

В.В. Грузинский, М.А. Сенюк, А.И. Головатый

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ СМЕЩЕНИЕ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Исследовано концентрационное смещение спектров флуоресценции сложных молекул в растянутых и нерастянутых пленках поливинилового спирта. Показано, что растяжение полимерных пленок приводит к увеличению эффективности миграции энергии возбуждения между молекулами активатора для триафлавина и 2-(стильбенил-4)-5-фенилоксазола, в то время как для родамина 6Ж и эозина наблюдается обратная зависимость. Исследование поляризационных спектров флуоресценции и спектрального хода дихроизма позволило объяснить наблюдаемые закономерности разной ориентацией осцилляторов поглощения и флуоресценции данных соединений относительно оси растяжения полимерной пленки.

Как известно, в качестве активных сред лазеров на красителях наиболее часто используются растворы органических соединений [1, 2]. Однако в последнее время увеличивается количество публикаций, посвященных исследованию генерационных свойств органических соединений, внедренных в полимерные пленки [3–5]. В [3] показано, что флуоресцентные и генерационные характеристики соединений, внедренных в полимерную матрицу, обладают рядом особенностей, обусловленных взаимодействием примесных молекул с полимером. Одной из причин, приводящих к этому, может быть гетерогенность структуры полимера, заключающаяся в наличии в нем различного вида дефектов [6, 7]. Изменение концентрации примесных молекул должно привести к различию в их «устройстве» в полимере, а следовательно, и к различию в энергиях межмолекулярных взаимодействий флуоресцирующих молекул с ближайшим окружением. Знание основных закономерностей влияния микроокружения на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства органических соединений необходимо при создании новых полимерных активных лазерных сред с концентрацией примесных молекул, позволяющей получать оптимальные параметры генерации.

В данной статье представлены результаты исследований влияния концентрации молекул органических соединений на их спектрально-люминесцентные свойства в растянутых и нерастянутых пленках поливинилового спирта (ПВС).

Для измерения спектров поглощения использовался спектрально-люминесцентный комплекс КСВУ-23. Спектры флуоресценции записывались на спектрометре СДЛ-2. Приготовление образцов и их одноосное растяжение проводилось по методике, изложенной в [8].

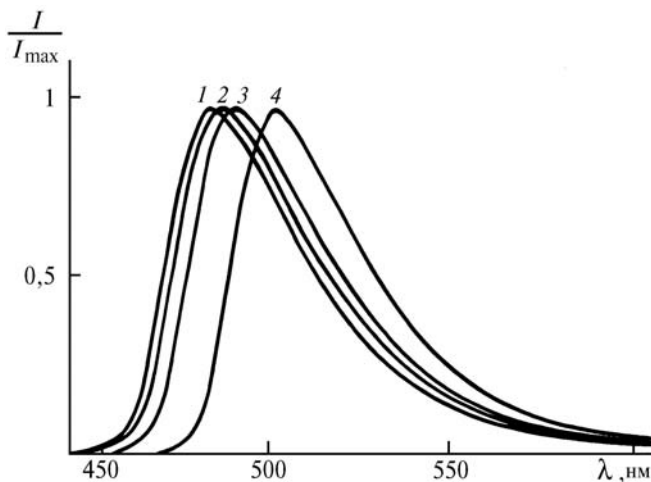


Рис. 1. Спектры флуоресценции триафлавина в изотропных пленках ПВС при концентрации $C = 10^{-6}$ – 10^{-5} моль/л (1), $10^{-4,5}$ моль/л (2), $10^{-3,5}$ моль/л (3), $10^{-2,5}$ моль/л (4), $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм

На рис. 1 представлены спектры флуоресценции триафлавина в нерастянутой пленке ПВС. Как видно из рис. 1, увеличение концентрации молекул активатора в полимерной матрице приводит к bathochromному смещению спектров флуоресценции. Величина длинноволнового сдвига полосы испускания триафлавина при увеличении концентрации от 10^{-5} до $10^{-2.5}$ моль/л составляет 17 нм для нерастянутой пленки ПВС и 19 нм для пленки, испытавшей одноосное растяжение.

