

УДК 535.34

О ПРИЧИНАХ РАЗЛИЧИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВОЗБУЖДЕНИЯ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Л. В. Левшин, М. Г. Рева,
Б. Д. Рыжиков, С. И. Стальмахович

(кафедра общей физики для физического факультета)

В ряде работ [1—5] отмечено различие формы полос поглощения и возбуждения растворов некоторых сложных органических веществ. Наиболее часто эти различия проявляются в твердых и вязких растворах. Однако обнаружено, что они имеют место и для некоторых жидких растворов. Так, в [5] отмечалось, что спектры возбуждения производных фталимида и 2-ацетилантрацена зависят от длины волны наблюдения. При этом существенные отличия их от спектров поглощения проявляются, если для регистрации спектров возбуждения используется свечение на краях полосы спектра флуоресценции. Это явление можно объяснить неоднородным уширением электронных спектров молекул растворенного вещества, что подтверждается зависимостью спектров флуоресценции от длины волны возбуждающего света. Неоднородное уширение спектров возникает из-за флуктуаций ориентации и числа молекул растворителя в сольватных оболочках молекул исследуемого вещества.

Для описания неоднородного уширения спектра в [5] вводится функция распределения молекул по различным ориентационно-трансляционным состояниям. Однако следует отметить, что на эту функцию может оказывать заметное влияние перестройка сольватных оболочек молекул при их возбуждении. Это особенно существенно для молекул, подобных замещенным фталимидам, у которых в возбужденном состоянии наблюдается значительное возрастание дипольного момента [6].

В последнее время установлено, что неоднородное уширение электронных спектров молекул может иметь место и в тех случаях, когда зависимость спектров люминесценции от частоты возбуждающего света обнаружить не удастся, например для молекул, у которых величина неоднородного уширения значительно меньше полуширины их полос испускания или поглощения [7, 8]. Поэтому представляло интерес исследовать соотношение между спектрами поглощения и возбуждения для молекул, у которых форма полос флуоресценции практически не зависит от длины волны возбуждающего света.

На рис. 1, а приведены нормированные спектры поглощения и возбуждения родамина В в абсолютном спирте при комнатной температуре. Из рис. 1, а видно, что спектр возбуждения несколько сдвинут в сторону больших длин волн относительно спектра поглощения без существенного различия в их форме. Иная картина имеет место для пиронина G в этиленгликоле (рис. 1, б). В этом случае при совпадении максимумов обоих спектров полуширина полосы больше у спектра поглощения по сравнению со спектром возбуждения. Аналогичный результат наблюдается для растворов пиронина G в диметилсульфоксиде (ДМСО) и пиронина В в этиленгликоле и ДМСО.

Различия в спектрах поглощения и возбуждения проявляются не только у широкополосных спектров, но и у спектров с ярко выраженной колебательной структурой. Так, для ассоциатов молекул 2,3-бенз-

антрацена в смеси ДМСО и H₂O (рис. 2) в спектре возбуждения, в отличие от спектра поглощения, наблюдается более отчетливая колебательная структура, что может быть связано с меньшей шириной

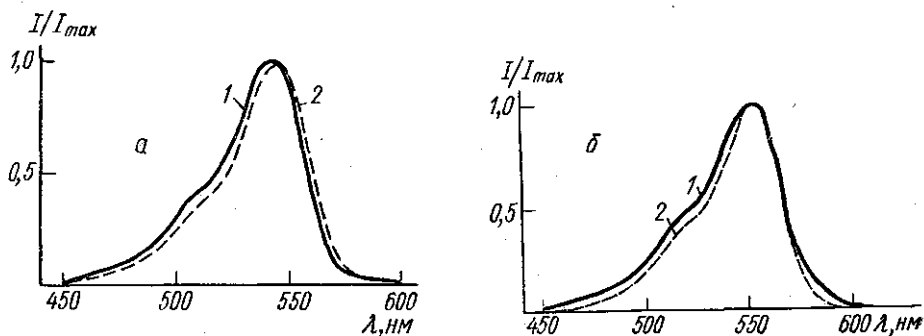


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения (1) и возбуждения (2) родамина Б в абсолютном спирте (а) и пиронина G в этиленгликоле (б): $C = 5 \cdot 10^{-6}$ (а); $6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (б); $l = 20$ мм (а, б)

полос в спектре возбуждения. Проявляющаяся колебательная структура соответствует различным колебательным частотам молекул 2,3-бензантрацена [9]. Следует также отметить, что для разбавленных растворов этого вещества спектры поглощения и возбуждения при комнатной температуре практически не различаются.

