

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМ. АЛИШЕРА НАВОИ

на правах рукописи

Турсунмуродов Жамшед Хурсанкулович

**Влияние природы растворителя на спектрально-люминесцентные
характеристики цианиновых красителей**

Специальность: 5А440108 «Теплофизика и молекулярная физика»

на соискание степени магистра теплофизики и молекулярной физики

ДИССЕРТАЦИЯ

Работа проверена и допущена к защите.

Заведующий кафедры _____

«Оптики и спектроскопии»

д.ф.м.н. проф. Тухватуллин Ф.Х.

Научный руководитель

проф. Низомов Н.Н.

_____ « _____ » 2011г.

САМАРКАНД – 2011

Введение.....	3
Глава 1. Межмолекулярные взаимодействия в растворах органических красителей и их спектроскопическое проявление.....	7
§1.1 Влияние природы растворителя на спектрально люминесцентные свойства органических соединений.....	7
§1.2 Ассоциация молекул и её спектроскопическое проявление.....	14
§1.3 Основные теории молекулярной ассоциации.....	18
Глава 2. Выбор объектов исследования техника и методика эксперимента.....	28
§2.1 Выбор объектов и методика приготовления растворов.....	28
§2.2 Техника и методика измерений.....	30
§2.3 Методики расчета спектрально - люминесцентных характеристик...	33
Глава 3. Влияние природы растворителя на спектрально люминесцентные характеристики красителей Су 40 и ТО.....	35
§3.1 Спектрально - люминесцентные характеристики красителей Су 40 и ТО в воде.....	35
§3.2 Изучения влияние природы растворителя на спектрально люминесцентные характеристики красителей Су 40 и ТО.....	41
Заключение.....	50
Список литературы.....	51

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена спектроскопическому исследованию влияния природы растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики цианиновых красителей

Актуальность работы: Органические красители широко используются в качестве активных сред в лазерах на красителях, в бессеребряной фотографии для записи информации, в аналитической химии для определения микроколичеств различных элементов и т.д. Кроме того, эти соединения являются очень удобными модельными системами при изучении ряда фотофизических, фотохимических, фотобиологических и других процессов. Для рационального и эффективного использования этих красителей при решении тех или иных задач необходимо иметь сведения о влиянии природы растворителя, концентрации раствора на спектрально-люминесцентные характеристики выбранных красителей. В последнее время интерес к органическим красителям сильно возрос в связи с тем, что они нашли широкое применение в медико-биологических исследованиях. При изучении красителей с целью их возможного применения в качестве флуоресцентных зондов и метчиков основное внимание уделяется процессам комплексообразования молекул красителей с биологическими макромолекулами. При этом зачастую пренебрегается возможностью гомогенной агрегации молекул красителей. В то же время хорошо известно, что в зависимости от строения и микроокружения молекулы органических красителей могут образовывать молекулярные комплексы различного строения. Образование гомогенных агрегатов молекул зондов вследствие концентрирования в биологических средах может привести к нежелательному эффекту тушения люминесценции или спектральным смещениям, а также к неопределенности, вызванной тем, что одной и той же интенсивности люминесценции могут соответствовать разные концентрации красителя. О строении образующихся межмолекулярных комплексов можно судить по характерным спектроскопическим проявлениям.

В этом направлении накоплен большой экспериментальный материал. Однако, наблюдаемые явления настолько сложны и разнообразны, что для выяснения их природы и обобщения имеющихся данных необходимо проведение дополнительных исследований. В связи с этим в последнее время интенсивно изучается влияние межмолекулярного взаимодействия (ММВ) на спектрально-люминесцентные свойства органических красителей в растворах.

Учитывая выше изложенное, была поставлена цель: изучить влияние природы растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики цианиновых красителей.

Задачи исследования. Спектрально-люминесцентным методом изучить:

- Влияние концентрации на спектрально-люминесцентные характеристики цианиновых красителей в протонодонорных и протоноакцепторных растворителях.
- Процессы образования ассоциатов цианиновых красителей с участием молекул растворителя.

Основные защищаемые положения:

- Экспериментальные данные измерения спектров поглощения и флуоресценции. Результаты определения основных спектрально-люминесцентных характеристики цианиновых красителей: коэффициент экстинкции (ϵ), сила осциллятора (f_e), радиационное время жизни возбужденного состояния (τ), частота чисто электронного перехода (ν_{0-0}) и величина Стоксового сдвига (SS).
- Данные по влиянию концентрации и природы растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики цианиновых красителей.

Практическая ценность результатов в теоретическом плане определяется из значимости для дальнейшего развития и углубления теории межмолекулярных взаимодействий и молекулярной люминесценции, в прикладном плане при выборе оптимальных условий активной среды в перестраиваемых лазерах.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обусловлена:

- Проведением экспериментов на современных спектрально-люминесцентных установках, взаимно согласованностью результатов, полученных различными методами и дополняющими друг друга.
- Объяснение полученных результатов на основе существующих современных теоретических представлений и совпадением их с аналогичными результатами других авторов полученных для других соединений.

Личный вклад диссертанта - непосредственное выполнение экспериментов, обработка, анализ и интерпретация результатов, а также участие в обсуждении постановки задачи и плана проведения экспериментов, сбор и анализ научно технической литературы, подготовка рукописи диссертации. Научному руководителю профессору Низамову Н.Н. принадлежит постановка научной проблемы, определение задач исследования и участие в обсуждении результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитированной литературы из 92 наименований. Текст диссертации содержит 60 машинописных страниц и включает 13 рисунка и 4 таблицы.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность, научная и практическая значимость работы, цели и задачи исследования, а также основные научные положения, выносимые на защиту, и излагается краткое содержание работы

Первая глава диссертации содержит обзор литературных данных по рассматриваемым в диссертации вопросам.

Во второй главе описывается методическая сторона проведенного исследования. Обосновывается выбор объектов и способ приготовления

исследованных растворов, приводится описание экспериментальных установок и методики проведенных измерений

В третьей главе приведены результаты проведенных исследований и полученных экспериментальных данных.

В заключении дано обобщение полученных результатов и основные выводы.

ГЛАВА 1. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ.

§1.1. Влияние природы растворителя на спектрально-люминесцентные свойства органических соединений.

Влияние растворителя на спектральные свойства сложных молекул подробно исследовалось в работах [1-6].

Обзор литературы по влиянию природы растворителя на спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства красителей и родственных им соединений целесообразно провести, классифицируя органические растворители на нейтральные, протонодонорные (ПДР), протоноакцепторные (ПАР), а водные растворы - на кислотные и щелочные. Влияние природы растворителя на спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства молекул растворенного вещества настолько сложно и многообразно, что в настоящее время отсутствуют работы, которые могли бы объяснить все эти явления. Кроме того, один и тот же растворитель неодинаково влияет на оптические свойства родственных соединений, отличающихся своими заместителями. Поэтому, прежде чем рассматривать спектрально-люминесцентные свойства органических соединений в зависимости от природы растворителя, необходимо иметь сведения о влиянии различных заместителей и их расположения на фотофизические и фотохимические характеристики исследуемых молекул в различных растворителях. Обычно солеобразные красители не растворяются в нейтральных растворителях, поэтому влияние заместителей на спектрально-люминесцентные свойства молекул растворенного вещества рассмотрим на примере арилполиенов (АП) и арилэтиленов (АЕ), которые являются одним из важных классов исследуемых соединений. Известно, что молекулы АП и АЕ могут существовать в виде транс- и цис- изомеров соответствующей конфигурации, у которых фенильные ядра «ввернуты из плоскости молекулы; например, для стильбена на 30° [7]. Спектроскопически транс- и цис- изомеры можно отличить по следующим признакам [8]: а) транс-изомеры поглощают в более длинноволновой области и имеют более четко выраженную колебательную структуру полос поглощения и флуоресценции; б) у цис- изомеров спектры

поглощения и флуоресценции бесструктурны и стоковые сдвиги значительно больше, чем у транс-изомеров /14/; в) коэффициенты экстинкции $S_0 \longleftrightarrow S_1$ поглощения транс-изомеров в 2-3 раза больше, чем у соответствующих цис-изомеров; г) в жидких растворах при комнатной температуре флуоресцируют только транс-изомеры. Обычно флуоресценция цис-изомеров появляется при низких температурах /4-12/. Существует общая закономерность между степенью планарности молекул в основном и возбужденном состояниях и формой спектра поглощения и флуоресценции: чем ближе к планарной конфигурация молекулы, тем более разрешенными являются ее спектры; диффузными спектрами обладают молекулы, изменяющие ядерную конфигурацию при переходе из основного состояния в возбужденное или наоборот. Проявление колебательной структуры в спектрах флуоресценции транс-изомеров свидетельствует о том, что за время жизни возбужденного состояния молекулы релаксируют к более плоской конфигурации, из которой происходит флуоресценция /11/.

В работах /15-16/ детально изучено влияние заместителей на спектры поглощения стильбена и показано, что введение электронодонорных заместителей (метокси, диметиламино –групп) вызывает сильный батохромный сдвиг $\sim 1500-6000 \text{ см}^{-1}$ и приводит к развитию колебательной структуры полос поглощения; электроноакцепторные нитро-ацетил, -бензоил-группы приводят к длинноволновому смещению спектра на $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$. Спектры поглощения дизамещенных стильбенов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в пара-положениях смещены в красную область на $\sim 8000-15000 \text{ см}^{-1}$. Степень структурности полос поглощения зависит, как и от пространственного расположения его у этиленовой группы. Например, при введении метильных заместителей в 2-и 6 – положения фенильных ядер положение полос в спектре поглощения изменяется, поскольку молекулы заместители изменяют угол арильных фрагментов по отношению к плоскости молекулы. в связи с чем молекула транс-стильбена становится неплоской, цепь сопряжения

укорачивается и в спектре поглощения наблюдается гипсохромный сдвиг. Следует отметить, что для таких соединений стираются различия в положении и структуре полос поглощения между транс-и цис-изомерами. При одинаковых заместителях увеличение длины цепи сопряжения приводит к батохромному смещению спектра с одновременным увеличением коэффициента экстинкции. Однако увеличение числа этиленовых связей более чем 4 не сопровождается заметным изменением электронных спектров, что связано с ростом некомпланарности этих соединений.

Следует отметить еще одну особенность спектрально-люминесцентных свойств АЕ: наблюдается зависимость положения и характера спектров флуоресценции в растворов транс-изомеров от энергии возбуждения и температуры /17-18/. При увеличении длины волны возбуждающего света интенсивность длинноволновой компоненты в спектре флуоресценции возрастает, при понижении температуры раствора уменьшается. Причем было обнаружено, что затухание флуоресценции нафтилэтиленов имеет неэкспоненциальный характер. Эти явления в работах /17-19/ объясняются существованием различных конформационных изомеров, отличающихся друг от друга поворотом арильных фрагментов относительно одинарной С-С связи. В работе /20/ обнаружена зависимость квантового выхода флуоресценции транс-арилэтиленов от частоты возбуждающего света и она также объяснена существованием различных конформеров.

В работах /21-23/ показано, что с ростом числа винильных групп в молекулах АЕ наблюдается увеличение стоксовых потерь. Для объяснения этого экспериментального факта имеются различные точки зрения: одни авторы считают /24/, что большой стоксовый сдвиг для дифенилполиенов связан с наличием в их спектрах скрытой полосы поглощения; другие полагают /40/, что большой стоксовый сдвиг обусловлен перестройкой молекул дефенилполиенов в возбужденном состоянии; третьи объясняют это явление присутствием в растворах различных конформеров /25/. Для

окончательного установления природы описного явления требуется проведения дальнейших экспериментальных исследований.

В отличие от АЕ и АП красители являются солеобразными соединениям и они практически не растворяются в нейтральных растворителях, поэтому обычно их спектрально-люминесцентные и генерационные свойства изучают в полярных растворителях, последние можно делит на два класса: протонодонорные (ПДР) и протоноакцепторные (ПАР).

Сначала рассмотрим влияние ПДР на спектрально-люминесцентные свойства красителей. Красители в ПДР могут находиться в виде ионных пар K^+A^- (где K^+ - катион и A^- - анион/28/. В работе /28/ на примере родаминовых красителей показано, что положительный заряд распределен равномерно по всему ксантеновому остову. На это также указывает проведенный теоретический расчет, где методом МО ЛКАО показано, что плотность электронного заряда на атомах азота амино-групп имеет одинаковые значения. Добавление HCl к спиртовым растворам некоторых цианиновых красителей приводит к образованию их протонированных форм /29/, причем полоса поглощения протонированной формы расположена со стороны коротких длин волн по отношению к полосе моно-катионов соответствующих красителей. При тех же условиях спектры поглощения индигоидных красителей противоположно спектрам цианинов смещаются в длинноволновую область. Например, изложенного видно, что увеличение протонодонорных свойства растворителя не одинаково влияет на разные классы красителей.

Теперь рассмотрим работы, в которых исследовано влияние ПАР на спектрально-люминесцентные свойства органических красителей. В работе /30/ показано, что при освещении разведенных пиридиновых растворов метиленового голубого (МГ) в вакуумных условиях происходит обесцвечивание красителя. Хотя после введения воздуха, наблюдается регенерация красителя, тем не менее, его спектр поглощения испытывает гипсохромное смещение. Повторное освещение этого раствора в отсутствии

кислорода снова вызывает обесцвечивание красителя, а последующая регенерация приводит к еще большему гипсохромному сдвигу полосы поглощения. В то же время обесцвечивание и последующая регенерация тионина в этих условиях не сопровождается изменением или сдвиг полосы поглощения. Эти результаты авторы /30/ объясняются тем, что пиридин образует с красителем комплекс, который устойчив только в отсутствие кислорода. При нагревании комплекс разрушается и происходит регенерация красителя. Напротив, некоторые красители обесцвечиваются при увеличении температуры раствора /50/. Природа гипсохромного смещения обесцвеченных растворов остается невыясненной.

Спектрально-люминесцентные свойства органических красителей сравнительно подробно исследованы в воде, в водно-щелочных и кислых средах. В работах /31/ показано, что в зависимости от pH водного раствора молекулы флуоресцеиновых красителей могут находиться в нейтральной, моно-и дикатионной формах с характерными спектрами поглощения и флуоресценции. Значения квантового выхода флуоресценции некоторых этих форм приведены в /32-33/. А.И.Киприановым показано, что по мере увеличения кислотности водного раствора полиметиновые красители переходят в форму двухзарядного иона. Добавление щелочи к водным растворам полиметиновых красителей приводит к их обесцвечиванию. Было показано, что в этих условиях образуются карбинолы изученных красителей. В работах /34-37/ показано, что в водно-щелочных растворах тиазиновые красители переходят в форму основания. Д.Н.Шигорин с сотрудниками обнаружили образование радикалов трифенилметановых красителей в сильно щелочных растворах. Ими показано, что радикалы кристаллического фиолетового начинают люминесцировать при понижении температуры раствора /38-40/. А.Т.Вартанян с сотрудниками /41-43/ показали обесцвечивание тиазиновых красителей в результате их взаимодействия с гидразином в вакууме. Ими получены бесцветные пленки этих красителей и

установлено, что в воздухе происходит регенерация бесцветных растворов и пленок.

Известно, что ценные сведения о процессах ММВ в растворах сложных органических соединений могут быть получены путем измерения дисперсионных кривых этих растворов. А.А.Шишловский, сопоставляя свои экспериментальные результаты с теорией А.С.Давыдова показали, что ход дисперсионных кривых исследованных растворов красителей с длинноволновой стороны от максимума поглощения вплоть до максимума кривой дисперсии может быть описан гиперболической функцией. Это соответствует слабому взаимодействию молекул растворенного вещества с растворителем /80/. Исследуя влияние концентрации на кривые дисперсии растворенных веществ, установлено, что они имеют характерный вид для каждого растворенного вещества. На основании этого И.С.Горбань и А.А.Шишловский предложили новый метод дисперсионного количественного анализа многокомпонентных жидких растворов /82, 84/.

