

НЕОДНОРОДНОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ УШИРЕНИЕ СПЕКТРОВ α И β ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ

А. Н. РУБИНОВ, В. И. ТОМИН
Институт физики АН БССР, Минск

и

Л. КОЗМА, Б. НЕМЕТ, М. ХИЛБЕРТ

Институт экспериментальной физики Университета им. А. Йозефа, Сегед, Венгрия

(Поступило в Редакцию 10 января 1975 г.)

Показано, что для некоторых исследованных органических красителей в твёрдых растворах при комнатной и низкой температурах и в полярных растворителях при низких температурах может наблюдаться смещение спектров фосфоресценции в красную сторону, с увеличением длины волны возбуждающего света на длинноволновом краю полосы поглощения, то есть наблюдается bathochromная фосфоресценция. При повышении температуры величина bathochromного сдвига спектров уменьшается и сам эффект постепенно исчезает. Эти результаты свидетельствуют о существовании неоднородного уширения триплетных уровней энергии молекул красителей в твёрдых и полярных растворителях при комнатной и ещё больше при низкой температурах.

Введение

При анализе спектроскопических свойств полярных растворов необходимо рассматривать элементарную ячейку (ЭЯ) раствора, состоящую из молекул красителя и молекул растворителя, окружающих её и непосредственно взаимодействующих с ней (сольватная оболочка) [1, 4].

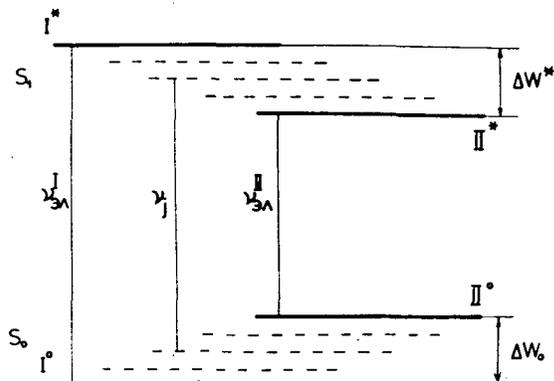


Рис. 1. Схема уровней элементарной ячейки (ЭЯ) полярного раствора

Из-за тепловых движений молекул (при $T > 0$), ЭЯ раствора обладают различной полной энергией и следовательно имеют отличающиеся по энергии системы электронно-колебательных уровней. Для дипольных молекул в полярных растворах наиболее сильное смещение электронно-колебательных уровней связано с энергией ориентационного взаимодействия молекул в ячейках раствора. Вследствие этого, электронно-колебательные уровни красителей в полярном растворе являются ориентационно-уширенными.

Как видно из приведённой на рис. 1 схемы ЭЯ, каждое элементарное состояние является ориентационно-уширенным. Величины ΔW_0 и ΔW^* определяют ориентационное уширение в основном и возбуждённом состояниях и являются важными характеристиками полярного раствора. Электронные переходы красителя сопровождаются изменениями ориентационной и колебательной энергией ЭЯ и поэтому связанные с ними спектры следует рассматривать как электронно-колебательно-ориентационные.

В спектрах флуоресценции красителей при наличии ориентационного уширения наблюдаются интересные специфические закономерности [1, 4, 8]. Они связаны с возможностью их перехода от состояния однородного ориентационного спектрального уширения при выполнении неравенства

$$f = \frac{\tau_p}{\tau^*} \ll 1 \quad (1)$$

к неоднородному в случае нарушения этого соотношения. В неравенстве (1) f -фактор ориентационной спектральной однородности, τ_p -время ориентационной релаксации молекул ЭЯ, τ^* -время жизни молекул красителя в возбуждённом электронном состоянии.