Следует отметить, что bathochromное смещение спектра флуоресценции триафлавина, молекулы которого внедрены в матрицу поливинилового спирта, начинается при $C = 10^{-5}$ моль/л и весьма заметно в области концентраций $C = 10^{-4.5} - 10^{-4}$ моль/л. Данные результаты свидетельствуют о том, что эффективный безызлучательный перенос энергии возбуждения в пленках ПВС происходит при концентрациях, существенно более низких, чем концентрации, характерные для вязких растворов.

Как отмечалось выше, в полимерах существуют различного вида устойчивые дефекты. В [9, 10] показано, что при малых концентрациях наблюдается преимущественное внедрение молекул активатора в устойчивые дефекты. Вследствие этого локальная концентрация молекул активатора в устойчивых дефектах полимерных пленок должна быть существенно выше, чем средняя концентрация, рассчитанная на весь объем полимера. Это приводит к появлению безызлучательного переноса энергии возбуждения между молекулами активатора, внедренными в полимерную матрицу, при более низких средних концентрациях, чем в изотропных растворах.

Рассмотрим ход зависимости величины bathochromного смещения максимума спектра флуоресценции триафлавина в растянутой и нерастянутой пленках ПВС от концентрации молекул активатора.

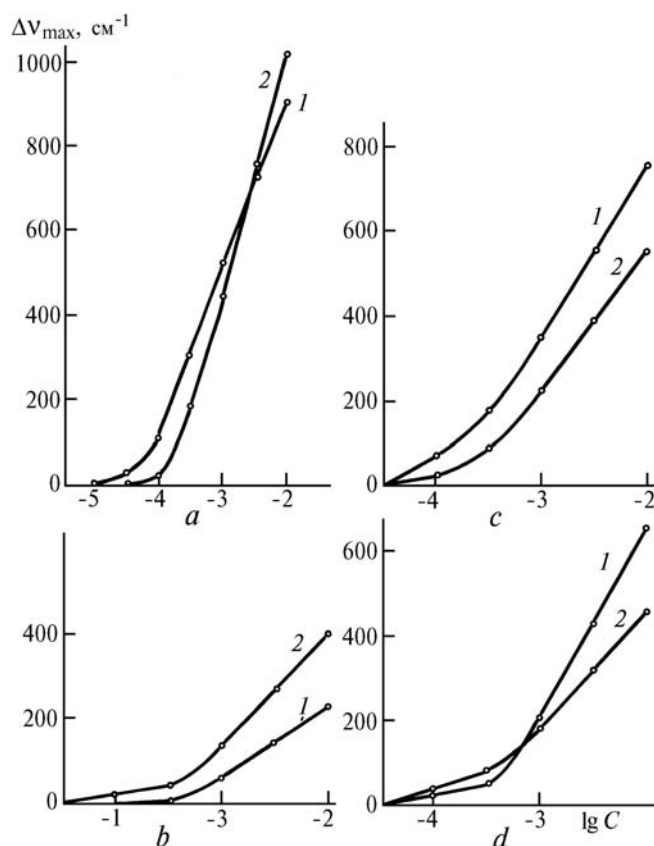


Рис. 2. Зависимость величины сдвига максимума спектра флуоресценции в изотропных (1) и анизотропных (2) пленках ПВС от концентрации молекул триафлавина (а), 2-(стильбензил-4)-5-фенилсаксазола (б), родамина 6Ж (в) и эозина (г)

Прежде всего отметим, что одноосное растяжение полимерной пленки приводит к небольшому гипсохромному смещению спектра флуоресценции триафлавина, измеренному при концентрации $C = 10^{-5}$ моль/л, по сравнению с положением спектра данного соединения

в нерастянутой пленке. Так как при столь малой концентрации безызлучательный перенос энергии практически отсутствует (о чем свидетельствует полное совпадение спектров флуоресценции триафлавина, измеренных при концентрациях 10^{-5} и 10^{-6} моль/л), то гипохромный сдвиг полосы испускания говорит о появлении в растянутой пленке флуоресцирующих центров, обладающих большими частотами чисто электронного перехода. Причиной появления таких центров может быть возникновение в пленке напряжений при ее механическом растяжении, что приводит к изменению локальных электрических полей и, следовательно, к изменению энергии межмолекулярного взаимодействия флуоресцирующих молекул с ближайшим окружением.

