ЛИТЕРАТУРА

[1] Виноградова М. Б., Гусев В. Д.//Исследования по геомагнетизму, аэрономии и физике Солнца. Иркутск, 1980. Вып. 51. С. 73. [2] Рытов С. М. Введение в статистическую радиофизику. Ч. 1. Случайные процессы. М., 1976. [3] Ватсон Г. Н. Теория бесселевых функций. Ч. 1. М., 1949. [4] Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., 1971. [5] Лебедев Н. Н. Специальные функции и их приложения. М.; Л., 1963.

Поступила в редакцию
11.02.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1992. Т. 33, № 6

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.371

ФОТОЭНЕРГЕТИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ АКРИДИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

А. В. Грачев, А. Н. Пономарев, В. И. Южаков
(*кафедра общей физики для физического факультета*)

Изложены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств акридинов желтого и оранжевого в матрицах поливинилового спирта. Концентрационные зависимости относительного квантового выхода флуоресценции показывают, что в исследованных системах молекулы красителей образуют димеры и более сложные ассоциаты. Димеры акридинового желтого имеют больший квантовый выход флуоресценции, чем мономеры. Определены квантовые выходы и длительности флуоресценции молекулярных форм. Исследованы закономерности миграции энергии возбуждения между различными молекулярными формами акридинов. Рассчитаны критические радиусы безызлучательного переноса. Кинетическими исследованиями показано, что возбужденные мономерные формы красителей подвержены вращательной релаксации, а ассоциированные — нет.

Широкое применение акридиновых соединений для окраски новых полимерных материалов, а также в качестве зондов биологических макромолекул [1, 2] стимулирует исследования спектрально-люминесцентных свойств данных красителей в полимерных средах [3—6]. Специфической особенностью акридиновых красителей является способность образовывать при их высоких концентрациях в твердых растворах люминесцирующие ассоциаты [7]. Это может позволить существенно повысить КПД преобразователей излучения [8] и концентраторов солнечной энергии [9], одним из основных элементов которых являются полимерные матрицы, активированные молекулами красителей при их высокой концентрации. Настоящая работа посвящена изучению спектральных и поляризационно-кинетических свойств флуоресценции мономерных и ассоциированных молекул акридинового желтого (АЖ) и акридинового оранжевого (АО) в матрицах поливинилового спирта (ПВС).

Краситель растворялся в 10%-м водном растворе ПВС при температуре 80°С, затем однородно окрашенный раствор выливался на полированные стеклянные подложки и помещался в эксикатор до высыхания. Толщины исследованных пленок в зависимости от концентрации красителя подбирались таким образом, чтобы значение оптической плотности образцов в максимуме полосы поглощения не превышало 0,05. При таких значениях оптической плотности можно практически пренебречь явлением перепоглощения света в образцах.

На рис. 1 приведены нормированные по интенсивности спектры поглощения и люминесценции АЖ в пленках ПВС при различных концентрациях. Видно, что при увеличении концентрации полоса поглощения вначале незначительно смещается в коротковолновую область, а затем в еще более коротковолновой области спектра поглощения возникает дополнительная полоса, которая при высоких концентрациях ($\sim 10^{-2}$ моль/л) становится доминирующей. Форма спектров флуоресценции также существенно изменяется с увеличением концентрации: спектры уширяются, в них проявляется новая полоса в длинноволновой области, относительная интенсивность которой увеличивается при коротковолновом возбуждении. Аналогичные изменения в спектрах поглощения и флуоресценции с увеличением концентрации наблюдаются и для АО. Для объяснения указанных спектральных изменений было

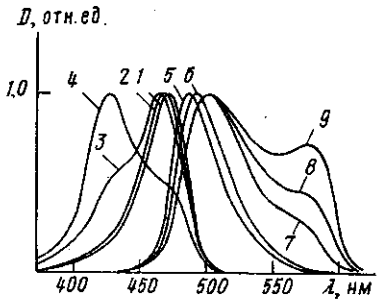

Рис. 1. Нормированные спектры поглощения (1—4) и флуоресценции (5—9) АЖ в пленках ПВС: ($C \sim 10^{-6}$ (1, 5); $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ (2, 6); $\sim 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ (3); $\sim 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (4, 7—9); $\lambda_{ex} = 470$ (5—7), 400 (8) и 350 нм (9)