Неравенство (1) несложно нарушить, так как τ_p зависит от вязкости среды и может изменяться в широких пределах от 10^{-10} сек до бесконечности при охлаждении среды от 300 до 77 °К, или при переходе от жидких растворов к полимерным матрицам [2]. Неоднородное ориентационное уширение является причиной нарушения универсального соотношения Степанова и выражается в появлении зависимости спектра флуоресценции от частоты возбуждения [1, 4, 5, 8]. Нарушение однородности ориентационного уширения спектров наблюдается в эксперименте в спиртовых и глицериновых растворах красителей при низких температурах [1], в полимерных матрицах при $T = 293$ °К [1], неравенство (1) не выполняется из-за увеличения времени ориентационной релаксации среды, и при тушении люминесценции посторонними примесями и в сильном поле световой волны, когда нарушение (1) связано с сокращением времени жизни возбуждённого состояния [8].

Во всех случаях неоднородное ориентационное спектральное уширение наблюдалось лишь в спектрах флуоресценции красителей [1—5, 8]. В данной работе впервые сообщается об экспериментальном обнаружении неоднородного спектрального уширения спектров α - и β -фосфоресценции органических красителей.

Материалы и методы

Из ряда диоксиксантеновых красителей использовались эритрозин В и зозин У. У этих веществ, при комнатной температуре обе замедленного излучения, можно исследовать и время затухания этих излучений, которое пор-

ядка мсек. Третьим исследованным веществом являлся акридиновый оранжевый, так как в этом случае при высокой температуре наблюдается только α компонент фосфоресценции и время жизни его триплетного состояния больше, чем у вышеупомянутых красителей.

В одном случае в качестве растворителя использовался поливиниловый спирт (ПВС), так как при комнатной температуре он является твёрдым и в этой стеклообразной среде тушащим действием кислорода можно пренебречь [6]. Другим растворителем служил глицерин, из которого кислород удалялся пропусканием пузырьков азота, чтобы избавиться от тушащего действия триплетного состояния [7].

Концентрации растворов красителей были $1 \cdot 10^{-3}$ г/г, когда использовался раствор ПВС, и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в случае глицерина. При этих концентрациях красителей, судя по форме спектров поглощения и люминесценции, димеризация ещё не наступила.

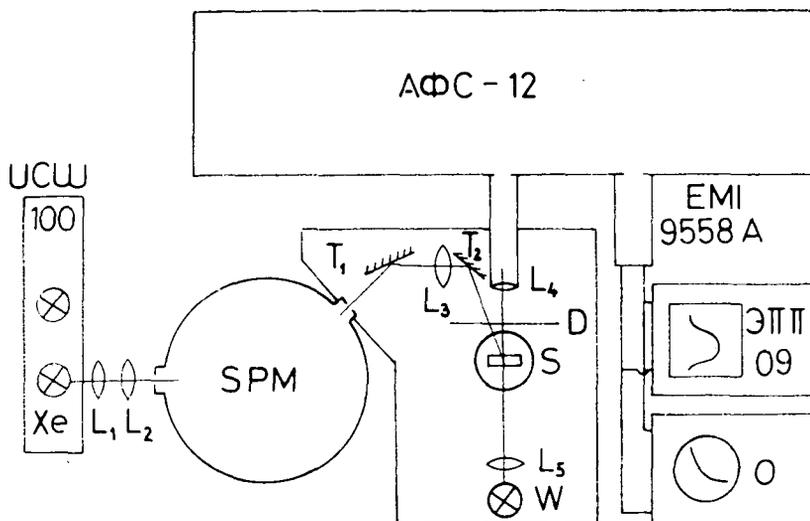


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки

Спектры поглощения и люминесценции измерялись на одной и той же установке (рис. 2). Образцы были помещены в сосуд Дюара S , где низкая температура достигалась с помощью жидкого азота. Буквами L_1, \dots, L_5 , и T_1, T_2 обозначены линзы и зеркала. Для измерения спектров поглощения служила вольфрамовая лампа W . Возбуждающей установкой спектрофлуориметра использовалась ксеноновая лампа Xe , типа XBO 450 и призмный монохроматор $SPM-1$. Для разложения спектров поглощения, флуоресценции и фосфоресценции служил высокочувствительный дифракционный спектрофотометр ДФС-12. Сигнал фотоумножителя типа ЭПМ-09 регистрировался электронным потенциометром типа ЭПМ-09. Спектры фосфоресценции были получены при помощи дискового флюороскопа D .