Из рис. 2, а следует, что кривая, описывающая зависимость величины батохромного смещения максимумов полос испускания $\Delta\nu_{\max}$ от концентрации молекул триафлавина, измеренная в нерастянутой пленке ПВС, идет в области малых концентраций ($C = 10^{-5}$ – $10^{-3,5}$ моль/л) круче, чем кривая, описывающая ход данной зависимости в растянутой пленке. Как видно из рис. 2, а, спектры флуоресценции триафлавина в нерастянутой пленке ПВС начинают испытывать батохромное смещение при меньших концентрациях, чем спектры, измеренные для данного соединения в растянутых пленках. По-видимому, данный эффект может быть объяснен изменением объемов устойчивых дефектов при одноосном растяжении полимерных матриц и вследствие этого изменением взаимного расположения молекул внутри дефектов.

В области более высоких концентраций ($C = 10^{-3,5}$ – $10^{-2,5}$ моль/л) круче идет кривая, описывающая зависимость $\Delta\nu_m = f(C)$, измеренную для растянутой пленки ПВС. Более крутой ход данной зависимости свидетельствует о большей вероятности безызлучательного переноса энергии возбуждения между молекулами триафлавина в растянутой полимерной пленке по сравнению с вероятностью переноса между молекулами активатора в нерастянутой пленке.

Изменение вероятности безызлучательного переноса энергии может быть обусловлено как изменением расстояний между молекулами, так и изменением их взаимной ориентации. Для оценки влияния одноосного растяжения на эффективность безызлучательного переноса энергии было проведено математическое моделирование данного процесса.

Запишем балансное уравнение для населенности возбужденных состояний

$$\frac{dn_i}{dt} = -\frac{n_i}{\tau} + (1 - n_i) Bu - n_i \sum_j W_{ij}, \quad (1)$$

где τ – время жизни молекулы в возбужденном состоянии; B – коэффициент Эйнштейна для поглощения и вынужденного излучения; u — спектральная плотность энергии возбуждения; n_i – доля молекул, находящихся в возбужденном состоянии; W_{ij} – вероятность безызлучательного переноса энергии между i -й молекулой-донором и j -й молекулой-акцептором, определяемая соотношением [11]

$$W_{ij} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^6, \quad (2)$$

где R_0 – критический радиус переноса.

При стационарном возбуждении $dn_i/dt = 0$. После преобразований получаем

$$n_i = \frac{Bu\tau}{1 + Bu\tau + R_0^6 \sum_j \frac{1}{R_{ij}^6}}. \quad (3)$$

Полагая, что $Bu\tau = 1$, т.е. относительная величина возбуждения молекул равна единице, и выбирая систему координат, в которой за единицу расстояния принимается критический радиус переноса, получаем:

$$n_i = \frac{1}{2 + \sum_j \frac{1}{R_{ij}^6}}. \quad (4)$$

Введем величину m_i , показывающую, во сколько раз безызлучательный перенос энергии изменяет населенность возбужденного состояния:

$$m_i = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{R_{ij}}} \quad (5)$$

При моделировании процесса переноса энергии электронного возбуждения в начало системы координат помещалась молекула-донор, вокруг которой в определенном порядке случайным образом располагалось 100 молекул, являющихся вероятными акцепторами. Растяжение полимерной пленки моделировалось преобразованием координат молекул. Так как в результате экспериментальных измерений установлено, что при растяжении пленки поливинилового спирта объем полимерной матрицы остается неизменным, то координаты преобразовывались по следующим формулам:

$$z' = kz, \quad x' = \frac{x}{\sqrt{k}}, \quad y' = \frac{y}{\sqrt{k}}, \quad (6)$$

где k – степень одноосного растяжения пленки.

