

ПРИРОДА КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

*Л. В. Лёвшин, Е. Ю. Бехли, Т. Д. Славнова
и В. И. Южаков*

Для растворов родаминовых красителей в полярных растворителях изучены концентрационные зависимости выхода люминесценции, длительности возбужденного состояния и молекулярного веса. Установлено, что в концентрированных растворах молекулы этих красителей образуют нелюминесцирующие ассоциаты, вызывающие концентрационное тушение люминесценции. Предложен метод его разделения на тушение за счет неактивного поглощения ассоциатов и миграции на них энергии возбуждения.

В работе [1] было показано, что концентрационное тушение люминесценции (КТЛ) растворов, в которых ассоциация молекул красителей сопровождается деформациями их электронных спектров поглощения, обусловлено неактивным поглощением нелюминесцирующих ассоциатов и миграцией энергии с мономеров на эти ассоциаты. Миграция же энергии возбуждения между мономерными молекулами КТЛ не вызывает. Однако оставалась неясной природа КТЛ, не сопровождающегося изменениями спектров поглощения исследуемых растворов. В этом случае падение выхода люминесценции наблюдается при таких концентрациях, когда расстояния между молекулами красителя становятся $\sim 20 \div 30 \text{ \AA}$. В этих условиях при значительном перекрытии их спектров поглощения и люминесценции может осуществляться эффективный резонансный перенос энергии возбуждения. При изучении вязких или твердых растворов этот процесс проявляется в развитии концентрационной деполяризации их свечения [2-5].

Для подобных растворов в работах [2, 6] была предложена миграционная теория КТЛ, согласно которой падение выхода свечения, сопровождающееся уменьшением среднего времени возбужденного состояния молекул красителей, объяснялось передачей энергии возбуждения между их мономерами. При этом единственным критерием отсутствия физико-химических изменений в растворе, в частности, отсутствия в нем ассоциированных молекул авторы считали постоянство электронного спектра поглощения. Однако деформации электронного спектра поглощения, происходящие при ассоциации, существенно зависят от силы взаимодействия между молекулами в ассоциате, которая во многом определяется их взаимными расстояниями и ориентацией [7, 8]. В большинстве случаев димеризация красителей приводит к расщеплению верхних возбужденных уровней взаимодействующих молекул, благодаря чему спектр поглощения ассоциатов содержит две полосы поглощения. При этом длинноволновая полоса в спектре поглощения димера или полностью совпадает с полосой мономеров или сдвигается по отношению к ней на $2 \div 5 \text{ нм}$ в сторону длинных волн [9-11]. Для димеров, у которых угол между плоскостями ассоциированных молекул очень велик и составляет $140 \div 180^\circ$, наиболее интенсивной оказывается длинноволновая полоса, и спектр димеров будет близок

с мономерной полосой поглощения. В этом случае при небольших степенях ассоциации общий спектр поглощения практически не будет изменяться при увеличении концентрации раствора. Именно такие эффекты можно ожидать в полярных растворителях (в спиртах и других органических средах), где сильное взаимодействие молекул красителей с растворителем не только снижает их степень ассоциации, но и не дает возможности образоваться ассоциатам, в которых плоскости объединившихся молекул располагались бы параллельно или под небольшими углами друг к другу [12]. Следовательно, отсутствие деформаций у электронных спектров поглощения красителей не может служить надежным доказательством того, что в их растворах ассоциационный процесс не получил заметного развития. Для ответа на этот вопрос при изучении концентрационных эффектов в таких растворах необходимо привлекать не только спектроскопические,

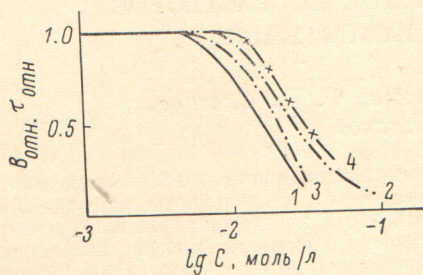


Рис. 1. Зависимость относительного выхода люминесценции $V_{отн}$. (1 — родамин 6Ж, 2 — родамин С) и относительного времени жизни возбужденного состояния $\tau_{отн}$. (3 — родамин 6Ж, 4 — родамин С) молекул родаминовых красителей в этаноле от концентрации.