При измерениях времени затухания источником света служила импульсная лампа типа ИСШ—100, которую можно было помещать вместо ксеноновой лампы. Кривые затухания были сняты на экране осциллоскопа *O*.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Все исследованные красители обладают интенсивными бесструктурными полосами α - и β -фосфоресценции, причём спектры эозина *Y* и эритрозина *B* в поливиниловом спирте даже при комнатной температуре ($T=298$ °К) содержат α и β компоненты (рис. 3). Эти свидетельства о малой величине S_1-T_1 энергетического интервала и высоком выходе фосфоресценции.

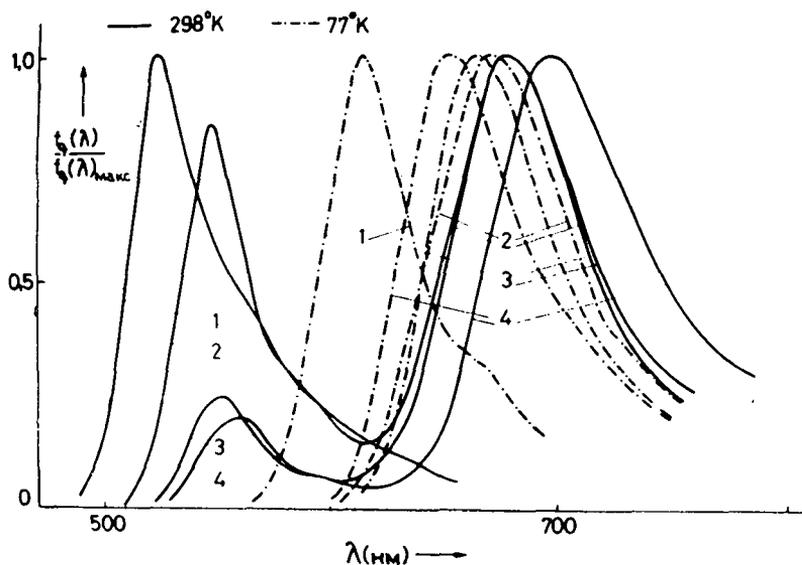


Рис. 3. Спектры фосфоресценции красителей ($\lambda_{\text{возб}}$ лежит в стоксовой области спектра поглощения) при комнатной (сплошная линия) и при температуре 77 °К (пунктир); 1 — акридиновый оранжевый в ПВС, 2 — эозин *Y* в ПВС, 3 — эритрозин *B* в ПВС, 4 — эритрозин *B* в глицерине (без O_2)

При повышении T от 77 °К, спектры α и β компонентов расширялись и смещались в красную сторону (рис. 3). Например, для эритрозина *B* величина смещения максимума β фосфоресценции составляет 12 нм, а полуширина растёт на 10 нм от 60 нм до 70 нм. Характерно отметить, что при $T=298$ °К в обескислороженном глицериновом растворе эритрозина *B* полоса α фосфоресценции не совпадает с полосой суммарного свечения, хотя в ПВС эти полосы идентичны (рис. 4).

Во всех исследованных красителях как при комнатной температуре, так и при $T=77$ °К наблюдались отчётливые зависимости положения α и β ком-

понтентов флюоресценции от длины волны возбуждающего света, при возбуждении в области длиноволнового края полосы поглощения (рис. 5). Во всех случаях, с увеличением длины волны возбуждения, спектры флюоресценции:

