

при $x \in \Gamma_n^1$ ($n = 1, \dots, N_1$). Согласно условиям (19) $C_n^1 = 0$ при $n = 1, \dots, N_1$, а значит, мы доказали, что $\nu^0(x) \equiv 0$ при $x \in \Gamma^1$.

Учтем условия (19) и запишем однородное уравнение (13) при $x \in \Gamma^2$ в виде

$$\frac{\nu^0(x)}{2} + \frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma^2} \nu^0(y) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}_x} \ln |x - y| dl_y = 0, \quad x \in \Gamma^2. \quad (23)$$

Уравнение (23) получается при решении внешней однородной задачи Неймана в $R^2 \setminus \left(\bigcup_{n=1}^{N_2} \overline{D_n^2} \right)$ для уравнения Лапласа с помощью потенциала простого слоя. Как показано в лемме 5 из работы [11], уравнение (23) имеет только тривиальное решение. Следовательно, $\nu^0(x) \equiv 0$ при $x \in \Gamma$. В результате у однородного уравнения (13) нет нетривиальных решений и, по альтернативе Фредгольма, уравнение (13) является однозначно разрешимым для любой функции $f(x) \in C^0(\Gamma)$, что и требовалось доказать.

Поскольку в соответствии с леммой уравнение (13) однозначно разрешимо, то из теоремы 2 вытекает разрешимость задачи S^{ext} .

Теорема 3. Если $f_1(x) \in C^0(\Gamma^1)$ и $f_2(x) \in C^0(\Gamma^2)$, то решение задачи S^{ext} существует и дается

формулой (8), где $\nu(x) \in C^0(\Gamma)$ — решение однозначно разрешимого уравнения (13).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 99-01-01063).

Литература

1. Крутицкий П.А. // ЖВМ и МФ. 1991. 31, № 1. С. 109.
2. Крутицкий П.А. // Дифф. уравнения. 1998. 34, № 12. С. 1624.
3. Krutitskii P.A. // Z. Anal. Anw. 1998. 16, No. 2. P. 361.
4. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1981.
5. Мусхелишвили Н.И. Сингулярные интегральные уравнения. М.: Наука, 1968.
6. Чикилев А.О., Крутицкий П.А. // Препр. Ин-та прикл. матем. им. М.В. Келдыша РАН. 1999, № 60.
7. Крутицкий П.А., Чикилев А.О. // Дифф. уравнения. 2000. 36, № 9. С. 1196.
8. Gilbarg D., Hörmander L. // Arch. Rat. Mech. Anal. 1980. 74, No. 4. P. 297.
9. Гилбарг Д., Трудингер М. Эллиптические дифференциальные уравнения с частными производными второго порядка. М.: Наука, 1989.
10. Габов С.А. // Матем. сб. 1977. 103(145), № 4. С. 490.
11. Крутицкий П.А. // Матем. заметки. 1996. 60, № 1. С. 40.

Поступила в редакцию
10.11.00

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.34, 535.37: 547.832.1

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ БИСЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРАХ

К. Г. Блинова, А. А. Ищенко, И. Л. Мушкало,
С. В. Пацаева, А. В. Пехота, В. И. Южаков

(кафедра общей физики)

