ее интенсивности I_x и I_y будут пропорциональны интегралам [13]

$$\left. \begin{aligned} I_x &\sim \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} n_1(\theta, \varphi) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi, \\ I_y &\sim \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} n_1(\theta, \varphi) \sin^3 \theta \sin^2 \varphi d\theta d\varphi, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

а степень поляризации флуоресценции (P) равна

$$P = \frac{I_x - I_y}{I_x + I_y}. \quad (6)$$

Подставляя выражение для $n_1(\theta, \varphi)$ из (4) в (5), окончательно получим

$$P = \begin{cases} \frac{3\sqrt{a}(a+1) - (3a^2 + 4a + 1) \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{a}}}{\sqrt{a}\left(a - \frac{1}{3}\right) - (a^2 - 1) \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{a}}} & \text{при } a > 0, \\ -\frac{1}{3} & \text{при } a = 0, \\ \frac{6\sqrt{-a}(a+1) + (3a^2 + 4a + 1) \ln \frac{\sqrt{-a} + 1}{\sqrt{-a} - 1}}{2\sqrt{-a}\left(a - \frac{1}{3}\right) + (a^2 - 1) \ln \frac{\sqrt{-a} + 1}{\sqrt{-a} - 1}} & \text{при } a < 0, \end{cases} \quad (7)$$

где

$$a = \frac{1 + \sin^2 \xi}{2 \cos^2 \xi - (1 + \sin^2 \xi)}.$$

График зависимости P от ξ представлен на рис. 3. Из графика видно, что величина P может изменяться в пределах от -0.42 при $\xi=0$ до 0 при $\xi=\pi/2$.

Нами была исследована поляризация флуоресценции глицеринового раствора Р6Ж при ее возбуждении излучением с $\lambda=353$ нм, получаемым в результате утроения основной частоты гигантского импульса на втором кристалле КДР (рис. 1). Раствор Р6Ж заливался в кювету K_2 , а перед входной щелью монохроматора, настроенного на $\lambda=590$ нм, помещался поляроид. Интенсивность третьей гармоники составляла $\sim 0.5 \cdot 10^{26}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$. Предварительными опытами без применения поляроида было установлено, что интенсивности флуоресценции этанольного и глицеринового растворов Р6Ж в конкретных условиях ее возбуждения близки и тем самым обоснована применимость всех тех допущений, которые были сделаны при выводе выражения (7).

В результате поляризационных измерений была получена величина P , близкая к нулю. Нужно сказать, что достоверность измерений была несколько понижена из-за необратимого уменьшения интенсивности флуоресценции приблизительно на 5% после каждого облучающего импульса. Это явление сопровождалось увеличением P от -0.09 до 0 . Однако упомянутое обстоятельство не мешает сделать основной вывод о близкой к ортогональной ориентации дипольных моментов переходов $S_1 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_n$ на $\lambda=353$ нм.

В общем случае ортогональность D_{1n} и D_{02} к D_{10} еще не позволяет определить взаимную ориентацию дипольных моментов D_{1n} и D_{02} . Для ответа на этот вопрос нами измерены спектры сечений поглощения молекул пиронина Ж в S_0 - и S_1 -состояниях в этаноле (рис. 2, e). Сравнение этих спектров с одноименными спектрами родаминов показывает, что влияние нижнего кольца молекулярной структуры родаминов на спектры поглощения как из S_0 -, так из S_1 -состояний невелико. Следовательно, если считать, что за оптические переходы в молекулах родаминов, по-видимому, ответственна система π -электронов верхнего плоского фрагмента молекулы, то правила отбора по симметрии допускают лишь такие переходы, дипольные моменты которых располагаются в плоскости молекулы. В этом случае из ортогональности моментов D_{1n} и D_{02} к моменту D_{10} следует, что дипольные моменты переходов $S_1 \rightarrow S_n$ и $S_0 \rightarrow S_2$ на $\lambda=353$ нм параллельны.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что соответствующие УФ поглощению переходы из S_0 - и S_1 -состояний происходят в пределах одной и той же системы электронных уровней, сравнительно слабо возмущаемых переводом молекул родаминов во флуоресцентное состояние.

Сходство спектров поглощения УФ излучения возбужденной и невозбужденной молекулами, однако еще не свидетельствует об идентичности механизмов преобразования энергии поглощенного кванта. Действительно, если энергия кванта с $\lambda=353$ нм, поглощенного из S_0 -состояния, преобразуется преимущественно в флуоресценцию, то поглощение такого же кванта из S_1 -состояния приводит к эффективному тушению этой флуоресценции с образованием обратимого фотопродукта [5].

Литература

- [1] М. Д. Галанин, Э. А. Чижикова. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 941 1972.
- [2] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. Опт. и спектр., 43, 228, 1977.
- [3] E. Sahar, D. Treves. IEEE J. Quant. Electr., QE-13, № 12, 962, 1977.
- [4] А. Н. Рубинов, Б. А. Бушук, А. П. Ступак. Acta Phys. Chem., Szeged, 24, 391, 1978.
- [5] В. С. Шевандин, А. В. Аристов. Опт. и спектр., 48, в. 1, 1980.
- [6] Р. Менцель. Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике, ч. II, стр. 76. Ленинград, 1978.
- [7] Е. Н. Калитеевская, Т. К. Разумова. Опт. и спектр., 48, в. 2, 1980.

- [8] I. B. Verlman. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. Academic Press, New York—London, 1971.
- [9] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., 41, 241, 1976.
- [10] А. В. Аристов, Е. Н. Викторова, Д. А. Козловский, М. И. Снегов, А. С. Черкасов. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 425, 1978.
- [11] П. П. Феофилов. Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 317, 1945.
- [12] Б. И. Степанов, В. П. Грибковский. Введение в теорию люминесценции. Минск, 1963.
- [13] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 35, 234, 1973.

Поступило в Редакцию 29 мая 1979 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны