

красителей снимались на спектрофотометре Ultrospec 2000 (Pharmacia Biotech), спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции – на спектрофлуориметре Jobin Yvon 3CS. Этанольные растворы бисцианиновых красителей были исследованы методом нелинейной флуориметрии, основанном на эффекте насыщения флуоресценции. Суть эффекта насыщения флуоресценции сложных органических соединений при мощном лазерном возбуждении состоит в обеднении основного состояния молекул или просветлении среды, которое проявляется в отклонении линейной зависимости интенсивности флуоресценции от мощности возбуждения. В работах [4–6] был развит подход, позволяющий использовать спектры испускания растворов органических соединений, полученные в режиме насыщения флуоресценции для определения их спектрально-люминесцентных характеристик. Применение этого метода подробно описано в работах [7, 8], здесь мы приведем только основные положения, необходимые для изложения полученных результатов.

Флуоресцентным параметром Φ называется отношение числа фотонов флуоресценции красителя к числу фотонов комбинационного рассеяния (КР) растворителя, которые испускает исследуемый раствор после возбуждения лазерным импульсом: $\Phi = N_{\text{фл}}/N_{\text{кр}}$. Кривой насыщения флуоресценции называют зависимость величины, обратной флуоресцентному параметру, от плотности потока возбуждающего излучения ρ . Степень отклонения зависимости $\Phi^{-1}(\rho)$ от ненасыщенного значения принято характеризовать фактором насыщения флуоресценции $\Gamma(\rho) = \Phi_0/\Phi(\rho)$, где $\Phi_0 = \lim_{\rho \rightarrow 0} \Phi(\rho)$. Вид зависимости $\Gamma(\rho)$ определяется следующими спектрально-люминесцентными параметрами органического красителя: сечением поглощения на длине волны возбуждения σ , временем жизни в возбужденном состоянии τ и квантовым выходом интеркомбинационной конверсии ϕ_i . Теория нелинейной флуориметрии позволяет найти один из этих параметров, если известны два других. В данной работе использовался метод нелинейной флуориметрии для определения квантового выхода в триплетное состояние ϕ_t бисцианиновых красителей. Сечение поглощения на длине волны возбуждения красителей определялось по спектрам поглощения, а время жизни в возбужденном состоянии – по кинетике затухания флуоресценции.

Спектры поглощения этанольных растворов бисцианиновых красителей I–IV и материнского красителя М приведены на рис. 1.

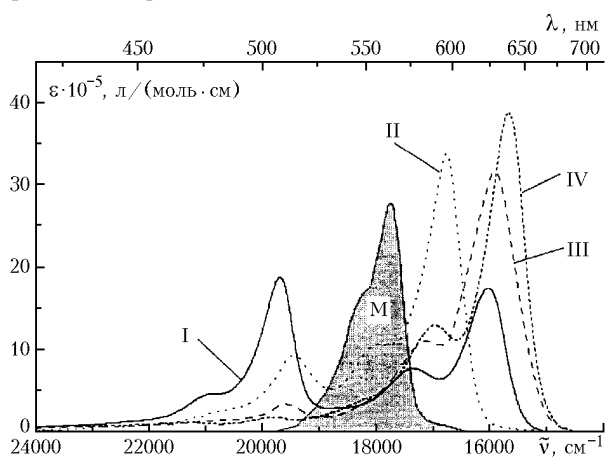


Рис. 1. Спектры поглощения бисцианинов I–IV и материнского красителя М в этаноле ($C \sim 10^{-6}$ М)

Спектры поглощения бискрасителей имеют по две полосы, гипсохромно и батохромно смещенные относительно полосы поглощения материнского красителя. Расщепление спектров поглощения красителей, содержащих два хромофора, объясняется на основе экситонной теории [9]. Взаимодействие хромофоров в бисцианине приводит к расщеплению возбужденного состояния красителя на два подуровня. Правила отбора для разрешенных переходов в системе энергетических уровней молекулы зависят от взаимного расположения хромофоров [10]. В случае, если хромофоры молекулы расположены под углом 90° друг к другу (бисцианин I), то переходы на нижний и верхний подуровни расщепленного возбужденного состояния являются равновероятными. Если же направления хромофоров составляют 180° , как в бисцианине IV, то переход на верхний подуровень запрещен и в спектре поглощения наблюдается только одна полоса, расположенная с длинноволновой стороны от полосы поглощения материнского красителя. В точечном диполь-дипольном приближении экситонной теории выражение для энергии взаимодействия хромофоров ΔE дается выражением

$$\Delta E = 2\mu^2 (\cos\alpha + 3 \cos\theta_1 \cos\theta_2)/r^3, \quad (1)$$

где μ – дипольный момент перехода в мономерной молекуле; α – угол между хромофорами; θ_1 и θ_2 – углы, которые образуют направления хромофоров с линией, соединяющей их середины; r – расстояние между хромофорами. Отношение моментов коротко- и длинноволновых переходов связано с углом между хромофорами соотношением

$$\frac{|\mu_{\text{КВ}}|}{|\mu_{\text{ДВ}}|} = \frac{1 + \cos\alpha}{1 - \cos\alpha}. \quad (2)$$

