

УДК 535.34 : 535.37

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ СИЛИКАТНОЙ МЕЛКОПОРИСТОЙ МАТРИЦЕЙ

Земский В. И., Колесников Ю. Л., Мешковский И. К.

Изучены электронные спектры 9 красителей различных классов, адсорбированных пористым стеклом. Обсуждаются причины сдвигов полос электронных спектров адсорбированных красителей относительно спектров растворов. Показано, что величина и направление сдвига полос поглощения обусловлены взаимодействием ауксохромных групп адсорбата с поверхностью пористого стекла. Приводится качественное объяснение уменьшения стока сдвига спектров при переходе молекул из раствора в матрицу на основе модели потенциальных кривых.

В последние годы наряду с жидкостными находят применение твердотельные активные элементы на красителях. Перспективным направлением создания таких элементов являются композиции на основе матриц из мелкопористого стекла (ПС) с введенными в них молекулами красителя [1, 2], что стимулирует интерес к исследованию их спектрально-люминесцентных свойств. Следует отметить, что электронные спектры молекул, адсорбированных в ПС, изучались и ранее (см., например, [3]), однако исследование таких композиций, как активные среды для квантовой электроники, начато сравнительно недавно. В современных работах в качестве активаторов пористых матриц использовались либо родамины [1, 2], либо фталимиды [4]. Целью настоящей работы явилось исследование возможности создания композиций с различными красителями марки ДКЭ и изучение их спектрально-люминесцентных характеристик.

Исходным материалом матрицы служило натриевоборосиликатное стекло Na7/23, из которого изготавливались образцы в виде пластинок толщиной от 300 мкм до 5 мм. Заготовки подвергались полному выщелачиванию (в 3 н. HCl при 50 °C), промывке и сушке в термостате (130 °C 2 ч) [5]. Как показано в [6], при дополнительном прогреве выщелаченных образцов (550 °C, 40 мин) происходит дегидроксилирование поверхности, что приводит к увеличению адсорбции органических красителей ПС [7]. Все образцы, применявшиеся в данной работе, прошли подобную термообработку.

Полученные таким образом образцы были прозрачны, так как размеры пор ($\sim 80 \text{ \AA}$), образующие основной объем сорбционного пространства и создающие оптические неоднородности, много меньше длины волны света видимого диапазона. Показатель преломления ПС, измеренный гониометрическим методом, для линии D натрия $n_D = 1.355$, средняя дисперсия $n_F - n_C = 3 \cdot 10^{-2}$, число Аббе $\nu_D' = 11.6$.

В качестве красителей для создания композиций использовались красители 4-х классов: родаминовые — родамин 6Ж (Р6Ж), родамин С (РС), родамин незамещенный (РН); оксазиновые — оксазин 1 (О1), нильский синий Б (НСБ), оксазин 17 (О17); кумариновые — кумарин 30 (К30), кумарин 7 (К7); феналемининовые — феналемин 160 (Ф160).

Введение молекул этих соединений в ПС осуществлялось посредством адсорбции молекул красителя матрицей из этанольного раствора при температуре $(23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим удалением растворителя путем сушки в термостате при 130 °C. Для определения концентрации красителя в матрице использовалась

колориметрическая методика [7]. Изучение изотерм адсорбции показало, что в исследованной области концентраций растворов ($C_p < 10^{-3}$ моль/л) концентрация молекул красителя в матрице C_m линейно зависит от концентрации раствора C_p (область закона Генри) $C_m = K \cdot C_p$. Коэффициенты Генри, полученные для разных красителей (табл. 1), свидетельствуют о том, что мелкопористое

Таблица 1

Значения коэффициентов Генри при адсорбции молекул красителей из этанольного раствора при температуре $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$