В вязких растворителях люминесцентные характеристики органических веществ зависят не только от их структуры, но и от частоты возбуждающего света и температуры раствора /44/. Согласно Н.Г.Бахшиеву /1, 2/, как для возбужденных, так и для невозбужденных молекул существуют некоторые определенные состояния раствора, являющиеся наиболее устойчивыми. В этих состояниях полярные молекулы растворителя в сольватной оболочке выстроены таким образом относительно силовых линий диполя красителя, что энергия электрического взаимодействия всех молекул в сольвате оказывается минимальной. Конфигурация устойчивого сольвата для основного (S_0) и возбужденного (S_1^*) состояния молекулы различны, так как дипольный момент молекулы красителя при электронном переходе изменяется. Поглощая квант света, молекула из состояния S_0 переходит в S_1^* , имеющее одинаковую конфигурацию с S_0 (см. рис.1).

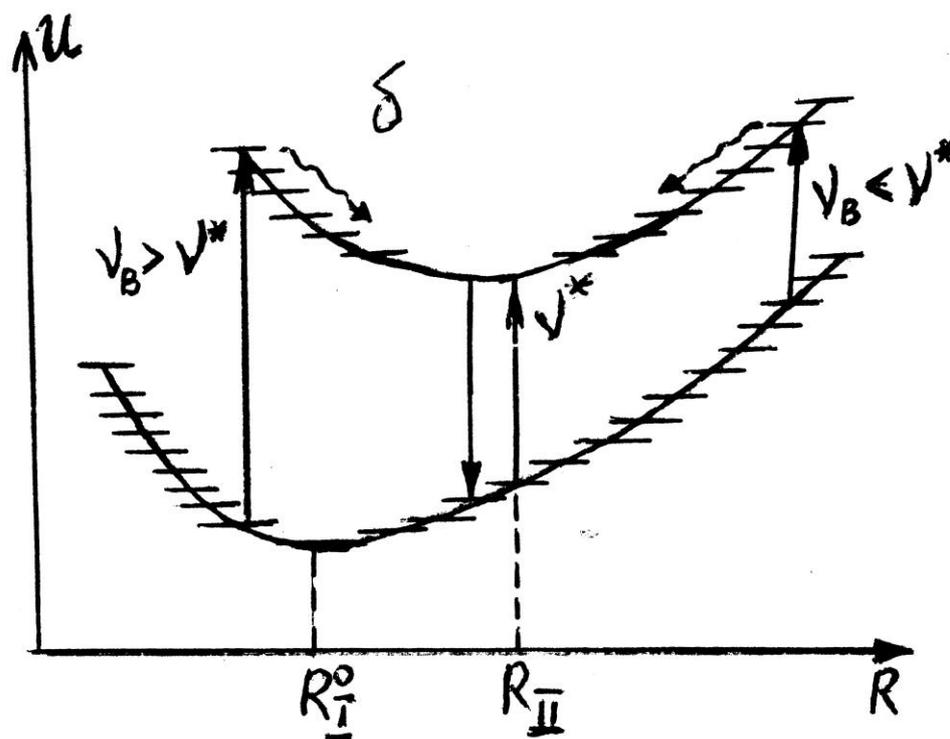
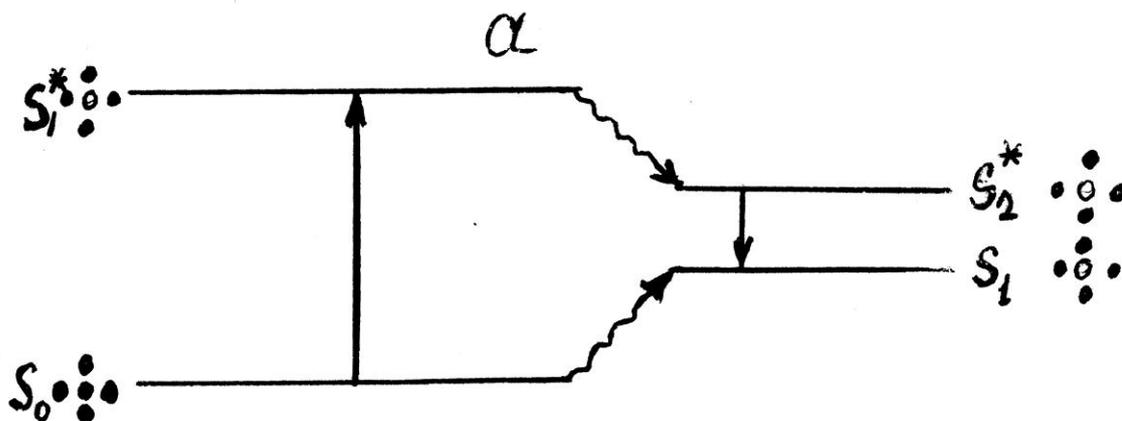


Рис.1. Схема уровней сложной молекулы в растворе: 4 –уровневая схема молекулы (а), диаграмма потенциальной энергии сольвата (б) согласно [44].

Если за время жизни возбужденного состояния (τ^*) конфигурация сольвата остается неизменной, то свечения будет происходить, из состояния S_1^* . Эти условия выполняются в жестких матрицах, когда время ориентационной релаксации (τ_r) больше, чем τ^* . В маловязких растворителях имеет место отношение $\tau_r \ll \tau^*$. Поэтому за время τ^* структура сольвата успевает

перестроиться и стать стойчивой (S_2^*). В результате чего изменяется положение электронного уровня и соответственно спектров флуоресценции /44/. Таким образом, в растворе существует набор люминесцирующих центров, содержащий одинаковые молекулы красителя, но отличающиеся строением сольватной оболочки. Поэтому, возбуждая раствор светом различной длины волны, можно получить набор спектров флуоресценции (см.рис.1 б). При возбуждении стоксовой части спектра наблюдается батохромное смещение спектров флуоресценции, а при антистоксовом возбуждении-гипсохромное /44/. Наиболее интересные результаты, полученные в этом направлении, приведены в работах /4-6, 45-49/.

§1.2. Ассоциация молекул и её спектроскопическое проявление.

Одним из проявлений ММВ является ассоциация молекул растворенного вещества. На образование ассоциированных молекул существенно влияет структура молекул растворенного вещества, природа растворителя, концентрация и температура раствора. Образование ассоциированных молекул обычно происходит при больших концентрациях молекул растворенного вещества. При этом существенно меняются основные спектрально-люминесцентные характеристики молекул растворенного вещества: спектры поглощения и флуоресценции, квантовый выход флуоресценции, время жизни возбужденного состояния, сила осциллятора.

Имеется область малых концентраций, в которой спектры поглощения и флуоресценции, как по форме, так и по интенсивности, остаются постоянными. Интервал этой области зависит от свойств исследуемого вещества, природы растворителя, температуры раствора и ряда других факторов. При дальнейшем увеличении концентрации интенсивность полосы поглощения, характерная для мономерных молекул, падает и на ее коротковолновом спаде появляется новая полоса поглощения, указывающая на образование нового центра поглощения. Если в растворах имеются только мономеры и димеры, то кривые спектров поглощения, относящиеся к разным

концентрациям, пересекаются в одной изобестической точке [50]. В таких случаях, по изменению спектров поглощения можно рассчитать степень ассоциации молекул растворенного вещества [51]. Иногда спектры поглощения до определенной концентрации пересекаются в изобестической точке, а при дальнейшем увеличении концентрации спектры поглощения не проходят через изобестическую точку. Эти спектральные изменения указывают на нарушение бинарности раствора, и оно связано с образованием более сложных ассоциатов, имеющих собственные спектры поглощения. При образовании димеров или более сложных ассоциатов, форма спектров люминесценции остается постоянной, а происходит уменьшение флуоресцентной способности раствора, то есть наблюдается КТЛ. Такие спектральные изменения происходят при увеличении концентрации родамина 6Ж (Р6Ж), родамина 3Б (Р3Б), родамина С (РС) и некоторых других красителей в воде. Постоянство формы спектров флуоресценции при существенном изменении спектров поглощения объясняется тем, что в поглощении участвуют как ассоциированные, так и мономерные молекулы, а в люминесценции участвуют только мономерные молекулы. При увеличении температуры концентрированного раствора наблюдается уменьшение интенсивности новых полос поглощения и увеличение интенсивности полос поглощения характерное для мономерных молекул. Одновременно интенсивность флуоресценции раствора возрастает. Эти явления объясняются распадом не люминесцирующих ассоциатов на люминесцирующие мономеры. Из температурных изменений спектров поглощения по формуле:
$$\Delta H = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{D_1(D_2 - D_0)}{D_0(D_1 - D_2)} \quad (1)$$
 (D_0 -оптическая

плотность разбавленного раствора, в которой молекулы находятся в мономерном состоянии, D_1 и D_2 - оптические плотности в максимуме спектра поглощения концентрированного раствора при температурах T_1 и T_2 соответственно) определена величина энергии связи ассоциированных молекул [28], которая равнялась 20-40 кДж/моль. Эти величины

соответствуют энергии водородной связи. На основе проведенных исследований установлено, что молекулы родаминовых красителей в воде объединяются с участием молекул растворителя. Ассоциация молекул органических красителей в частности родаминов в воде одни авторы [52] связывают с большой диэлектрической постоянной среды ($\epsilon=81$), другие авторы [53] считают, что в процессе образования ассоциированных молекул родаминовых красителей ϵ растворителя не играет существенной роли. В частности ими показано [53], что в формамиде, где $\epsilon=109$, ассоциация молекул Р6Ж не происходит. С другой стороны ассоциация молекул Р6Ж интенсивно развивается в бинарных органических растворителях, где значение ϵ не превышает 10 [54]. В этих работах показано, что на процесс образования ассоциированных молекул родаминовых красителей существенную роль играет донорно-акцепторная способность растворителей и её дипольный момент.

Показано, что ассоциационный процесс, с увеличением полярности растворителя замедляется, а с уменьшением полярности растет [54]. В этих растворителях особенно четко проявляются структурные особенности молекул красителей. Так, например Р6Ж, отличается от Р3Б лишь присутствием N-H групп. Здесь при одинаковых условиях (постоянной концентрации, температуре раствора), при переходе от полярного к неполярному растворителю (от хлороформового к гексановому), для Р6Ж сначала наблюдаются те же самые явления, что были описаны для водного раствора этого красителя, т.е. появление новой коротковолновой полосы поглощения по отношению к полосе поглощения мономерных молекул. Для Р3Б вместо димерной полосы спектра поглощения наблюдается уширение спектра поглощения в сторону больших длин волн [55]. Описанные явления авторы [55] объясняют образованием димеров Р6Ж при помощи водородной связи с участием N-H активных групп молекул красителя и образованием упорядоченных ассоциатов у молекул Р3Б при помощи сил Ван дер Вальса. Интересные явления наблюдались автором [56] при дальнейшем увеличении

доли гексана в хлороформовом растворе этих красителей, а именно, описанные выше явления для Р6Ж при постоянной концентрации и температуре развиваются до определенного соотношения компонент бинарного растворителя. При этом коротковолновая полоса поглощения достигает своего максимального значения. Это объяснено тем, что в этих условиях все молекулы Р6Ж димеризуются. При дальнейшем увеличении неполярной компоненты происходит падение интенсивности димерной полосы и спектр поглощения уширяется в сторону больших длин волн, т.е. наблюдается аналогичное явление, что наблюдалось для Р3Б. Это явление автор [56] объясняет изменением первоначального хода ассоциационного процесса, а именно, образованием сложных ассоциатов, состоящих из димеров молекул Р6Ж. Поскольку все активные N-H группы Р6Ж участвуют в образовании димеров, то образование сложных ассоциатов происходит за счет сил Ван дер Вальса, т.е. процесс образования ассоциатов аналогичен процессу образования ассоциатов Р3Б, не имеющего активных N-H групп. Важно отметить, что образовавшиеся сложные ассоциаты, как у Р6Ж, так и Р3Б в малополярных бинарных органических растворителях, в отличие от ассоциатов этих красителей в воде, обладают флуоресцентной способностью. Причем полоса флуоресценции, как и полоса поглощения, расположена со стороны больших длин волн, по отношению к полосам мономерных молекул Р6Ж и Р3Б. Авторы работ [57] обнаружили люминесцирующие ассоциаты РС по мере замораживания его водных растворов. Эти результаты авторы объясняют тем, что по мере уменьшения температуры вымерзание воды из жидкой фазы увеличивает в ней концентрацию красителя. В этих условиях молекулы красителя оказываются на близком расстоянии друг друга и образуют люминесцирующие ассоциаты. В работе [56] обнаружены люминесцирующие ассоциаты этого красителя в совершенно других условиях, а именно, в малополярных бинарных растворителях при комнатной температуре. Несмотря на разные условия проведения опыта, как при замораживании водного раствора, так и в малополярных органических

растворителях при комнатной температуре, для одного и того же красителя РС наблюдаются одни и те же люминесцирующие ассоциаты [56].

Л.В.Левшин с сотрудниками показали [58-59], что люминесцирующие ассоциаты родаминовых красителей могут образовываться в полярных органических растворителях без нарушения гомогенности растворов при их замораживании. При этом полоса люминесценции состоит из двух максимумов (для Р6Ж $\lambda_{\text{макс}}=620$ нм и $\lambda_{\text{макс}}=670$ нм), но они относятся не к димерам, а к сложным ассоциатам.

Изучению процессов образования люминесцирующих ассоциатов органических красителей посвящено большое количество публикаций. Эти работы обобщены в монографии Н.Низомова [28]. Следует отметить, что имеющиеся литературные данные относятся к молекулам, находящимся в катионной форме.

§1.3. Основные теории молекулярной ассоциации.

Теоретические исследования, посвященные процессам молекулярной ассоциации, часто качественно позволяют интерпретировать опытные данные. Остановимся вкратце на них.

Теория Ферстера. Наиболее простая теория для объяснения спектров молекулярных агрегатов, в основном для димеров, была разработана Ферстером. Ферстер считал, что длинноволновые осцилляторы в ассоциате располагаются параллельно друг другу. В этом случае возможны симметричные (а) и антисимметричные (б) колебания диполей (рис.2). Симметричные колебания дают результирующий дипольный момент, отличный от нуля; для антисимметричных колебаний изменения моментов отдельных осцилляторов компенсируют друг друга. Если симметричные колебания в спектре дают коротковолновую полосу, смещенную относительно мономерных молекул, то антисимметричные колебания, вследствие постоянства дипольного момента системы, в спектре не проявляются. Согласно

Ферстеру, имеется большая вероятность перехода от симметричных к антисимметричным колебаниям, в результате чего димеры не люминесцируют. С помощью теории Ферстра невозможно объяснить существование двух полос поглощения димеров (64-67), кроме того для некоторых соединений полоса поглощения ассоциатов расположена с длинноволновой стороны по отношению к полосе мономерных молекул (68)..

Теория Никитина. Никитиным /69/ было сделано предположение, что образование димера приводит к дублетному расщеплению как основного, так и возбужденного электронного уровня, между которыми возможны четыре перехода (рис.3). Частота переходов между расщепившимися уровням может быть меньше (переход 1) и больше (переход 4), чем частоты переходов (2,3) для мономерных молекул. Хотя 1) или коротковолновых (переход 4) полос поглощения, но она не в состоянии объяснить величину расщепления возбужденных уровней не дает сведений об относительных расщепленных полос и их поляризации.