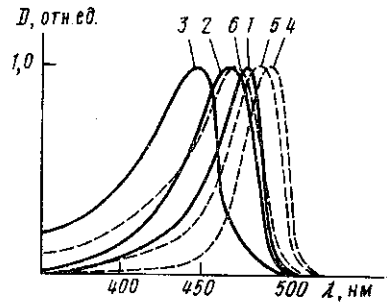

Рис. 2. Нормированные спектры поглощения мономеров (1, 4), димеров (2, 5) и сложных ассоциатов (3, 6) для АЖ (1—3) и АО (4—6) в пленках ПВС

сделано предположение, что спектр поглощения димеров АЖ или АО имеет один максимум, близкий к максимуму поглощения мономеров, а максимум спектра поглощения сложных ассоциатов расположен в коротковолновой области.

Исходя из этого экспериментальные спектры поглощения АЖ и АО в пленках ПВС были разложены на ЭВМ с помощью метода Аленцева—Фока на составляющие полосы. При этом было получено, что вплоть до концентраций 10^{-5} моль/л в образцах присутствуют практически только мономерные формы молекул красителей. При увеличении концентрации красителей их молекулы образуют димерную форму, а начиная с $C \sim 10^{-3}$ моль/л в спектрах поглощения проявляются и сложные ассоциаты. Процентные соотношения различных молекулярных форм акридинов в образцах с различными концентрациями приведены в [7]. Полученные полосы поглощения мономеров, димеров и сложных ассоциатов АЖ и АО в матрицах ПВС приведены на рис. 2.

Чтобы определить количество молекул в агрегатах, нами построены зависимости логарифма оптической плотности в максимуме полос поглощения, относимых к димерам и более сложным ассоциатам, от логарифма оптической плотности мономеров [10]. Для димерной полосы указанные зависимости представляют собой прямую, тангенс угла наклона которой равен $2 \pm 0{,}1$, что подтверждает предположение о димерной природе этих ассоциатов. Для полосы сложных ассоциатов при концентрациях 10^{-3} моль/л и выше полученные значения легли на пря-

мую, тангенс угла наклона которой равен 4,0±0,1. Учитывая, что указанный метод [10] требует наличия равновесия между мономерами и ассоциатами одного вида, результаты, полученные при высоких концентрациях красителя, следует рассматривать как качественные, которые указывают, что при высоких концентрациях красителя образуются ассоциаты более высокого порядка, чем димеры.

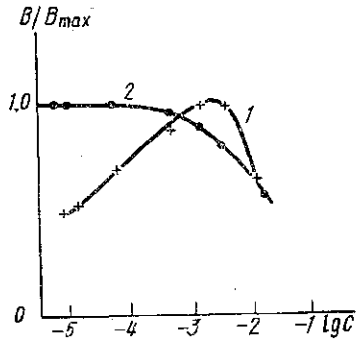

Рис. 3. Концентрационные зависимости относительного квантового выхода B/B_{max} для АЖ (1) и АО (2) в пленках ПВС

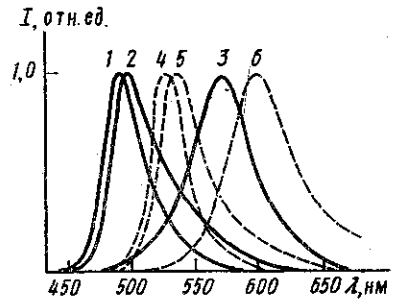

Рис. 4. Нормированные спектры флуоресценции мономеров (1, 4), димеров (2, 5) и сложных ассоциатов (3, 6) для АЖ (1—3) и АО (4—6) в пленках ПВС

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости относительного квантового выхода флуоресценции B/B_{max} АЖ и АО в пленках ПВС. Очевидно, различие в поведении B/B_{max} при увеличении концентрации АЖ и АО, а также концентрационные изменения спектров люминесценции связаны с флуоресцентными свойствами их ассоциированных молекулярных форм. С целью изучения этих свойств экспериментальные спектры флуоресценции образцов с различными концентрациями активатора были разложены по методу Аленцева—Фока. Полученные при этом спектры флуоресценции мономеров, димеров и сложных ассоциатов АЖ и АО в пленках ПВС, представленные на рис. 4, позволяют объяснить концентрационные изменения в спектрах люминесценции АЖ и АО (см. рис. 1). Длинноволновая полоса в спектре флуоресценции ($\lambda_{max} \approx 575$ нм) связана со свечением сложных ассоциатов, а ее более яркое проявление при возбуждении в коротковолновой области объясняется тем, что в этом случае поглощают свет преимущественно именно эти ассоциаты.

