

ВРЕМЕНА ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОНО- И ДИМЕРНЫХ ФОРМ ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

Н. В. Квашнина, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Р. П. Воробьева,
Д. В. Алпатова, А. Б. Евлев, А. Н. Латышев, А. Н. Утехин

Воронежский государственный университет

Исследованы электронные спектры поглощения моно- и димерной форм органического красителя метиленового голубого. Разработана методика получения спектров поглощения в единицах молярного коэффициента экстинкции с учетом процессов самоассоциации молекул красителя в растворе. Обнаружено, что времена жизни τ возбужденных состояний мономерной и димерной форм красителя метиленового голубого отличаются друг от друга, и составляют $\tau_m = (6,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ с и $\tau_d = (2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$ с, соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Облучение микрокристаллов галогенидов серебра, содержащих на поверхности адсорбированные молекулы красителей, длинноволновым излучением, совпадающим с полосой поглощения последних, приводит к возникновению сенсibilизированной антистоксовой люминесценции [1–6]. Основной особенностью такого свечения является ее двухквантовый характер и низкие интенсивности возбуждения, составляющие 10^{-11} – 10^{-5} Вт/см² [3], что является крайне важным с практической точки зрения. В частности, сенсibilизированная антистоксова люминесценция наблюдается при температуре 77 К в твердых растворах $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$, содержащих на своей поверхности молекулы органического красителя метиленового голубого (МГ). Спектр ее возбуждения совпадает со спектральной областью поглощения адсорбированных молекул красителя. По мере увеличения концентрации наносимых на поверхность микрокристаллов $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ молекул МГ, начиная с концентрации 10^{-4} моль% и более, наряду с наблюдаемым сдвигом максимума в коротковолновую область, фиксируется увеличение интенсивности в спектре возбуждения антистоксова свечения при неизменном потоке возбуждения. Сопоставление спектров антистоксовой люминесценции и спектров поглощения адсорбированных молекул красителя, полученных методом диффузного отражения, показало их полную корреляцию [6]. В этой работе был сделан вывод о том, что положение

максимума спектра возбуждения сенсibilизированной антистоксовой люминесценции определяется спектром поглощения адсорбированных на поверхности микрокристаллов $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ мономерных и димерных форм красителя МГ. Этот факт согласуется с данными работ [2, 3] и указывает на то, что антистоксова люминесценция возникает в результате кооперативного процесса кумуляции энергии возбуждений. Вместе с тем, заметное увеличение интенсивности сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в 4–5 раз, при появлении на поверхности микрокристаллов $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ димеров молекул метиленового голубого, в работе [6] не получило объяснения. По-видимому, изменяются свойства центров, через которые осуществляется возбуждение антистоксова свечения, в частности, меняется время пребывания димерной формы красителя в возбужденном состоянии, по сравнению с мономерной формой этого красителя. Проверить это предположение возможно, оценив этот параметр для мономерной и димерной форм молекул МГ. Однако на пути прямого определения времени жизни возбужденного состояния адсорбированных на поверхности кристалла молекул возникает ряд трудностей. Во-первых, эта величина для случая адсорбированной молекулы определяется целым рядом процессов деградации ее электронного возбуждения, не только характерных самим молекулам, но обусловленных возможностями передачи энергии этого возбуждения кристаллу, его примесным поверхностным состояниям. Выявление вклада каждого из перечисленных процессов является трудной задачей, решаемой только в отдельных случаях [7].

© Квашнина Н. В., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Воробьева Р. П., Алпатова Д. В., Евлев А. Б., Латышев А. Н., Утехин А. Н., 2006