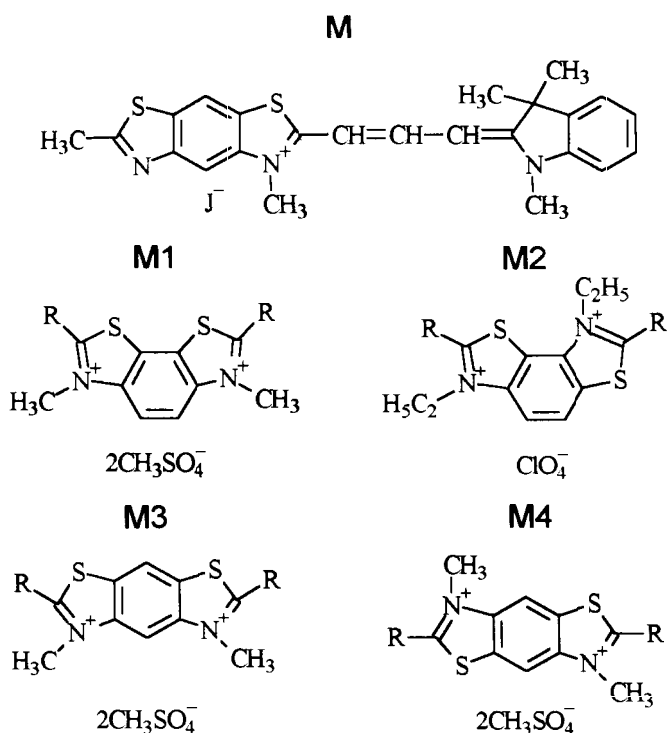
E-mail: xenia@mailru.com

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства четырех бисцианиновых красителей, являющихся химически связанными димерами, а также соответствующего мономерного красителя. Измерены электронные спектры поглощения и люминесценции водных и этанольных растворов красителей. Изучены процессы ассоциации мономерных и димерных красителей при повышении концентрации растворов.

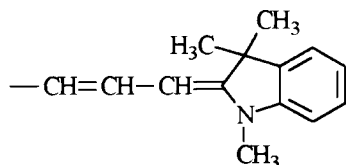
Органические соединения с двумя сопряженными хромофорами представляют большой интерес для решения различных прикладных задач, связанных с преобразованием световой энергии, так как могут эффективно переизлучать ее с большим «красным» сдвигом [1, 2]. К числу таких соединений относятся бисцианиновые красители (бисцианины), которые являются уникальными объектами для изучения взаимодействия хромофоров, поскольку их полосы поглощения четко разрешены и обладают большой интенсивностью и селективностью. К настоящему времени установлены основные связи между харак-

теристиками полос поглощения этих красителей с расстоянием и углом между их хромофорами [3]. В спектрах люминесценции, однако, подобные закономерности практически не выяснены. Кроме того, не исследовано влияние ассоциации молекул бисцианинов в так называемые физические агрегаты при увеличении концентрации раствора на их спектрально-люминесцентные свойства. В настоящей работе представлены результаты исследования люминесцентных свойств растворов бисцианинов и процессов агрегации их молекул при высоких концентрациях.

Исследования проводились на четырех химически связанных димерах (M1—M4) и соответствующем мономерном красителе (M):



где символом R обозначена группа



Данные бисцианины были синтезированы на основе изомерных диметилбензобистиазолов и содержали в своем составе два эквивалентных полиметиновых хромофора.

Структурные формулы M1—M4, построенные по данным рентгеноструктурного анализа тиацианинов [4], показывают, что угол, который образуют между собой направления полиметиновых хромофоров бисцианинов (от одного аукохрома до другого), изменяется от 90° в бисцианине M1 до 180° в бисцианине M4.

Для приготовления растворов использовались вода и этиловый спирт. При выборе растворителей учитывалась хорошая растворимость в них исследуемых соединений, а также ряд соображений, главные из которых следующие. В воде эффективно происходит агрегация молекул органических соединений [5]; в этаноле такая агрегация, напротив, малоэффективна [6], но именно в этом растворителе цианиновые красители используются в качестве активных сред в лазерах на красителях. Кроме того, в воде и этаноле нами проводятся эксперименты по насыщению флуоресценции. Исследовались растворы с концентрациями от $7 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Спектры поглощения растворов красителей снимались на спектро-

фотометре Ultrospec 2000 (Pharmacia Biotech), спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции — на спектрофлуориметре Jobin Yvon 3CS. Квантовые выходы флуоресценции рассчитывались относительным методом с использованием в качестве эталона водного раствора эозина ($\eta = 16\%$) [7]. Степень кислотности растворов контролировалась на pH-метре Orion Research 701A.

