

УДК 535.372

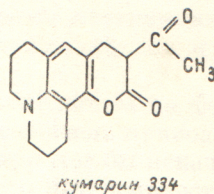
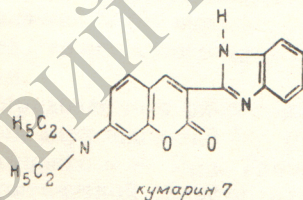
ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА «ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ» СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Коява В. Т., Сакович В. В., Саржевский А. М.

Проведены подробные исследования спектров флуоресценции и возбуждения растворов кумаринов 334 и 7 в н-гексане и этаноле при температуре 4.2—293 К с целью изучения зависимости «элементарных» спектров от энергии универсальных межмолекулярных взаимодействий.

Актуальность изучения зависимости «элементарных» спектров от энергии межмолекулярных взаимодействий (ММВ) следует из всего развития теории универсальных ММВ [1], использующей эту характеристику как спектры отдельных флуоресцентных центров (ФЦ) раствора с неоднородно уширенными уровнями энергии. Все модели и расчеты предполагали различие «элементарных» спектров только по энергии чисто электронного перехода (ЧЭП) [2–5]. Но экспериментального подтверждения этого нет. В нашей работе мы и попытались восполнить существующий пробел.

Объектами исследования были растворы кумаринов 334 и 7 (К334 и К7) в н-гексане и этаноле. Критерием чистоты растворов, приготовленных в пределах концентраций $C = 1.5 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л, служила независимость спектров флуоресценции от частоты возбуждения при $T = 293$ К. При выборе объектов мы исходили из структурности их спектров при низких температурах.



Спектры флуоресценции и возбуждения регистрировались спектрофлуориметрами «FLUOROLOG» и «RAMALOG». Источниками возбуждения были Ar лазер «SPECTRA-PHYSICS-165», He-Cd лазер ЛГ-31 и ксеноновая лампа «ХВО-450» (ФРГ).

Основной трудностью при решении поставленной задачи является получение «элементарных» спектров с разными частотами ЧЭП, т. е. снятие неоднородного уширения. Наибольшие успехи в этой области достигнуты для растворов бездипольных молекул при $T \leq 4.2$ К и лазерном возбуждении [6, 7]. В этих условиях возможно получение «элементарных» спектров, состоящих из бесфоновых линий (БФЛ) и фоновых крыльев (ФК), с большой точностью.

Для дипольных молекул в полярных растворителях селективность низка, из-за чего не удается регистрировать «элементарные» спектры в чистом виде, поэтому в работе исследовались спектры флуоресценции и возбуждения объектов при $T = 77$ и 4.2 К в зависимости от частоты возбуждения и регистрации соответственно.

В таблице приведены значения максимумов спектров флуоресценции жидких и твердых растворов К334. Видно, что, согласно представлениям теории универсальных ММВ [1], более сольватфлуорохромным является спиртовой

раствор. Ему присущи все виды универсальных ММВ, что обусловило коротковолновый сдвиг спектров флуоресценции при понижении температуры от 293 до 77 К.

Проведенные исследования показали, что уровни энергии исследуемых растворов неоднородно уширены, а спектры представляют собой суперпозицию «элементарных» спектров. В твердых растворах это проявилось в виде зависимости спектров флуоресценции и возбуждения и ширины на полувысоте этих спектров от частоты возбуждения и регистрации. Некоторые из полученных зависимостей приведены на рис. 1.

Ранее в [8, 9] было показано, что зависимости положения максимума и ширины на полувысоте спектра флуоресценции от частоты возбуждения для твер-

Положение максимумов спектров флуоресценции $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ растворов К334

Растворитель	$\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	
	$T = 293 \text{ К}$	$T = 77 \text{ К}$
Н-гексан	22 779	22 640—22 710
Этанол	20 202	19 950—20 675