Теория Де Во /70-71/ представляет собой полуклассическую теорию электронных спектров молекулярных агрегатов, в которой использовалось нулевое приближение Борна-Оппенгеймера. Де Во вывел уравнения, позволяющие рассчитать спектр поглощения димеров по спектру поглощения мономеров при заданной геометрии димера и спектры вещественной и мнимой части комплексной поляризуемости мономеров. В теории Де Во оптические свойства отдельных молекул

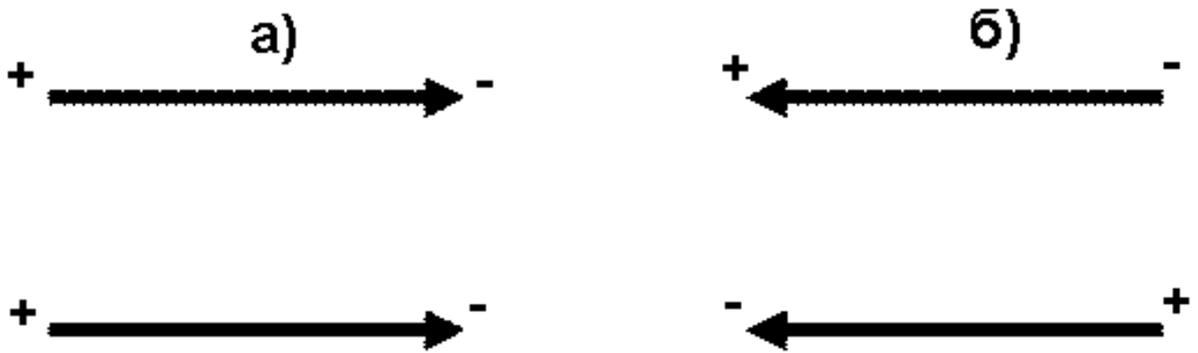


Рис. 2. Расположение осцилляторов в димере согласно Фёрстеру.

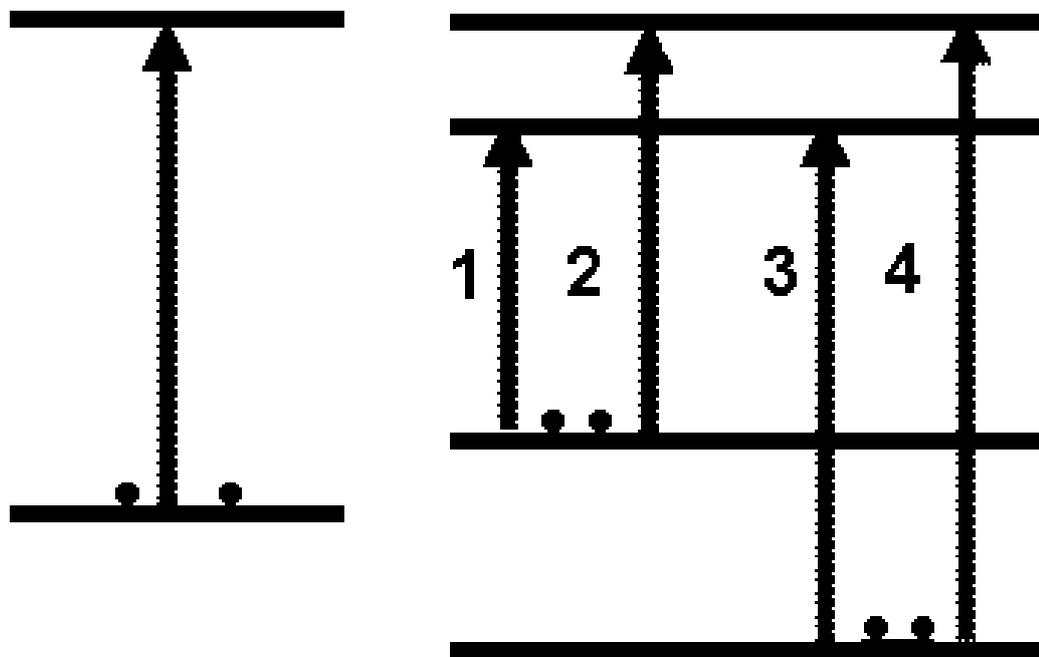


Рис.3. Металлическая модель димера по Никитину.

описываются одной или несколькими одномерными комплексными поляризуемостями, каждая из которых имеет свое направление поляризации и свою частотную зависимость. Если ассоциат состоит из N молекул, то он характеризуется M различными поляризуемостями ($M > N$). Амплитуда индуцированного момента ассоциата представляет

собой линейную функцию индуцированных моментов мономерных молекул:

$$m = \alpha_1^0(\nu) [\text{Амплитуда локального поля вдоль } \vec{I}_1] = \alpha_1^0(\nu) [\vec{I}_1 \vec{E} - \sum_{j=1}^M G_{1j} m_j] \quad (2)$$

где $\alpha_1(\nu)$ - комплексная поляризуемость, E - электрическое поле световой волны, направление поляризации задается единичными векторами \vec{I}_i ($i = 1, 2, \dots, M$). Для случая точечных диполей:

$$G_{1j} = r_{1j}^{-3} [\vec{I}_1 \vec{I}_j - 3(\vec{I}_j \vec{I}_j)(\vec{I}_j \vec{I}_{1j})], \quad (3)$$

Единичный вектор имеет такое же направление, что и электронный момент перехода $\vec{\mu}_i^0, \vec{I}_{1j}$ - единичный вектор вдоль линии соединяющей мономеры 1 и J; r_{1j} - расстояние между диполями. Уравнение (2) выражает индуцированный момент m_1 как линейную функцию всех других мономеров. Деформация спектра при образовании димера связана с изменением локального поля световой волны, вызванного появлением индуцированного дипольного момента в соседнем мономере. Коэффициент экстинкции димера ε_d связан с коэффициентом экстинкции ε_M уравнением:

$$\varepsilon_d = \varepsilon_M \frac{1 - 2G_{12}R \cos \varphi + G_{12}^2(J^2 + R^2)}{[1 - G_{12}^2(R^2 - J^2)]^2 + (2G_{12}^2JR)^2} \quad (4)$$

Здесь φ - угол между моментами перехода мономеров в димерах, $R(\nu)$ и $J(\nu)$ - действительная и мнимая части комплексной поляризуемости мономера.

$$R(\nu) = \frac{6 \cdot 2,303 \cdot C}{8\pi^2 \cdot N_0} \int \frac{\varepsilon(X)}{\chi^2 - \nu^2} \quad (5)$$

$$J(\nu) = \frac{3 \cdot 2,303 \cdot C}{8\pi \cdot N_0} \cdot \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} \quad (6)$$

c-скорость света, N_0 -число Авогадро. В случае слабой связи между мономерами в димере формула (16) примет вид:

$$E_d = E_M [1 - 2R(\nu)G_{12}(\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2)] \quad (7)$$

Проверка формулы (4) в [72] показала, что теория Де Во лишь качественно описывает эксперимент. Следует отметить, что максимумы рассчитанных спектров поглощения димеров или сложных ассоциатов, основанные на теории Де Во, всегда остаются в пределах полосы поглощения мономеров, смещаясь в ту или иную сторону. В эксперименте же нередко имеются случаи, когда полоса поглощения агрегатов выходит за пределы полосы поглощения мономеров [73].

Экситонная теория молекулярных ассоциатов, разработанная на основе теории А.С.Давыдовым [74] для молекулярных кристаллов, исходит из того, что ассоциат из N молекул имеет экситонную зону, состоящую из N дискретных уровней, где дипольные переходы в такой системе разрешены лишь для одного или нескольких экситонных состояний [74]. Вид волновой функции и выражение для энергии ассоциатов аналогичны для мономера: Рассмотрим основные результаты этой теории в случае димера. Если взаимодействие между молекулами А и В носит обменный характер, то волновая функция основного и возбужденного состояния димера записывается как $\Psi_A \Psi_B$ и $\Psi_A^* \Psi_B \pm \Psi_A \Psi_B^*$. В зависимости от взаимной ориентации дипольных моментов μ_A и μ_B в молекулах осуществляется переход в то или иное экситонное состояние димера с различной энергией (рис. 4).

Если молекулы в димере располагаются голова хвост то разрешен переход в состояние с энергией E_1 (рис4б), а в случае их сандвичевой ориентации в состояние с E_2 (рис.4а). Когда μ_A и μ_B ориентированы произвольно (рис 4в) разрешены оба типа переходов (как в состояние с E_1 так и с E_2). Величина

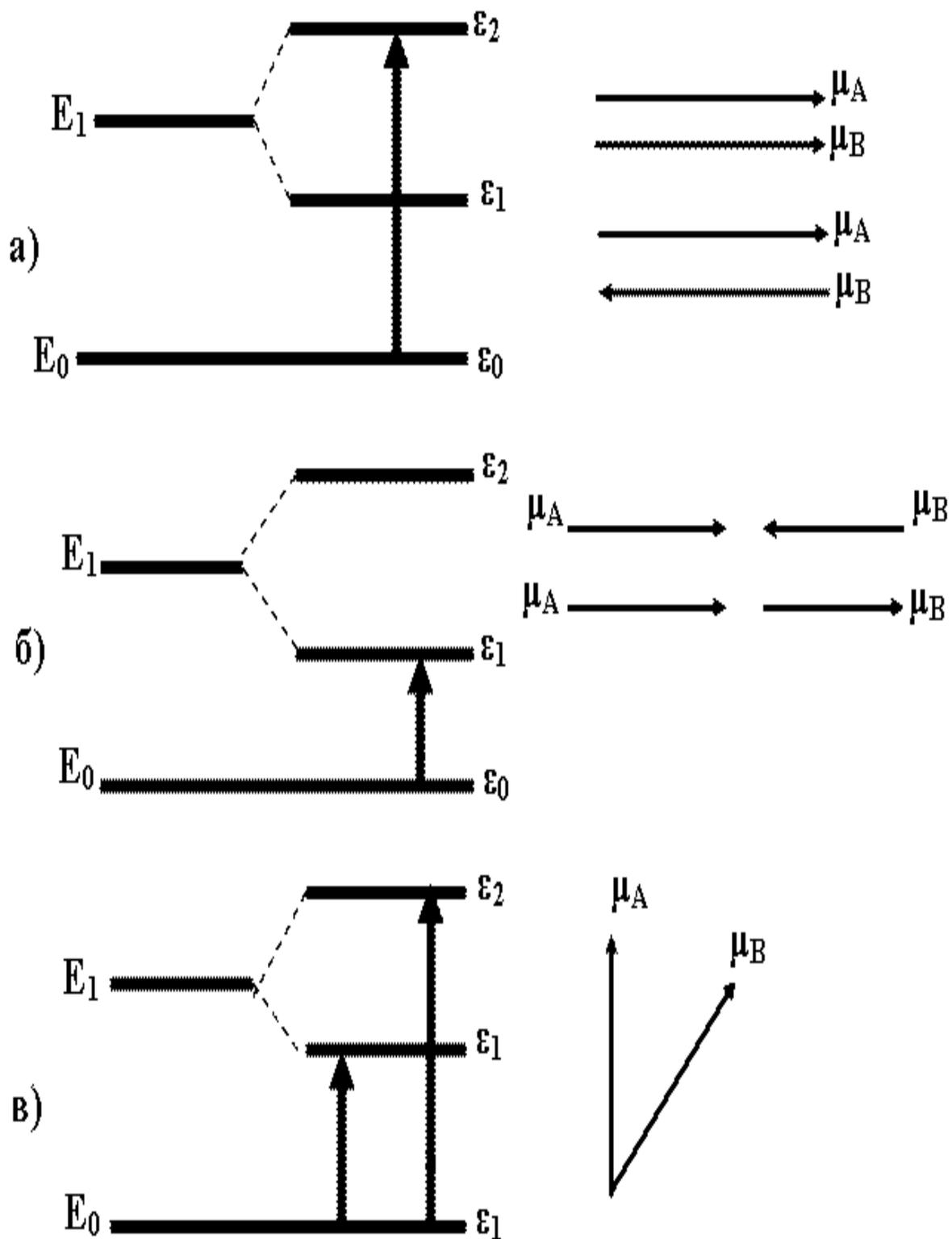


Рис.4 Энергетические уровни димера в основном и возбужденном состоянии в зависимости от взаимной ориентации μ_A и μ_B

расщепления возбужденного уровня $\Delta E = E_2 - E_1$ определяется по следующей формуле:

$$\Delta E(\text{cm}^{-1}) = \frac{2|\vec{M}|^2}{r_{12}^3} (\cos\varphi + 3\cos^2\theta) \quad (8)$$

где $\vec{M} = \int \Psi_A (\sum_1 e X_A^1 \Psi_A) d\tau$ момент дипольного перехода, θ – угол между направлениями момента дипольного перехода молекулы и осью роста агрегата.

Если агрегат состоит из N молекул с параллельным расположением их плоскостей, формула (20) примет следующий вид [163]:

$$\Delta E(\text{cm}^{-1}) = \frac{4(N-1)}{Nr_{12}^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (9)$$

В зависимости от значения углов φ и Θ могут образоваться димеры разного строения, соответственно, ΔE будет принимать различные значения, включая и $\Delta E = 0$.

Следует отметить, что на деформацию электронных спектров поглощения ассоциатов существенное влияние оказывает сила взаимодействия между мономерами. Симпсон с сотрудниками ввели критерий ММВ, основанный на сравнении величины энергии резонансного и электронного-колебательных взаимодействий молекул, введя термин сильной и слабой связи. В более общем случае виды связей могут быть условно разделены на следующие: 1-слабая связь, 2-промежуточная связь, 3-сильная связь. В случае сильной связи, как было указано выше, спектр поглощения димеров расщепляется на две (волновые функции разделяются по Борну-Опенгеймеру). В случае слабой связи волновые функции не разделяются по Борну-Опенгеймеру, поэтому изменения формы спектральных полос не наблюдается, но может иметь место такой эффект, как гипохромизм. Наиболее слабо разработанным является случай промежуточной связи, где может наблюдаться общее искажение контура полосы.

В [75-76] выдвинута теория, объясняющая гипохромизм при ассоциации полинуклеотидов, в основу которой положена идея смешивания состояния

различной энергии. Уменьшение поглощательной способности молекул приписывалось обменному взаимодействию между электронами в различных состояниях.

Изменение интенсивности полосы поглощения молекул при ассоциации в дипольном приближении описывается формулой.

$$\frac{F_{oa}}{f_{oa}} = \left| -\frac{k\lambda_{oa}^2 f_{oa}}{N} \sum_{l=j} \sum_{j=1} G_{1j} \vec{I}_1 \vec{I}_j - \frac{4k\lambda_{oa}}{N} \sum_{o=a} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1} \frac{6_{1j} I_1 I_j f_{oa} \lambda_{oa}^2}{\lambda_{oa}^2 - \lambda_{oa}^2} \right| \quad (11)$$

где F_{oa} - сила осциллятора полимера в полосе oa f_{oa} -сила осциллятора мономера в полосе oa , N -число хромофоров в полимеров $k = 1,07 \cdot 10^{-6} \text{ A}^0$ o и a состояния между которым происходит переход.

Последний член в формуле (22) описывает взаимодействие моментов oa с другими моментами в системе oa . Значение второго члена зависит от ориентации моментов переходов в ассоциате. При их параллельном расположении следует ожидать уменьшения поглощательной способности. Гипохромный эффект при ассоциации может сопровождаться сильным сдвигом максимума полосы поглощения, что происходит при наличии сильной связи между хромофорами. При слабой и промежуточной связи сдвиг полосы незначителен и не превосходит ее полуширины.

Чамберсом и другими [77-78] был получен ряд экспериментальных результатов, которые по их мнению трудно объяснить в рамках простой экситонной теории. Для наглядности приводим спектр поглощения PC , заимствованный из [78]. Если полосы 2,3 приписать к переходам 1и 2 (рис 4 в), то происхождение полосы 1 трудно объяснить в рамках простой экситонной теории. Для объяснения этих результатов авторы работ [78] предлагают рассматривать не только чисто электронные состояния, но и электронно-колебательные уровни. Для димеров эти уровни имеют вид, приведенный на рис.5.