Спектры поглощения водных и этанольных растворов красителей при малых концентрациях ($\sim 10^{-6}$ моль/л) имеют сходную форму. В частности, спектры поглощения бисцианинов M1—M4 (рис. 1) имеют по две полосы, гипсохромно и bathохромно смещенные относительно максимума поглощения «материнского» красителя M. Расщепление полос поглощения бисцианинов было впервые обнаружено А.И. Киприановым и И.Л. Мушкало [8]. В дальнейшем было показано, что это явление имеет общий характер и наблюдается не только на разнообразных бисцианинах [9], но и на красителях других классов [10]. Расщепление полос поглощения бисцианинов в рамках экситонной теории, разработанной на основе теории А.С. Давыдова [11] для молекулярных кристаллов, объясняется резонансным взаимодействием двух хромофоров в димере. Это явление для бисцианинов было интерпретировано как результат взаимного влияния двух осцилляторов [4].

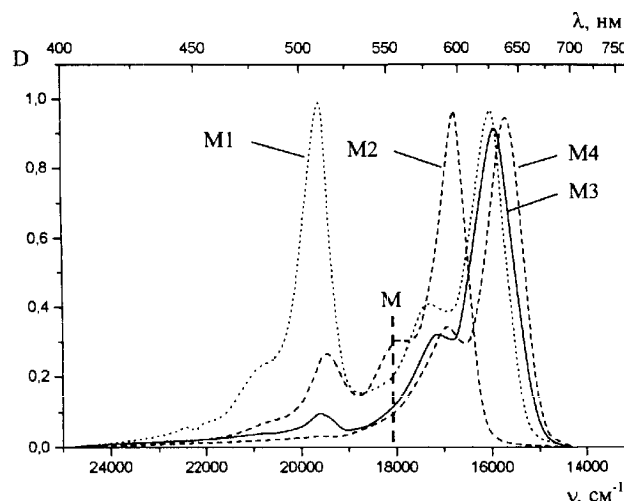


Рис. 1. Спектры поглощения этанольных растворов бисцианинов M1—M4 ($C \sim 10^{-6}$ моль/л). Жирной штриховой линией показано положение максимума поглощения «материнского» цианина M

Существует корреляция между соотношением интенсивностей коротковолновой и длинноволновой полос поглощения бисцианина и углом между его хромофорами θ [12]. Более того, этот угол можно рассчитать по простой формуле, верной для димеров с двумя одинаковыми хромофорами:

$$\cos \theta = \frac{r - 1}{r + 1}, \quad (1)$$

где r — отношение интенсивностей в максимумах коротковолновой и длинноволновой полос поглощения. В таблице приведены основные характеристики

Краситель	C, моль/л	λ_{\max} , нм		r	θ_{calc} , град	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм	η , %
		КВ	ДВ				
<i>Вода</i>							
М	$1.2 \cdot 10^{-6}$	548 (515)		—	—	575	0.1
М1	$2.1 \cdot 10^{-6}$	502 (474)	614 (577)	0.93	92	636	—
М2	$5.8 \cdot 10^{-6}$	509	590 (549)	0.29	123	604	—
М3	$2.0 \cdot 10^{-6}$	508	624 (594)	0.10	145	640	—
М4	$6.7 \cdot 10^{-7}$	—	633 (596)	0	180	649	—
<i>Этанол</i>							
М	$1.5 \cdot 10^{-6}$	554 (519)		—	—	583	0.7
М1	$1.0 \cdot 10^{-6}$	509 (480)	626 (582)	1.04	88	643	0.9
М2	$1.5 \cdot 10^{-6}$	516 (485)	596 (556)	0.27	125	612	1.0
М3	$2.0 \cdot 10^{-6}$	510	629 (584)	0.10	145	650	2.0
М4	$7.5 \cdot 10^{-7}$	508	639 (591)	0	180	658	3.0

Здесь λ_{\max} (КВ), λ_{\max} (ДВ) — коротковолновый и длинноволновый максимумы спектров поглощения, значение θ_{calc} рассчитано по (1), $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ — максимум полосы флуоресценции (в скобках приведена длина волны, соответствующая максимуму плеча полосы флуоресценции), η — квантовый выход флуоресценции.

спектров поглощения и люминесценции красителей М, М1—М4, а также рассчитанные по формуле (1) величины углов между хромофорами бисцианинов.

