

С.А. Ерошина¹, Н.Х. Ибраев¹, А.А. Ищенко²

Исследование фотофизических процессов в бисцианиновых красителях

¹ Карагандинский государственный университет
² Институт органической химии НАН Украины, г. Киев

Поступила в редакцию 28.12.2005 г.

Представлены результаты исследования влияния взаимодействия хромофоров четырех бисцианиновых красителей на их триплетные состояния и основные характеристики длительной люминесценции. Методом импульсного фотолиза определены значения квантовых выходов интеркомбинационной конверсии $S_1 \sim \rightarrow T_1$ для двух бисцианинов. На основании измерений спектров и кинетики замедленной флуоресценции определены коэффициенты, характеризующие эффективность образования триплетных состояний четырех бисцианиновых красителей. Установлено, что увеличение расщепления электронного уровня S_1 у бисцианинов, обусловленное эффективностью взаимодействия хромофоров, приводит к уменьшению синглет-триплетного расщепления и, как следствие, к увеличению квантового выхода интеркомбинационной конверсии.

Известно, что полиметиновые красители, не имеющие заместителей в полиметиновой цепи и не содержащие тяжелых атомов, обладают низкими значениями квантовых выходов флуоресценции и интеркомбинационной конверсии (ИКК), что обусловлено преимущественно процессами фотоизомеризации [1]. В то же время у бисцианиновых красителей, которые представляют собой полиметиновые красители с двумя ковалентно связанными хромофорами, вследствие взаимодействия хромофоров происходит расщепление S -уровня и соответственно уменьшение энергетического зазора между нижним расщепленным S - и T -уровнями, что приводит к увеличению

квантового выхода ИКК [2–5]. Кроме того, бисцианиновые красители имеют более жесткую структуру, характерную для димеров, по сравнению с исходным мономерным красителем, что также обуславливает увеличение квантовых выходов.

В [6, 7] были исследованы спектрально-люминесцентные свойства четырех новых бисцианиновых красителей I–IV, которые были синтезированы на основе диметилбензобистиазолов и представляют собой полиметиновые красители с двумя эквивалентными хромофорами. Данные красители отличаются углом между хромофорами и степенью их сопряжения (рис. 1).

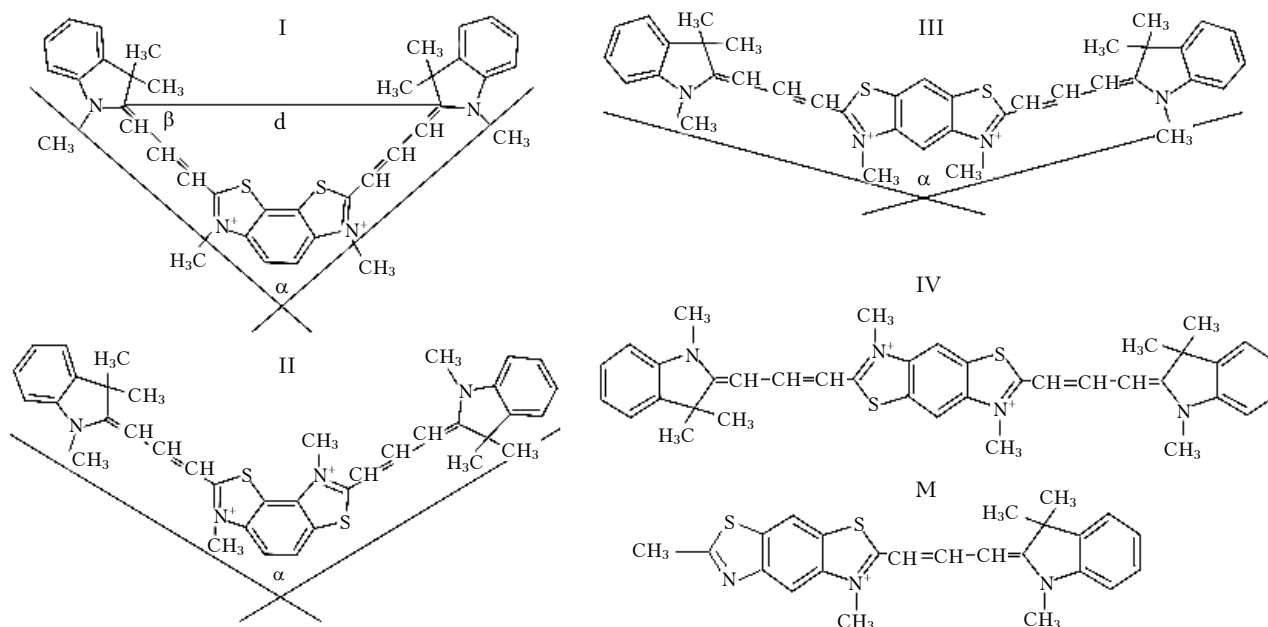


Рис. 1. Структурные формулы молекул бисцианинов I–IV и соответствующего материнского красителя М

Исследование фотофизических процессов в бисцианиновых красителях

Было установлено, что изменение указанных характеристик приводит к закономерным изменениям спектрально-люминесцентных свойств бисцианинов. В частности, увеличение степени сопряжения между хромофорами ведет к спектрально наблюдаемому увеличению расщепления возбужденного синглетного уровня S_1 , наибольшее значение которого имеет краситель IV [6]. С изменением угла между хромофорами закономерно изменяются соотношения интенсивностей между коротковолновой и длинноволновой полосами поглощения, а также квантовые выходы флуоресценции бисцианинов, которые качественно хорошо объясняются на основании экситонной модели молекулярных агрегатов [8]. Пользуясь данными свойствами бисцианинов, можно создавать наноструктуры с заданными спектральными и люминесцентными характеристиками.

В настоящей статье представлены результаты исследования влияния взаимодействия хромофоров бисцианинов I–IV на их триплетные состояния и основные характеристики длительной люминесценции. Спектрально-люминесцентные свойства бисцианинов исследовались в этанольных растворах. Концентрация красителей в растворе составляла $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для измерения спектров поглощения и флуоресценции использовался спектральный вычислительный комплекс КСВУ-23. Квантовый выход флуоресценции ($\phi_{\text{фл}}$) определялся относительным методом, описанным в [9]. В качестве эталонов при определении $\phi_{\text{фл}}$ использовался водный раствор эозина ($\phi_{\text{фл}} = 0,16$ [9]). Триплетные состояния изучались на установке импульсного фотолиза. Фотовозбуждение красителей осуществлялось через светофильтр ЗС-1. Время вспышки составляло 10^{-5} с. Перед проведением измерений растворы дегазировались до остаточного давления 10^{-4} мм рт. ст. Квантовые выходы ИКК для красителей III и IV определялись с помощью метода Медингера и Уилкинсона [10]. В качестве тушителя быстрой флуоресценции был выбран йодистый этил ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$), концентрация которого в этанольных растворах красителя III изменялась в диапазоне 0,0125–0,05 моль/л, а красителя IV – 0,5–1,5 моль/л.

Схема энергетических уровней молекул с одним и двумя хромофорами приведена на рис. 2. В работе [6] указывалось, что величина расщепления $\Delta E_{S_1' S_1}$ S_1 -уровня бисцианиновых красителей I–IV определяется диполь-дипольным (экситонным) и резонансным взаимодействиями хромофоров [6] и в ряду

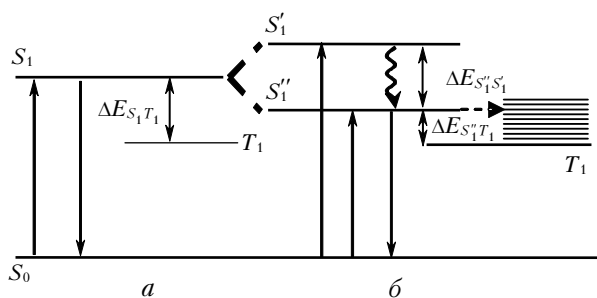


Рис. 2. Схема энергетических уровней молекул с одним (а) и двумя хромофорами (б)

красителей II, I, III, IV $\Delta E_{S_1' S_1}$ увеличивается. В то же время энергии триплетных уровней T_1 физических и химических димеров мало отличаются от энергий уровней мономеров [3, 11, 12]. Поэтому для того же ряда бисцианинов разность энергий между триплетным и нижним синглетным подуровнями уменьшается, что должно приводить и к соответствующему увеличению квантовых выходов ИКК красителей. Для проверки этого предположения в работе были исследованы триплетные состояния красителей I–IV.