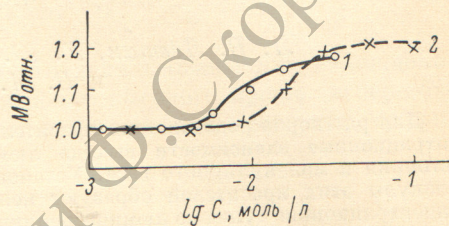


Рис. 2. Зависимость относительного МВ родаминов 6Ж (1) и С (2) в этаноле от концентрации ($T = +30^\circ \text{C}$).

но и физико-химические методы, позволяющие непосредственно определять молекулярные веса находящихся в растворе частиц.

Настоящая работа посвящена изучению природы КТЛ спиртовых растворов ксантеновых красителей — родаминов 6Ж, Ж, С и 3Б.

У спиртовых растворов родаминов при концентрациях, с которыми работали авторы [2, 6], наблюдается сильное КТЛ. Так, выход люминесценции родаминов 6Ж и С уменьшается в ~ 10 раз при возрастании концентрации их спиртовых растворов до $5 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л соответственно. На рис. 1 представлена зависимость относительного выхода люминесценции родаминов 6Ж и С от концентрации в этаноле (кривые 1 и 2). Аналогичная картина наблюдается при растворении этих красителей и в других полярных органических растворителях (в метиловом и пропиловом спиртах, в формамиде и т. д.), а также и для других красителей родаминового ряда (родаминов Ж, 3Б и бутилродамин С). Одновременно с КТЛ в этих растворах происходит и концентрационное уменьшение времени жизни возбужденного состояния τ молекул родаминовых красителей (рис. 1, кривые 3 и 4).¹ При этом наблюдаемое КТЛ и сокращение τ не сопровождаются заметными деформациями электронных спектров поглощения исследованных красителей. В соответствии с [2, 6] наблюдаемое КТЛ должно быть объяснено миграцией энергии от возбужденных к невозбужденным молекулам красителей, находящихся в мономерном состоянии.

Вместе с тем в [14] были получены данные, указывающие на наличие в спиртовых растворах при комнатной температуре ассоциированных молекул родаминовых красителей. Прямым подтверждением этого важного для понимания природы КТЛ факта может служить определение сред-

¹ Длительность возбужденного состояния измерялась на установке и по методу, описанном в [13]. Авторы благодарны В. З. Пащенко за содействие и помощь в проведении этих измерений.

нечисленного молекулярного веса (МВ) исследуемых красителей методом измерения тепловых эффектов конденсации [15].

Измерение МВ этим методом состоит в том, что после установления в объеме измерительной ячейки насыщающего давления паров растворителя, на один из двух помещенных в ней термодатчиков (терморезисторов) наносится капля растворителя, а на другой — капля исследуемого раствора. Вследствие более низкой упругости пара растворителя начинается его конденсация на каплю раствора. Возникающая при этом за счет тепла конденсации разность температур между каплями раствора и растворителя фиксируется терморезисторами, регистрируется показаниями гальванометра и используется затем для расчета МВ исследуемого вещества. Если показание гальванометра ΔN , то его связь с МВ определяется формулой

$$МВ = \frac{K g_s M_s}{G_s \Delta N}, \quad (1)$$

где g_s — навеска исследуемого вещества (в г), растворенная в G_s -граммах растворителя с молекулярным весом M_s , K — константа прибора, определяемая по эталонным растворам веществ известного молекулярного веса.²

На рис. 2 приведена зависимость относительного МВ родаминов 6Ж и С в этаноле от их концентрации. Из рис. 2 видно, что при значительном увеличении концентрации величина среднечисленного МВ у обоих красителей заметно возрастает. При этом увеличение МВ родамина С начинает обнаруживаться при более значительных концентрациях раствора, чем у родамина 6Ж. Следует отметить, что такое возрастание МВ не может быть связано с увеличением числа ассоциатов типа краситель—растворитель, так как концентрация спирта во всех исследованных растворах по крайней мере на два порядка выше концентрации молекул родаминов. Вместе с тем приведенная зависимость МВ от концентрации не может быть обусловлена и причинами, связанными только с неидеальностью исследуемых растворов [16]. Поэтому наблюдаемое увеличение МВ следует отнести за счет образования ассоциатов типа краситель—краситель. При этом существенно отметить, что увеличение МВ происходит именно при тех концентрациях, при которых получает развитие КТЛ исследуемых растворов.