Во-вторых, для случая адсорбированных на поверхности микрокристаллов молекул МГ затруднительным оказывается получение их электронного спектра поглощения в единицах молярного коэффициента ε ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), что необходимо для расчета интегральной интенсивности полос. В то же время, характер изменения спектров поглощения молекул МГ адсорбированных и находящихся в растворителе по мере изменения концентраций красителя сохраняется. Кроме того, положения максимумов полос поглощения мономерных и димерных форм МГ, находящегося в растворителе и в адсорбированном виде, мало отличаются друг от друга. Следовательно, можно предположить, что и время жизни мономеров и димеров метиленового голубого в возбужденном состоянии изменены незначительно. Во всяком случае отношение времен жизни адсорбированных молекул моно- и димерных форм должно быть близким к этому отношению для молекул в растворителе. Поэтому в данной работе проводилось определение времени жизни возбужденного состояния мономеров и димеров метиленового голубого в растворах.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Как известно, для оценки времени жизни возбужденного состояния τ молекулы необходимо использовать величину силы молекулярного осциллятора, получаемую путем подсчета значения интегральной интенсивности из реального электронного спектра поглощения, представленного в единицах молярного коэффициента поглощения ε ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) [8—10]. При этом необходимо учитывать два обстоятель-

ства. С одной стороны, необходимо подбирать растворители и условия съемки спектров так, чтобы получить электронные спектры поглощения как мономерной так и димерной форм красителя. С другой, при переводе спектров поглощения молекул красителя, из единиц оптической плотности D , в единицы молярного коэффициента поглощения ε , необходимо учитывать искажения по концентрации молекул в растворе, вносимые процессами их самоассоциации.

Ряд литературных данных [10—12], а также результаты собственных предварительных исследований спектров поглощения молекул красителя показали, что для указанных молекул в этанольном растворе процессы самоассоциации молекул МГ заблокированы, а в водном, наоборот, имеют место. Поэтому в качестве образцов для исследований использовались водные и этанольные растворы МГ. Спектры поглощения регистрировались с помощью спектрофотометра СФ-56 в виде зависимости оптической плотности D от длины волны. Условия съемки спектров во всех случаях были постоянны. В работе исследованы растворы МГ в диапазоне концентраций 10^{-3} — 10^{-5} моль/л. Низкие концентрации растворов красителя готовились стандартным методом последовательных разбавлений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены экспериментально полученные электронные спектры поглощения молекул МГ в водном (а) и этанольном (б) растворах для концентраций красителя 10^{-3} моль/л (кривые 1, рис. 1) и 10^{-5} моль/л (кривые 2,

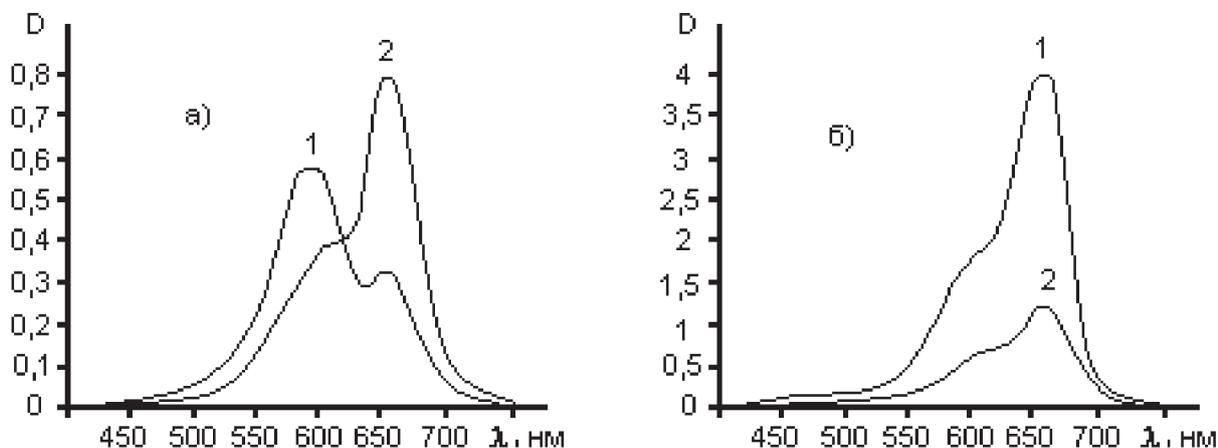


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водных (а) и этанольных (б) растворов красителя МГ: кривая 1 соответствует концентрации 10^{-3} моль/л, кривая 2 соответствует концентрации 10^{-5} моль/л

рис. 1). При всех использованных в работе концентрациях молекул МГ в этанольных растворах наблюдалась одна полоса поглощения с максимумом при 660 нм (рис. 1 б). Эта же полоса наблюдалась и при малых концентрациях МГ в водных растворах (рис. 1 а). Однако в водном растворе при концентрации МГ 10^{-4} моль/л и выше появляется вторая полоса с максимумом при $\lambda_{\max} = 600$ нм (кривая 2, рис. 1а).