Рассмотрим результаты исследований на примере красителей III и IV. В первой серии экспериментов были измерены спектры триплет-триплетного ($T-T$) поглощения бисцианинов III и IV. Полученные кривые были относительно широкими и бесструктурными. Длины волн максимумов ($\lambda_{\text{max}}^{T-T}$) спектров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Спектральные характеристики этанольных растворов бисцианинов III и IV

Краситель	$\lambda_{\text{max}}^{T-T}$, нм	τ_T , мс		$\Phi_{\text{ИКК}}$	$\Delta E_{S_1' S_1}$, см ⁻¹ (эксперимент)	$\Delta E_{S_1' T_1}$, см ⁻¹ (расчет)
		начало	конец			
III	670	1,5	3,7	0,13	3710	8328
IV	680	1,4	7,3	0,27	4036	6804

Известно, что в условиях мономолекулярного распада кинетика затухания $T-T$ -поглощения люминофоров описывается экспоненциальной функцией [9]:

$$D^T(t) \sim D^T(0)\exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где $D^T(t)$, $D^T(0)$ – оптические плотности $T-T$ -поглощения в момент времени наблюдения t и начальный момент времени ($t = 0$ с) соответственно; τ – время жизни триплетного состояния.

Наблюдаемая кинетика затухания $T-T$ -поглощения для красителей III и IV не носит экспоненциального характера на всей временной области, как это видно из рис. 3.

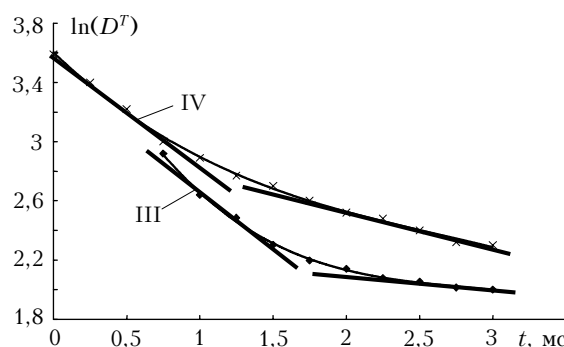


Рис. 3. Зависимость логарифма интенсивности затухания $T-T$ -поглощения красителей III и IV от времени

Логарифмическая зависимость $\ln(D^T)$ состоит из двух линейных областей, что может быть обусловлено образованием дополнительных центров поглощения, связанных с разложением молекул красителей. Полученные времена жизни триплетных состояний τ_T бисцианинов III и IV приведены в табл. 1.

Известно, что если к люминофору добавить соединение, содержащее тяжелые атомы, то вслед-

ствие усиления спин-орбитального взаимодействия в молекулах квантовый выход ИКК $\Phi_{\text{ИКК}}$ люминофора увеличивается, в то время как квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ соответственно уменьшается. Количественно связь между двумя этими процессами можно представить с помощью следующего соотношения [10]:

$$\Phi_{\text{фл}}^0 / \Phi_{\text{фл}} = \Phi_{\text{ИКК}} (\Phi_{\text{фл}}^0 / \Phi_{\text{фл}} \cdot D^T / D_0^T - 1) + 1, \quad (2)$$

где $\Phi_{\text{фл}}^0$ и D_0^T — квантовый выход флуоресценции и оптическая плотность T -поглощения в отсутствие тяжелого атома соответственно.

Строя зависимость отношения $\Phi_{\text{фл}}^0 / \Phi_{\text{фл}}$ от величины $(\Phi_{\text{фл}}^0 / \Phi_{\text{фл}} \times D^T / D_0^T - 1)$ для красителей III и IV, получили экспериментальные прямые, тангенс угла которых равен $\Phi_{\text{ИКК}}$, т.е. абсолютному квантовому выходу ИКК в невозмущенной молекуле. Полученные значения $\Phi_{\text{ИКК}}$ (см. табл. 1) находятся в согласии со сделанным ранее предположением о влиянии степени взаимодействия хромофоров на эффективность образования триплетов бисцианинов, т.е. у красителя IV, имеющего большее значение $\Delta E_{S_1^*T_1}$ по сравнению с красителем III (см. табл. 1), $\Phi_{\text{ИКК}}$ также превышает соответствующую величину у бисцианина III. Характерно, что значения $\Phi_{\text{ИКК}}$ для красителей III и IV, полученные в данной работе методом импульсного фотолиза, близки по величине к значениям, которые были определены в работе [13] для тех же красителей методом нелинейной флуориметрии. В работе были проведены квантово-химические расчеты электронного строения молекул III и IV в приближении Паризера—Парра—Поппа [14]. Разность энергий ($\Delta E_{S_1^*T_1}$) уровней S_1^* , T_1 красителя III превышает $\Delta E_{S_1^*T_1}$ красителя IV (см. табл. 1), что также соответствует схеме, представленной на рис. 2.