Разделение спектров поглощения и флуоресценции позволило определить значения квантовых выходов люминесценции, димеров и сложных ассоциатов АЖ и АО (табл. 1) и понять различие в концент-

Таблица 1

Рассчитанные значения квантовых выходов флуоресценции мономеров (М), димеров (Д) и сложных ассоциатов (А) АЖ и АО в пленках ПВС

Краситель	λ_{ex}	B_M	$B_Д$	B_A
АЖ	465	0,39±0,03	0,94±0,04	0,16±0,07
АО	498	0,5 ±0,03	0,45±0,04	0,15±0,07

рационных зависимостях относительно квантового выхода для АЖ и АО в пленках ПВС. Рост относительного квантового выхода с увеличением концентрации (вплоть до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) для образцов, активированных АЖ, связан с образованием димеров, квантовый выход которых более чем в два раза выше, чем у мономеров. Появление сложных ассоциатов при дальнейшем увеличении концентрации приводит к падению B/B_{max}, так как их выход свечения существенно ниже. Димеры и сложные ассоциаты АО обладают меньшим квантовым выходом, чем мономеры (в отличие от АЖ), поэтому при увеличении концентрации этого соединения происходит тушение люминесценции, связанное с неактивным поглощением димеров и сложных ассоциатов АО и переносом на них энергии возбуждения с мономеров. Полученные результаты позволили рассчитать значения критического радиуса безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения R_0 с помощью интеграла перекрытия молярного десятичного коэффициента поглощения $\varepsilon(\nu)$ акцептора со спектральной плотностью излучения $I(\nu)$ донора, нормированной на единичную площадь. Полученные значения R_0 для переноса энергии с мономеров на мономеры (ММ), с мономеров на димеры (МД), с мономеров на сложные ассоциаты (МА) и с димеров на сложные ассоциаты приведены в табл. 2. Данные значения относительно невелики, что говорит о низкой эффективности процессов переноса энергии возбуждения для концентраций меньше 10^{-3} моль/л для АЖ и АО.

Таблица 2

Критические радиусы в Å безызлучательного переноса энергии возбуждения для АЖ и АО в пленках ПВС

Краситель	$R_{ММ}$	$R_{МД}$	$R_{МА}$	$R_{ДА}$
АЖ	30	28	21	22
АО	41	39	31	32

Для проверки этого вывода, имеющего принципиальное значение при использовании данных красителей, были изучены кинетики затухания люминесценции АЖ и АО для различных их концентраций в пленках ПВС при импульсном возбуждении на экспериментальной установке, описанной в [11]. При этом нами было принято во внимание, что поскольку ПВС является частично кристаллическим полимером, то в нем существуют как аморфные, так и кристаллические зоны [12]. Если время жизни возбужденного синглетного состояния молекул исследованных соединений зависит от микроокружения, то в этом случае их фотофизические свойства могут зависеть от того, в какую зону полимера они будут внедрены [12, 13]. Чтобы оценить влияние вязкости среды на длительность флуоресценции молекул АЖ и АО, была исследована кинетика затухания люминесценции этанольных растворов данных красителей ($C \sim 10^{-6}$ моль/л) в зависимости от температуры. При изменении температуры от +20°С до —195°С время жизни в пределах ошибки измерений не изменялось: для АЖ $\tau = 1{,}8 \pm 0{,}1$ нс, а для АО $\tau = 2{,}0 \pm 0{,}1$ нс. Поэтому наблюдавшееся в [13] влияние гетерогенности полимера на фотофизические свойства молекул красителей для АО и АЖ должно отсутствовать и затухание флуоресценции образцов с низкой концентрацией должно быть одноэкспоненциальным.

Для обработки экспериментальных зависимостей интенсивности флуоресценции от времени при импульсном возбуждении нами исполь-

зовались формулы, учитывающие безызлучательный перенос энергии возбуждения [14]. В случае низкой концентрации $C \sim 10^{-6} \div 10^{-5}$ моль/л, когда в образцах присутствуют молекулы красителя только мономерной формы, экспериментально полученная зависимость затухания флуоресценции представляется в следующем виде:

$$A(t) = A_1 \exp\{-t/\tau_1\}. \quad (1)$$

При более высоких концентрациях $C \sim 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, когда в матрицах ПВС присутствует как мономерная, так и димерная формы красителей, закон затухания флуоресценции представляется в виде суммы двух экспонент, где первая из экспонент описывает затухание мономеров, а вторая — димеров:

$$A(t) = A_1 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} + A_2 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\}. \quad (2)$$

Экспоненциальность полученных из эксперимента законов затухания (1) и (2) подтверждает вывод о слабой эффективности процессов переноса энергии для данных концентраций.