Температурные опыты, проведенные с концентрированными этаноловыми растворами родамина 6Ж и С, показали, что при нагревании относительный выход люминесценции обоих красителей заметно возрастает (рис. 3). Одновременно с этим наблюдается уменьшение среднечисленного МВ. Так, нагревание раствора родамина С на 10°C уменьшает среднечисленный МВ на $\sim 10\%$. Как видно из рис. 3, увеличение выхода люминесценции и уменьшение МВ (черные точки) происходят параллельно друг другу. Оба этих факта, подтверждая существование ассоциированных молекул родаминов 6Ж и С, указывают на их разрушение при повышении температуры.

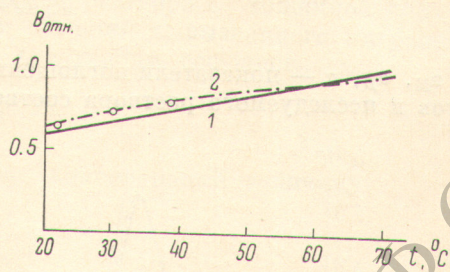


Рис. 3. Зависимость относительного выхода люминесценции $V_{отн.}$ этаноловых растворов родаминов от температуры.

1 — 6Ж ($C=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л), 2 — С ($C=1 \times 10^{-4}$ моль/л). Точками отмечено возрастание относительного числа мономеров в растворе родамина С при повышении температуры.

² В качестве эталонов обычно используют растворы монодисперсных фракций полиэтиленгликолей с МВ, варьируемых в диапазоне от 300 до 20 000. Значение определенной нами константы K по этаноловому раствору родамина 6Ж с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, при которой в нем содержится лишь мономерная форма молекул красителя, хорошо совпадает с ее значением, определенным по эталонному раствору полиэтиленгликоля с МВ=1000.

Таким образом, полученные результаты содержат прямые экспериментальные доказательства того, что при комнатной температуре в высококонцентрированных спиртовых растворах родаминовых красителей заметная часть их молекул находится в ассоциированном состоянии. Так, при $C=5 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, для родаминов 6Ж и С соответственно степень ассоциации их растворов составляет $\sim 20\%$. При комнатной температуре эти ассоциаты не обладают люминесцентной способностью, а их спектры поглощения не очень сильно отличаются от электронных спектров поглощения соответствующих мономеров. Действительно, на рис. 4 сопоставлены вычисленные по формуле

$$\alpha_D = \frac{\alpha - \alpha_M X}{1 - X} \quad (2)$$

(α_M , α_D , α — показатели поглощения в длине волны λ мономеров, ассоциатов и исследуемого раствора соответственно, X — доля мономеров) спек-

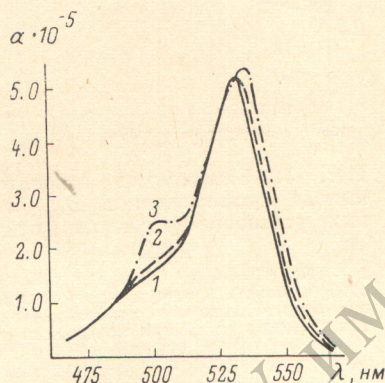


Рис. 4. Спектры поглощения мономеров (1), раствора $C=5 \cdot 10^{-1}$ моль/л (2) и ассоциатов (3) родамина 6Ж в этаноле.

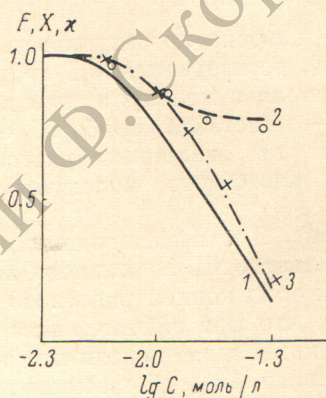


Рис. 5. Суммарное КТЛ (1), тушение вследствие неактивного поглощения ассоциатов (2) и миграционное тушение (3) этаноловых растворов родамина 6Ж; крестики — значения $\tau_{отн.}$.