Эффективность взаимодействия хромофоров в димере характеризуется величиной расщепления полосы поглощения бисцианина по отношению к полосе поглощения красителя с одним хромофором. Для исследованных красителей расстояния между коротковолновым и длинноволновым максимумами спектров поглощения составили 3672 (для М1), 2601 (М2), 3710 (М3) и 4036 см^{-1} (М4). Эффективность взаимодействия хромофоров бисцианинов может зависеть от трех основных факторов: расстояния и угла между хромофорами и эффекта сопряжения. Однако для красителей М1—М4 расстояние между хромофорами довольно велико и не влияет существенно на их взаимодействие. Поэтому последнее определяется главным образом величиной угла между хромофорами и степенью их сопряжения между собой. Из экситонной модели молекулярных димеров [13] следует, что величина расщепления полосы поглощения бисцианина должна монотонно расти при увеличении угла между взаимодействующими хромофорами от 90° до 180° (т.е. в ряду бисцианинов М1 \rightarrow М4). Хромофоры красителей М1 и М4 соединены через пара-положения (в отличие от хромофоров М2 и М3, соединенных через мета-положения) центрального бензольного кольца и формально не сопряжены, что усиливает взаимодействие хромофоров в них по сравнению с М2 и М3. Поэтому величина расщепления полос поглощения красителя М3 лишь незначительно больше, а красителя М2 даже меньше, чем у бисцианина М1, хотя углы между хромофорами М2 и М3 больше.

В спектрах флуоресценции бисцианинов М1—М4 при возбуждении как в коротко-, так и в длинноволновой полосе поглощения наблюдается только од-

на (с большим батохромным сдвигом относительно $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ мономера М) полоса, которая соответствует длинноволновому электронному переходу. Это свидетельствует о быстрой безызлучательной релаксации с верхнего на нижний подуровень расщепленного возбужденного состояния димера. Переход от «материнского» красителя к бисцианинам сопровождается сильным ростом стока сдвига. Из данных, приведенных в таблице, следует, что стоков сдвига для «материнского» красителя в этанольном растворе составляет 900 см^{-1} , а в бисцианинах вследствие внутримолекулярного переноса энергии стоков сдвига относительно коротковолновой полосы поглощения достигает 3000–4500 см^{-1} и увеличивается по мере усиления взаимодействия хромофоров. Величины стоковых сдвигов этанольных растворов бисцианинов М1—М4 составляют соответственно 4094, 3040, 4223 и 4487 см^{-1} , что полностью коррелирует с величинами расщепления полос поглощения.

Квантовые выходы флуоресценции исследованных красителей не превышают 3%. Существует три канала дезактивации возбужденного состояния молекулы бисцианина: безызлучательная релаксация, интеркомбинационная конверсия с запрещенным переходом в триплетное состояние и *цис* \rightarrow *транс*-фотоизомеризация. Было установлено [14–17], что молекулы полиметиновых красителей с незакрепленной жестко полиметиновой цепью, не содержащие тяжелых атомов, обычно обладают слабой флуоресценцией ($\eta \cong 1\%$), низким квантовым выходом интеркомбинационной конверсии ($\eta \cong 0.1\%$) и высоким квантовым выходом *цис* \rightarrow *транс*-фотоизомеризации в синглетно-возбужденном состоянии ($\eta_{\text{is}} \geq 25\%$). Образование фотоизомеров уменьшает как квантовый выход флуоресценции, так и время жизни возбужденного состояния. Необходимо отметить, что безызлучательная дезактивация электронно-возбужденного состояния будет происходить и при поворотах вокруг связей полиметиновой цепи, и при наличии крутильных колебаний вокруг них. Прослеживается тенденция роста квантового выхода флуоресценции по мере увеличения угла между хромофорами в ряду бисцианинов М1—М4 (см. таблицу), что можно связать с повышением вероятности разрешенного длинноволнового перехода в этой последовательности. Несколько большие величины η бисцианинов М1—М4 по сравнению с «материнским» красителем М дают основание утверждать, что такой переход играет более эффективную роль в дезактивации возбужденного состояния, чем интеркомбинационная конверсия. С таким выводом согласуется то, что у бисцианинов с углом между хромофорами меньше 90° (а следовательно, с менее вероятным излучательным длинноволновым переходом по сравнению с бисцианинами М1—М4) изменение величины η определяется преимущественно интеркомбинационной конверсией [18].