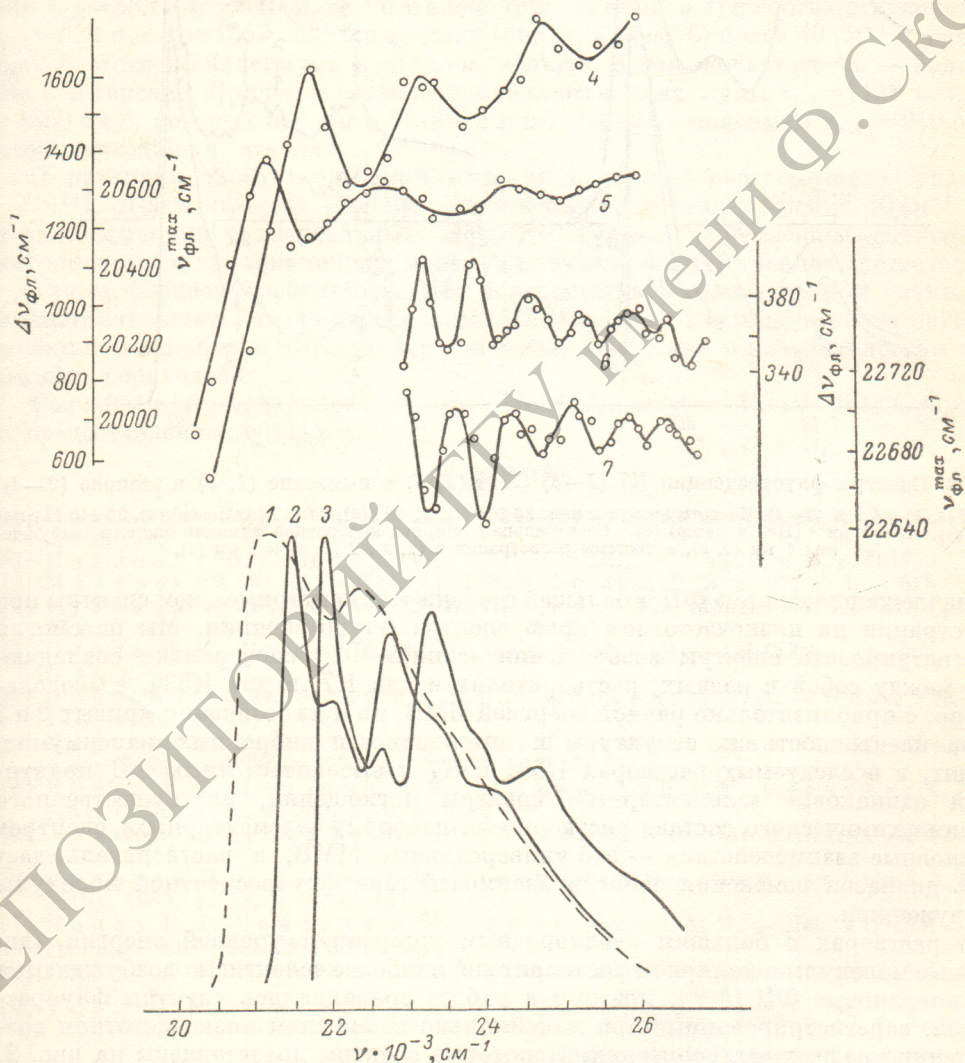


Рис. 1. Спектры возбуждения К7 в этаноле (1, 2) и н-гексане (3) при регистрации 20 000 (1), 21 277 (2) и 21 739 см^{-1} (3). Зависимости ширины на полувысоте $\Delta \nu_{\text{фл}}$ (4, 6) и максимума $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ (5, 7) спектров флуоресценции от частоты возбуждения [К334 в этаноле (4, 5) и н-гексане (6, 7).

$T = 77 \text{ К}$. Спектральная ширина аппаратной функции системы возбуждения 1 нм, а системы регистрации 1 (3, 6, 7) и 2 нм (1, 2, 4, 5).

дых растворов раскрывают скрытую колебательную структуру «элементарных» спектров поглощения. На рис. 1 (кривые 4—7) представлены аналогичные зависимости для К334, которые имеют довольно сложный характер. При переходе к растворам с большой величиной неоднородного уширения уровней энергии (полярный растворитель) зависимости упрощаются. Если в н-гексане получено 6 областей максимальной ширины спектра флуоресценции (кривая 6), то в этаноле — только 3 (кривая 4). Значит, «элементарные» спектры поглощения К334 в н-гексане более структурны. Следует уточнить, что речь идет об «элементарных» спектрах ФЦ со средней энергией ММВ в соответствующем растворе.