По спектрам поглощения растворов красителей I–IV и М были определены дипольные моменты переходов μ и с помощью соотношений (1) и (2) рассчитаны энергии взаимодействия хромофоров $\Delta E_{\text{расч}}$ и углы $\alpha_{\text{расч}}$ между хромофорами (табл. 1). Для определения входящих в (1) углов и расстояний между хромофорами молекул бисцианинов было проведено компьютерное моделирование этих молекул в программе СИБИЛ [11], позволяющей определять наиболее энергетически выгодные пространственные конформации молекул с учетом растворителя и температуры. Для I, III и IV получено хорошее соответствие рассчитанных значений энергий взаимодействия $\Delta E_{\text{расч}}$ и экспериментально наблюдаемых расщеплений спектров поглощения растворов красителей $\Delta E_{\text{эксн}}$. Для всех бисцианинов углы между хромофорами $\alpha_{\text{расч}}$, рассчитанные с помощью соотношения (2), согласуются с данными рентгеноструктурного анализа этих красителей.

Таблица 1

Краситель	μ , Д		$\Delta E_{\text{эксн}} \times 10^{-20}$, Дж	$\alpha_{\text{расч}}$, град	r , Å	$\Delta E_{\text{расч}} \times 10^{-20}$, Дж
	КВ	ДВ				
М	13,15		–	–	–	–
I	11,44	12,77	7,29	95	8,95	7,28
II	3,80	14,73	5,17	126	8,50	9,88
III	1,69	16,87	7,37	145	9,60	7,30
IV	0,02	17,76	8,02	176	9,45	8,01

При повышении концентрации водных растворов и полимерных пленок бисцианиновых и материнского красителей наблюдается процесс Н-ассоциации молекул. Этот тип ассоциации можно отнести к появлению в спектрах поглощения красителей новой полосы, расположенной с коротковолновой стороны от полосы поглощения разбавленного раствора. В качестве примера на рис. 2 приведена концентрационная зависимость спектров поглощения водного раствора бисцианина III. Было получено, что Н-ассоциация бисцианиновых красителей проходит более эффективно, чем Н-ассоциация материнского красителя, и происходит тем легче, чем больше угол между хромофорами.

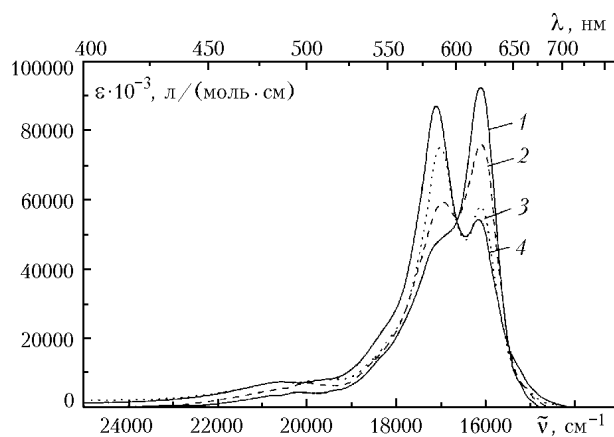


Рис. 2. Концентрационная зависимость спектров поглощения водного раствора бисцианина III: $C = 1,0 \cdot 10^{-6}$ (1) М; $4,5 \cdot 10^{-6}$ (2) М; $4,5 \cdot 10^{-5}$ (3) М; $4,5 \cdot 10^{-4}$ (4) М

Добавление к концентрированным водным растворам материнского красителя неорганических солей (NaCl или KCl) препятствовало процессу Н-ассоциации и стимулировало *J*-агрегацию. Последний тип ассоциации – появление в спектре поглощения раствора красителя интенсивной и сравнительно узкой полосы в длинноволновой области. Спектры поглощения водных растворов красителя М, содержащих 20 мМ NaCl, в зависимости от концентрации красителя приведены на рис. 3. Для *J*-агрегации в растворе определен порядок ассоциации *n* (т.е. число молекул в составе *J*-агрегата). Было получено, что в водном растворе материнского красителя в присутствии неорганической соли происходит сложная ассоциация и среднее число молекул в ассоциате $n = 4$.