Краситель	Р6Ж	РС	РН	О1	НСБ	О17	К7	К30	Ф160
К	75	31	20	236	99	0.3	0.7	1.1	0.3

стекло значительно эффективнее адсорбирует из полярного растворителя краситель в ионной форме, чем в молекулярной (табл. 2). Типичные электронные спектры красителя в этанольном растворе и в матрице приведены на рис. 1. Адсорбция молекул красителя поверхностью ПС, приводит к сдвигу полос поглощения и флуоресценции и незначительной деформации их контуров. Характеристики спектров, полученные для исследованных красителей, приведены

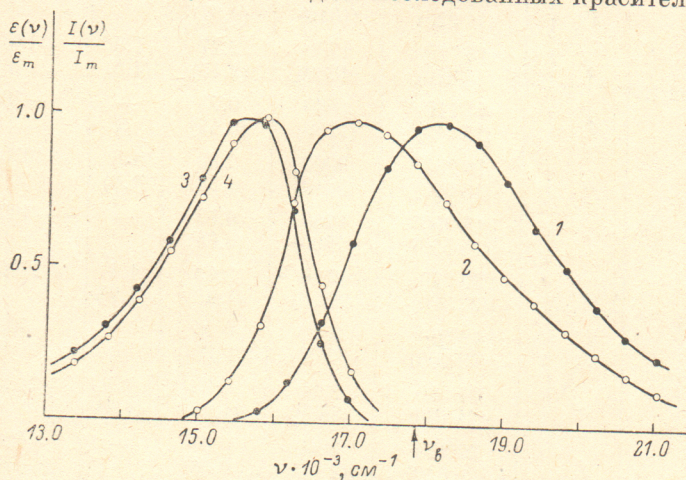


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) красителя оксазин-17 в этаноле (1, 3) и в ПС (2, 4) при температуре $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Концентрация красителя $C \sim 10^{-6}$ моль/л, возбуждающая частота $\nu_6 = 17\,900 \text{ см}^{-1}$.

в табл. 2, откуда видно, что величины и знаки спектральных сдвигов ($\Delta \nu_m = \nu_m^{\text{P}} - \nu_m^{\text{ПС}}$) для исследованных красителей различны, но во всех случаях при переходе молекул из раствора в матрицу уменьшается величина стокова сдвига, который определим как разность частот, соответствующих максимумам полос поглощения (ν_m^{a}) и флуоресценции (ν_m^{f}). Силы осциллятора f_e вычислены по методике, описанной в [8]. Для расчета спектрального хода корректирующего множителя при определении f_e в ПС использовались данные по спектральной зависимости показателя преломления ПС $n(\nu)$.

С увеличением концентрации красителя в матрице (до 10^{-3} моль/л) положение полосы поглощения не меняется [9], а максимум полосы флуоресценции смещается в длинноволновую сторону [10].

Взаимодействие поверхности ПС с молекулами адсорбата, содержащих как электронодонорные (ЭД) ($-\ddot{\text{O}}\text{H}$, $-\dot{\text{N}}\text{H}_2$), так и электроноакцепторные (ЭА) ($=\text{C}=\ddot{\text{O}}$) заместители, приводит к различным по величине и по направлению сдвигам электронных спектров изученных красителей по отношению к этанольным растворам. Характер сдвигов полосы поглощения при переходе молекулы из раствора в матрицу качественно укладывается в рамки существующих пред-

Таблица 2

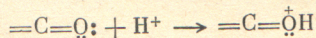
Спектральные характеристики полос поглощения (a) и флуоресценции (f) красителей в ПС и в этаноле (в скобках)