тры поглощения мономеров и ассоциатов родамина 6Ж в этаноле. Относительно небольшие различия спектров поглощения мономеров и ассоциатов родаминов в спиртах по сравнению с тем, что имеет место в воде и в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей [9], связано с изменением строения их ассоциированных комплексов. Действительно, пользуясь соотношением, взятым из [17]

$$\frac{f_K}{f_D} = \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}, \quad (3)$$

где f_K и f_D — силы осцилляторов, соответствующих коротковолновой и длинноволновой полосам в спектре поглощения ассоциатов, можно вычислить углы между плоскостями объединившихся молекул родаминов 6Ж и С. Эти углы оказались равными для них ~ 130 и $\sim 135^\circ$ соответственно, что примерно в 1.5 раза превышает значение углов между молекулами родамина 6Ж, образующими ассоциаты в смесях полярных и неполярных растворителей при тех же степенях ассоциации красителя [18]. Эти различия могут быть отнесены за счет изменения влияния окружающей среды, так как в [18] было показано, что по мере увеличения активности используемого полярного растворителя в его смеси с CCl_4 наблюдается возрастание угла между ассоциирующими молекулами красителя. Образование таких ассоциатов в спирте может быть связано с сильной сольватацией молекул красителей.

Таким образом, в концентрированных спиртовых растворах образуются нелюминесцирующие ассоциаты родаминов и в соответствии с ассоциационной теорией КТЛ последнее обусловлено их неактивным поглощением и миграцией энергии с возбужденных мономеров на эти ассоциаты. Для количественного разделения этих двух видов тушения был использован известный метод, предложенный в [19], с той только разницей, что доля мономерных молекул X в растворе устанавливалась по изменению МВ красителя.

В тонких слоях, где поглощение возбуждающего света не превышает 5%, интенсивность люминесценции J в длине волны λ связана с интенсивностью возбуждающего света I , показателем поглощения мономеров α_M в длине волны λ , концентрацией раствора C , толщиной слоя l , долей мономеров X и коэффициентом тушения κ , вызванного миграцией энергии возбуждения на ассоциаты, следующим соотношением:

$$J = I \alpha_M C l X \kappa. \quad (4)$$

Измеряя для растворов различных концентраций величину

$$F(C) = \frac{J}{I \alpha_M C l} = X \kappa, \quad (5)$$

можно установить ход суммарного КТЛ. Разделив эту зависимость на кривую $X = X(C)$, характеризующую тушение, вызванное неактивным поглощением, можно получить зависимость $\kappa = \kappa(C)$, определяющую ход миграционного тушения. Результаты таких расчетов приведены на рис. 5, из которого видно, что основной вклад в суммарное КТЛ спиртовых растворов родамина 6Ж (кривая 1) вносит тушение за счет миграции энергии возбуждения (кривая 3). Тушение же вследствие неактивного поглощения ассоциатов (кривая 2) играет второстепенную роль. Аналогичные результаты получаются и для спиртовых растворов родамина С.

Сопоставление хода миграционного тушения для родамина 6Ж (рис. 5, кривая 3) и родамина С с зависимостью $\tau_{отн.}$ от концентрации (рис. 1, кривые 3, 4) показывает, что в пределах ошибок опыта эти кривые для обоих красителей совпадают между собой. Этот факт, подтверждающий справедливость ассоциационной теории КТЛ, не вызывает удивления, так как тушение за счет неактивного поглощения возбуждающего света ассоциатами не должно приводить к уменьшению τ мономерных молекул. Следовательно, зависимость $\tau_{отн.}$ от концентрации может количественно характеризовать ход миграционного КТЛ. Учитывая это обстоятельство в дальнейшем, можно решать обратную задачу: имея кривую суммарного КТЛ $F(C)$ и зависимость $\tau_{отн.}(C)$, характеризующую миграционное тушение $\kappa(C)$, нетрудно выделить КТЛ красителя, обусловленное неактивным поглощением ассоциатов $X(C)$, и, следовательно, определить степень ассоциации и спектр поглощения ассоциированных молекул красителя. На рис. 5 кружками отмечены результаты этих расчетов для родамина 6Ж. Как видно из рис. 5, расчетные данные хорошо совпадают с экспериментальной кривой $X(C)$.

