

## Особенности оптических свойств сложных молекул красителей ксантенового ряда

*Полетаева Евгения Валериановна  
Тихоокеанский государственный университет  
к.ф.-м.н, доцент кафедры физики*

*Круглов Максим Сергеевич  
Тихоокеанский государственный университет  
Студент*

### Аннотация

Исследованы спектры электронного поглощения и фотолюминесценции органических красителей ксантенового ряда в пленках поливинилового спирта в области от 160 до 600 нм. Характерные особенности оптических свойств сложных молекул ксантеновых красителей объясняются наличием большого числа колебательных степеней свободы и сильным взаимодействием между ними.

**Ключевые слова:** ксантеновые красители, фотолюминесценция, электронное поглощение.

### Features of the optical properties of complex xanthene dye molecules

*Poletaeva Evgenia Valerianovna  
Pacific State University  
Ph.D., Associate Professor of the Department of Physics*

*Kruglov Maxim Sergeevich  
Pacific State University  
Student*

### Abstract

The electron absorption and photoluminescence spectra of organic dyes of the xanthene series in polyvinyl alcohol films are studied in the region from 160 to 600 nm. The characteristic features of the optical properties of complex xanthene dye molecules are explained by the presence of a large number of vibrational degrees of freedom and the strong interaction between them.

**Keywords:** xanthene dyes, photoluminescence, electron absorption.

Развитие методов оптической записи информации, а так же лазерной техники стимулирует интерес к изучению фотофизических и фотохимических процессов в композициях, содержащих органические

соединения. Интенсивно разрабатывается технология получения полимерных оптических волокон, активированных органическими красителями.

Введение органических красителей в полимерную матрицу позволяет получать новые системы для оптической записи информации [1]. Особого внимания заслуживают органические красители ксантенового ряда (флуоресцеин, родамин и эозин). Они обладают интенсивной фосфоресценцией в видимой области спектра, поэтому возможно использование их в качестве рабочих сред в лазерах [2,3].

В данной статье приведены результаты экспериментального исследования оптических свойств молекул ксантеновых красителей в водных растворах и плёнках поливинилового спирта (ПВС). Выбор поливинилового спирта в качестве матрицы был обусловлен несложной технологией приготовления образцов, хорошей водорастворимостью составляющих композиций, это позволило непосредственно смешивать водный раствор полимера с раствором красителя [4]. В литературе мало информации о свойствах ксантеновых красителей в поливинилово-спирте. Отсутствуют данные о структуре поглощающих центров, в то время как для этих систем характерно интенсивное поглощение в широкой спектральной области (160-700 нм).

Для приготовления исследуемых пленок красители растворяли в дистиллированной воде и смешивали с жидким раствором ПВС. Выдерживание смеси в течение суток способствовало равномерному распределению красителя по объему жидкой полимерной композиции. Полученный состав заданного объема выливали на подложку из полиметилметакрилата, равномерно распределяли по определенной площади, высушивали при комнатной температуре, затем отделяли от подложки и использовали для проведения спектральных измерений. В некоторых случаях использовали плёнки, вытянутые из раствора на проволочный каркас. Описанный метод позволял регулировать толщину пленок, которая составляла 0,05 - 0,5мм. После высушивания образцы были готовы для исследования. Спектры поглощения водных растворов ксантеновых красителей и плёнок ПВС - краситель измерялись относительно дистиллированной воды и плёнок чистого ПВС соответственно. Это позволяло говорить о том, что за все полосы поглощения отвечают оптически активные центры, содержащие в своем составе молекулы красителя.

Молекулы ксантеновых красителей относятся к числу сложных молекул, содержащих большое количество атомов. Так, к примеру, химическая формула сложной молекулы родамина показана на рис. 1. При возбуждении молекул термическим или электрическим способом сложные соединения обычно распадаются. Напротив, излучение при возбуждении светом наблюдается фотолюминесценция у молекул весьма сложного строения. В статье обсуждаются лишь те экспериментальные результаты, которые показывают особенности люминесценции и электронного поглощения именно сложных молекул. Двухатомные и простые многоатомные молекулы обладают небольшим числом колебательных

степеней свободы. Ввиду этого запас колебательной энергии простых молекул сравнительно мал.