Красители		$\nu_m, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{см}^{-1}$	A	f_e	$\Delta\nu_m, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_s, \text{см}^{-1}$
1. Родамин 6Ж	a {	19 120 (18 830)	1210 (1080)	1.81 (1.51)	1.9 (1.8)	-290	} 520
	f {	18 600 (18 050)	1430 (1390)	0.52 (0.56)	—	-550	
2. Родамин С	a {	18 020 (18 120)	1310 (1100)	1.47 (1.62)	2.1 (1.8)	+100	} 420
	f {	17 600 (17540)	1180 (1100)	0.74 (0.80)	—	-60	
3. Родамин Н	a {	20 080 (19 690)	1460 (1370)	2.04 (1.69)	2.1 (2.0)	-390	} 630
	f {	19 450 (19 050)	1500 (1280)	1.63 (1.37)	—	-400	
4. Оксазин 1	a {	15 240 (15 410)	1100 (1080)	2.79 (2.09)	2.1 (1.9)	+170	} 200
	f {	15 040 (14 925)	1020 (1010)	0.59 (0.67)	—	-115	
5. Нильский синий Б	a {	15 720 (15 870)	1700 (1880)	2.27 (2.13)	1.9 (1.6)	+150	} 610
	f {	15 110 (15 040)	1560 (1280)	0.73 (0.45)	—	-70	
6. Оксазин 17	a {	16 950 (18 020)	3000 (3040)	2.30 (1.58)	1.6 (1.6)	+1070	} 1000
	f {	15 950 (15 550)	1940 (1960)	0.53 (0.68)	—	-400	
7. Кумарин 7	a {	20 620 (22 620)	2500 (3470)	3.03 (1.43)	1.4 (1.9)	+2000	} 820
	f {	19 800 (20 200)	2300 (2660)	0.39 (0.36)	—	+400	
8. Кумарин 30	a {	21 980 (24 100)	2960 (3580)	1.35 (1.63)	1.2 (1.6)	+2120	} 1780
	f {	20 200 (20 620)	2800 (2780)	0.67 (0.56)	—	+420	
9. Феналемин 160	a {	19 050 (18 730)	3270 (3520)	2.21 (1.50)	0.7 (0.7)	-320	} 530
	f {	18 520 (16 670)	1780 (1510)	0.56 (0.59)	—	-1850	

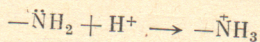
Примечание. Концентрация исследованных красителей в растворе и в ПС $\sim 10^{-3}$ моль/л. Обозначения: ν_m — максимум полосы поглощения или флуоресценции в шкале волновых чисел; $\Delta\nu_{1/2}$ — полуширина спектральных полос ($\Delta\nu_{1/2} = \nu_2 - \nu_1$); A — асимметрия полосы ($A = (\nu_2 = \nu_m)/(\nu_m - \nu_1)$); f_e — сила осциллятора; $\Delta\nu_m$ — сдвиг полос при адсорбции красителя ($\Delta\nu_m = \nu_m^p - \nu_m^{nc}$); $\Delta\nu_s$ — стоков сдвиг полос поглощения и флуоресценции.

ставлений [11]. Ионизация молекул красителей, приводящая к усилению электронодонорности заместителей и электроноакцепторности заместителей, сопровождается сдвигом максимума полосы поглощения в длинноволновую часть спектра; ионизация молекул, приводящая к уничтожению электронодонорности заместителей, оказывает противоположное действие [11].

Поверхность ПС, прошедшего дополнительную высокотемпературную обработку, обладает протонодонорными свойствами благодаря образованию при дегидроксилировании поверхности кластеров $\text{B}(\text{OH})_2^+$ [12]. Присоединение протона к атому кислорода ЭА карбонильной группой $=\text{C}=\text{O}$



усиливает ЭД действие группы и приводит к сильному батохромному сдвигу полосы поглощения $\Delta \nu_m^a$ при адсорбции таких красителей, как О17, К7, К30 (соответственно +1070, +2000, +2120 см^{-1}). С другой стороны, ионизация ЭД аминогруппы $-\text{NH}_2$



приводит к исчезновению неподеленной пары электронов азота, и аминогруппа перестает быть ЭД заместителем. Этот процесс приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения при адсорбции таких красителей, как Ф160 (-320 см^{-1}) и РН (-390 см^{-1}).