При импульсном облучении обескислороженных растворов красителей I–IV была зарегистрирована замедленная флуоресценция (ЗФ), спектр которой совпадал со спектром обычной флуоресценции красителей. Понижение температуры приводило к уменьшению интенсивности ЗФ. Времена затухания ЗФ ($\tau_{\text{ЗФ}}$) красителей III и IV, полученные из кинетических измерений, в пределах ошибки совпадают с начальными временами затухания кинетики T -поглощения (табл. 1, 2).

Таблица 2

Спектральные характеристики этанольных растворов бисцианинов I–IV

Краситель	$\tau_{\text{ЗФ}}$, мс	k	$\Delta E_{S_1^*S_1}$, см ⁻¹ (эксперимент)	$\Delta E_{S_1^*T_1}$, см ⁻¹ (расчет)
I	1,1	5,7	3672	7192
II	1,0	2,1	2601	8472
III	1,4	84,4	3710	8328
IV	1,3	126,7	4036	6804

На основании этого было предположено, что ЗФ носит термоактивационный характер и относится к типу E [9]. Кинетика затухания ЗФ бисциани-

нов I–IV носит экспоненциальный характер на всей временной области. Времена затухания ЗФ бисцианинов приведены в табл. 2. Сопоставляя кинетические кривые сигналов T -поглощения и ЗФ, можно предположить, что долговременная часть кинетики T -поглощения бисцианинов III и IV обусловлена их продуктами разложения, которые не обладают длительным свечением.

На основании измерений ЗФ красителей можно определить коэффициенты, пропорциональные их квантовым выходам ИКК. Интенсивность ЗФ ($I_{\text{ЗФ}}$) пропорциональна квантовому выходу быстрой флуоресценции ($\Phi_{\text{БФ}}$), интенсивности поглощаемого излучения ($I_{\text{полг}}$), квантовому выходу прямой ($\Phi_{\text{ИКК}}$) ИКК, константе скорости ($k_{T_1S_1^*}$), обратной ИКК ($S_1 \leftarrow T_1$), а также экспоненциальной зависимости от величины $\Delta E_{S_1^*T_1}$ [9]:

$$I_{\text{ЗФ}} \sim \Phi_{\text{БФ}} I_{\text{полг}} \Phi_{\text{ИКК}} k_{T_1S_1^*} \exp(-\Delta E_{S_1^*T_1} / RT), \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Разделив $I_{\text{ЗФ}}$ на произведение $\Phi_{\text{БФ}} \times I_{\text{полг}}$, мы получим величину k , пропорциональную выражению $\Phi_{\text{ИКК}} k_{T_1S_1^*} \exp(-\Delta E_{S_1^*T_1} / RT)$. Величины $\Phi_{\text{ИКК}}$ и $k_{T_1S_1^*}$ имеют одинаковую тенденцию изменения. Увеличение $\Delta E_{S_1^*T_1}$ приводит к уменьшению величины $\exp(-\Delta E_{S_1^*T_1} / RT)$. В то же время квантовые выходы ИКК также уменьшаются. И наоборот, уменьшение $\Delta E_{S_1^*T_1}$ приводит к увеличению $\exp(-\Delta E_{S_1^*T_1} / RT)$ и квантовых выходов ИКК. Таким образом, коэффициент k , равный $I_{\text{ЗФ}} / (\Phi_{\text{БФ}} I_{\text{полг}})$, изменяется монотонно с изменением $\Phi_{\text{ИКК}}$.

Интенсивность ЗФ определялась как сумма площадей под кинетическими кривыми затухания всей спектральной области ЗФ. Квантовый выход быстрой флуоресценции, как уже указывалось ранее, определялся относительным методом. Интенсивность поглощаемого красителем излучения была определена с учетом спектрального распределения импульсной лампы, спектральной характеристики светофильтра и спектра поглощения красителя. Рассчитанные значения коэффициентов k бисцианиновых красителей в этанольных растворах приведены в табл. 2.