Для исследования красителей методом нелинейной флуориметрии в качестве источника импульсного возбуждения использовался лазер на парах меди ФЕМТА. При облучении растворов бисцианинов излучением лазера с длиной волны $\lambda_{\text{лнз}} = 511$ нм происходит поглощение преимущественно в коротковолновой полосе. Из-за быстрой безызлучательной релаксации с верхнего на нижний подуровень расщепленного возбужденного состояния бисцианиновых красителей в спектрах испускания наблюдается одна полоса флуоресценции, батохромно смещенная относительно длинноволновой полосы поглощения. Для определения квантовых выходов ИК-бисцианиновых красителей методом нелинейной флуориметрии была исследована зависимость спектров испускания от мощности возбуждения. На рис. 4 приведены спектры испускания бисцианина I при различных плотностях потока возбуждающего излучения ρ . Насыщение флуоресценции проявляется в изменении соотношения интенсивностей полос флуоресценции красителя (полоса А) и КР растворителя (Б) при увеличении мощности возбуждения.

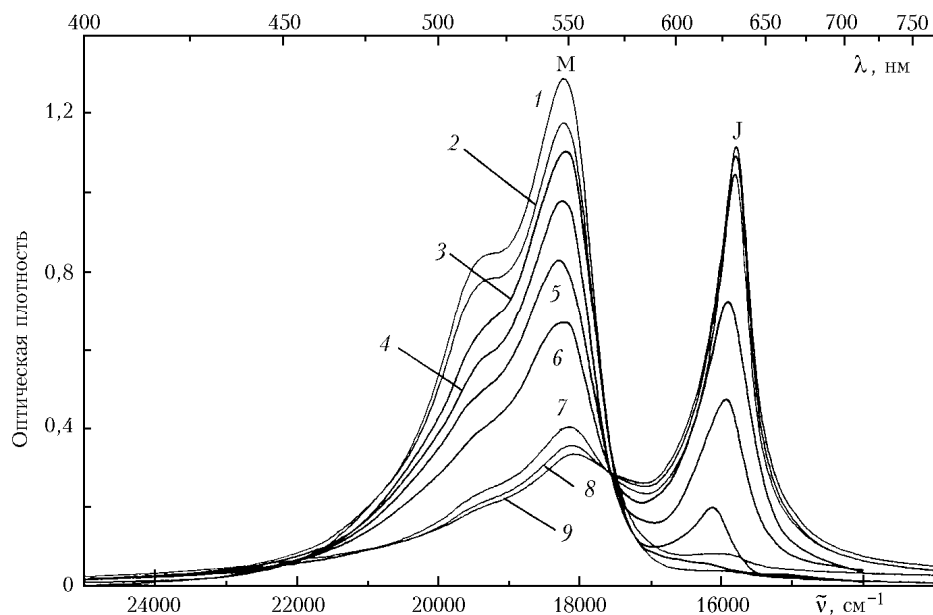


Рис. 3. Концентрационная зависимость спектров поглощения водного раствора материнского красителя, содержащего 20 мМ NaCl: $C = 6 \cdot 10^{-7}$ (1), $5 \cdot 10^{-6}$ (2), $9 \cdot 10^{-6}$ (3), $1 \cdot 10^{-5}$ (4), $2 \cdot 10^{-5}$ (5), $3 \cdot 10^{-5}$ (6), $7 \cdot 10^{-5}$ (7), $8 \cdot 10^{-5}$ (8), $1 \cdot 10^{-4}$ (9) моль/л

Спектрально-люминесцентные характеристики исследованных красителей приведены в табл. 2. Получено, что вероятность перехода молекулы бисцианина в триплетное состояние ϕ , прямо пропорциональна энергии взаимодейст-

вия ее хромофоров. Эта закономерность объясняется тем, что при усилении взаимодействия между хромофорами возрастает величина расщепления возбужденного синглетного состояния, а следовательно, уменьшается энергетический

зазор между синглетным подуровнем и триплетным уровнем, что и приводит к увеличению вероятности ИК-конверсии.

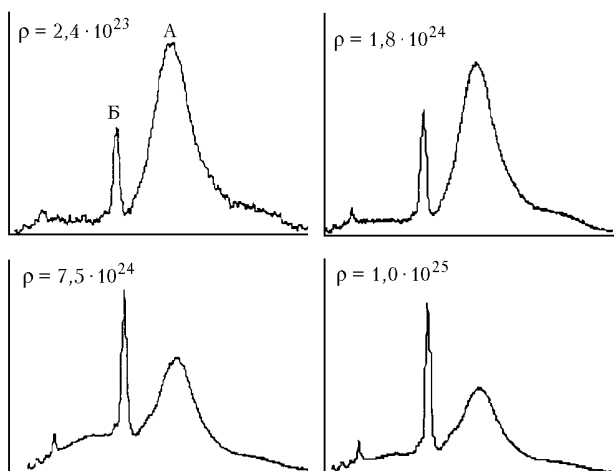


Рис. 4. Спектры испускания растворов бисцианина I в этаноле при различных плотностях потока возбуждающего излучения ρ , $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Т а б л и ц а 2