На рис. 1 приведены также спектры возбуждения растворов К7 при максимально достигнутой высокочастотной регистрации (кривые 2, 3). Эти спектры,

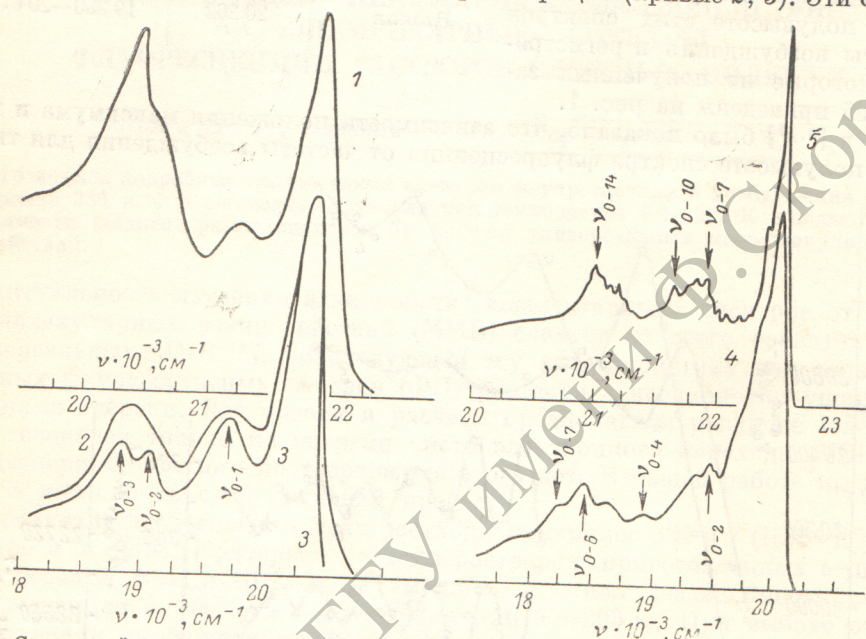


Рис. 2. Спектры флуоресценции К7 (1—3) К334 (4, 5) в н-гексане (1, 5) и этаноле (2—4). $T=77$ (1, 2) и 4.2 К (3—5). Частоты возбуждения: $23\,256$ (1), $20\,500$ (2), $20\,492$ (Аг лазер) (3), $20\,140$ (Аг лазер) (4) и $22\,648$ см^{-1} (He-Sa лазер) (5). Спектральная ширина аппаратной функции системы возбуждения 1 нм (1, 2), а системы регистрации 1 (1, 3), 2 (2, 4) и 4 нм (5).

принадлежащие «синим» ФЦ, в большей степени «элементарные», чем спектры при регистрации на низкочастотном краю спектра флуоресценции. Мы не смогли зарегистрировать спектры возбуждения «синих» ФЦ, спектрально совпадающих между собой в разных растворителях и для К7, и для К334, а следовательно, с приблизительно равной энергией ММВ, но и из сравнения кривых 2 и 3 видна идентичность их структуры и интенсивности вибронных максимумов. Значит, в исследуемых растворах К334 и К7 у высокочастотных ФЦ практически одинаковые «элементарные» спектры поглощения, нет существенного влияния химического состава растворителя на форму «элементарных» спектров и основные взаимодействия — это универсальные ММВ, а растворитель дает лишь диапазон изменения энергии взаимодействия флуоресцентной молекулы с окружением.

В растворах с большим неоднородным уширением уровней энергии (дипольные молекулы в полярном растворителе) наиболее селективно возбуждаются длинноволновые ФЦ [$8-10$], поэтому в работе сравнивались спектры флуоресценции, зарегистрированные при максимально возможном низкочастотном возбуждении в разных растворителях. Некоторые спектры представлены на рис. 2. Для К7 спектры высокочастотных ФЦ (в н-гексане, кривая 1) и низкочастотных ФЦ (в этаноле, кривая 2) различаются интенсивностями вибронных максимумов, отстоящих от электронных примерно на 1500 см^{-1} (у низкочастотных ФЦ интенсивности примерно в 3 раза меньше, чем у высокочастотных).¹ Следовательно,

¹ Построение спектров в координатах I/ν^4 не устраняет различия.

в «элементарных» спектрах флуоресценции происходит перераспределение интенсивности.