Там же даны величины расщепления S_1 -уровня бисцианинов и рассчитанные величины $\Delta E_{S_1^*T_1}$, характеризующие разность энергий нижнего синглетного и триплетного состояний. Как видно из табл. 2, с увеличением расщепления $\Delta E_{S_1^*T_1}$ коэффициент k увеличивается, а $\Delta E_{S_1^*T_1}$ уменьшается.

Обобщая полученные данные, можно заключить, что спектрально-люминесцентные свойства бисцианиновых красителей I–IV определяются их пространственным строением. Эффективность взаимодействия хромофоров, зависящая от угла между хромофорами и степени их сопряжения, определяет значения квантовых выходов флуоресценции молекул бисцианинов, эффективности их перехода в триплетное состояние и интенсивность ЗФ. Увеличение расщепления электронного уровня S_1 у бисцианинов,

обусловленное эффективностью взаимодействия хромофоров, приводит к уменьшению синглет-триплетного расщепления $\Delta E_{S_1^*T_1}$ и, как следствие, к увеличению квантового выхода ИКК.

1. *Ищенко А.А.* Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наук. думка, 1994. 233 с.
2. *Борисевич Ю.Е., Кузьмин В.А., Михайленко Ф.А., Дядюша Г.Г.* Триплетные состояния бисцианиновых красителей // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 2. С. 375–378.
3. *Кузьмин В.А., Борисевич Ю.Е., Дядюша Г.Г., Михайленко Ф.А.* Эффект расщепления триплетных уровней бисцианиновых красителей // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 1. С. 131–134.
4. *Чибисов А.К., Захарова Г.В.* Фотопроцессы в димерах полиметиновых красителей // Ж. прикл. спектроскопии. 1995. Т. 62. № 1. С. 58–63.
5. *Ibrayev N.Kh., Ishchenko A.A., Karamysheva R.Kh., Mushkalo I.L.* Influence of interaction of chromophores, linked by the unconjugated chain, on the luminescence properties of biscyanine dyes // J. Luminescence. 2000. V. 90. N 3–4. P. 81–88.
6. *Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh., Ishchenko A.A., Mushkalo I.L.* Investigation of Conformational and Electron Properties of Biscyanine Dyes // J. Molec. Crystals and Liquid Crystals. 2005. V. 427. P. 139–147.
7. *Блинова К.Г., Ищенко А.А., Мушкало И.Л., Пацаева С.В., Пехота А.В., Южаков В.И.* Люминесценция цианиновых красителей с двумя сопряженными хромофорами и их агрегация // Вестн. МГУ. Сер. 3. 2001. № 2. С. 35–42.
8. *McRae E.G., Kasha M.* The Exciton Model in Molecular Spectroscopy // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. N 4. P. 721–722.
9. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.
10. *Градуюшко А.Т., Машенков В.А., Соловьев К.Н., Цвирко М.П.* Определение квантового выхода интеркомбинационной конверсии в молекулах порфиринов с помощью внешнего эффекта тяжелого атома // Ж. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 9. № 3. С. 514–518.
11. *Chambers R.W., Kearns D.R.* Effect of dimer formation on the triplet states of organic dyes // J. Phys. Chem. 1968. V. 12. N 3. P. 4718–4720.
12. *Ибраев Н.Х., Кеңле Г.А., Левшин Л.В., Сойников Ю.А.* Влияние ассоциации красителей на их термостимулированную замедленную флуоресценцию // Ж. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. № 2. С. 237–243.
13. *Южаков В.И., Блинова К.Г., Ищенко А.А., Левшин Л.В., Пацаева С.В., Пехота А.В.* Фотофизика симметричных бисцианинов и их агрегатов в растворах // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 11. С. 1041–1045.
14. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. М.: Высш. шк., 1979. 250 с.

S.A. Eroshina, N.Kh.Ibraev, A.A. Ishchenko. **Study of photophysical processes in biscyanine dyes.**

The results of influence of chromophore interaction of four biscyanine dyes on their triplet states and basic characteristics of delayed fluorescence are presented. The quantum yields of singlet-triplet intersystem crossing $S_1 \sim \rightarrow T_1$ for two biscyanines have been determined by flash photolysis. On the basis of delayed fluorescence spectra and kinetics measurements the coefficients characterizing the efficiency of formation of four biscyanine triplet states have been determined. It has been established that the increase of S_1 electron level splitting for biscyanines specified by efficiency of chromophore interaction results in decrease of singlet-triplet splitting and, as a consequence, in increase of intersystem crossing quantum yields.