Согласно [78] все полосы (рис.5б., кривые 1-3) относятся димерам, причем 2 и 3, приписаны переходам 7 и 5. Однако поляризация полос 2 и 3

относящаяся к различным электронным состояниям, оказалась одинаковой, чего не следовало ожидать. Кроме того, предлагаемая теория не

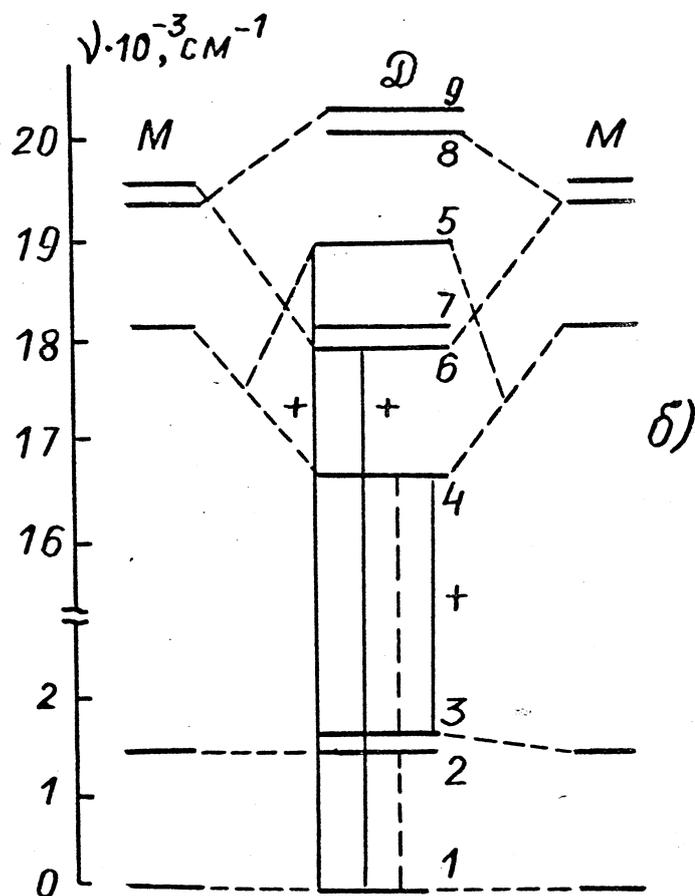
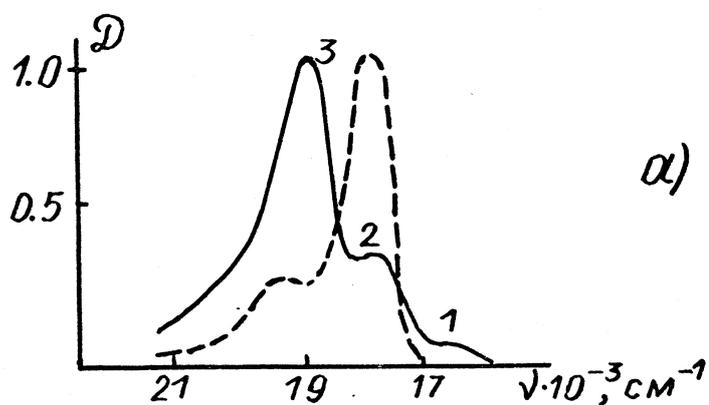


Рис.5 (а) Спектры поглощения РС в воде (IOMLiCl) (сплошная кривая) и в смеси этанол +метанол (9:1) (пунктирная кривая) при 77К.

(б) Схема электронных уровней и переходов между ними для мономеров и димеров по Чамберсу [78]

в состоянии объяснить поляризацию полосы 1, Распределение интенсивности в спектре люминесценции димера и его поляризации также не соответствуют результатам, предсказываемым экситонной теорией. По-видимому, наблюдаемая в [78] слабая полоса относится не к димерам, а к более сложным ассоциатам РС.

ГЛАВА 2. ВЫБОР ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

§2.1. Выбор объектов и методика приготовления растворов.

Целью диссертационной работы является: спектроскопическое исследование процессов межмолекулярного взаимодействия в растворах цианиновых красителей (таблица 1). Изучение взаимодействия молекул выбранных красителей с молекулами растворителя, молекул красителей между собой с и без участия молекул растворителя. Исследовалось влияние концентрации и природы растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики цианиновых красителей. Такой выбор объектов исследования объясняется тем, что красители цианинового ряда широко используются в различных областях науки и техники.

Таблица 1. Структурные формулы изученных красителей.

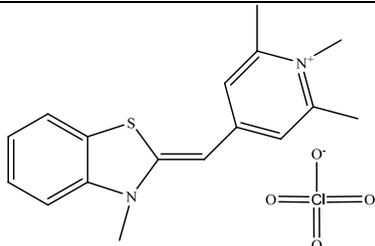
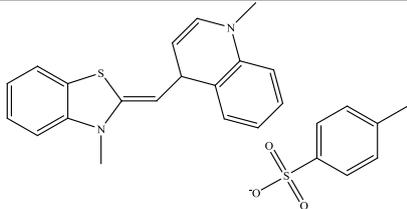
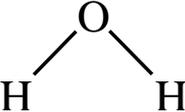
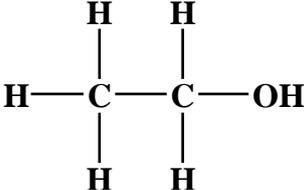
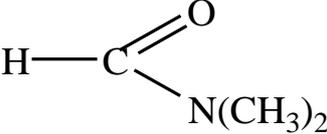
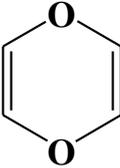
№ п/п	Название красителя	Структурная формула катиона красителя
1	Суан 40	
2	ТО	

Таблица 2. Некоторые характеристики использованных растворителей.

№	Название растворителя	Структурная формула	Плотность, $10^{-3} \times 10^3 \text{ кг/м}^3$	Дипольный момент, D	Диэл. прониц., ϵ
1	Дистиллированная вода		1	1,84	78,5
2	Этанол		0,79	1,68	24,3
3	ДМФА		0,945	3,86	36,7
5	Диоксан		1,03	0,4	2,21

В §1.1 было показано, что природа растворителя существенно влияет на спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики органических красителей. Поэтому были использованы растворители различной природы: протонодонорные (ПДР), протоноакцепторные (ПАР), амфотерные, нейтральные, различные смеси бинарных растворителей и т.д) (см. таблицу 2). Выбор этих растворителей обусловлен ещё тем, что они широко используются в пищевой и фармацевтической промышленности и в других отраслях науки и техники. Все использованные растворители имели марку «ХЧ» и были дополнительно очищены согласно методикам, описанным в [79].

Приготовление исходных растворов красителей проводили объемно-весовым методом. Навески брали на микроаналитических весах ВЛР-200 («Госметр», Россия), точность взвешивания которых составляла $\sim 10^{-5}$ г. Объем растворителя для приготовления раствора находили по формуле:

$$C \text{ (моль/л)} = \frac{P(\text{мг})}{V(\text{мл}) \times \mu} \times 10^{-3}, \quad (12),$$

где C – концентрация раствора, P – навеска красителя, V – общий объем раствора, μ – молекулярная масса красителя.

Растворы с низкой концентрацией были получены путем разведения исходных растворов. Приготовление растворов в бинарном растворителе проводили следующим образом: готовили раствор красителя в той компоненте, в которой он хорошо растворим, а затем добавляли второй компонент, в котором исследуемые вещества не растворяются, либо плохо растворимы.

Поправка, вносимая, за счет неточности отсчета деления шкалы на измерительных пипетках и смачивания стенок жидкостью составляет 1-1,5%, что позволило готовить концентрации растворов с точностью до 3-4%. Все измерения проводились со свежеприготовленными растворами и при комнатной температуре.

§2.2. Техника и методика измерений.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре «Specord 50 SL» (Analyticjena, Германия), позволяющем определить их оптические плотности в области 186-1100 нм. В работе измерялись оптические плотности (D) исследуемых растворов, по значениям которых определялись коэффициенты экстинкций (ε) из закона Бугера-Ламберта-Бееера:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c d}; \quad \varepsilon = \frac{D}{C \times d} \quad (13)$$

где I – интенсивность прошедшего света через поглощающий раствор, I_0 – интенсивность света, падающего на исследуемый раствор, d – толщина поглощающего слоя в см, C – концентрация раствора в молях/литр (М).

Измерение спектров флуоресценции и возбуждения осуществлялось на люминесцентной установке, собранной на базе двух монохроматоров типа МДР-76 с фотоэлектронной регистрацией ФЭУ-38, на выходе которого сигнал проходя через усилитель регистрировался самописцем КСП-4. Для питания ФЭУ служил стабилизированный выпрямитель ВСВ-2М. Источником возбуждающего света служила ксеноновая лампа ДКСШ-1000,

которая питалась от трехфазного стабилизированного выпрямителя. Оптическая схема люминесцентной установки приведена на рисунке 2.1. Здесь S_1 , S_2 и S_1^1 , S_2^1 - соответственно входная и выходная щели монохроматоров возбуждения и люминесценции, M_1 - плоское зеркало, M_2 и M_3 - сферические зеркальные объективы, P_1 - реплика плоской дифракционной решетки. Световой луч от источника света, проходя через осветительную систему и входную щель S_1 , отразившись от плоского зеркала M_1 , попадает на сферический зеркальный объектив M_2 , который фокусирует параллельный пучок на реплику дифракционной решетки P_1 . Разложенный в спектр пучок направляется на зеркальный объектив M_3 , с помощью которого собирается в плоскости выходной щели S_2^1 и фокусируется кварцевой линзой L_2 на исследуемое вещество K . Свечение, испускаемое веществом K , фокусируется кварцевым конденсором L_3 на входную щель S_1^1 второго монохроматора, после разложения в спектр через выходную щель S_2 луч попадает на ФЭУ-38. Затем сигнал, усиливаясь с помощью усилителя постоянного тока УПП и передается на самописец КСП-4. Люминесцентная установка была предварительно проградуирована по длинам волн при помощи ртутных и неоновых ламп и гелий-неонового лазера, затем по эталонной лампе СИ-6, спектр которой с большой точностью совпадает со спектром излучения абсолютного черного тела с цветовой температурой 2850К. Была определена её кривая чувствительности, учитывающая дисперсию прибора и спектральную чувствительность ФЭУ. Функция спектральной чувствительности прибора вычислялась по формуле:

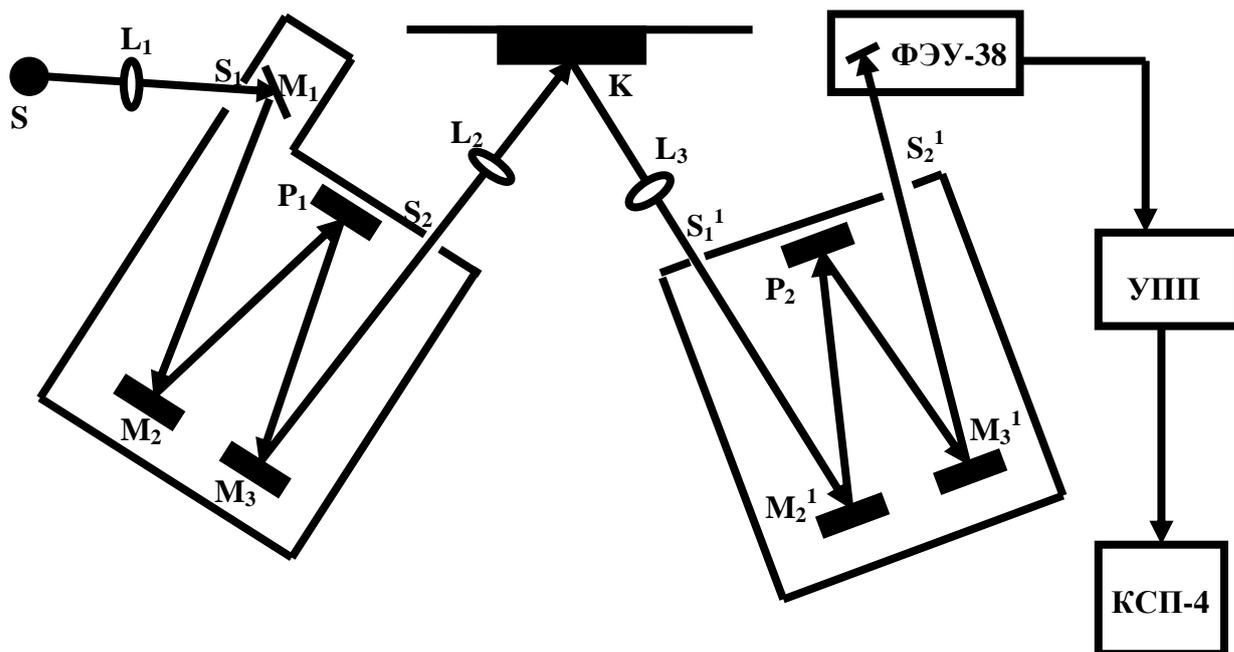


Рис.6. Принципиальная схема люминесцентной установки на базе монохроматора МДР-76.

$$S(\lambda) = \frac{Q_{\text{набл}}(\lambda)}{Q(\lambda)} \quad (14)$$

где $S(\lambda)$ -функция спектральной чувствительности прибора, $Q_{\text{набл}}(\lambda)$ – измеренный спектр излучения лампы, $Q(\lambda)$ -спектр излучения абсолютно черного тела с цветовой температурой 2850 К определяли по формуле:

$$\frac{dQ}{d\lambda} = \frac{(2\pi cA)}{\lambda^4} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \quad (15)$$

и для удобства нормировали к некоторой длине волны λ_0 :

$$Q(\lambda) = \frac{\lambda}{\lambda^4} \exp\left(\left(-\frac{hc}{\lambda_0}\right)kT\right)\left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda}\right) \quad (15)$$

В результате истинный спектр флуоресценции получали путем деления ординаты наблюдаемого спектра на соответствующие ординаты функции спектральной чувствительности:

$$I_{\text{ист}}(\lambda) = \frac{I_{\text{набл}}(\lambda)}{S(\lambda)} \quad (16)$$

Спектры поглощения и флуоресценции сильно перекрываются между собой, поэтому возбуждение флуоресценции проводилось в максимуме

спектра поглощения. Угол между возбуждающим светом и наблюдением флуоресценции составлял 45° . Для исключения реабсорбции работа осуществлялась с тонкими слоями исследуемых растворов. Тонкими слоями считаются слои, в которых поглощение возбуждаемого света не превышает $\sim 5\%$. В зависимости от концентрации и поглощательной способности раствора, толщины слоев варьировались от 0,002 до 5 мм.

§2.3. Методики расчета спектрально-люминесцентных характеристик.

Сила осциллятора

Сила осциллятора f_e определяется по формуле:

$$f_e = 4,32 \times 10^{-9} F \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \varepsilon(\nu) d\nu \quad (18),$$

где $\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \varepsilon(\nu) d\varepsilon$ - интегральный молярный коэффициент экстинкции, равный площади под кривой спектра поглощения, которая определялась по формуле Симпсона [89], а F -поправочный множитель, близкий к единице, учитывающий влияние растворителя и зависящий от показателя преломления среды.

Квантовый выход флуоресценции.

Величины квантовых выходов флуоресценции (B) определялись относительным методом, путем сравнения интегральных интенсивностей флуоресценции стандартного и исследуемого растворов при данной частоте возбуждения, согласно выражению [81]:

$$B = B_{cm} \frac{\int F(\nu) d\nu}{\int F_{cm}(\nu) d\nu} \frac{n^2}{n_{cm}^2} \frac{D_{cm}}{D} \quad (19),$$

где $B_{ст}$ - квантовый выход флуоресценции стандарта в растворителе с показателем преломления ($n_{ст}$). $D_{ст}$ и D – оптические плотности при возбуждении стандартного раствора и исследуемого растворов в растворителе с показателем преломления n . В качестве эталонного раствора

использовали раствор РС в этаноле, квантовый выход которого равен 0,73 [81].