Длинноволновую полосу в электронных спектрах поглощения водных и этанольных растворов МГ, расположенную вблизи 660 нм, судя по характеру ее проявления при различных концентрациях в различных растворителях, можно отнести к поглощению света мономерной формой красителя, что согласуется с известными в литературе данными [10, 12]. Появление коротковолновой полосы в электронном спектре поглощения водных растворов МГ, начиная с концентраций 10^{-4} моль/л и выше, следует отнести к результату самоассоциации молекул красителя. Преимущественной формой ассоциации МГ в водных растворах для концентраций 10^{-4} , 10^{-3} моль/л, является, по-видимому, димеризация [10, 12, 13]. Вместе с тем при больших концентрациях $\sim 10^{-2}$ моль/л наблюдалось смещение максимума поглощения в сторону еще более коротких длин волн, при одновременном уширении полосы поглощения. Это указывает на образование в водном растворе при указанных концентрациях Н-агрегатов, содержащих большее число молекул МГ [10].

Следует обратить внимание на наличие в сильно разбавленных водных, а также этанольных растворах не вполне явно выраженного

максимума в области 620—625 нм, не имеющего отношения к соответствующему максимуму ассоциата молекул МГ, равно как и ассоциата молекул красителя и растворителя. Действительно, нагрев водного раствора вплоть до 80 °С не приводил к его уменьшению, либо исчезновению, в то время как при такой температуре ассоциаты метиленового голубого разрушаются [10, 13]. По мнению автора работы [10] этот максимум наиболее вероятно связан с проявлением ее колебательной структуры.

Таким образом, используя в качестве растворителя этанол, можно получить спектр поглощения мономерной формы молекул МГ в единицах молярного коэффициента поглощения $\varepsilon(\lambda)$ ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), не искаженный процессами самоассоциации молекул красителя. Для сильно разбавленных водных растворов МГ в электронном спектре поглощения также наблюдается аналогичная длинноволновая полоса поглощения, связанная только с мономерной формой МГ (рис. 1а, кривая 2). Считая эти спектры не искаженными эффектом самоассоциации, их можно представить в виде зависимости $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$. Такой спектр для водного раствора МГ концентрации 10^{-5} моль/л приведен на рис. 2а. Он имеет максимум при 660 нм и интенсивность $\varepsilon_{\max} = (7,8 \pm 0,4) \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Спектр поглощения димера МГ получался путем разложения сложного спектра поглощения, регистрируемого для водного раствора в концентрации 10^{-3} моль/л (рис. 1а, кривая 1). Вычитанием из этого спектра контура, соответствующего электронному спектру поглощения мономерной формы МГ в воде, получался спектр