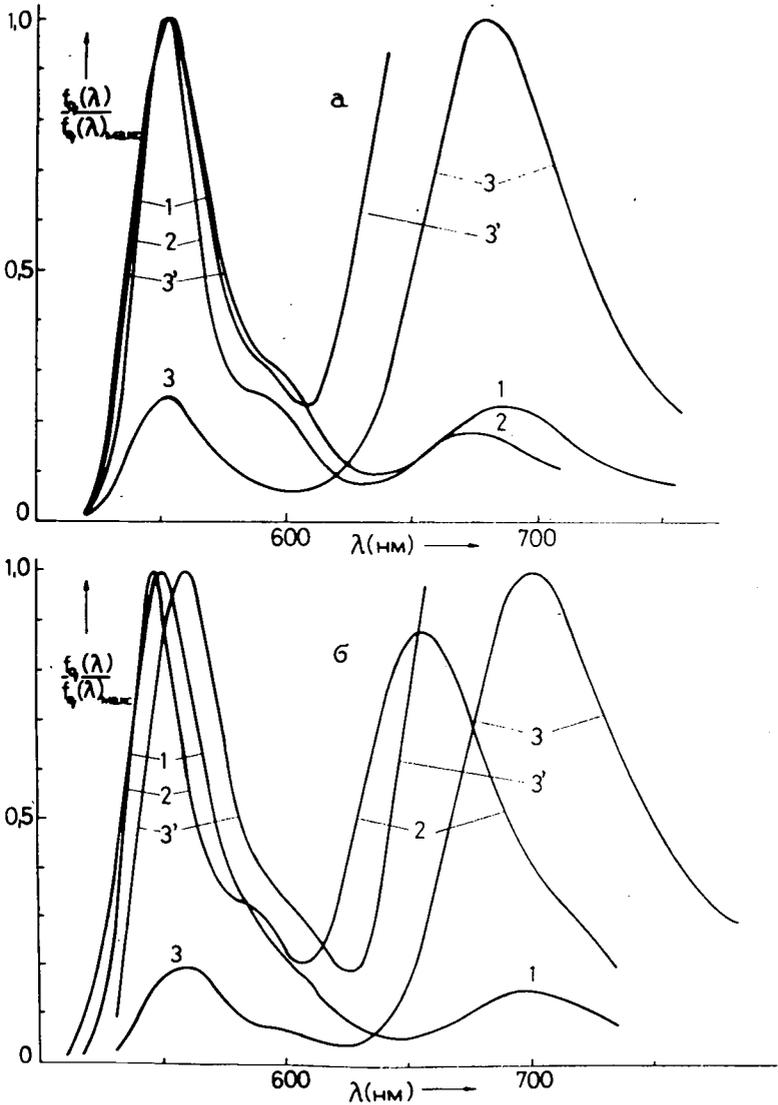


Рис. 4. Спектры суммарного и замедленного излучений эритрозина В: а — $1 \cdot 10^{-3}$ г/г эритрозин В в ПВХ, б — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/литр эритрозина В в глицерине, 1 — спектр суммарного излучения при $T=298^\circ\text{K}$, $\lambda_B=500$ нм; 2 — спектр суммарного излучения при $T=77^\circ\text{K}$, $\lambda_B=500$ нм; 3 и 3' спектр флюоресценции при $T=298^\circ\text{K}$, $\lambda_B=500$ нм