Процессы деградации световой энергии в растворах молекул органических красителей в значительной степени зависят от их способности к ассоциации

[19, 20]. Ассоциация красителей преимущественно изучена для соединений с одним хромофором. В работе [18] предпринята попытка исследовать агрегацию цианинов с двумя хромофорами в воде. Однако у этих бисцианинов хромофоры не были жестко связаны, вследствие чего изменения в их электронных спектрах могли быть вызваны не только ассоциацией красителей, но и изменением угла между их хромофорами [21]. В работе [22] по электронным спектрам была исследована ассоциация нескольких полиметиновых красителей с двумя жестко закрепленными хромофорами, а также соответствующих «материнских» красителей. Выяснилось, что ассоциация бисцианинов как с жестко, так и с нежестко закрепленными хромофорами может вызывать следующие спектральные изменения: появление новых коротковолновых полос поглощения и тушение флуоресценции у красителей, не содержащих объемистых заместителей; возникновение новых длинноволновых полос поглощения и люминесценции у цианинов с объемистыми заместителями; падение интегральной интенсивности спектров поглощения и люминесценции у несимметричных красителей. Аналогичные закономерности наблюдались и у соответствующих цианинов с одним хромофором, но выражались значительно слабее вследствие большей склонности к ассоциации ионных пар бисцианинов по сравнению с «материнскими» красителями.

Нами были исследованы зависимости спектров поглощения водных и этанольных растворов бисцианинов М1, М3 и М4, а также «материнского» цианина М от концентрации. Концентрации растворов менялись от $7 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для этанольных растворов при этом спектры поглощения не претерпевают заметных изменений и подчиняются закону Ламберта–Бера. Увеличение концентрации водных растворов всех трех бисцианинов приводит к росту плеча, расположенного с коротковолновой стороны от основной полосы поглощения. Кроме того, нами было установлено, что при изменении рН среды от 3 до 10 форма спектров поглощения разбавленных водных растворов бисцианинов не изменялась. Следовательно, изменения формы спектров при повышении концентрации можно отнести только на счет ассоциации. В спектрах поглощения водного раствора бисцианина М1 для разных концентраций (рис. 2) наблюдаются две изобестические точки: при $\lambda = 485$ и 595 нм, что говорит о наличии только двух форм красителя в растворе. Аналогичные изменения спектров происходили и в водных растворах двух других бисцианинов — М3 и М4 и «материнского» красителя М (рис. 3). Величина α , равная отношению интенсивности коротковолнового плеча (кривая I на рис. 2, 3) в спектре поглощения, обусловленного поглощением ассоциированных молекул, к интенсивности максимума полосы поглощения мономеров (кривая II), растет с увеличением концентрации раствора (рис. 4). При этом угол наклона графика зависимости $\alpha(\lg C)$ имеет наименьшее значение для «материнского» красителя и возрастает от М1 к М4.

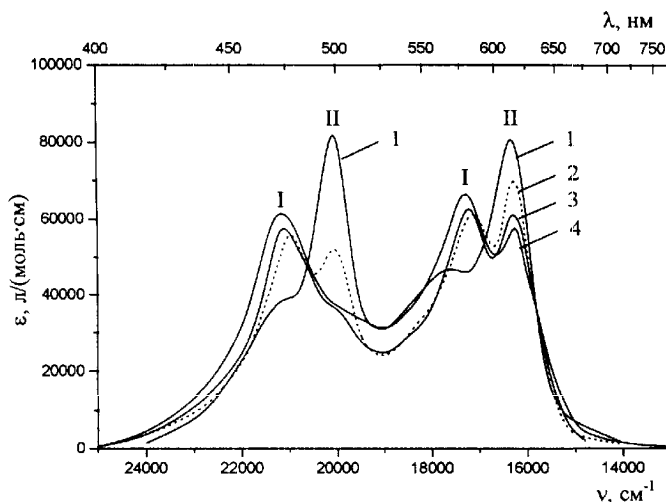


Рис. 2. Зависимость спектров поглощения водного раствора бисцианина М1 от концентрации: $C = 2.0 \cdot 10^{-6}$ (1), $2.8 \cdot 10^{-5}$ (2), $2.8 \cdot 10^{-4}$ (3) и $2.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4). Цифрами I и II отмечены полосы поглощения соответственно ассоциированных и мономерных молекул красителя