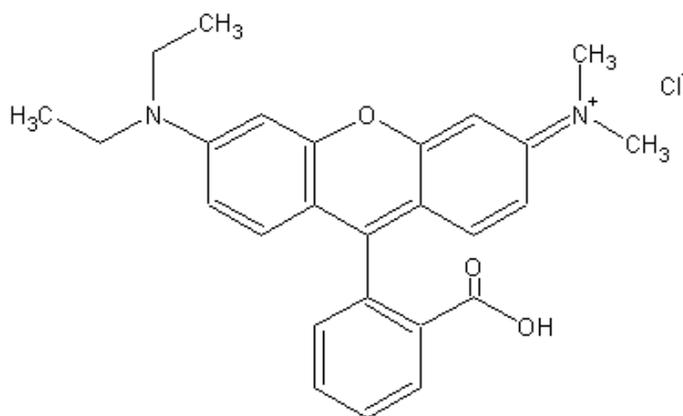


Рисунок 1 - Химическая формула молекулы родамина

В процессе поглощения света и фотолюминесценции сложных молекул важнейшую роль играет колебательная структура электронных уровней. Спектры поглощения водных растворов ксантовых красителей показаны на рис. 2. Измерение производилось на спектрофотометре СФ-2000 относительно дистиллированной воды. На этом рисунке хорошо видна колебательная структура электронных уровней энергии.

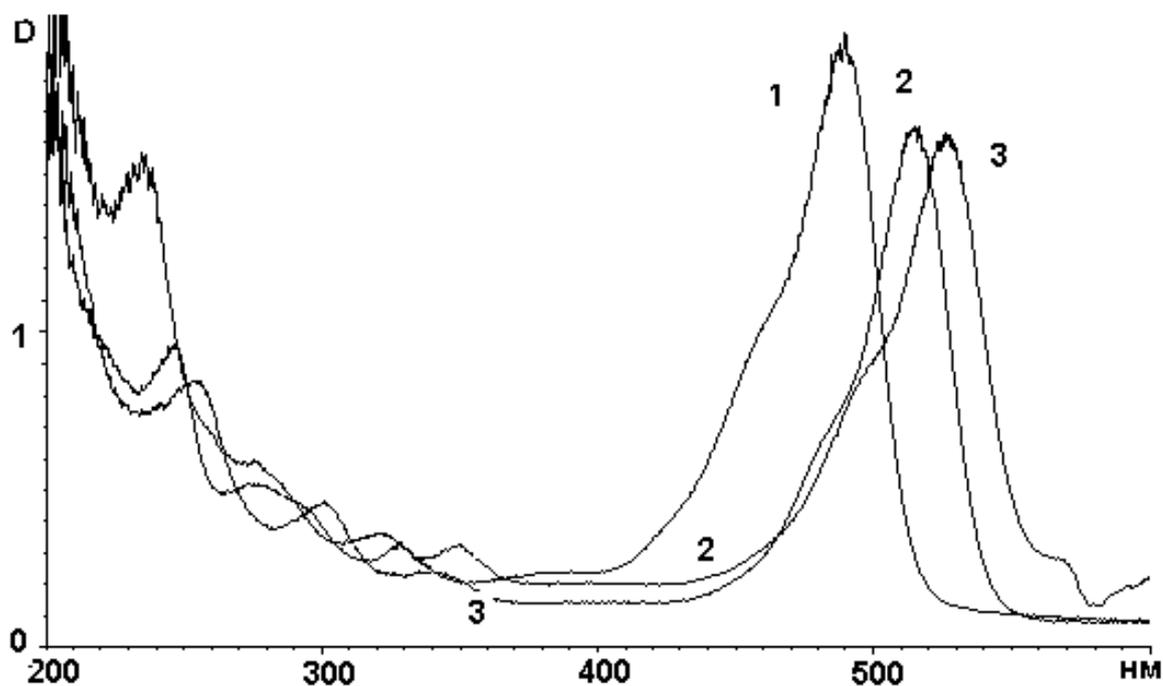


Рисунок 2 - Спектры поглощения водных растворов, содержащих флуоресцеин (1), эозин (2) и родамин (3)

Спектры поглощения плёнок ПВС - краситель приведены на рис. 3. В области 160-220 нм они измерены нами впервые. В литературе нет информации о поглощении красителей в области вакуумного ультрафиолета. Измерение производилось на установке, основной частью которой является