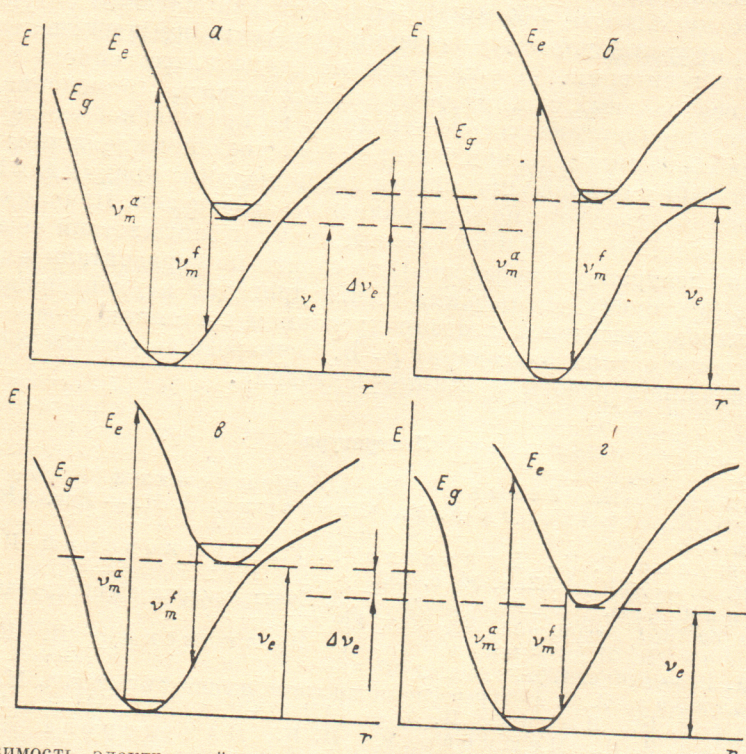


Рис. 2. Зависимость электронной энергии молекулы красителя от обобщенной ориентационной координаты для основного (g) и возбужденного (e) состояний.

Р6Ж (а, б) и О17 (в, г) в этанольном растворе (а, в) и в ПС (б, г). а - $\nu_m^a = 18\,830$, $\nu_m^f = 18\,050$, $\nu_e = 18\,460$, $\Delta \nu_e = -430 \text{ см}^{-1}$; б - $\nu_m^a = 19\,120$, $\nu_m^f = 18\,600$, $\nu_e = 18\,890 \text{ см}^{-1}$; в - $\nu_m^a = 18\,020$, $\nu_m^f = 15\,550$, $\nu_e = 16\,460$, $\Delta \nu_e = +240 \text{ см}^{-1}$; г - $\nu_m^a = 16\,950$, $\nu_m^f = 15\,950$, $\nu_e = 16\,220 \text{ см}^{-1}$.

Основные свойства рассматриваемых родаминовых красителей увеличиваются по мере замещения атома водорода в аминогруппах. Это приводит к уменьшению по сравнению с РН гипсохромного, а затем и к батохромному сдвигу полосы поглощения у родаминовых красителей — Р6Ж (-290 см^{-1}), РС ($+100 \text{ см}^{-1}$). Аналогичная зависимость имеет место для НСВ.—О1.

Выше было отмечено, что полосы поглощения и флуоресценции исследованных красителей при переходе из раствора в ПС испытывают разные по величине и направлению сдвиги. Качественно полученные результаты можно объяснить в рамках известной модели (см., например, [13]), в которой взаимодействие молекулы с окружением описывается потенциальными кривыми. Покажем это на примере Р6Ж и О1717. Полосы поглощения и флуоресценции при переходе от этанола к ПС в случае Р6Ж испытывают гипсохромный сдвиг ($\Delta \nu_m^a = -290 \text{ см}^{-1}$, $\Delta \nu_m^f = -550 \text{ см}^{-1}$ соответственно), тогда как для О17 наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения ($\Delta \nu_m^a = +1070 \text{ см}^{-1}$) и гипсохромный ($\Delta \nu_m^f = -400 \text{ см}^{-1}$) сдвиг полосы флуоресценции. На рис. 2 приведены схемы потенциальных кривых для Р6Ж и О17 в этаноле и в ПС. Потенциальные кривые описывают