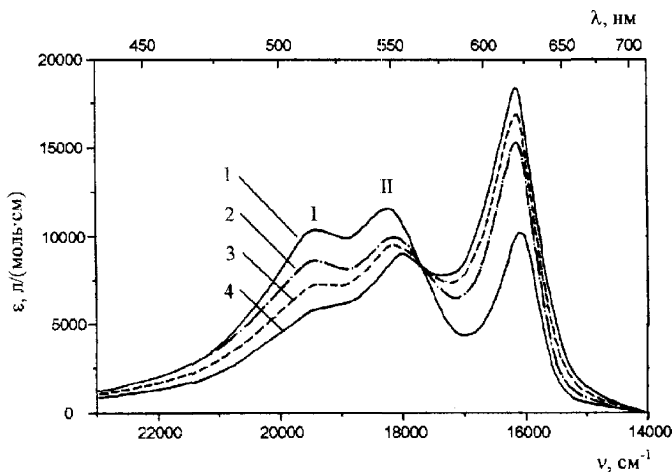


Рис. 3. Зависимость спектров поглощения водного раствора «материнского» цианина от концентрации: $C = 3.7 \cdot 10^{-6}$ (1), $3.7 \cdot 10^{-5}$ (2), $1.7 \cdot 10^{-4}$ (3) и $3.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4). Цифрами I и II отмечены полосы поглощения соответственно ассоциированных и мономерных молекул красителя

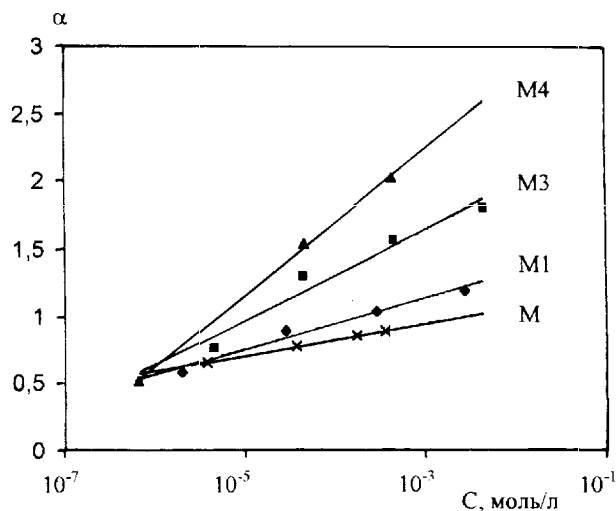


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей полос поглощения ассоциатов и мономеров α в водных растворах красителей М, М1, М3 и М4 от концентрации

Это подтверждает уже отмеченный в работе [2] факт, что ассоциация в бисцианинах проходит легче, чем в мономерных полиметиновых красителях. Зависимости $\alpha(\lg C)$ показывают, что ассоциация молекул бисцианинов в комплексы проходит тем быстрее, чем больше угол между их хромофорами, и идет с максимальной эффективностью в растворах бисцианина М4, хромофоры которого расположены под углом 180° друг к другу, т.е. образуют линейную молекулу.

Ассоциация молекул «материнского» красителя при увеличении концентрации, кроме изменения соотношения интенсивностей полос I и II, приводит также к появлению новой длинноволновой полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 625$ нм (рис. 3). Взаимодействие двух мономерных молекул «материнского» красителя аналогично взаимодействию хромофоров бисцианинов приводит к расщеплению уровня возбужденного состояния мономера на уровни с большей и меньшей энергией. Поскольку в спектрах поглощения ассоциированных растворов «материнского» цианина наблюдается только длинноволновая полоса, можно сделать заключение о строении этих ассоциатов. Из теории, развитой в работе [13], следует, что мономеры в таком физическом агрегате должны располагаться под углом 180° друг к другу и, таким образом, образовывать структуру, аналогичную химическому димеру М4.