Для изучения различий между спектрами поглощения и возбуждения рассмотрим схему формирования неоднородно

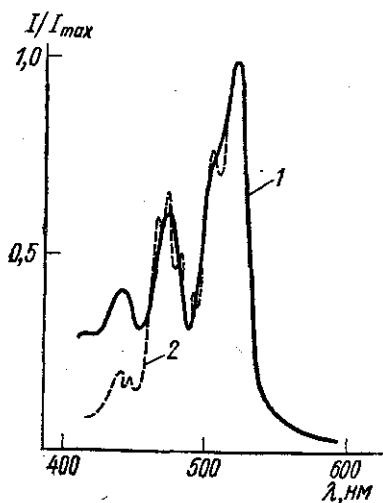


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и возбуждения (2) ассоциатов 2,3-бензантрацена ($C = 10^{-5}$ моль/л, $l = 10$ см) в смеси ДМСО (1%) и H₂O (99%)

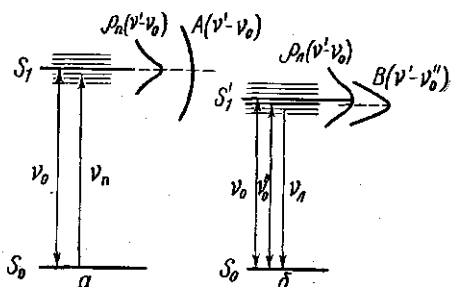


Рис. 3. Схема формирования неоднородно уширенных спектров поглощения (а) и люминесценции (б): S_0 — основное состояние, S_1 — франк-кондоновское возбужденное состояние, S_1' — равновесное возбужденное состояние

уширенных спектров (рис. 3). Пусть распределение молекул по частотам 0—0-переходов ν' описывается функцией $\rho_n(\nu' - \nu_0)$ (рис. 3, а), где ν_0 — частота 0—0-перехода, соответствующая равновесной конфигурации сольватной оболочки молекул растворенного вещества. Тогда полоса поглощения раствора может быть представлена в виде

$$\kappa(\nu_n) = \int_0^{\infty} \rho_n(\nu' - \nu_0) f_n(\nu_n - \nu') A(\nu' - \nu_0) d\nu', \quad (1)$$

где $f_{\lambda}(v_{\lambda}-v')$ — функция, описывающая форму однородно уширенной полосы поглощения; $A(v'-v_0)$ — коэффициент Эйнштейна для поглощения на частоте v' . При составлении соответствующего выражения для полосы возбуждения (рис. 3, б) следует учесть зависимость квантового выхода свечения от значения частот 0—0-перехода v' . Тогда спектр возбуждения можно записать в виде

$$I(v_{\lambda}) = \int_0^{\infty} \rho_{\lambda}(v' - v_0'') f_{\lambda}(v_{\lambda} - v') B(v' - v'') dv', \quad (2)$$

где $\rho_{\lambda}(v'-v_0'')$ — распределение молекул по частотам 0—0-переходов возбужденных молекул, $B(v'-v'')$ — квантовый выход люминесценции, v_0' и v_0'' — частоты, соответствующие максимумам функций $\rho_{\lambda}(v'-v_0')$ и $B(v'-v_0'')$ соответственно.

Зависимость квантового выхода люминесценции от частоты вытекает из следующих соображений. При любых нарушениях сольватной оболочки происходит изменение потенциальной энергии молекулы, что влечет за собой деформацию ее равновесной конфигурации. Квантовый выход свечения очень чувствителен к изменениям структуры молекулы и в общем случае уменьшается даже при малых отклонениях от равновесной конфигурации [10], следовательно, график функции $B(v'-v_0'')$ имеет колоколообразную форму, подобную той, которая изображена на рис. 3. В случае, когда $v_0' = v_0''$, максимумы спектров возбуждения и поглощения совпадают между собой, но полосы имеют различную полуширину. По-видимому, такой случай реализуется для пиронина G в этиленгликоле (см. рис. 1, б) и для 2,3-бензантрацена в смеси ДМСО и H₂O (см. рис. 2). В случае же, когда $v_0' \neq v_0''$, должен иметь место сдвиг максимумов спектров возбуждения и поглощения. Такой случай реализуется для родамина B в абсолютном спирте (см. рис. 1, а). При этом полуширины спектров поглощения и возбуждения практически одинаковы, что связано с большим значением квантового выхода этого красителя в абсолютном спирте. Для веществ, имеющих небольшой квантовый выход свечения (рис. 1, б; 2), полуширина спектра возбуждения оказывается существенно меньшей, чем у спектров поглощения.

Таким образом, различия в форме и положении спектров поглощения и возбуждения сложных органических молекул действительно можно объяснить на основе представлений о наличии неоднородного уширения электронных уровней и зависимости квантового выхода свечения от флуктуаций частот 0—0-переходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Chen R. F. *Anal. Biochem.*, 1967, 19, N 2, p. 374. [2] Borresen H. C. *Acta Chem. Scand.*, 1967, 21, N 9, p. 2463. [3] Eastman I. W. *Ber. Bunsenges Physik Chem.*, 1969, 73, N 4, p. 407. [4] Wilson R. W., Margan J. P., Callis P. R. *Chem. Phys. Lett.*, 1975, 36, N 5, p. 618. [5] Павлович В. С., Пикулик Л. Г. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1978, 42, № 3, с. 539. [6] Бахшиев Н. Г. *Спектроскопия межмолекулярного взаимодействия*. Л.: Наука, 1972, с. 220—221. [7] Сенаторова Н. Р., Рыжиков Б. Д. и др. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1978, 42, № 2, с. 313. [8] Сенаторова Н. Р., Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д. *Журн. прикл. спектроскопии*, 1979, 30, № 4, с. 658. [9] Левшин Л. В., Рева М. Г., Рыжиков Б. Д. *Деп. ВИНТИ № 1472*. — 80 *Деп.* [10] Шефер Ф. П. *Лазеры на красителях*. М.: Мир, 1976, с. 176.