Проведенный для широкого интервала концентраций расчет показывает, что изменение доли излучающих молекул вследствие процесса безызлучательного переноса одинаково как для растянутых, так и для нерастянутых пленок. Следовательно, изменение расстояний между отдельными молекулами активатора в результате одноосного растяжения полимерной матрицы не может явиться причиной, приводящей к изменению эффективности процесса переноса энергии возбуждения.

Однако результаты численных расчетов, проведенные с учетом взаимной ориентации примесных молекул, показывают, что для всех исследованных концентраций эффективность безызлучательного переноса энергии выше в растянутых пленках, чем в нерастянутых. Данный результат позволяет объяснить более резкий ход зависимости $\Delta v_m = f(C)$, наблюдаемый в растянутых пленках ПВС для триафлавина (рис. 2, а) и 2-(стильбенмл-4)-5-фенилоксазола (рис. 2, б), увеличением эффективности миграции энергии между частично ориентированными молекулами по сравнению с изотропно расположенными молекулами активатора.

Вместе с тем исследование концентрационного смещения спектров флуоресценции родамина 6Ж и эозина в поливинилово-м спирте показало, что для данных соединений наблюдается более резкий ход зависимости $\Delta v_m = f(C)$ в изотропных полимерных матрицах (рис. 2, в, г). Для объяснения наблюдаемого эффекта можно выдвинуть следующие предположения: 1) направления диполей поглощения и испускания исследуемых молекул взаимно перпендикулярны; 2) в исследуемом диапазоне концентраций молекулы родамина 6Ж и эозина образуют ассоциаты; 3) дипольные моменты электронных переходов молекул эозина и родамина 6Ж ориентированы под некоторыми углами к оси растяжения полимерной пленки.

Исследование поляризационного спектра флуоресценции эозина в нерастянутой пленке ПВС ($C = 10^{-5}$ моль/л) показывает, что во всей области полосы испускания степень поляризации флуоресценции имеет высокие положительные значения ($P = 42\%$). Близкие к этому значения степени поляризации флуоресценции ($P = 36\%$ в области максимума полосы испускания) характерны и для родамина 6Ж. Эти результаты однозначно говорят о параллельной ориентации дипольных моментов электронных переходов, ответственных за длинноволновую полосу поглощения и испускания.

Наличие в полимере ассоциатов молекул эозина или родамина 6Ж, флуоресцирующих в более длинноволновой области, может привести к процессу безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекул, находящихся в мономерной форме, к ассоциатам. Для проверки наличия ассоциатов было изучено влияние концентрации примесных молекул на форму полос поглощения и испускания. Для спектров поглощения эозина и родамина 6Ж наблюдалось небольшое уширение полос с ростом концентрации, которое можно объяснить увеличением неоднородности устройства примесных молекул в матрице ПВС по мере увеличения их количества.

Для выяснения влияния третьего фактора – непараллельности направлений моментов дипольных переходов оси растяжения пленки, был проведен расчет эффективности безызлучательного переноса энергии для молекул с ориентацией дипольного момента электронного пере-

хода под различными углами ϕ относительно оси растяжения. В результате расчета было получено, что вероятность миграции энергии возбуждения для молекул, направления дипольных моментов переходов которых образуют угол $\sim 45^\circ$ с осью анизотропии в результате растяжения, выше в нерастянутой пленке, чем в растянутой. В этом случае большинство молекул имеют дипольные моменты переходов, попарно перпендикулярные друг другу, и среднее значение ориентационного фактора должно равняться, согласно [12, 13], $\langle \Phi^2 \rangle = 0,406$, в отличие от $\langle \Phi^2 \rangle = 0,476$ для изотропно расположенных молекул. Следовательно, вероятность концентрационного переноса для такого типа молекул уменьшается в результате растяжения.