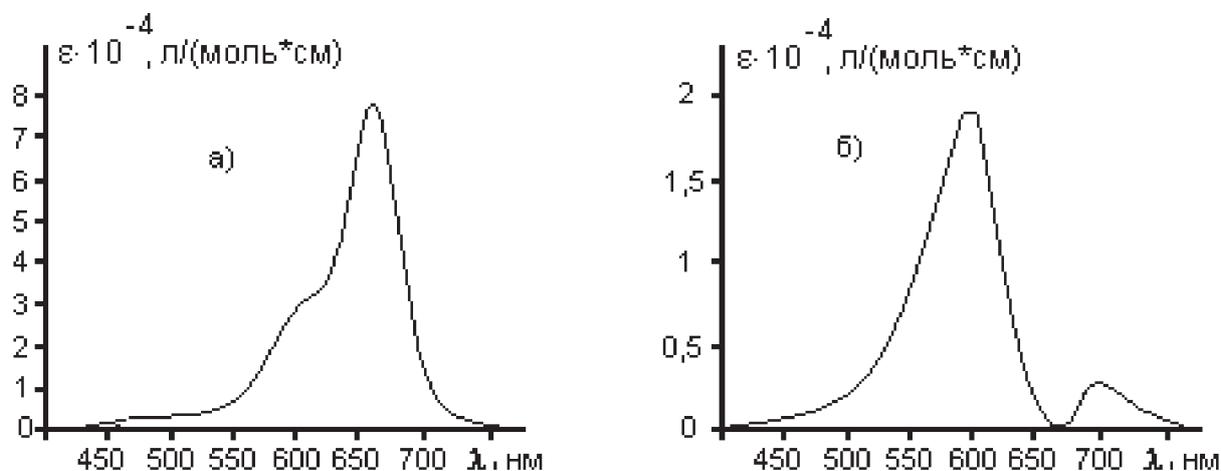


Рис.2. Полосы поглощения $\varepsilon(\lambda)$ мономерной (а) и димерной (б) форм красителя метиленового голубого с учетом влияния процессов ассоциации

поглощения димера этого красителя. Для получения истинного электронного спектра поглощения, в единицах молярного коэффициента поглощения $\varepsilon(\lambda)$, необходимо учитывать реальное соотношение концентрации димеров C_d и мономеров C_m молекул МГ в водном растворе, общая концентрация молекул в котором составляет 10^{-3} моль/л. Доля мономерных и димерных форм молекул МГ в водном растворе концентрации 10^{-3} моль/л определялась, исходя из закона действующих масс.

Концентрация мономеров в водном растворе МГ общей концентрации 10^{-3} моль/л оказалась равной $(0,10 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Тогда концентрация димерных комплексов в растворе (C_d) по закону действующих масс составляет $(0,45 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Учет разницы между общей концентрацией раствора и концентрацией димеров в нем, позволил перейти от спектра, представленного в единицах оптической плотности D к спектру, представленному в единицах молярного коэффициента поглощения, являющегося количественной характеристикой электронного перехода. Как видно из рис. 2б, спектр поглощения димера $\varepsilon = \varepsilon_{\lambda i}^{\text{ист. дим}}$ имеет два максимума, вблизи $\lambda_{\text{max1}} = 600$ нм и $\lambda_{\text{max2}} = 690$ нм, первый из которых имеет интенсивность $\varepsilon_{\text{max1}} = (1,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$ л/(моль·см), а второй $\varepsilon_{\text{max2}} = (0,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$ л/(моль·см). Квантовомеханическое рассмотрение димерной молекулы показывает, что возбужденное состояние димера, образованного двумя сопряженными молекулярными хромофорами, должно расщепляться на два состояния, причем разрешенным оказывается переход из основного в верхнее возбужденное состояние [10]. Переход из основного состояния в нижнее возбужденное оказывается запрещенным. Можно предположить, что полоса, расположенная вблизи максимума $\lambda_{\text{max2}} = 690$ нм, обусловлена этим переходом.

Полученные значения коэффициентов молярной экстинкции в максимумах электронных спектров поглощения мономеров и димеров позволяют сделать вывод, что наблюдаемые полосы соответствуют разрешенным синглет-синглетным $S \rightarrow S^*$ переходам типа $\pi\pi^*$ [9, 10, 14].

Используя спектры поглощения мономеров и димеров МГ в единицах молярного коэффициента поглощения ε , определялись значения интегральной интенсивности полос соответ-

ствующих электронных переходов. Это позволяло оценить величины сил молекулярных осцилляторов соответствующих переходов, используя следующее выражение [14, 15]:

$$f = (3mc^2 / \pi e^2) \cdot (2,3\varphi(n)/N) \cdot \int \varepsilon_\nu d\nu, \quad (1)$$