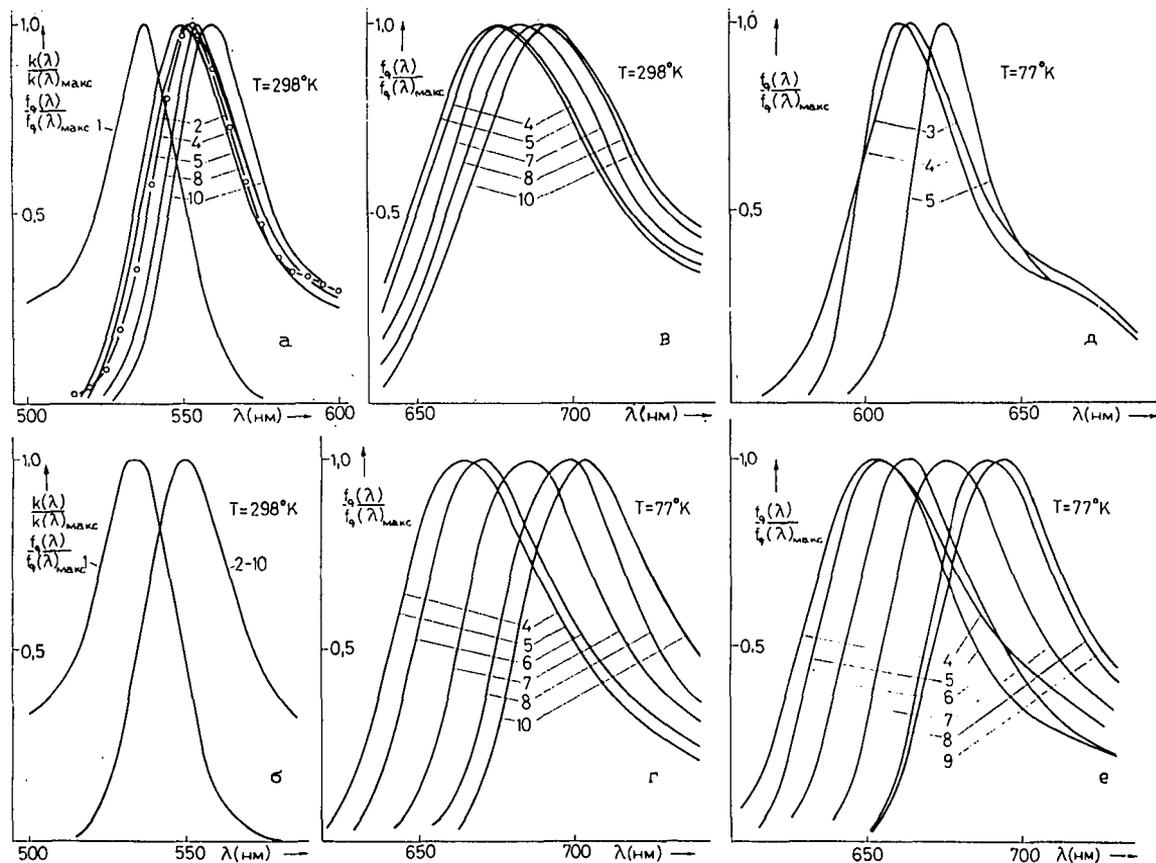


Рис. 5. Спектры поглощения, суммарного и замедленного свечений эритрозина В (а, б, в, г, е рисунки) и акридин оранжевого (д рисунок), $c = 1 \cdot 10^{-3}$ г/г в ПВС; 1 — спектр поглощения; 2 — спектр суммарного излучения, $\lambda_B = 500$ нм; 3—10 спектр α и β фосфоресценции λ_B : 3 — 480 нм, 4 — 500 нм, 5 — 520 нм, 6 — 530 нм, 7 — 540 нм, 8 — 550 нм, 9 — 555 нм, 10 — 560 нм; а, б, в — $T = 298$ °К, г, д, е — 77 °К

последовательно и пропорционально с ростом $\lambda_{\text{возб}}$ смещаются в красную сторону. Кроме ряда возможных толкований, из-за предыдущих явлений, по аналогии с батохромной флуоресценцией [1], полученный эффект можно назвать батохромной фосфоресценцией. При повышении температуры величина батохромного сдвига спектров фосфоресценции уменьшается. Соответственно этому на рис. 6. приведены зависимости максимумов β компонента эозина Y и эритрозина B от $\lambda_{\text{возб}}$ для различных температур. Из этого рисунка видно, что самые сильные зависимости $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фосф}}$ от $\lambda_{\text{возб}}$ наблюдаются при $T=77^\circ\text{K}$. С ростом T они уменьшаются и после 323°K например у эозина Y полностью исчезают.

Полученные результаты, на наш взгляд, свидетельствуют о существовании неоднородного уширения триплетных уровней энергии молекул красителей в ПВС и глицерине. Это неоднородное уширение может быть связано как с различной ориентацией всех молекул красителей, так и с отличием локальных полей, в которых они находятся. Уширение триплетного состояния ΔW_T вследствие этих причин может быть довольно значительным (рис. 7). Поль-