Время жизни возбужденного состояния

Время жизни возбужденного состояния τ определяется по формуле [92]:

$$\tau = \frac{3,8 \times 10^8 q}{\nu_{cp}^2 \int \varepsilon(d\nu)} \quad (20),$$

где ν_{cp} - среднее волновое число полосы поглощения в см^{-1} , $\int \varepsilon d\nu$ - интегральный молярный коэффициент экстинкции, q - степень вырождения данного состояния, равная единице. Зная квантовый выход флуоресценции (B) и время жизни возбужденного состояния (τ), можно получить реальное время жизни флуоресценции (τ_p): $\tau_p = B \times \tau$.

Частота чисто электронного перехода мономерных и ассоциированных молекул.

Частоты чисто электронного перехода мономерных ν_{00}^M и ассоциированных ν_{00}^a молекул определялась по правилу зеркальной симметрии В.Л. Левшина [6], по точке пересечения нормированных к единице спектров поглощения и флуоресценции, построенных в координатах $(\frac{\varepsilon}{\nu})_{отн}$ и $(\frac{J}{\nu^4})_{отн}$. Использование этого метода дает ошибку $\sim 1\%$, что составляет 200-300 см^{-1} .

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРАЛЬНО ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРАСИТЕЛЕЙ СУ 40 И ТО.

§3.1 Спектрально - люминесцентные характеристики красителей Суан 40 и ТО воде.

Как уже отмечалось в §1.1 влияние природы растворителя на спектрально-люминесцентные свойства молекул растворенного вещества настолько сложно и многообразно, что в настоящее время отсутствуют работы, которые могли бы объяснить все эти явления. Кроме того, один и тот же растворитель не одинаково влияет на оптические свойства родственных соединений отличающихся своими заместителями. Учитывая то, что решение этой задачи позволяет глубоко понять природу электронных переходов в растворах органических красителей, а также отличить процессы молекулярной ассоциации от других физико-химических явлений в настоящей работе была поставлена цель: изучить влияние природы растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики некоторых цианиновых красителей, структура которых приведена в таблице 2.1.

Прежде всего, было изучено влияние концентрации на спектрально-люминесцентные характеристики красителей Суан 40 и ТО в воде. Результаты проведенных опытов показывают, что в интервале концентраций 10^{-5} - 10^{-6} М спектры поглощения и флуоресценции остаются постоянными (см. рис. 7, кривая 1 и 2). Эти экспериментальные результаты указывают на то, что в исследуемом интервале концентраций молекулы исследуемых красителей находятся в мономерной форме. Для них по методике описанной в §2.3. были рассчитаны основные спектрально-люминесцентные характеристики: положение максимума поглощения (λ_{\max}^{abs}) и флуоресценции (λ_{\max}^f), коэффициент экстинкции (ϵ), сила осциллятора (f_e), квантовый выход (В) время жизни возбужденного состояния (τ), частота 0-0 перехода и величина Стоксова сдвига (SS) которые приведены в таблице 3.

Таблица 3. Спектрально-люминесцентные характеристики изученных красителей в воде ($c=10^{-5}$ М).

Краситель	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{погл.}}$, (нм)	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{фл.}}$, (нм)	ε , (л×моль ⁻¹ × см ⁻¹)	f_e	τ , (нс)	ν_{0-0} , (см ⁻¹)	SS, (см ⁻¹)
Суап 40	435	589	58600	0.95	3.3	18550	6039
ТО	502	545	59000	0.99	4.2	18870	1571

Дальнейшее увеличение концентрации красителей в водных растворах (10^{-5} - 10^{-3} М) приводит к процессам агрегации. При этих же условиях в спектре поглощения водных растворов красителя Суап 40 наблюдается, полоса, которая располагается со стороны коротких длин волн (рис.7). Из рисунка 7 видно, что в спектрах поглощения красителя Суап 40 при концентрациях 2×10^{-5} - 5×10^{-6} М наблюдается полоса с $\lambda_{\text{макс}}=435$ нм, которая соответствует полосе поглощения мономерных молекул (рис.7, кривая 1-3), не обладающих люминесцентной способностью. Обнаружено, что с увеличением концентрации красителя наблюдается уменьшение поглощательной способности и небольшое уширение полосы с $\lambda_{\text{макс}}=435$ нм (рис.7, кривая 4). Дальнейшее увеличение концентрации красителя приводит к появлению новой полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}}=405$ нм (рис.7, кривая 5). В спектрах флуоресценции с увеличением концентрации красителя наблюдается увеличение интенсивности свечения полосы с $\lambda_{\text{макс}}=589$ нм (рис.8, кривые 4 и 5). Аналогичная картина в спектрах поглощения и флуоресценции наблюдается для водных растворов красителя ТО.

На рис. 9, кривая 1 соответствует спектру поглощения мономерных молекул ТО в воде ($\lambda_{\text{макс}}=502$ нм). По мере увеличения концентрации ТО в воде наблюдается падение поглощательной способности раствора, и в спектрах поглощения появляется новая полоса с $\lambda_{\text{макс}}=470$ нм. Это объясняется образованием ассоциированных молекул ТО в растворе.

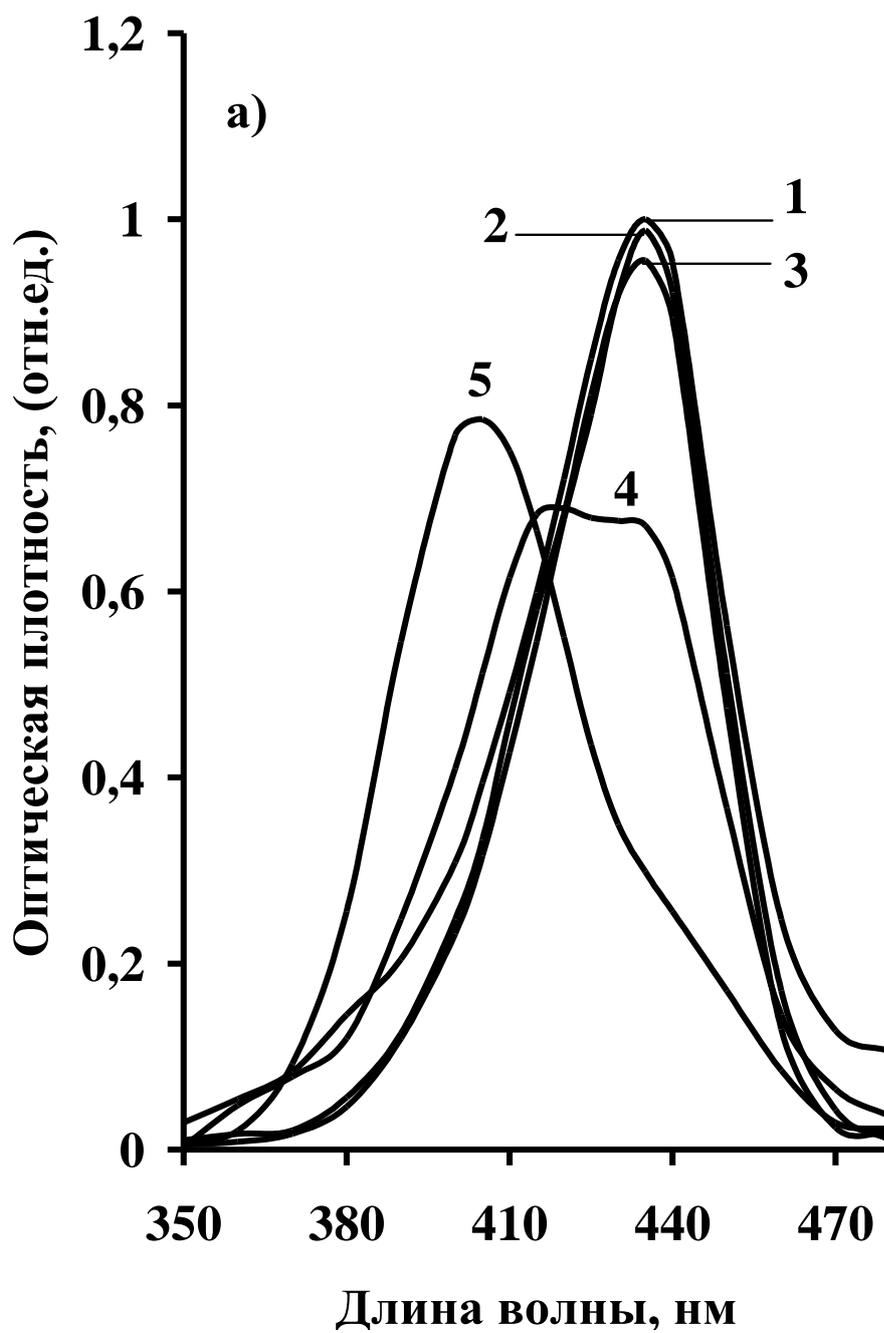


Рис.7 Концентрационная зависимость спектров поглощения красителя Суан 40 в воде: 1- 5×10^{-6} , 2- 10^{-5} , 3- 2×10^{-5} , 4- 2×10^{-4} , 5- 2×10^{-3} М.

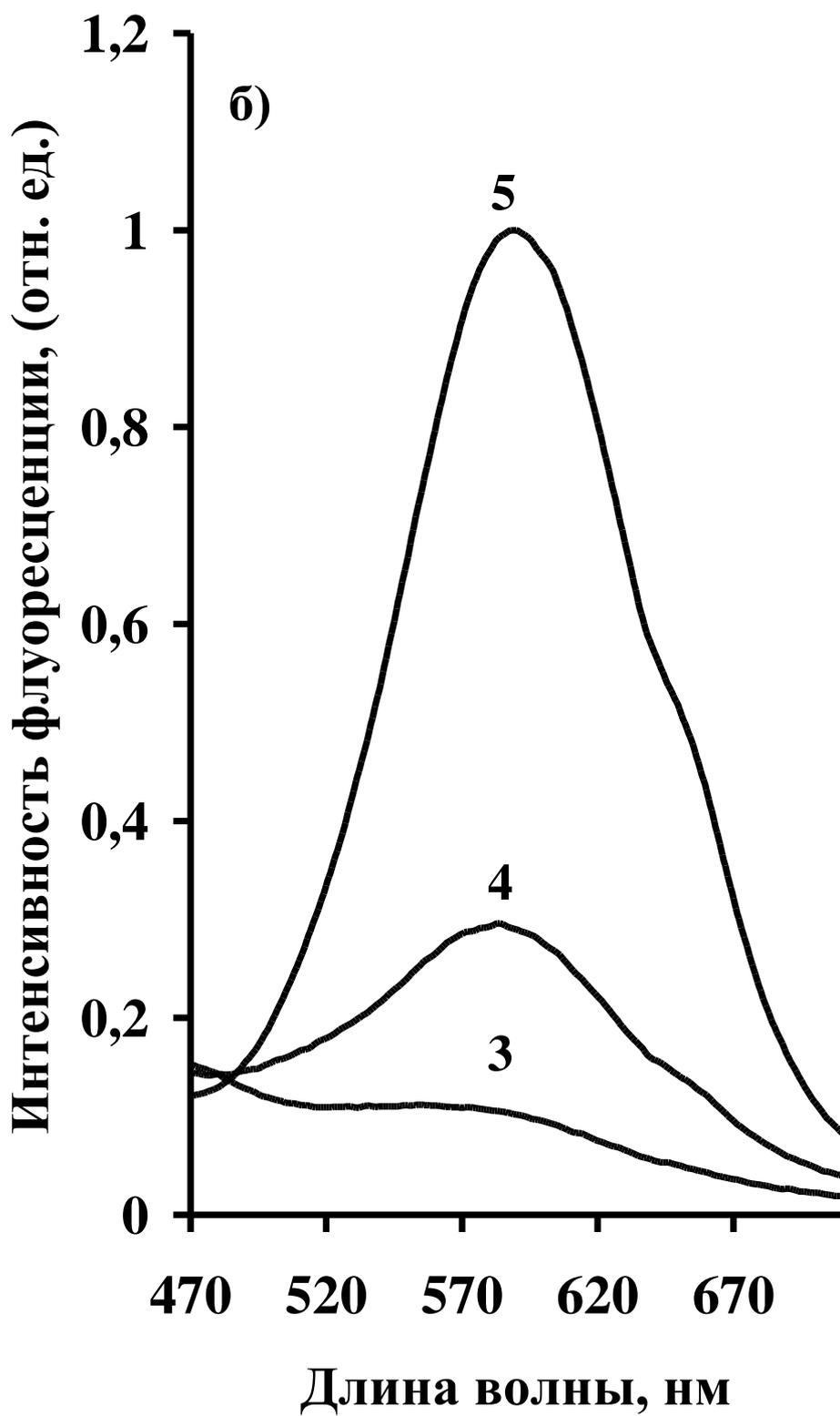


Рис.8 Концентрационная зависимость спектров флуоресценции красителя Суан 40 в воде: 1- 5×10^{-6} , 2- 10^{-5} , 3- 2×10^{-5} , 4- 2×10^{-4} , 5- 2×10^{-3} М.

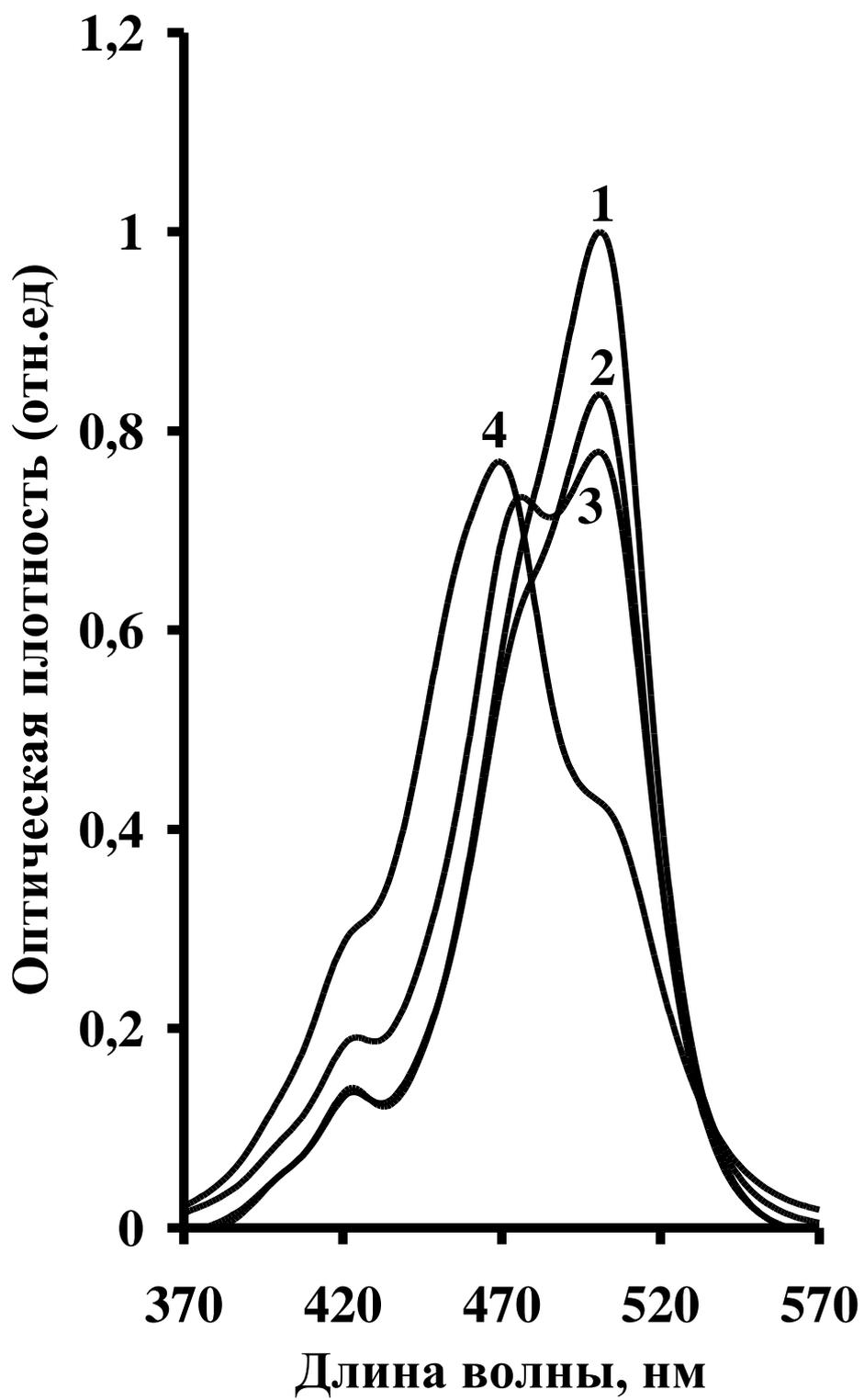


Рис.9. Концентрационная зависимость спектров поглощения красителя ТО в воде: 1- 10^{-5} , 2- $2,5 \cdot 10^{-5}$, 3- 10^{-4} , 4- 10^{-3} М