Иная картина наблюдается для концентраций, близких к максимальной (около 10^{-2} моль/л), когда необходимо учитывать процессы переноса энергии между мономерами, димерами и сложными ассоциатами. Кроме того, в этом случае в выражении, аппроксимирующем закон затухания флуоресценции, появляется третий член, описывающий затухание флуоресценции сложных ассоциатов. В соответствии с теорией [14] общий вид этого выражения:

$$A(t) = A_1 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1} - \sqrt{\frac{t}{T_{12}}} - \sqrt{\frac{t}{T_{13}}}\right\} + A_2 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2} - \sqrt{\frac{t}{T_{23}}}\right\} + A_3 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_3}\right\}, \quad (3)$$

где T_{12}, T_{13}, T_{23} характеризуют безызлучательный перенос энергии с мономеров на димеры и сложные ассоциаты и с димеров на сложные ассоциаты соответственно. Из критических радиусов переноса и процентного содержания димеров и сложных ассоциатов при соответствующих концентрациях красителей в образцах были получены следующие значения: T_{12}=2,6 нс, T_{13}=20 нс, T_{23}=65 нс для АЖ при $C \approx 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; T_{12}=1,3 нс, T_{13}=4,7, T_{23}=46 нс для АО при $C \approx 10^{-2}$ моль/л. Данные значения как постоянные параметры использовались для аппроксимации экспериментальных кривых затухания флуоресценции. Подгонка параметров A_1, A_2, A_3, τ_1, τ_2 и τ_3 в формулах (1), (2), (3) осуществлялась путем минимизации функционала среднеквадратичной ошибки методом Левенберга [15]. Параметры аппроксимации для исследованных концентраций АЖ и АО в пленках ПВС приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что τ_1, характеризующее время затухания флуоресценции мономеров, получилось для всех трех концентраций одинаковым в пределах ошибки (0,1 нс). То же самое можно сказать о τ_2, характеризующем время затухания флуоресценции димеров.

Полученные результаты показывают, что при спектральных и кинетических исследованиях оптических свойств полимерных сред, активированных молекулами АЖ и АО, необходимо учитывать присутствие в этих средах флуоресцирующих ассоциатов данных красителей. При этом вплоть до концентраций $\sim 10^{-3}$ моль/л для АЖ и АО безыз-

Таблица 3

Параметры аппроксимации экспериментальных кривых затухания люминесценции АЖ и АО в пленках ПВС при импульсном возбуждении (λ_{ex} = 531 нм)

Краситель	C, моль/л	τ_1, нс	τ_2, нс	τ_3, нс	A_1	A_2	A_3
АЖ	10^{-5}	0,87	—	—	1,0	—	—
	10^{-3}	0,86	8,0	—	0,73	0,27	—
	$1,5\cdot10^{-2}$	0,94	7,6	2,0	0,5	0,34	0,16
АО	10^{-6}	0,97	—	—	1,0	—	—
	$1,5\cdot10^{-4}$	0,9	11,5	—	0,84	0,16	—
	10^{-2}	0,98	13,0	2,4	0,24	0,39	0,36

лучательный перенос энергии возбуждения с мономеров на димеры и на сложные ассоциаты и с димеров на сложные ассоциаты незначительный и в первом приближении его можно не учитывать. При более высоких концентрациях учет переноса энергии необходим.

Кинетика анизотропии флуоресценции красителей при импульсном возбуждении измерялась на пикосекундном поляризационном флуориметре [16], основу которого составляли твердотельный лазер на АИГ: Nd^{3+} с пассивной синхронизацией мод и электронно-оптическая камера, состыкованная с многоканальным оптическим анализатором. Абсолютная ошибка измеренных значений развернутой во времени анизотропии испускания флуоресценции не превышала 0,01. Образцы возбуждались второй (λ=532 нм) или третьей (λ=354 нм) гармониками основного излучения с длительностью импульса ~40 пс.