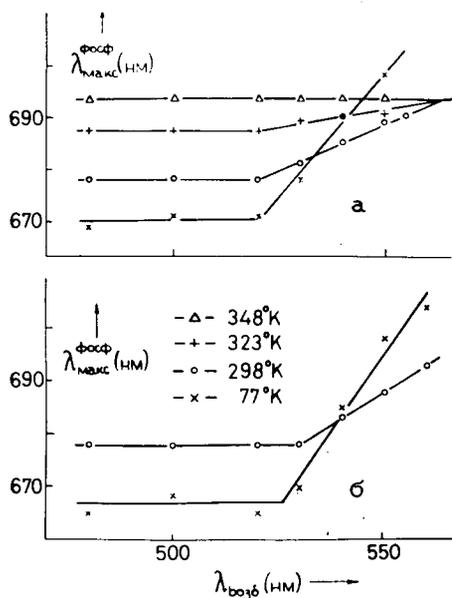


Рис. 6. Зависимости максимумов β фосфоресценции эозина Y (а) и эритрозина B (б) от $\lambda_{\text{возб}}$ при различных температурах; Δ — 348°K , $+$ — 323°K , \circ — 298°K , \times — 77°K .

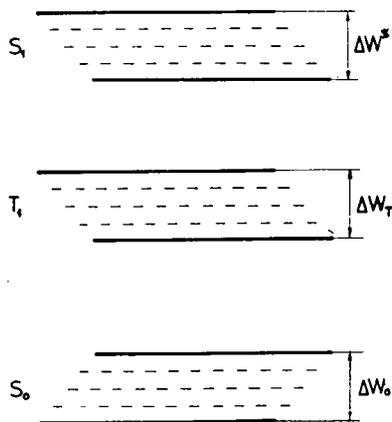


Рис. 7. Схема уровней молекул красителя в полимерном растворе

зуюсь ранее предложенным методом для определения величин ориентационного уширения электронных состояний мы определили, что для эритрозина B $\Delta W_T = 880 \text{ см}^{-1}$. С ростом температуры неоднородное уширение исчезает (рис. 6). Это можно объяснить усилением с ростом температуры обмена энергией молекул красителя с матрицей, вследствие чего однородный спектр каждой

молекулы красителя уширяется так, что его ширина становится сравнимой с величиной неоднородного уширения ΔW_T .

Для более точного выяснения полученного нами эффекта, необходимы ещё измерения истинных люминесцентных характеристик. Более подробный расчёт спектроскопических свойств модели красителя в полимерной матрице будет представлен в следующей нашей работе.

* * *

Авторы выражают свою глубокую благодарность профессору И. Кечкемети за ценные замечания, оказавшие большую помощь в ряде наших работ.

Литература

- [1] Рубинов, А. Н., В. И. Томин: Опт. и спектр. **29**, 1082 (1970); **30**, 859 (1971); **32**, 424 (1973).
- [2] Томин, В. И.: Опт. и спектр. **38**, 274 (1975).
- [3] Chakrabarti, S. K., W. R. Ware: J. Chem. Phys. **55**, 5494 (1971).
- [4] Klingenberg, H. H., W. Rapp: Z. physik. Chem. Neue Folge, **84**, 92 (1973).
- [5] Malley, M. M., G. Mourou: Opt. Commun. **10**, 323 (1974).
- [6] Buetner, A. V.: J. Phys. Chem. **68**, 3253 (1964).
- [7] Parker, C. A.: Photoluminescence of Solutions (Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London and New York, 1968).
- [8] Томин, В. И., А. Н. Рубинов, В. Ф. Воронин: Опт. и спектр. **34**, 1108 (1973).

INHOMOGENEOUS SPECTROSCOPIC BROADENING OF α AND β PHOSPHORESCENCE SPECTRA OF DYES

A. N. Rubinov, V. I. Tomin, L. Kozma, B. Nemet, M. Hilbert

A shift of phosphorescence spectra of organic dyes in solid solution has been found at room and low temperatures, as well as in frozen polar solvents at low temperatures, when increasing the excitation wavelength at the long wavelength side of the absorption band. We call this effect bathochromic phosphorescence. The bathochromic shift is decreasing with increasing temperature. These results prove the appearance of inhomogeneous broadening of the triplet energy-level of dye molecules in solid and polar solvents at room temperature, and even more at low temperatures.