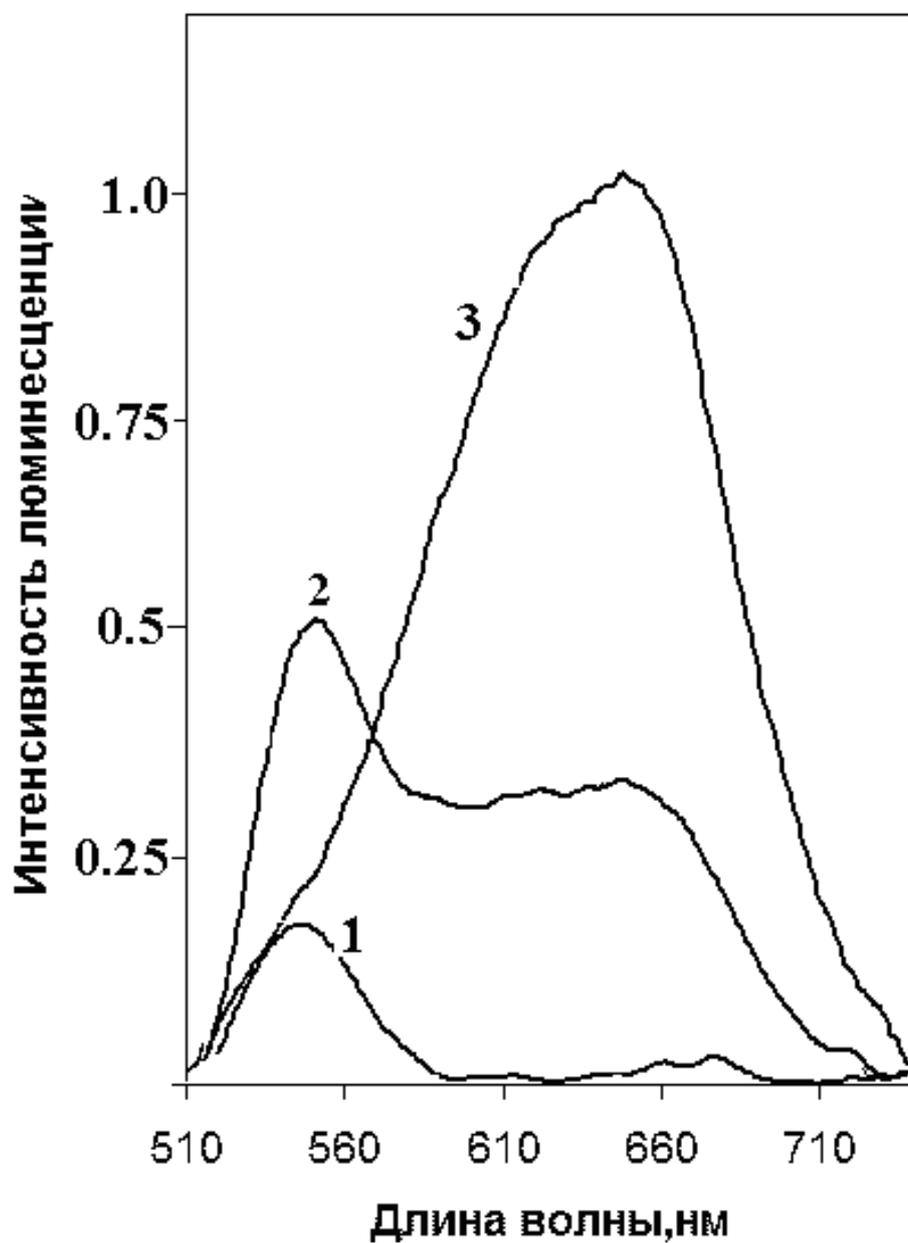


Рис.10. Концентрационная зависимость спектров флуоресценции красителя
ТО в воде: 1-10⁻⁵, 2-10⁻⁴, 3-10⁻³ М

Спектр люминесценции разбавленного раствора ТО в воде ($c=10^{-5}$ М) состоит в основном из полосы свечения мономерных молекул с $\lambda_{\max}=535$ нм (см рис. 10, кривая 1). По мере увеличения концентрации, в спектрах флуоресценции с длинноволновой стороны по отношению к полосе свечения мономерных молекул возникает новая полоса свечения с $\lambda_{\max}=635$ нм (рис. 10, кривая 2). Дальнейшее увеличение концентрации приводит к исчезновению полосы мономерных молекул, а интенсивность новой полосы свечения возрастает (рис.10, кривая 3). Новая полоса свечения соответствует спектру флуоресценции ассоциированных молекул ТО в воде.

Наблюдаемые явления в спектрах поглощения и флуоресценции, красителя Суап 40 и ТО, объясняются образованием ассоциированных молекул красителей при помощи молекул растворителя (воды), где молекулы растворителя выступают в качестве связующего мостика между молекулами красителей. Спектральные проявления характерные для этих красителей свидетельствуют об образовании ассоциатов обладающих люминесцентной способностью. Отличие наблюдаемого типа ассоциатов для красителя Суап 40 и ТО в воде от других типов ассоциатов, например, полимеров Шайбе заключается в расположении полосы со стороны коротких длин волн относительно полосы поглощения мономерных молекул и большим значением стоксового сдвига. Тогда как образование ассоциатов типа полимеров Шайбе характеризуются расположением полос поглощения со стороны длинных волн, а спектр флуоресценции совпадает с длинноволновой полосой поглощения.

§3.2 Изучение влияние природы растворителя на спектрально люминесцентные характеристики красителей Су 40 и ТО.

Известно, что природа растворителя существенно влияет на спектральные свойства органических соединений [82]. Учитывая этого, во втором параграфе настоящей главы будут рассмотрены результаты по исследованию влияние природы растворителя на спектрально-

люминесцентные характеристики красителей Суан 40 и ТО. Для этого были изучены растворы с бинарными растворителями в смеси вода+этанол, вода+ДМФА, вода+диоксан. Концентрация красителя при этом оставалась постоянной, менялось лишь соотношение бинарного растворителя. Выбор этих растворителей обусловлен тем, что этанол, ДМФА и диоксан хорошо смешиваются с водой в различных соотношениях.

В качестве примера на рисунке 11-14 приведены спектры поглощения и флуоресценции бинарных растворов вода+этанол, вода+ДМФ и вода+диоксан красителя Суан 40 и ТО. При добавлении к водным растворам красителя Суан 40 и ТО этанола, ДМФ и диоксана наблюдается bathochromное смещение спектров поглощения на 5-7 нм для красителя Суан 40 и 2-3 нм для красителя ТО. При этом интенсивность спектров поглощения незначительно увеличивается, примерно на 1,2 раза для Суан 40 и 1,5-2 раза для ТО. При этом форма спектра красителей в бинарных растворителях немного сужена по сравнению со спектром поглощения водного раствора соответствующего красителя.

В спектрах флуоресценции растворов вода+этанол, вода+ДМФ и вода+диоксан для красителя Суан 40 наблюдается гипсохромное смещение примерно на 8-10 нм. Интенсивность свечения флуоресценции примерно в 2-2,5 раза. Для красителя ТО при переходе от водного раствора к растворам вода+этанол и вода+ДМФА в спектрах флуоресценции наблюдается смещение в сторону коротких длин волн на 5-8 нм, интенсивность свечения при этом уменьшается примерно в 1.5 раза. При переходе к раствору вода+диоксан наблюдается обратная картина. Интенсивность свечения флуоресценции увеличивается в 5 раз, а сам спектр смещается bathochromно на 10-12 нм. Для них по методике описанной в §2.3. были рассчитаны основные спектрально-люминесцентные характеристики: положение максимума поглощения (λ_{\max}^{abs}) и флуоресценции (λ_{\max}^f), коэффициент экстинкции (ϵ), сила осциллятора (f_e), квантовый выход (Φ) время жизни возбужденного

состояния (τ), частота 0-0 перехода и величина Стоксова сдвига (SS) которые приведены в таблице 4.

Таблица 4. Спектрально-люминесцентные характеристики изученных красителей в бинарных растворителях ($c=10^{-5}$ М).

Краситель	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{погл.}}$, (нм)	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{фл.}}$, (нм)	ϵ , (л×моль ⁻¹ × см ⁻¹)	f_e	τ , (нс)	ν_{0-0} , (см ⁻¹)	SS, (см ⁻¹)
1%воды+99%этанола							
Суан 40	445	479	67400	0.68	3.6	21370	1595
ТО	502	547	52900	0.77	5.3	18900	1638
1%воды+99%ДМФ							
Суан 40	430	483	67300	0.73	3.8	21600	2551
ТО	500	555	45300	0.69	5.8	17400	1981
1%воды+99%диоксана							
Суан 40	450	479	64800	0.75	3.6	21320	1345
ТО	503	533	41200	0.64	6.3	18690	1118

Такое изменение спектров поглощения, объясняется сольватохромией-изменением сольватных оболочек окружающих молекулы красителей, которая обусловлена универсальными и специфическими взаимодействиями молекул красителей с молекулами растворителя [83]. Универсальные взаимодействия определяются макроскопическими параметрами среды – показателем преломления (n_D) и диэлектрической проницаемостью (ϵ_D), а специфические нуклеофильностью (В) и электрофильностью (Е) [85]. Дисперсионные неспецифические взаимодействия связаны с тем, что между молекулами красителя и молекулами растворителя возникают осциллирующие диполи определяющиеся поляризуемостью их молекул, которая пропорциональна n_D . Усиление дисперсионных взаимодействий вещества со средой, то есть увеличение показателем преломления растворителя всегда приводит к батохромному сдвигу полос поглощения и флуоресценции. Это объясняется тем, что состояние S_1 поляризуется сильнее, чем S_0 , вследствие чего уровень S_1 понижается в большей степени, чем уровень S_0 при увеличении показателя преломления растворителя [86]. Рост

диэлектрической проницаемости растворителя и усиление электростатических взаимодействий могут также приводить как к батохромным, так и к гипсохромным сдвигам полос поглощения и флуоресценции.

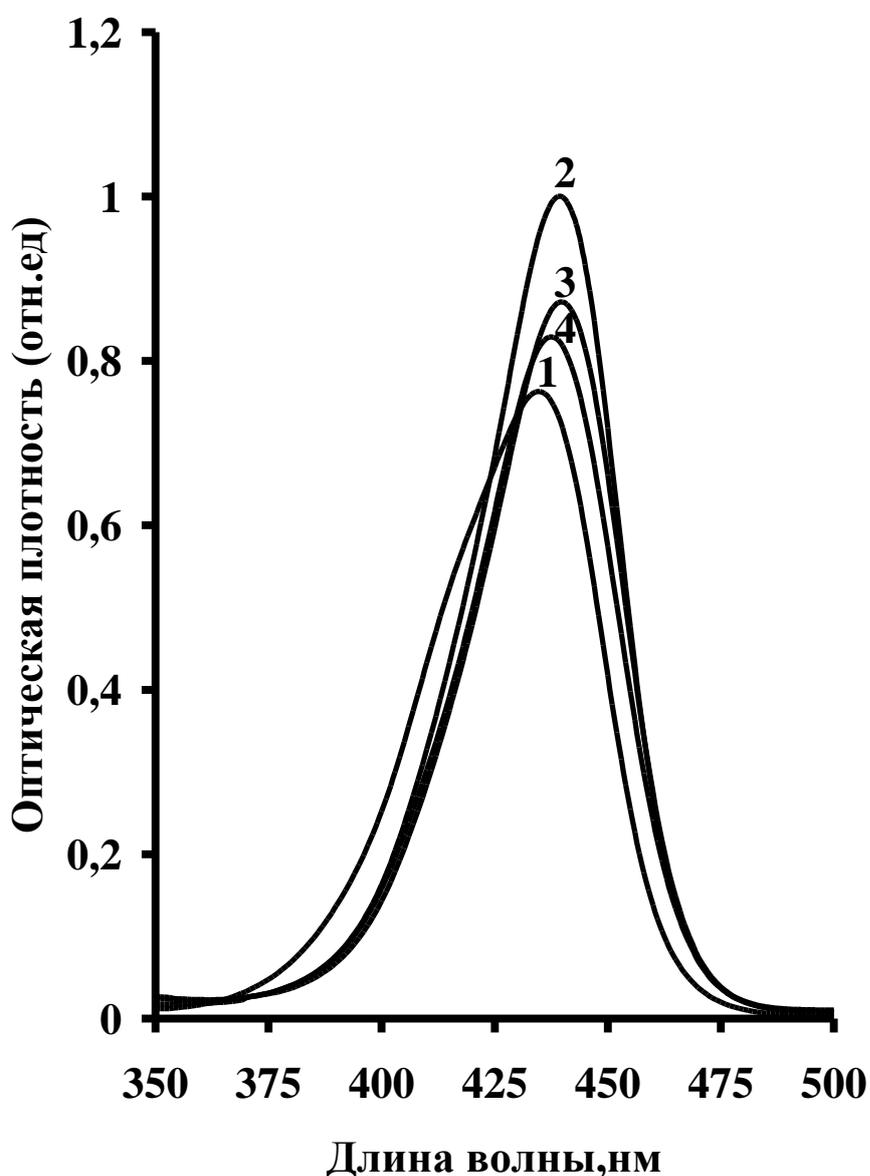


Рис.11. Спектры поглощения водных растворов красителя Суан 40 ($c=10^{-5}$ М) по мере добавления различных растворителей: 1- водный раствор, 2-1% воды+99%этанол, 3-1%воды+ 99% ДМФА, 4-1%воды+99% диоксана.