вакуумный монохроматор ВМ-1, а источником света – водородная лампа открытого типа с охлаждаемым капилляром. В области 215-600 нм поглощение измерялось на промышленном спектрофотометре СФ-2000, который предназначен для измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания жидких и твердых прозрачных образцов, со спектральным диапазоном измерений 190-1000 нм. Спектрофотометр СФ-2000 с однолучевой оптической схемой и точностью сканирования 9100 нм/мин. Погрешность установки длин волн:

- в диапазоне от 200 до 390 нм –  $\pm 0,4$  нм
- в диапазоне от 390 до 1100 нм –  $\pm 0,8$  нм

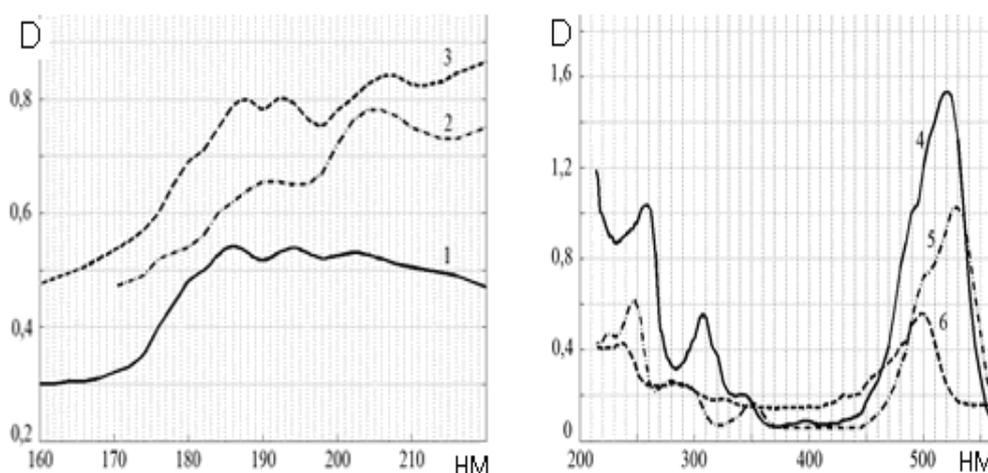


Рисунок 3 - Спектры поглощения пленок ПВХ - краситель (кривые 1, 4 – эозин; кривые 2, 5 – родамин; кривые 3, 6 – флуоресцеин)

Электронные спектры поглощения очень чувствительны к межмолекулярному взаимодействию. Сильное влияние растворителя, в частности образование межмолекулярных связей, приводит к уничтожению колебательной структуры полос. Это видно из сравнения спектров поглощения представленных на рис. 2 и 3.

Наибольший интерес при изучении спектра поглощения сложных молекул представляет самая длинноволновая полоса. Для изучаемых красителей это область спектра от 420 нм до 550 нм. Все линии этой полосы соответствуют переходам с различных подуровней энергии основного уровня на самый низкий из возбужденных электронных уровней. Положение длинноволновой полосы для разных красителей различно, но форма полосы поглощения (т.е. распределение интенсивности поглощения разных длин волн) для всех красителей практически одинакова. Этот факт указывает на то, что сложная молекула является статистической системой. С точки зрения расположения колебательных уровней и распределения молекул по колебательным уровням при наличии равновесия свойства разных сложных молекул подобны друг другу.

Поглощающая свет молекула может возвращаться, излучая свет, не только в исходное состояние, но и ряд возбужденных колебательных

состояний. Спектры люминесценции сложных молекул содержат одну широкую полосу (рис.4, кривые 1 и 2).

Обнаружено, что форма полосы люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света [5,6]. Благодаря сложной колебательной структуре один и тот же спектр люминесценции может возбуждаться различными длинами волн (рис.4, кривая 3). В этом проявляется статистический характер процессов в сложной молекуле. Если спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения различных видов атомов, двухатомных и простых многоатомных молекул совершенно индивидуальны, то спектры люминесценции для сложных молекул различных ксантеновых красителей имеют много общего. Это следует из анализа полученных нами экспериментальных результатов.