электронные состояния молекулы. В случае растворов электронная энергия молекулы зависит от обобщенной координаты, характеризующей ориентацию частиц растворителя, а при адсорбции на поверхности — от ориентации самой молекулы (внутримолекулярная энергия в модели не учитывается). Смещение потенциальных кривых для основного (g) и возбужденного (e) состояний молекулы по оси ординат определяется частотой чисто электронного перехода, тогда как смещение кривых по оси абсцисс определяет величину стокового сдвига [13]. При построении кривых использованы величины частот чисто электронных переходов ν_e , которые определены из условия зеркальности спектров [14]. Отметим, что использование других методов [15] дали для растворов близкие значения ν_e (различие не превышало $\pm 50 \text{ см}^{-1}$), тогда как для матрицы ситуация иная. В частности, получились разные значения ν_e , рассчитанные по спектрам поглощения и флуоресценции. Тем не менее на этапе качественного обсуждения характера спектральных сдвигов опустим этот момент. Применение принципа Франка—Кондона (вертикальность переходов на приведенной схеме) позволяет объяснить наблюдаемые значения частот ν_m^g и ν_m^e (численные величины приведены у соответствующих стрелок) при сдвиге потенциальных кривых для ПС относительно кривых для раствора по вертикали и по горизонтали. Причем если сдвиги по вертикали для Р6Ж и О17 имеют разные знаки (в соответствии со значениями частот чисто электронных переходов), то сдвиги по горизонтали имеют одинаковый знак (в сторону уменьшения r , что приводит к уменьшению стокового сдвига спектров красителей в адсорбированном состоянии).

В заключение авторы благодарят А. В. Сечкарева за участие в обсуждении результатов данной работы и ценные замечания.

Литература

- [1] Дульнев Г. Н., Земский В. И., Крынецкий Б. Б., Мешковский И. К., Прехоров А. М., Стельмах О. М. — Изв. АН СССР, 1979, т. 43, с. 237.
- [2] Альтшулер Г. Б., Дульнева Е. Г., Мешковский И. К., Крылов К. И. — ЖПС, 1982, т. 36, с. 592.
- [3] Теренин А. Н. Избранные труды. Т. 3. Спектроскопия адсорбированных молекул и поверхностных соединений. Л., 1975. 439 с.
- [4] Земский В. И., Либов С. В., Мешковский И. К., Сечкарев А. В. — ЖФХ, 1985, т. 59, с. 167.
- [5] Молчанова О. С. Натриевоборосиликатные и пористые стекла. М., 1961. 162 с.
- [6] Лыгин В. И., Лыгина И. А. — ДАН СССР, 1977, т. 234, с. 1116.
- [7] Земский В. И., Мешковский И. К., Никанорова Л. А. — ЖПХ, 1984, т. 57, с. 1278.
- [8] Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярного взаимодействия. Л., 1972. 263 с.
- [9] Земский В. И., Мешковский И. К., Соколов И. А. — Опт. и спектр., 1985, т. 59, с. 328.
- [10] Земский В. И., Колесников Ю. Л., Сечкарев А. В. — Письма в ЖТФ, 1985, т. 11, с. 781.
- [11] Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., 1984. 592 с.
- [12] Киселев А. В., Лыгин В. И., Щепалин К. Л. — Коллоид. журн., 1976, т. 38, с. 163.
- [13] Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., 1968. 232 с.
- [14] Левшин Л. В., Рева М. Г., Рыжиков Б. Д. — ЖПС, 1977, т. 26, с. 66.
- [15] Казаченко Л. П. Молекулярная спектроскопия жидкостей. Минск, 1978. 175 с.

Поступило в Редакцию 11 ноября 1985 г.