Сравним частоты вибронных максимумов «элементарных» спектров флуоресценции в этаноле и н-гексane при $T=4.2$ К. У К7 в этаноле при возбуждении аргоновым лазером ($20\,492\text{ см}^{-1}$) и спектральной ширине аппаратной функции системы регистрации 5 см^{-1} получены следующие значения (рис. 2, кривая 3): $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}=20\,368\pm 10\text{ см}^{-1}$; $\nu_{0-1}=665$, $\nu_{0-2}=1315$ и $\nu_{0-3}=1565\pm 20\text{ см}^{-1}$. В н-гексane при возбуждении He-Cd лазером и спектральной ширине аппаратной функции системы регистрации 2 см^{-1} наблюдаются десятки вибронных полос, представляющих БФЛ, сопровождаемые ФК, причем головной мультиплет повторяется в вибронных полосах.² Из тонкоструктурного спектра К7 в н-гексane определены частоты наиболее интенсивных БФЛ: $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}=21\,932\pm 2\text{ см}^{-1}$; $\nu_{0-1}=695$, $\nu_{0-2}=1348$ и $\nu_{0-3}=1604\pm 5\text{ см}^{-1}$. Эти частоты смещены в высокочастотную область к соответствующим в этаноле на 35, 33 и 39 см^{-1} , что превосходит возможную ошибку ($\pm 25\text{ см}^{-1}$).

Для К334 сильного перераспределения интенсивностей в «элементарных» спектрах нет, но частоты вибронных максимумов различны. Так, разница частот $\nu_{0-2}=582$ и $\nu_{0-6}=1605\text{ см}^{-1}$ в этаноле (рис. 2, кривая 4) и соответствующих им $\nu_{0-7}=628$ и $\nu_{0-14}=1558\text{ см}^{-1}$ в н-гексane (рис. 2, кривая 5) более 40 см^{-1} и частота низкочастотного максимума в этаноле меньше, а высокочастотного — больше, чем в н-гексane. Причем в этаноле проявляются максимумы $\nu_{0-4}=4128$ и $\nu_{0-7}=1850\text{ см}^{-1}$, которых нет в н-гексane, а в н-гексane — максимум $\nu_{0-10}=910\text{ см}^{-1}$, отсутствующий в этаноле.

О различии частот колебаний молекул в разных растворителях указано в [12, 13]. Для некоторых молекул изменение частот превышало 30 см^{-1} [13]. В рамках теории универсальных ММВ [1, 13] дано качественное объяснение этого явления и для простейших молекул получено количественное соответствие.

Таким образом, результаты ИК спектроскопии и полученные нами позволяют заключить, что универсальные ММВ изменяют «элементарные» спектры не только по энергии ЧЭП, но и по частотам колебаний и интенсивностям вибронных переходов.

Выражаем благодарность В. А. Мостовникову и Г. Р. Мостовниковой за предоставление объектов.

Литература

- [1] Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972. 263 с.
- [2] Павлович В. С., Пикун Л. Г. — ЖПС, 1972, т. 16, в. 6, с. 1017.
- [3] Мазуренко Ю. Т. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1973, т. 37, в. 3, с. 615.
- [4] Рубинов А. Н., Томин В. И. Препринт № 101. Минск, ИФ АН БССР, 1976. 28 с.
- [5] Гулис И. М., Комьяк А. И., Томин В. И. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, в. 2, с. 307.
- [6] Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А. — Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 45, в. 40, с. 609.
- [7] Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А., Харламов Б. М. — ЖЭТФ, 1973, т. 65, в. 5, с. 1825.
- [8] Коява В. Т., Попечниц В. И., Саржевский А. М., Севченко А. Н. — ДАН СССР, 1979, т. 246, в. 5, с. 1095.
- [9] Акимов А. Н., Коява В. Т., Попечниц В. И. — Опт. и спектр., 1980, т. 49, в. 2, с. 255.
- [10] Воропай Е. С., Коява В. Т., Саечников В. А., Саржевский А. М. — ЖПС, 1980, т. 32, в. 3, с. 457.
- [11] Коява В. Т., Сакович В. В., Саржевский А. М. — Деп. в ЦНИИ «Электроника» 31.05.84, № Р3906 деп.
- [12] Гирин О. П., Акопян С. Х., Бахшиев Н. Г. — Опт. и спектр., 1968, т. 25, в. 2, с. 207.
- [13] Акопян С. Х., Бахшиев Н. Г. — Опт. и спектр., 1969, т. 26, в. 4, с. 537.

Поступило в Редакцию 28 июля 1982 г.

² Анализ тонкоструктурных спектров приведен в [11].