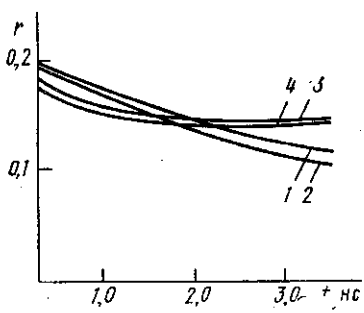

Рис. 5. Зависимость от времени анизотропии испускания флуоресценции АЖ (1, 3) и АО (2, 4) в пленке ПВС при импульсном возбуждении: λ_{ex}= 354 нм, $C\sim10^{-6}$ (1, 2) и $\sim10^{-4}$ моль/л (3, 4)

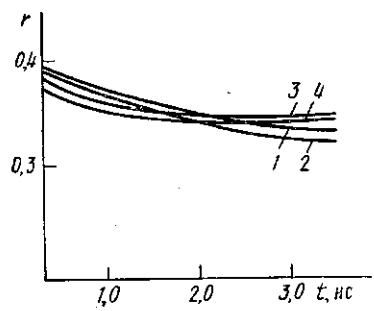

Рис. 6. Зависимость от времени анизотропии испускания флуоресценции АЖ (1, 3) и АО (2, 4) в пленке ПВС при импульсном возбуждении: λ_{ex}=532 нм, $C\sim10^{-6}$ (1, 2) и $\sim10^{-4}$ моль/л (3, 4)

На рис. 5 изображены временные зависимости анизотропии испускания флуоресценции $r(t)$ для образцов с концентрацией молекул $\sim10^{-6}$ моль/л (кривые *1*, *2*), когда в образце присутствуют только мономерные формы молекул красителей и отсутствует безызлучательный перенос энергии. Уменьшение r со временем вызвано тем, что после поглощения кванта света молекула красителя имеет избыток колебательной энергии, идущий на локальный разогрев микрообласти в полимерном окружении [17], в результате чего у молекулы люминофора

появляется способность к вращательному движению в полимере. Из кинетик затухания анизотропии испускания флуоресценции определены времена вращательной релаксации: τ_{rot}=5,8 нс для АЖ и 5,2 нс для АО в пленках ПВС.

При концентрации молекул $\sim 10^{-4}$ моль/л существенный вклад в суммарное свечение вносит люминесценция димеров, а безызлучательный перенос энергии все еще незначителен и им можно практически пренебречь. В этом случае в зависимости анизотропии от времени $r(t)$ (см. рис. 5, кривые *3, 4*) наблюдаются два участка. На начальном участке происходит заметная деполяризация флуоресценции, обусловленной суммарным свечением как мономерной, так и димерной форм молекул красителя, на втором, где $r(t)$ остается постоянной, свечение обусловлено в основном только димерами, поскольку для АЖ и АО времена жизни димерных форм существенно больше, чем времена жизни мономеров (см. табл. 3). Данный результат показывает, что только мономерная форма данных красителей может вращаться в полимере после возбуждения, а димерная либо не способна к вращению, либо время ее вращательной релаксации τ_{rot} в полимерах, так же, как и в растворах [18], существенно превышает τ_{rot} мономеров, а следовательно, и временные масштабы проводимого эксперимента.

При увеличении концентрации молекул красителя сказывается влияние безызлучательного переноса энергии возбуждения. Поэтому для образцов с концентрацией молекул акридинов около 10^{-3} моль/л анизотропия флуоресценции убывает во всем временном интервале. Для еще более высоких концентраций, когда перенос энергии весьма эффективен, уменьшение $r(t)$ существенно больше и обусловлено в основном переносом энергии электронного возбуждения.

В случае антистоксова возбуждения (λ=532 нм) локального разогрева полимерного окружения не происходит. Однако некоторое уменьшение анизотропии испускания при затухании флуоресценции для образцов с минимальными концентрациями все-таки наблюдается (рис. 6, кривые *1, 2*), хотя заметно меньшее, чем при возбуждении в коротковолновой области полосы поглощения третьей гармоникой. Небольшое изменение $r(t)$ для образцов с концентрацией молекул $\sim 10^{-6}$ моль/л вызвано спектральной неоднородностью исследуемой среды [19], т. е. наблюдаемое уменьшение $r(t)$ обусловлено вкладом в суммарное свечение люминесценции малой доли молекул красителя, обладающих низкой частотой чисто электронного перехода. Для этих молекул энергии возбуждающего кванта света достаточно для разогрева полимерного окружения и последующего свечения.