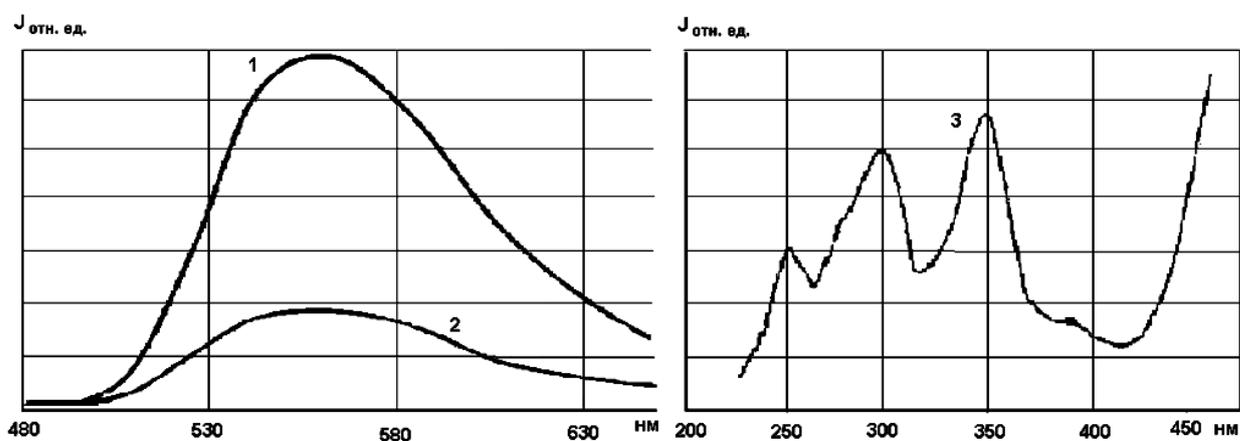


Рисунок 4 - Спектры люминесценции плёнок ПВС – родамин (кривая 1 - длина волны возбуждающего света 350 нм; кривая 2 - 250 нм). Спектр фотовозбуждения люминесценции в области 550 нм – кривая 3

Эти общие свойства, для всех сложных молекул, независимо от их химического состава и расположения атомов в пространстве, связаны именно с тем, что атомов много. Следует отметить, что в этом проявляются статистические свойства сложных молекул, но они относятся только к колебательной энергии. Поскольку сложные молекулы характеризуются большим числом колебательных степеней свободы и сильным взаимодействием между ними, происходит непрерывное перемещение колебательной энергии от одной степени свободы к другой.

Независимость спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света может осуществляться только в двух случаях. Прежде всего, может оказаться, что вероятности излучения некоторых длин волн не зависят от запаса колебательной энергии исходного уровня. В этом случае вероятности излучения для всех колебательных уровней совершенно одинаковы. Однако нельзя исключить, что перед актом излучения устанавливается одинаковое распределение возбуждённых молекул по энергиям, независимо от распределения, возникающего сразу после возбуждения. Для осуществления такого процесса необходимо, чтобы время

перераспределения колебательной энергии между поглощающими молекулами и средой было значительно меньше длительности возбужденного электронного состояния. Возможно, и это имеет место.

Ещё одна характерная особенность поведения сложных молекул связана с возможностью разного рода химических реакций, при которых происходит превращение одной формы молекулы в другую. Эти процессы особенно часто происходят в возбуждённом электронном состоянии молекулы. Они относятся к области фотохимии и играют существенную роль в оптических свойствах сложных молекул, так как увеличение числа молекул, участвующих в химических реакциях, сопровождается уменьшением интенсивности одних полос поглощения и появлением новых полос в спектре. Из рис. 5 видно, что полосы поглощения 260, 280, 520 – 560 нм разрушаются, но растёт поглощение в области 400 нм. Прогрев облученных УФ светом плёнок при температуре 350К приводит к восстановлению поглощения по всему спектру.

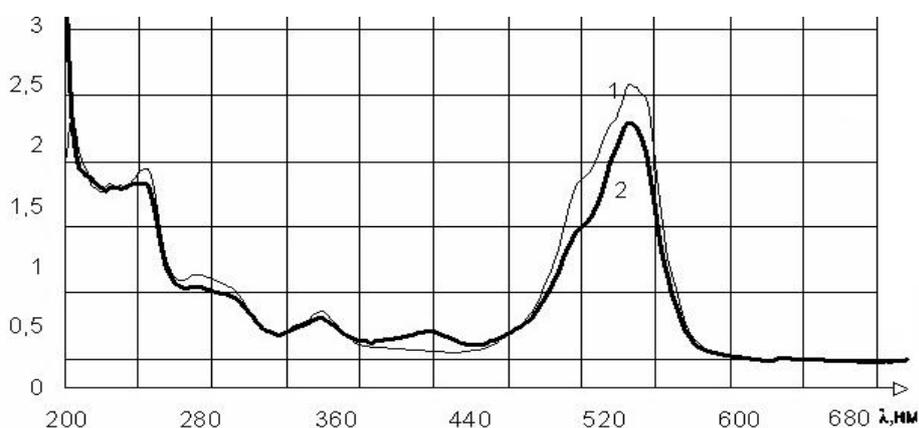


Рисунок 5 - Спектр электронного поглощения пленок ПВС - родамин до облучения (1) и после (2) интегральным излучением лампы ДДС-400