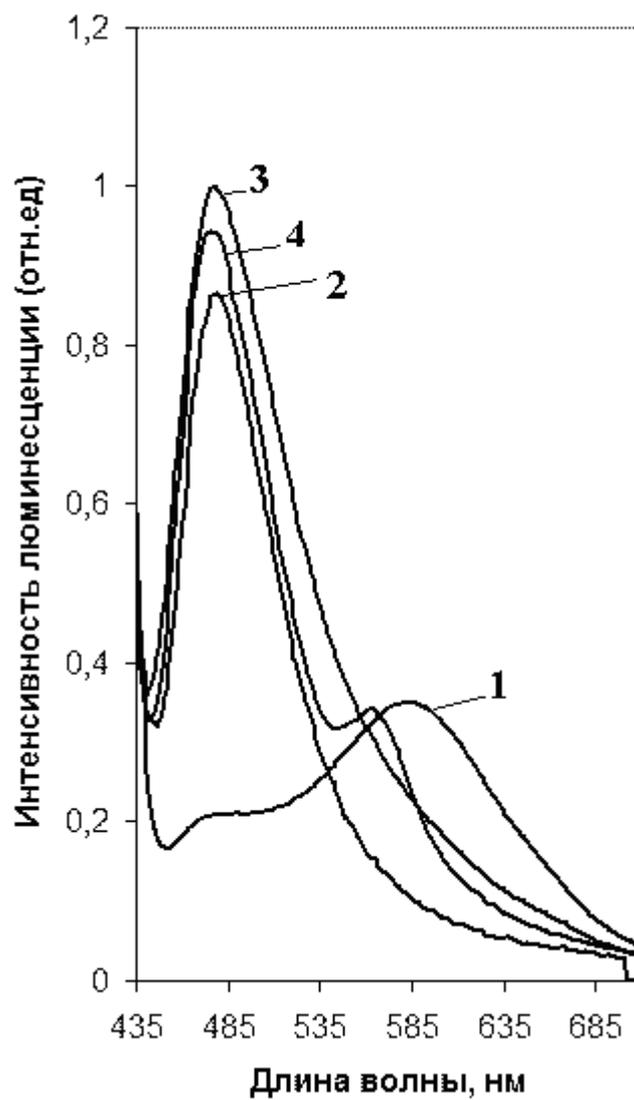


Рис.12. Спектры флуоресценции водных растворов красителя Суан 40 ($c=10^{-5}$ М) по мере добавления различных растворителей: 1- водный раствор, 2- 1% воды+99%этанол, 3-1%воды+ 99% ДМФА, 4-1%воды+99% диоксана.

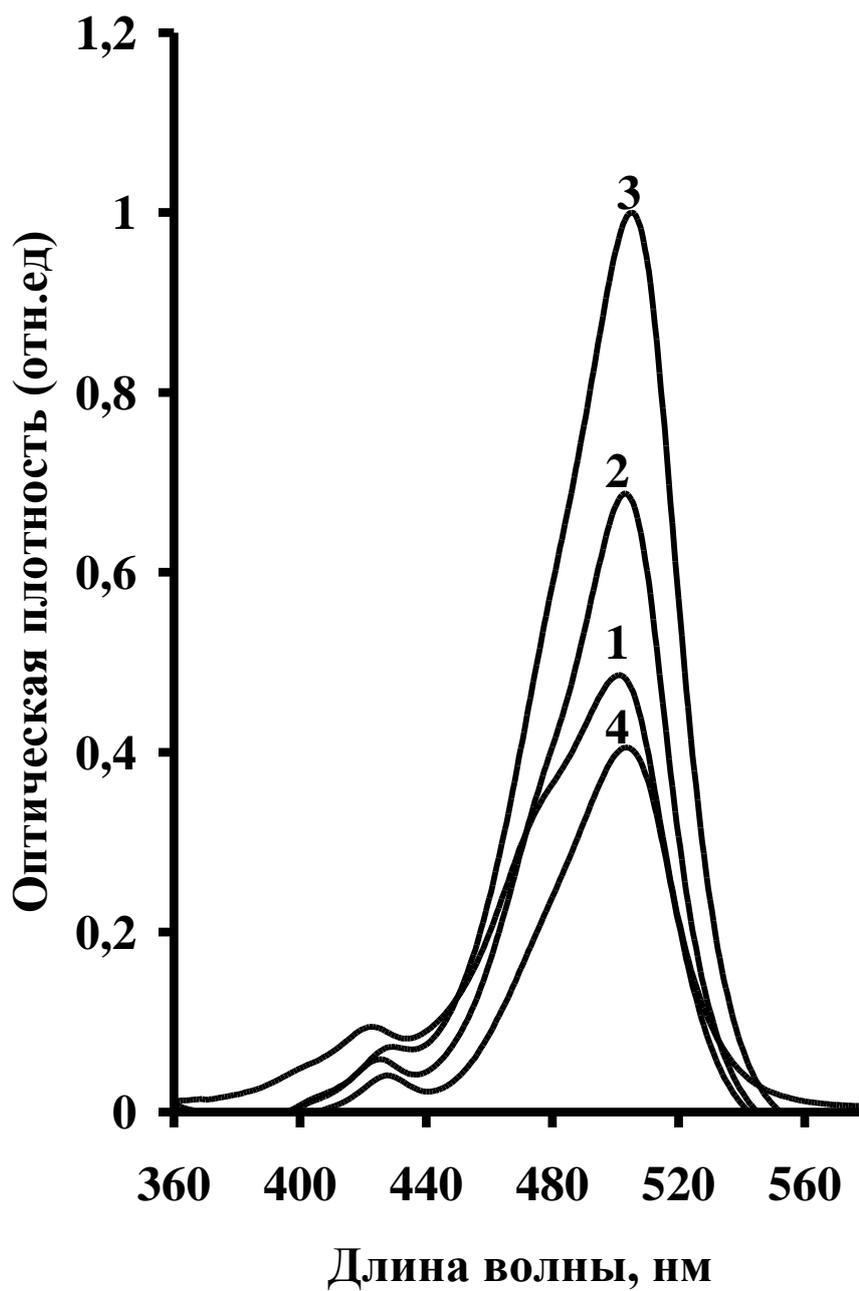


Рис.13. Спектры поглощения водных растворов красителя ТО ($c=10^{-5}$ М) по мере добавления различных растворителей: 1- водный раствор, 2-1% воды+99% этанола, 3-1%воды+99% ДМФА, 4-1% воды+99% диоксана.

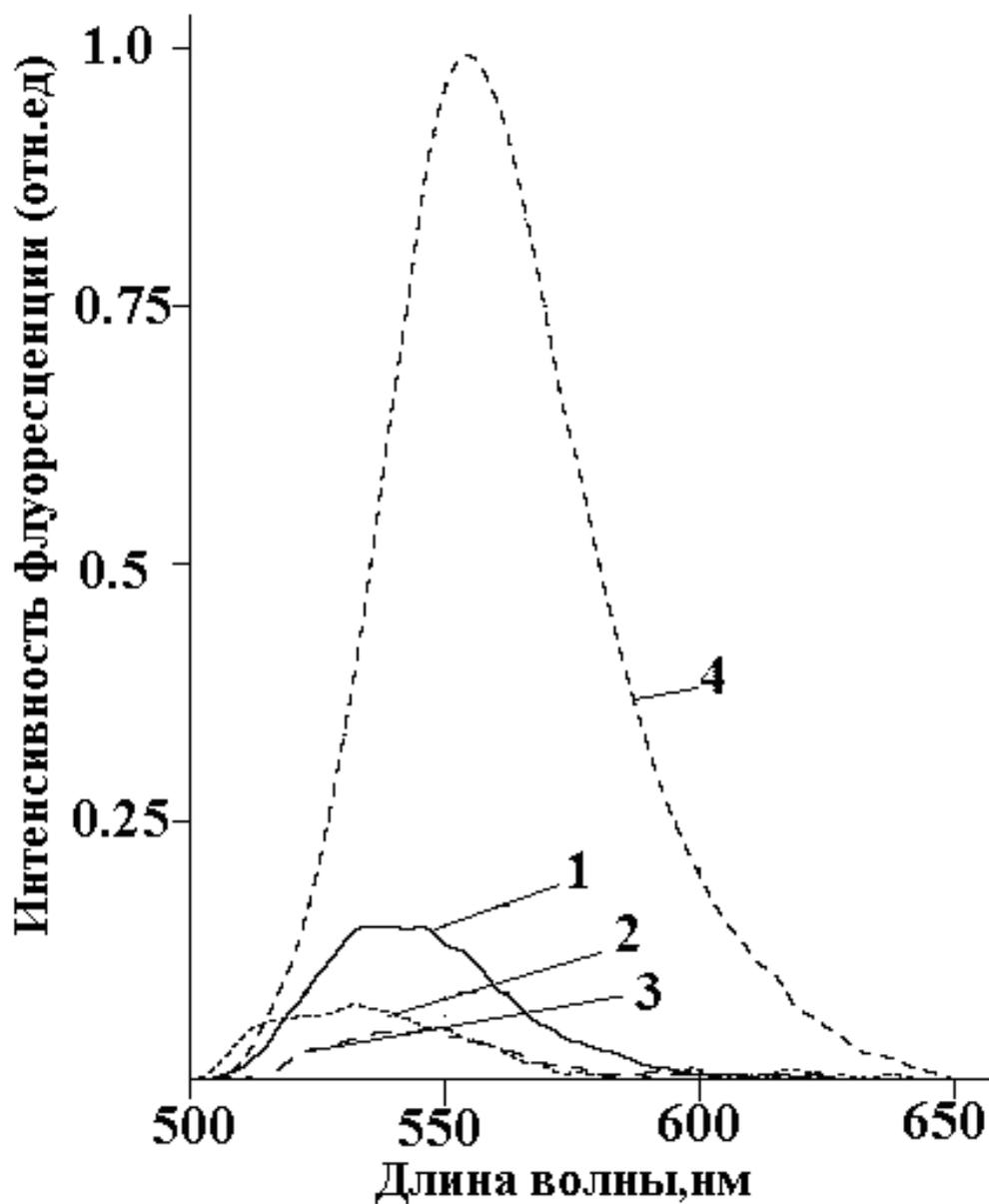


Рис.14. Спектры флуоресценции водных растворов красителя ТО ($c=10^{-5}$ М) по мере добавления различных растворителей: 1- водный раствор, 2-1% воды+99% этанола, 3-1%воды+99% ДМФА, 4-1% воды+99% диоксана.

Это объясняется тем, что сольватация стабилизирует состояние S_0 и возбужденное состояние S_1 молекулы красителей по отношению к вакууму в различной степени. Если по поглощению света дипольный момент молекулы увеличивается, полярный растворитель понижает энергию возбужденного состояния S_1 , что приводит к батохромному сдвигу (положительная сольватохромия). Гипсохромный сдвиг полос флуоресценции по-видимому объясняется тем, что при переходе к более или менее полярным растворителям может происходить обратная сольватохромия [85]. Этот тип сольватохромии реализовывался у полиметиновых красителей хромофоры, которых могут достигать идеального полиметинового состояния в слабо полярном растворителе [87]. Аналогичные явления наблюдались в работах [88-91] для других красителей, где замена растворителей с слабо полярно на сильно полярный растворитель или наоборот приводила к отклонению от идеального полиметинового состояния и изменению энергии электронного перехода. Следует отметить, что изученные красители являются солями, и в полярных растворителях могут находиться в дисоциированной форме, образовывать ионные комплексы между катионом красителя, его анионом и молекулами растворителя которые проявляют себя в спектрах поглощения в виде батохромных или гипсохромных сдвигов [84]. В нашем случае переход от водных растворов к бинарным растворам с полярными растворителями в спектрах поглощения сопровождается батохромными, а спектрах флуоресценции гипсохромными сдвигами что дает основание предположить существование изученных красителей в виде ионных комплексов. Батохромные сдвиги при увеличении размера катиона обусловлены дестабилизацией основного состояния по сравнению с возбужденным состоянием по мере увеличения этого размера. Возмущение молекулярного уровня органического аниона под влиянием поля связанного с ним катиона зависит от энергии электростатического взаимодействия. Поэтому возмущение приблизительно, обратно пропорционально расстоянию между ионами, определяемому суммой радиуса катиона и некоторой постоянной,

представляющей соответствующий вклад аниона [92]. Взаимодействие между анионом и катионом уменьшается не только с увеличением размера катиона но и с увеличением степени сольватации. Поэтому увеличение полярности растворителя также часто вызывает батохромные сдвиги оптического поглощения ионных ассоциатов. Сольватация также может приводить к образованию ионных ассоциатов разделенных растворителем или внешнесферных комплексов [92]. В последнем случае катион фактически окружен молекулами растворителя и заметно отделен от аниона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены электронные спектры поглощения и флуоресценции цианиновых красителей Суан 40 и ТО в воде и в растворителях различной природы: ПДР – этанол, ПАР – диоксан, амфотерном – ДМФ, а также в бинарной смеси воды с этанолом, ДМФ, диоксаном. На основе полученных экспериментальных данных для молекул, находящихся в мономерном состоянии, определены: коэффициент экстинкции (ϵ), сила осциллятора (f_e), радиационное время жизни возбужденного состояния (τ), частота чисто электронного перехода (ν_{0-0}) и величина Стоксового сдвига (SS).
2. Установлено, что при переходе от водных растворов к растворам в бинарных растворителях: вода+этанол, вода+ДМФ, вода+диоксан в спектрах поглощения наблюдается батохромное смещение полос, а в спектрах флуоресценции гипсохромное. Наблюдаемые спектральные проявления объяснены изменением сольватных оболочек молекул красителей.
3. Обнаружено, что по мере увеличения концентрации красителя в водном растворе у красителей Суан 40 и ТО образуются люминесцирующие ассоциаты, полосы свечения, которых расположены со стороны больших длин волн, по отношению к полосе мономерных молекул, а форма спектров поглощения уширяется и наблюдается падение поглощательной способности раствора. При этих же условиях в водных растворах красителя Суан 40 и ТО образуются люминесцирующие ассоциаты полоса поглощения, которых расположена со стороны коротких длин волн, по отношению к полосе мономерных молекул. Обнаруженные явления объясняется на основе экситонной теории Давыдова.

Список литературы

1. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., Наука, 1972, с 263.
2. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Труды ГОИ. Л., 1979, с 3-45.
3. Непорт Б.С. Четырехуровневая схема электронных состояний сложных молекул. Спектры замещенных полиенов. – Изв. АН СССР, сер. физ., 1987, т.426, № 2, с.233-241.
4. Гулис И.М., Комяк А.И. Особенности индуктивно-резонансного переноса энергии в условиях уширения электронных уровней органических молекул. –ЖПС, 1977, т.27, № 5, с.581-585.
5. Павлович В.С. Экзо-и эндотермические фотоиндуцированные процессы ориентационной релаксации в сольватных оболочках полярных молекул.- ДАН БССР, 1981, т.25, № 2, с. 120-122.
6. Мазуренко Ю.Т., Удальцов В.С. Спектральные релаксации флуоресценции. 1. Кинетика спектров, связанная с ориентационной релаксацией растворителя.- Опт. и спектр., 1987, т. 44, № 4, с.714-719.
7. Beveridge D.L., Joffe H.H. Electronic Structure and Spectra of cis-and trans-Stilbene.- J.Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p.5340-5346.
8. Коваленко Н.П., Алфимов М.В., Шекк Ю.Б. Спектрально-люминесцентные свойства и фотоизомеризация диарилэтиленов. – Черноголовка, 1977, с. 38 (препринт Ин-т хим. физ. АН СССР).
9. Kaganowich M., Fischer G., Fischer E. Temperature Dependence of Photoisomerization. VIII. J-Phenyl-2(2-Naphtrul)-ethylene.-Z. Phys. Chem., 1971, Bd. 76, s.79-84.
10. Sharafy S., Muszkat K.A. Viscosity Dependence of Fluorescence Quantum Yields.- J. Amer. Soc., 1971, vol.93, p.4119-4125.
11. Klueger J., Fischer G., Fischer E., Goedicke Ch., Stegemeyer H. The Fluorescence of the cis and trans forms of naphyl-ethylenes.- Chem. Phys. Letters, 1971, vol. 8, p.279-281.