С ростом концентрации молекул акридинов до $\sim 10^{-4}$ моль/л, когда люминесценция димеров начинает давать существенный вклад в суммарное свечение, при антистоксовом возбуждении (см. рис. 6, кривые *3* и *4*), так же, как и при коротковолновом, на начальном участке значение $r(t)$ несколько уменьшается (меньше, чем при возбуждении третьей гармоникой), а затем сохраняется постоянным.

Интересный результат получен при возбуждении в антистоксовой области для образцов с концентрацией акридинов, близкой к максимальной ($\sim 10^{-2}$ моль/л), когда практически все молекулы красителя находятся в ассоциированном состоянии [20]. Как известно [21], в твердых полимерных растворах энергетические уровни внедренных органических люминофоров неоднородно уширены и, как следствие, преобладает направленный перенос энергии электронного возбуждения с сольватов с высокими значениями на сольваты с более низкими значениями энергии электронного перехода. Если же происходит возбужде-

ние только сольватов с низкими значениями энергии, как в этом случае, то энергия возбуждения не может быть перенесена на соседние сольваты с более высокими значениями энергии возбуждения, а миграция энергии на еще более «красные» сольваты не происходит из-за их незначительной концентрации в пленке. В данном эксперименте было получено постоянное значение $r(t)$, причем превышающее среднее значение анизотропии испускания, полученное для этих образцов при возбуждении в стоксовой области. Данный результат указывает на то, что при антистоксовом возбуждении, во-первых, действительно практически полностью отсутствует миграция энергии электронного возбуждения (что находится в полном соответствии с теорией направленного переноса энергии [19], во-вторых, ассоциированные молекулы АЖ и АО в отличие от мономерных, как и димеры, либо не способны к вращению, либо время их вращательной релаксации существенно превосходит временные масштабы данного эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М., 1986. [2] Карнаухов В. Н. Люминесцентный анализ клетки. М., 1978. [3] Hibbert M., Nemet B.//Acta Phys. Chem. 1978. **24**, N 2. P. 365. [4] Marx J., Schiller K.//Acta Phys. Chem. 1978. **24**, N 4. P. 457. [5] Matsuoka Y., Yamaoka K.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1979. **53**, N 8. P. 2146. [6] Gryczynski I., Kawski A., Nowaczyk K.//J. Photochem. 1985, **31**, N 3. P. 265. [7] Грачев А. В., Пономарев А. Н., Южаков В. И.//Хим. физика. 1990. **9**, № 6. С. 780. [8] Грачев Н. В., Ищенко А. А., Карева Е. И. и др. //Журн. прикл. спектр. 1990. **52**, № 4. С. 644. [9] Swartz B. A., Cole T., Zewail A. H.//Opt. Lett. 1977. **1**, N 2. P. 73. [10] Сапунов В. В., Цвирко А. П., Соловьев К. Н.//Журн. прикл. спектр. 1985. **42**, № 2. С. 219. [11] Пащенко В. З., Рубин А. Б.//Квант. электроника. 1981. **8**, № 12. С. 2569. [12] Pashchenko V. Z., Ponomarev A. N., Yuzhakov V. I.//J. Luminescence. 1986. **36**, N 1. P. 57. [13] Пономарев А. Н., Горохов В. В., Пащенко В. З., Южаков В. И.//Хим. физика. 1988. **7**, № 9. С. 1193. [14] Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., 1978. [15] Ортега Дж., Рейнболдт В. Итерационные методы решения нелинейных систем со многими неизвестными. М., 1975. [16] Гусев П. В., Есаян Г. М., Рубин Л. Б.//Квант. электроника. 1988. **11**, № 9. С. 2361. [17] Летута С. Н. Дис. ... канд. физ-мат. наук. М., 1991. [18] Smirl A. L., Clark J. B., Van Stryland B. W., Russel B. R.//J. Chem. Phys. 1982. **77**, № 2. С. 631. [19] Томин В. И., Рубинов А. Н.//Журн. прикл. спектр. 1981. **35**, № 2. С. 237. [20] Грачев А. В., Пономарев А. Н., Южаков В. И.//Хим. физика. 1991. **10**. № 4. С. 459. [21] Коява В. Т., Попечиц В. И., Саржевский А. Н., Севченко А. Н.//ДАН СССР. 1978. **240**, № 1. С. 66.

Поступила в редакцию
14.01.92