где $\varphi(n)$ — фактор, отражающий действие растворителя на свойства молекулы, который, с учетом поляризации растворителя световой волной имеет вид: $\varphi(n) = 9n/(n^2 + 2)^2$, где n — показатель преломления растворителя для длин волн, соответствующих максимумам полос поглощения исследуемых молекул (значения n определяются из дисперсионной кривой растворителя, приведенной в [16]). Отсюда среднее время пребывания молекулы в некотором возбужденном состоянии, определяемое силой молекулярного осциллятора имеет вид [14, 15]:

$$\tau = (1/f) \cdot (3mc^3 / 8\pi^2 e_2 v^2). \quad (2)$$

Оцененные времена жизни τ возбужденных состояний мономерной и димерной форм красителя МГ также оказались равными соответственно $\tau_m = (6,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ с и $\tau_d = (2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$ с. Отношение $\tau_d / \tau_m \approx 4$. Это хорошо коррелирует с увеличением интенсивности антистоксового свечения при появлении адсорбированных на поверхности кристаллов галогенидов серебра димеров молекул красителя метиленового голубого [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены электронные спектры поглощения моно- и димерной форм органического красителя МГ, соответствующие разрешенным синглет-синглетным $S \rightarrow S^*$ переходам типа $\pi\pi^*$. Показано, что времена жизни τ возбужденных состояний мономерной и димерной форм красителя МГ отличаются друг от друга, и составляют $\tau_m = (6,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ с и $\tau_d = (2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$ с. Обнаруженное увеличение времен жизни возбужденных состояний димеров по сравнению с мономерами, полностью коррелирует с поведением спектров возбуждения антистоксовой люминесценции и указывают на то, что увеличение ее интенсивности при неизменном потоке возбуждения главным образом обусловлено увеличением вероятности передачи энергии электронного возбуждения от адсорбированного димера МГ кристаллу $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$.

Работа поддержана грантом РФФИ № 05-02-96402-р-цчр_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чукова Ю.П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. М.: Советское Радио. 1980. 193 с.
2. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Кооперативная сенсбилизация люминесценции галоидосеребряных солей и спектральная сенсбилизация фотографических эмульсий // Доклады Академии Наук СССР. 1967. Т. 174. № 4. С. 787—790.
3. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Двухквантовое кооперативное преобразование частоты слабых световых потоков // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 14. С. 548—551.
4. Акимов И.А., Шабля А.В. О многофотонном механизме спектральной сенсбилизации // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1968. Т. 4, № 2. С. 364—365.
5. Ключев В.Г., Кушнир А.М., Латышев А.Н. Фотохимическая сенсбилизация антистоксовой люминесценции бромидосеребряных эмульсий // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 2001. Т. 46, № 5. С. 49—53.
6. Овчинников О.В., Воробьева Р.П., Евлев А.Б. и др. Влияние агрегации адсорбированных органических молекул красителей на параметры сенсбилизированной антистоксовой люминесценции твердых растворов $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. (в печати).
7. Беспалов В.А., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. и др. Времена жизни фотовозбужденных молекул красителя, адсорбированных на поверхности твердого тела // Доклады Академии Наук СССР. 1984. Т. 174. С. 911—915.
8. Нарзиев Б.Н. Строение молекул и межмолекулярные взаимодействия. Душанбе. Ч. 2. 1982. 158 с.
9. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия. 1985. 248 с.
10. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука. 1967. 616 с.
11. Кравец Т.П., Песькина А.Л., Жидова З.В. Некоторые новые данные о поглощении света в растворах и адсорбированных слоях // Известия Академии наук СССР, серия физическая. 1950. Т. XIV, № 4. С. 493—501.
12. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М.: Химия. 1986. 248 с.
13. Арван Х.Л. Спектральное изучение взаимодействия двух красителей в растворе // Доклады Академии Наук СССР. 1958. Т. 121. С. 123—125.
14. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Ленинградский университет. 1987. 215 с.
15. Данилова В.И., Морозова Ю.П. Силы осцилляторов длинноволновых полос поглощения // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 12, № 1. С. 12—18.
16. Фронтьев В.П., Шрайбер Л.С. Рефрактометрическое исследование некоторых органических жидкостей // Уч. зап. Саратовского ун-та, Вып. физич. 1960. Т. 69. С. 225—237.