Приведенные экспериментальные результаты и их сопоставление с результатами других авторов позволяют сделать следующие выводы.

1. Различия эффективности взаимодействия хромофоров в исследованных химических димерах связаны с величиной угла между направлениями хромофоров, а также с эффектом сопряжения хромофоров.

2. Исследованные красители обладают низкими квантовыми выходами флуоресценции, что связано, по-видимому, с высоким выходом *цис* \rightarrow *транс*-фотоизомеризации.

3. В водных растворах бисцианинов М1, М3, М4, а также «материнского» красителя М при повышении концентрации растворов развивается ассоциация. При этом молекулы бисцианинов ассоциируют легче, чем молекулы мономерного красителя, и ассоциация бисцианинов идет тем быстрее, чем ближе к линейной форма их молекул.

4. Мономерный краситель М образует ассоциаты с углом между хромофорами, близким к 180° , что приводит к возникновению новых длинноволновых полос поглощения.

Литература

1. Красовицкий Б.М. // Химия гетероциклических соединений. 1985. № 5. С. 579.
2. Иценко А.А. Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994.
3. Киприанов А.И. // Успехи химии. 1971. **40**, № 7. С. 1283.
4. Киприанов А.И., Дядюша Г.Г. // Укр. хим. журн. 1969. **35**, № 6. С. 608.
5. Южаков В.И. // Успехи химии. 1979. **48**, № 11. С. 2007.
6. Левишин Л. В., Бехли Е.Ю., Славнова Т.Д., Южаков В.И. // Опт. и спектр. 1974. **36**, № 3. С. 503.
7. Каталог активных лазерных сред на основе растворов красителей и родственных соединений / Под ред. Б.И. Степанова. Минск (роталпринт. изд. Ин-та физики АН БССР), 1977.
8. Киприанов А.И., Мушкало И.Л. // Журн. орг. химии. 1965. **1**. С. 744.
9. Киприанов А.И., Вербовская Т.М., Мушкало И.Л. // Журн. орг. химии. 1967. **3**. С. 2036.
10. Киприанов А.И., Лазукина Л.А. // Журн. орг. химии. 1968. **4**. С. 1480.
11. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968.
12. Киприанов А.И., Мушкало И.Л., Михайленко Ф.А. // Журн. орг. химии. 1967. **3**. С. 2041.
13. Kasha M., Rawls H.R., Ashraf El-Bayoumi M. // Pure Appl. Chem. 1965. No. 11. P. 371.
14. Чибисов А.К., Захарова Г.В., Гёрнер Х., Толмачев А.И. // Журн. прикл. спектр. 1995. **62**, № 2. С. 57.
15. Ponterini G., Momicchioli F. // Chem. Phys. 1991. **151**. P. 111.
16. Soper S.A., Mattingly Q.L. // J. Am. Chem. Soc. 1994. **116**. P. 3744.
17. Awad M.M., McCarty P.K., Blanchard G.J. // J. Phys. Chem. 1994. **98**. P. 1154.
18. Ибраев Н.Х., Иценко А.А., Карамышева Р.Х. и др. // Опт. и спектр. 1997. **82**, № 3. С. 383.
19. Южаков В.И. // Успехи химии. 1992. **61**, № 6. С. 1114.
20. Herz A.H. // Photogr. Sci. Eng. 1974. **18**, No. 3. P. 323.
21. Киприанов А.И., Дядюша Г.Г., Лезенко Г.А. и др. // Применение конформационного анализа в синтезе новых органических веществ. Одесса: Изд-во Одесского ун-та, 1975. С. 155.
22. Иценко А.А., Мушкало И.Л., Деревянко Н.А. и др. // Журн. прикл. спектр. 1989. **50**, № 2. С. 237.

Поступила в редакцию
14.07.00