Спектрально-люминесцентные характеристики красителей I–IV и M

Краситель	$\lambda_{\text{max}}^{ab}$, нм	λ_{max}^f , нм	ΔE_1 , см ⁻¹	$\sigma_{511} \cdot 10^{-16}$, см ²	ϕ_r	τ , нс
M	554	583	–	0,78	–	1,0
I	509, 626	643	3672	2,40	0,03	1,1
II	516, 596	612	2601	1,45	<0,01	0,6
III	510, 629	650	3710	0,56	0,08	1,3
IV	508, 639	658	4036	0,17	0,27	1,2

Нами впервые исследованы спектры испускания бисцианинов, включенных в полимерную матрицу, при импульсном лазерном возбуждении. Было получено, что полосы флуоресценции красителя при переходе от лампового к лазерному возбуждению смещаются в коротковолновую сторону на 10–12 нм. По нашему мнению, сдвиг максимума флуоресценции объясняется особенностью насыщения флуоресценции молекул красителя, включенных в жесткую матрицу, связанную с неоднородным конфигурационным уширением электронных уровней молекул бисцианинов. Насыщение флуоресценции молекул, взаимодействующих с окружающей средой с разной силой, происходит в различной степени: в первую очередь насыщаются переходы, имеющие наибольшее сечение поглощения и наибольшее время жизни в возбужденном состоянии, что при-

водит к наблюдаемому гипсохромному сдвигу полосы флуоресценции в режиме насыщения.

Проведенные экспериментальные исследования позволили сделать следующие выводы о фотофизических процессах и молекулярной ассоциации в растворах бисцианиновых красителей. Пространственное строение молекул полиметиновых красителей с двумя хромофорами определяет эффективность их взаимодействия и вследствие этого существенно влияет на спектрально-люминесцентные свойства красителей, а также на их способность к молекулярной агрегации. Чем сильнее взаимодействие между хромофорами, определяемое взаимным расположением хромофоров в бисцианине, тем более вероятна интеркомбинационная конверсия. Ассоциация бисцианиновых красителей в водном растворе и полимерной пленке происходит тем эффективнее, чем больше угол между направлениями хромофоров в молекуле. Наличие в водном растворе материнского красителя неорганической соли приводит к сложной J-агрегации.

1. Красовицкий Б.М. Люминесцентные гетероциклические соединения с двумя хромофорами // Химия гетероциклических соединений. 1985. № 5. С. 579–592.
2. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994. 386 с.
3. Киприанов А.И. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два хромофора // Успехи химии. 1971. Т. 40. Вып. 7. С. 1283–1308.
4. Фадеев В.В., Чекалюк А.М., Чубаров В.В. Нелинейная лазерная диагностика сложных органических соединений // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 338–341.
5. Чекалюк А.М. Нелинейная флуориметрия и когерентная антистоксова спектроскопия комбинационного рассеяния водных сред: Дис. ... канд. ф.-м. наук. М.: МГУ, 1982. 242 с.
6. Фадеев В.В. Лазерная спектроскопия водных сред: Дис. ... докт. ф.-м. наук. М.: МГУ, 1983. 455 с.
7. Джасим С.Я., Серов Н.Я., Фадеев В.В., Чекалюк А.М. Насыщение флуоресценции растворов сложных органических соединений при импульсном лазерном возбуждении // Квант. электрон. 1991. Т. 18. № 4. С. 425–428.
8. Yuzhakov V.I., Yevsyukhina K.G., Patsayeva S.V. Laser induced saturation of fluorescence for complex organic molecules // Proc. SPIE. ALT'97. Advanced Laser Technologies. Intern. Conf. on Laser Surface Processing / Editor: Vladimir Pustovoy. V. 3404. P. 388–396.
9. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968.
10. McRae E.G., Kasha M. The exciton model in molecular spectroscopy // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 721.
11. Maple J.R., Hwang M.-J., Stockfisch T.P., Dinur U., Waldman M., Ewig C.S., Hagler A.T. Derivation of Class II force fields. 1. Methodology and quantum force field for the alkyl functional group and alkane molecules // J. Comput. Chem. 1994. V. 5. № 15. P. 162–182.

V.I. Yuzhakov, K.G. Blinova, A.A. Ischchenko, L.V. Levshin, S.V. Patsayeva, A.V. Pekhota. **Photophysics of symmetrical bis cyanins and their aggregation in solutions.**

Photophysical processes and molecular aggregation of four biscyanine and parent dyes solutions are investigated. Chromophores interaction energy and dipole transition moments of biscyanine dyes are calculated. Fluorescence lifetime and quantum yield of intersystem crossing were obtained using the technique of non-linear fluorometry. Conclusions about the reason of hypsochromic shift of the luminescence band of biscyanine dyes polymer films under laser excitation are made.