Для определения ориентации дипольных моментов электронных переходов, ответственных за спектры поглощения эозина и родамина 6Ж, был исследован спектральный ход дихроизма по длинноволновой полосе поглощения данных соединений. В результате исследований было получено, что дихроизм поглощения данных соединений имеет невысокие положительные значения (7% – для родамина 6Ж и 4% – для эозина). Из этого можно сделать вывод, что дипольные моменты электронных переходов данных соединений расположены под некоторым углом к оси растяжения пленки. Высокие положительные значения дихроизма ($d = 81\%$) для пленок, активированных триафлавином, наоборот, свидетельствуют об ориентации осциллятора поглощения вдоль оси растяжения полимерной пленки. Средний ориентационный множитель в этом случае равен $\langle \Phi^2 \rangle = 0,593$, и, соответственно, вероятность переноса энергии возбуждения больше в растянутых пленках, активированных молекулами триафлавина, чем в нерастянутых.

Из приведенных результатов следует, что молекулы триафлавина можно моделировать вытянутым волчком с ориентацией дипольного момента электронного перехода вдоль длинной оси молекулы. В то же время молекулы эозина и родамина 6Ж должны моделироваться сплюснутыми волчками, что соответствует выводам работы [14].

Подводя итоги вышесказанному, отметим, что по изменению величины концентрационного смещения в анизотропных образцах по сравнению с изотропными можно сделать вывод об абсолютной ориентации диполей переходов относительно оси растяжения.

1. Воропай Е.С., Грузинский В.В., Кирсанов А.А. Характеристики новых активных сред лазеров на сложных органических соединениях. Часть I. Минск, 1990 (Препринт/Ин-т физики АН БССР: 595).
2. Воропай Е.С., Грузинский В.В., Кирсанов А.А. Характеристики новых активных сред лазеров на сложных органических соединениях. Часть II. Минск, 1990 (Препринт/Ин-т физики АН БССР: 595).
3. Бондар М.В., Пржонская О.В., Тихонов Е.А., Федоткина Н.М. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 4. С. 554–560.
4. Скрипко Г.Л., Сендер В.Р., Золотарева Л.Е. и др. // ЖПС. 1985. Т. 42. № 5. С. 723–727.
5. Громов Д.А., Дюмаев К.М., Маненков А.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 7. С. 1364–1369.
6. Шляпников Ю.А. // ДАН СССР. 1972. Т. 202. № 6. С. 1377–1378.
7. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М., 1986.
8. Попов К.Р. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 39. № 3. С. 509–513.
9. Гайсенок В.А., Грузинский В.В., Сицко Г.Н., Афанасиади Л.Ш. // ЖПС. 1987. Т. 46. № 5. С. 750–754.
10. Иванов В.В., Анисимова О.М. // ДАН СССР. 1980. Т. 253. № 6. С. 1401–1405.
11. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977.
12. Розман И.М. // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 4. № 4. С. 536–538.
13. Максимов М.З., Розман И.М. // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 12. № 5. С. 606–609.
14. Гайсенок В.А., Саржевский А.М. Анизотропия поглощения и люминесценции многоатомных молекул. Минск, 1986.

Белгосуниверситет, Минск

Поступила в редакцию
6 января 1993 г.

V. V. Gruzinskii, M. A. Senyuk, A. I. Golovaty. **Concentration Shift of Fluorescence Spectra of Complex Molecules in Polymeric Matrices.**

Concentration shifts of the fluorescence spectra of complex molecules in stretched and free films of polyvinyl alcohol are studied.

It is shown that stretching of polymeric films leads to an increase of the efficiency of energy migration between the activator molecules in the case of triaflavin and 2 (stilbenyl-4)-5-phenyloxazol, while in the case of rhodamine 6G and eosin the dependence is quite opposite. Investigation of the polarization spectra of fluorescence and spectral behavior of dichroism allowed the explanation of the observed facts by different orientation of absorbing and fluorescent oscillators of these substances relative to the film stretching axis.