Из рис. 1 видно, что КТЛ родамина 6Ж возникает при концентрациях, несколько меньших, чем у родамина С. Это связано с тем, что в спиртовых растворах молекулы родамина 6Ж проявляют большую склонность к ассоциации (рис. 2). Кроме того, перекрытие спектров поглощения и люминесценции у родамина 6Ж больше, чем у родамина С. Для его количественной характеристики можно воспользоваться коэффициентом перекрытия спектров $\bar{\alpha}$, который рассчитывается с помощью несколько видоизмененной по сравнению с приведенной в [2] формулы

$$\bar{\alpha} = \frac{\int F(\nu) \alpha(\nu) d\nu}{\int F(\nu) d\nu}, \quad (6)$$

где $F(\nu) = I(\nu)/h\nu$ — квантовая интенсивность люминесценции мономеров в частоте ν , $\alpha(\nu)$ — показатель поглощения ассоциатов (а не мономеров, как в [2]) в частоте ν .

Проведенные расчеты показали, что для родамина 6Ж значение $\bar{\alpha} = 0.95$, а для родамина С $\bar{\alpha} = 0.40$. Поэтому вероятность миграции энергии возбуждения с мономеров на ассоциаты, которая, как мы видели, является основной причиной, вызывающей КТЛ спиртовых растворов исследованных красителей, в случае родамина 6Ж будет существенно большей. Все это и приводит к тому, что КТЛ у родамина 6Ж начинает проявляться при меньших концентрациях и идет более интенсивно.

Следует отметить, что при растворении красителей в воде или в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей зачастую главную роль в развитии КТЛ играет тушение за счет неактивного поглощения их ассоциатов [19, 20]. Ослабление миграционного тушения в этих случаях может происходить в результате уменьшения коэффициента перекрытия спектров люминесценции мономеров с коротковолновой полосой поглощения ассоциатов красителя. Действительно, для родамина 6Ж в бинарной смеси 10% пропилового спирта с 90% CCl_4 $\bar{\alpha} = 0.24$, а для родамина С в воде $\bar{\alpha} = 0.30$ [1].

Таким образом, полученные результаты показывают, что КТЛ всегда связано с возникновением ассоциированных молекул красителей в растворах, что полностью подтверждает справедливость ассоциационной теории концентрационного тушения люминесценции.

Литература

- [1] Л. В. Левшин, Н. Низамов. Вестн. МГУ, № 3, 42, 1969.
- [2] М. Д. Галанин. Тр. ФИАН, 12, 3, 1960.
- [3] Th. Förster. Ann. d. Phys., 2, 55, 1948.
- [4] И. Н. Козлов, А. М. Саржевский. Ж. прикл. спектр., 14, 1033, 1971.
- [5] А. М. Саржевский, А. Н. Севченко. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1412, 1958.
- [6] С. И. Вавилов. Собрание сочинений, т. II, стр. 383. Изд. АН СССР, М., 1952.
- [7] А. С. Давыдов. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Изд. АН УССР, Киев, 1951.
- [8] А. А. Иванов, А. А. Пурецкий, А. В. Лукашин, В. И. Пермогоров, М. Д. Франк-Каменецкий. Опт. и спектр., 32, 481, 1972.
- [9] В. Г. Бочаров, Л. В. Левшин. Вестн. МГУ, № 4, 78, 1965.
- [10] Л. В. Левшин, Д. М. Акбарова. Ж. прикл. спектр., 3, 441, 1965.
- [11] A. Monahan, J. Vlado, A. De Luca. J. Phys. Chem., 76, 446, 1972.
- [12] Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, Ю. А. Митцель. Ж. прикл. спектр., 8, 283, 1968.
- [13] В. В. Арсеньев, Г. А. Гаванин, В. З. Пашенко, С. П. Протасов, А. Б. Рубин, Л. Б. Рубин. Ж. прикл. спектр., 18, 1093, 1974.
- [14] Е. Г. Баранова. Опт. и спектр., 13, 801, 1962.
- [15] Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис. Новое в методах исследования полимеров, стр. 55. Изд. «Мир», М., 1968.
- [16] С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, стр. 212. Изд. «Наука», М., 1963.
- [17] М. Д. Франк-Каменецкий. Сб. «Физические методы исследования белков и нуклеиновых кислот», стр. 115. Изд. «Наука», М., 1967.
- [18] Д. М. Акбарова, Л. В. Левшин, З. С. Клеменкова. Ж. прикл. спектр., 11, 148, 1969.
- [19] В. Л. Левшин, Е. Г. Баранова. Опт. и спектр., 6, 55, 1969.
- [20] Л. В. Левшин, Н. Низамов. Ж. прикл. спектр., 5, 745, 1966.

Поступило в Редакцию 7 июня 1972 г.