Фотохимические реакции приводят к изменениям поглощения и в области 160 – 200 нм. Нами впервые изучено влияние ультрафиолетового (УФ) облучения на спектры поглощения в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. На рис. 6 представлены спектры поглощения необлученных пленок и пленок, подвергнутых облучению интегральным светом проточной водородной лампы в течение 60 минут.

Чтобы выделить результат воздействия УФ облучения только на краситель или на комплексы ПВС - краситель, спектры после облучения измерялись относительно чистого ПВС, подвергнутого такому же воздействию.

Под действием УФ излучения происходит разрушение полосы с максимумом в области 203 нм и одновременное увеличение поглощения в области 195 нм. В пленках ПВС - эозин наряду с описанным выше процессом разрушаются полосы поглощения с максимумами 180 и 185 нм.

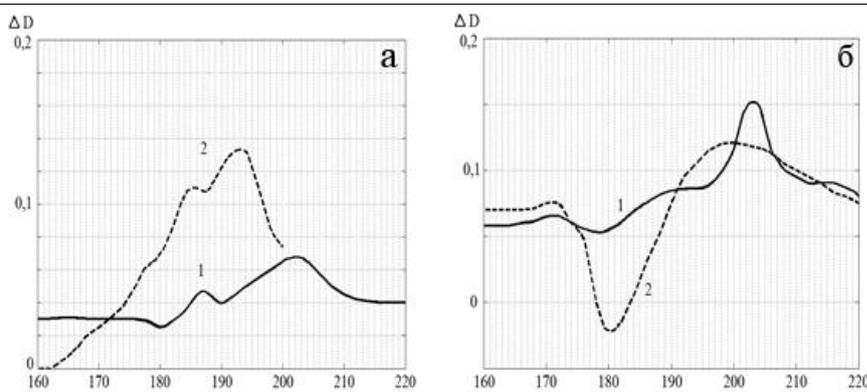


Рисунок 6 - Спектры поглощения пленок ПВС:

- а) флуоресцеин (кривая 1 – до облучения, кривая 2 – после УФ облучения);  
 б) эозин (кривая 1 – до облучения, кривая 2 – после УФ облучения).

В состав молекулы эозина входят четыре иона брома. Из литературы известно[7], что ионы брома в ПВС поглощают в области 185 нм. Возможно, разрушение полосы 185 нм можно объяснить отрывом электрона от иона брома, а освобождающиеся электроны приводят к увеличению поглощения в области 195 нм и разрушению полосы поглощения в области 203 нм.

### Библиографический список

1. Насимова И.Р. Конформационные изменения и комплексообразование органических красителей в полимерных матрицах : дис ... канд. ф-м наук : 01.04.07, 02.00.06. М., 2002. – 106 с.
2. Земский В.И., Колесников Ю.Л. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005. 176 с.
3. Сизых А.Г., Матвиенко В.И., Слюсарева Е.А. Люминесценция и фотолиз твердых полимерных растворов эозина в поле лазерного излучения. Красноярский госуниверситет, кафедра квантовой электроники. Красноярск: Изд-во КГУ, 2004.
4. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З.Я. Хавин. СПб: Химия, 1994. 228 с.
5. Бабин П.А., Трофимова Л.А., Федорова А.П., Каткова Э.И. Исследование влияния фотовоздействия на оптические свойства поливинилового спирта // Материалы 44 научной конференции: Физико-математические науки. Хабаровск: Изд-во ХГПУ, 1999. С. 38-41.
6. Король Н.А., Полетаева Е.В. Оптические свойства пленок поливинилового спирта, содержащих органические красители ксантенового ряда // Материалы VII Международной конференции «Лазерная физика и оптические технологии». Минск, Беларусь, 2008.
7. Горбанева А.В. Изменение оптических свойств эозина при облучении / А.В. Горбанева // Материалы секционных заседаний 57-й студенческой научно-практической конференции ТОГУ: в 2 т. Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2017. 2 т. С.240-243.