12. Bent D. V., Schulte- Frohlinde D. Evidence for the Triplet Route in the Photochemical Trans $\xrightleftharpoons[\rightarrow]{\leftarrow}$ Cis Azomerization of Nitrostilbenes in Solution.- J. Phys. Chem., 1974, vol.78, p.451-454.
13. Wismonski –Kmittel T., Fischer G., Fischer E. Temperature Dependence of Photoisomerization. Part VIII. Excitedstate Behaviour of 1-Naphthyl-2-phenyl- and-Dinaphthyl-ethylenes and their Photocyclization Products and Properties of the Letter.-J. Chem. Soc. Perkin II, 1974, p.1930-1940.
14. Simitani M., Nagakura S., Yoshihara K. Laser photolysis study of trans \leftrightarrow cis photoisomerization of trans-1-phenyl-2-(2-naphthyl) ethylene.- Chem. Phys. Letters, 1974, vol.29, p.410-413.
15. Goedicke Ch., Stegemeyer H. Photochemische Ringschlussreaktionen von Naphthyl-athylenen.- Ber Bunsenges. physik. Chem., 1969 Bd.73, s.782-789.
16. Fischer G., Seger G., Muszkat K.A., Fischer E. Emissions of Sterically Hindered Stilbene Derivatives and Related Compounds. Part IV. Large Conformational Differences between Ground and Excited States of Sterically Hindered Stilbenes; Implications regarding Stokes Shifts and Viscosity or Temperature Dependence of Fluorescence Yields.- J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1975, p.1569-1576.
17. Alfimov M.V., Shek Yu. B., Kovalenko N.P. Conformational Fluorescence of Aromatic molecules which admit Rotation of Chromophoric Fragments Around a Single Chemical bond.- Chem. Phys. Lett., 1976, vol.43, p.154-156.
18. Shek Yu.B., Kovalenko N.P., Alfimov M.V. Conformational Fluorescence of Aromatic molecules and Phosphorescence of Aromatic molecules with a possibility of rotation of chromophoric fragments around single chemical bonds.- J. Luminescence, 1977, N15, p.157-168.
19. Hass E., Fischer G., Fischer E. Conformational Equilibria in 1,2-Diarylethylenes Manifested in Their Emission Spectra and Lifetimes.- J. Phys. Chem., 1978, vol.82, p.1638-1643.

20. Коваленко Н.П., Алфимов М.В., Абдукадыров А., Шекк Ю.Б. Фотоизмеризация диарилэтиленов. Зависимость квантовых выходов флуоресценции и фотоизомеризации нафтилэтиленов от частоты возбуждающего света. - Изв. АН СССР, сер.хим., 1979, № 6, с.1247-1251.
21. Гобов Г.В. Спектроскопия замороженных кристаллических растворов дифенилполиенов и полифенилов. - Опт. и спектр., 1963, т.15, № 3, с.362-370.
22. Нурмухаметов Р.Н., Малишина Л.А., Малкес Л.Я., Шубина Л.В. Электронные спектры диарилпроизводных 1,4-дивинилбензола. – Опт. и спектр., 1966, т.20, № 6, с.70-74.
23. Болотникова Т.Н., Гобов Г.В. Эмиссионные спектры некоторых полифенилов и дифенилполиенов.- Изв. АН СССР, сер.физ., 1963, т.27, № 5, с.683-685.
24. Непорент Б.С. Цикл флуоресценция. поглощения и строения уровней дифенилполиенов: Тез.докл. Всесоюз. Сов., посв. 90-летию академика Вавилов С.И., Л., 1981, с.126.
25. Красноовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.Химия 1976. с. 341.
26. Коваленко Н.П., Шекк Ю.Б., Малекс Л.Я., Алфимов М.В. Фотоизомеризация диарилэтиленов, сообщение 1. Нафтилэтилены. - Изв. АН СССР, сер.хим., 1975, № 2, с. 298-306.
27. Левшин Л.В. Спектроскопическое исследование процессов межмолекулярного взаимодействия в растворах красителей и других сложных органических соединений. Докторская диссертация.- М., 1967, с.387.
28. Лаптаев Н.Г., Богословский Б.М. Химия красителей.-М., Химия, 1970 с.423.
29. Низомов Н. Люминесценция ассоциированных молекул органических красителей в растворах и пленках.- Самарканд: Зарафшон, 1977.-145с.

30. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. – Изб. труды, Киев. Наукова думка, 1979. с.766.
31. Арван Х.Л., Глебовский Д.Н. О фотохимических реакциях в пиридиновых растворах тиазиновых красителей. - ЖФХ, 1961, т.35, № 12, с.2822-2824.
32. Григорян Э.В., Кантарджян Л.Г., Чиркин С.С. Исследование люминесценции ионных форм уранина и флуоресцеина. сер.физ., 1960, т.24, № 6, с.771-775.
33. Razwodowski M., Effect of pH on the fluorescence of thurescein solutions.- Acta phys.polon., 1961, vol.20, p.1005-1017.
34. Martin M.M., Lundgwist L. The pH dependence of pluorescein fluorescence.-Z. Luminescence, 1975, vol.10, N 6, p.381-390.
35. Арван Х.Л., Спектральное исследование ионной формы тиазиновых красителей и ее фотовосстановление.- ЖФХ, 1966, т.40, № 5, с.977-979.
36. Арван Х.Л., Корсуновский Г.А., Лебедев С.Ю. Фотовосстановление и деметилирование тиазиновых красителей на золе кремнезема. ДАН СССР, 1961, т.139, № 2, с.402-405.
37. Корсуновский Г.А. О фотохимических свойствах растворов оснаний красителей.- ЖФХ, 1966, т.40, № 10, с.2589-2592.
38. Белоцерковская Н.Г., Гинзбург О.Ф. О квазитаутомерных превращениях аминотрифенилкарбинолов. - ДАН СССР, 1965, т.155, № 5, с.1098-1103.
39. Шигорин Д.Н., Пак М.А., Козлов Ю.И. Элементарные акты образования катионов при фотолизе лейкооснований трифенилметановых красителей. ЖФХ, 1967, т.41, № 5, с.1220-1222.
40. Пак М.А., Шигорин Д.Н., Озерова Г.А. О механизме сенсibilизированного фотораспада некоторых производных трифенилметана в твердой фазе.- Изв. АН СССР, сер.физ., 1968, т.32, № 8, с.1442-1446.

41. Шигорин Д.Н., Пак М.А. Спектральное исследование механизма и продуктов фотолиза лейкооснований трифенилметановых красителей.- ЖФХ, 1967, т.41. № 9, с.2984-2951.
42. Вартамян А.Т., Сидоров А.Н. Исследование взаимодействия красителей с восстановителями методом инфракрасных спектров. Кристаллический фиолетовый.- ДАН СССР, 1967, т.112, № 1, с.1117-1120.
43. Вартамян А.Т. Обратимое выцветание твердых слоев трифенилметановых и ксантеновых красителей в парх гидразина.- ЖФХ, 1961, т.35, № 10, с.2241-2243.
44. Вартамян А.Т. Спектральное исследование взаимодействия твердых слоев профинового красителя с парами гидразина.- ДАН СССР, 1964, т.155, № 6, с.1394-1397.
45. Рубинов А.Н., Томин В.И. Спектроскопия неоднородного конфигурационного уширения в растворах красителей.- ЖПС, 1981, т.35 № 2, с.237-251.
46. Бушук Б.А., Муравьев А.А., Рубинов А.Н. Пикосекундная спектроскопия ориентационных состояний и сверхбыстрый перенос энергии в полярных растворах красителей.- Тезисы докл. XIX Всес. Съезда по спектроскопии. Томск, 1983, часть III, с.80-82.
47. Бушук Б.А., Рубинов А.Н., Ступак А.Н. Пикосекундная спектроскопия полярных растворов красителей при антистоксовском возбуждении. Acta phys. et chem. 1978. т.24, № 3, с.387-390.
48. Крысцов С.А. Пикосекундная спектроскопия тиюиндигоидных красителей и спиропиранов.- Автореф.канд.дисс., Черноголовка, 1983, с.20.
49. Рыжиков Б.Д., Левшин Л.В., Сенаторова Н.Р. О природе длинноволнового концентрационного смещения спектров люминесценции молекул красителей.- Опт. и спектр., 1978, т.45, № 2, с.282-287.

50. Галанин М.Д. и Чижикова З.А. Неоднородное уширение спектров и безызлучательные переходы в сложных молекулах.- Тезисы докл. XIX Всес. Съезда по спектроскопии. Томск, 1983, ч.Ш, с.191-162.
51. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и её измерение. –М.: МГУ, 1989. –280 с.
52. Низомов Н. Спектроскопическое исследование процессов молекулярной ассоциации в растворах ксантеновых красителей и других родственных органических соединений. Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Москва: МГУ, 1969. – 285 с.
53. Южаков В.И. Ассоциация молекул красителей и её спектроскопическое проявление // Успехи химии. –Москва, 1979. Т.48. –11. С.2007-2033.
54. Левшин Л.В., Лонская И.С. Зависимость ассоциации родаминов от структуры их молекул и природы растворителя // Оптика и спектроскопия. –Ленинград, 1961.Т.11, –№2. –С.278-280.
55. Акбарова Д.М. Спектроскопическое изучение влияния природы растворителей и структуры молекул красителей на их ассоциацию. Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Москва: МГУ, 1968. – 160 с.
56. Левшин Л.В., Низомов Н. Люминесцирующие ассоциаты родаминовых красителей и их спектроскопическое проявление // Вестник МГУ, сер.физ. и астр. –Москва, 1971. –№3. – С.252-256.
57. Низомов Н. Спектроскопическое исследование межмолекулярных взаимодействий и фотопревращений в растворах и пленках органических красителей. Дисс. докт. физ.-мат. наук. – Самарканд: СамГУ. 1984. – 417с.
58. Морозов Ю.В., Наберухин Ю.И., Гурский Г.В. О влиянии кристаллизации растворителя на люминесценцию красителей // Оптика и спектроскопия. –Ленинград, 1962. Т.12. –№3. – С.599-605.
59. Левшин Л.В., Славнова Т.Д., Южаков В.И. Спектроскопическое изучение особенностей ассоциации молекул родаминовых красителей.

- При низких температурах // Журнал прикладной спектроскопии. – Минск, 1970. Т.12. –№1. –С.90-96.
60. Левшин Л.В., Славнова Т.Д., Южаков В.И. Изучение люминесцентных свойств ассоциатов родаминовых красителей при низких температурах // Вестник МГУ, сер. физ. и астр. –Москва, 1973. –№4. –С.441-445.
61. Шеффер Ф.П. Лазеры на красителях. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1976. –330 с.
62. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей // Успехи химии. –Москва, 1991. Т.60. –№8. –С.1708-1743.
63. Шапиро Б.И. Исторический очерк спектральной сенсбилизации фотографических материалов // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. –Москва, 1989. Т.34. –№4. – С.254-266.
64. Акимов А.И., Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И. Перенос электронного возбуждения и генерационные характеристики смешанных растворов красителей в условиях неоднородного уширения спектров их молекул // Квантовая электроника. –Москва, 1981. Т.81. – №11. – С.2339-2344.
65. Левшин Л.Б., Бочаров В.Г., Влияние межмолекулярного взаимодействия на оптические свойства молекул красителя родамина 6Ж в бинарных растворителях. –Вест. МГУ. Сер. физ. и астр., 1965, № 4, с.78-82.
66. Левшин Л.В., Низамов Н. Люминесцирующие ассоциаты родаминовых красителей и их спектроскопическое проявление- Вест. МГУ, сер. физ. и астр., 1971, № 3, с.252-256.
67. Левшин. Л.В., Митцель Ю.А., Низамов Н. Особенности ассоциации молекул родаминовых красителей в неполярных растворителях.- Вест. МГУ. сер. физ.-астр., 1968, И6, с.65-71.

68. Левшин Л.В., Горшков В.К. Изучение природы сил связи ассоциированных молекул красителей в концентрированных растворах.- *Опт. и спектр.*, 1961 т.10, И6, 759-766.
69. Nikitine S. Etude de la perturbation de la resonance des electrons par un ompechment au centre de molecule polymethines dane I, approximation du modele metallique. Theorie des specters des ions du vt malachite, de chdral de micher et vert de bind-Schedeer.- *J Chem. Phys. et Phs. Biol.*, 1962, v.50. N6, p.407-414.
70. De-Vol H. Optical propeties molecular Aggregates.- *J. Chem. Phys.*, 1964. v.43, N9. p.3199-3208.
71. De-Vol H. Effect of Weak Cuopling on the Absorption Spectrum of an Aggegae of Chromophres.- *J. Chem.Phys.*, 1962, v.17, N7, p.1534-1540.
72. Альперович Л.И., Бабаев Т.Б. Эффект локального поля в электронных спектрах димеров красителей.- *Опт. и спектр.*, 1972, т.33, И4, с.779-781.
73. Атаходжаев А.К., Низамов Н., Джумадинов Р.Х., Умаров К.У. Спектроскопическое проявление люминесцирующих ассоциатов родамина Ж. *ДАН УзССР*. 1976, И3, с.38-39.
74. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситинов.- М., 1968, с.296.
75. Rhodes W. Hypochromism and Other Spectral Properties of Helical Polynuc Leotides.- *J Amer. Chem. Soc.* 1961. v.83. N7, p.3609-3617.
76. Tianko J. Hypochromism in polynucloodes. - *J. Amer.Chem. Soc.*, 1960. v.82, N18, p4785-4790.
77. Chambers R.W., Kasuwara F., Keung D.R. Effect of Dimer Formation of the Electronic Absorption and Fmission Spectra of Lonic Dyes, Photamines and ofher Common Dyes.- *J. Phys. Chem.*, 1966. vol.78. p.308-387.
78. Kajiwera T., Chambers R.W., Kcarns D.R. Dimer Spectra of Rhodamine D- *J. Chem.Phys. Lett.*, 1973. v.22, N1. p.37-40.
79. Гордон А., Форд. Р *Спутникхимика М, Мир 1976 550с.*
80. Выгодский М.Я, *Справочник по высшей математике М, Наука 1976, С, 481-483.*

- 81.Х. Бетхер, Ф. Дитц, Г., О. Беккер Введение в фотохимию органических соединений. М. Химия. 1976 41-87 с.
- 82.Н.Низомов. Люминесценция ассоциированных молекул органических красителей в растворах и пленках. Зарафшон Самарканд 1997. 145 с.
- 83.N.Kato, K.Yuasa, T.Araki, I.Hirosawa, M.Sato, N.Ikeda, K.Imura, Y.Uesu, Determination of a Merocyanine J-Aggregate Structure and the Significant Contribution of the Electric Dipole Interaction to the Exciton Band Wavelength, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 136404.
- 84.A.A. Ishchenko, Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes, Naukova dumka, Kiev. 1994.
- 85.Ch.Reichardt, Solvents and solvents effect in organic chemistry, third ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- 86.N.Kh.Ibrayev, S.A.Yeroshina, A.A.Ishchenko, I.L.Mushkalo, Investigation of Conformational and Electron Properties of Biscyanine Dyes. *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 427 (2005) 139-148.
- 87.L.Silva, C.Machado, M.C.Rezende, On the solvatochromic reversal of merocyanine dyes. Part 1. The UV–VIS spectroscopic behaviour of vinylogous-pyridones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1995) 483-488.
- 88.S.T.Abdel-Halim, M.K.Awad, Absorption, fluorescence, and semiempirical ASED-MO studies on a typical Brooker's merocyanine dye, *J. Mol. Struc.* 754 (2005) 16-24.
- 89.D.C.Da Silva, I.Ricken, M.A. Silva, V.G.Machado, Solute-solvent and solvent-solvent interactions in the preferential solvation of Brooker's merocyanine in binary solvent mixtures, *J.Phys. Org.Chem.* 15 (2002) 420-427.
90. N.Bevilaqua, D.C.Da Silva, V.G.Machado, Preferential solvation of Brooker's merocyanine in binary solvent mixtures composed of formamides and hydroxylic solvents, *Spectrochim. Acta, Part A.* 60 (2004) 951-958.

- 91.S.Arai, M.Hida,T.Yamagishi, Solvatochromism of stilbazolium merocyanine-type dyes containing a benzoquinolizinium ring, *Dyes Pigm.* 29, 4 (1995) 263-273.
- 92.T.A.Shakhverdov, Z.N.Turaeva, N.Nizomov, V.L.Ermolaev, Luminescence study of the association of eosin with ions of rare-earth elements in water, *Optics and spectroscopy.* 87, 2 (1999) 253-257. (in Russian).