

Н. Г. БАХШИЕВ, И. В. ПИТЕРСКАЯ, В. И. СТУДЕНОВ, С. Ф. ГЕРАСИМОВ
**ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ
ЖИДКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ЧАСТОТЫ
ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА**

(Представлено академиком Б. П. Никольским 3 IV 1972)

К настоящему времени в литературе накоплен большой материал, касающийся влияния межмолекулярных релаксационно-флуктуационных процессов ориентационной и трансляционной природы на различные характеристики (спектральные, временные, поляризационные и др.) люминесценции молекул в растворах. При этом показано (см., например, (1-10)),

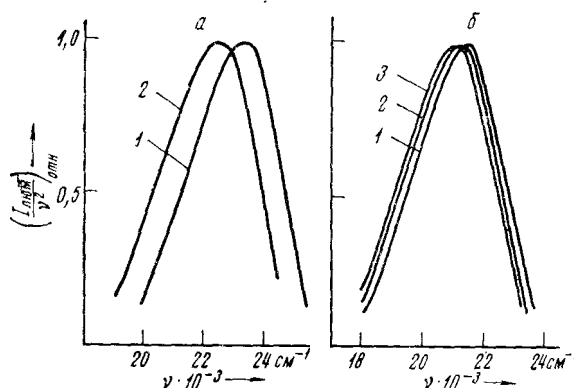


Рис. 1. Спектры люминесценции раствора 3-аминофталимида в *n*-гексане с добавками изопропилового спирта при $T = -45^\circ$ и возбуждении светом различных длин волн. Концентрация добавки (об.%): *a* — 0,01; *b* — 1,25. Длина волны возбуждающей радиации (мк): 1 — 365; 2 — 405; 3 — 436

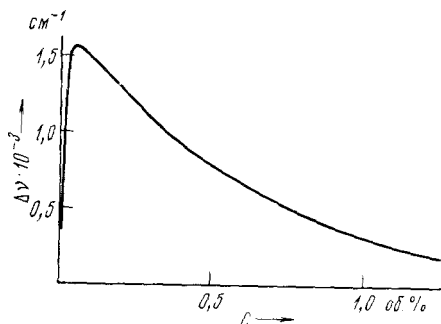
что указанные процессы, принципиально свойственные жидкому состоянию вещества, весьма ярким и характерным образом проявляются в спектрах люминесценции, определяя многие наиболее общие закономерности их изменения (включая факты нарушения универсального соотношения (8, 10)) при широкой вариации условий эксперимента. В частности, обнаруженное недавно явление так называемой батохромной люминесценции (11, 12) (зависимость спектра флуоресценции замороженных растворов от частоты возбуждающего света) является следствием флуктуационного распределения поглощающих и излучающих свет молекул по степени их взаимодействия с окружающей средой (растворителем) в условиях, когда указанное распределение фиксировано и отвечает основному (нормальному) состоянию исследуемых молекул, будучи, таким образом, неравновесным по отношению к электроновозбужденным молекулам.

Последовательный анализ статистического характера взаимодействия молекул растворенного вещества с растворителем, состоящим из двух и более компонент (например, полярной и неполярной) приводит к выводу, что зависимость спектра люминесценции от частоты возбуждающего света может наблюдаться в этом случае не только в жестких (замороженных), но и в жидких растворах. Объясняется это тем, что в отличие от жидкого раствора в индивидуальном растворителе, в котором флуктуационное распределение определяется преимущественно межмолекулярными силами ориентационной природы, для многокомпонентного раствора характерно наряду с этим еще распределение молекул растворенного вещества по со-

ставу их сольватных оболочек (т. е. относительно содержанию в них молекул растворителей разного сорта) (¹³⁻¹⁵). Ожидаемая зависимость является при этом следствием существенного различия в скоростях протекания межмолекулярных релаксационных процессов ориентационного и трансляционного характера, вызванных оптическим возбуждением исследуемой молекулы.

Действительно, в жидких системах равновесное ориентационное распределение молекул окружения по отношению к электроновозбужденной молекуле растворенного вещества восстанавливается за время 10^{-10} – 10^{-11} сек., благодаря чему указанные распределения для основного и возбужденного состояний являются независимыми, а спектр люминесценции жидкого раствора в индивидуальном растворителе не зависит от условий возбуждения. В противоположность этому, равновесное распределение по составу сольватных оболочек, достигаемое в результате существенно более медленных диффузионных (трапсационных) перемещений частиц жидкости, может не успеть реализоваться к моменту испускания (т. е. за время, составляющее обычно 10^{-8} – 10^{-9} сек.), вследствие чего этот вид флуктуационного распределения для возбужденного состояния будет зависеть от основного, что, в свою очередь, должно проявиться в зависимости спектра люминесценции жидкого многокомпонентного раствора от частоты возбуждающего света. Подчеркнем еще раз, что в рассматриваемых условиях

Рис. 2. Зависимость смещения $\Delta\nu$ максимума спектра люминесценции 3-аминофталимида в бинарном растворителе (*n*-гексан + изопропиловый спирт) от концентрации полярного компонента при переходе от стоксовского возбуждения ($\lambda = 365$ мμ) к антистоксовскому ($\lambda = 405$ мμ) для $T = -45^\circ \text{C}$



указанная особенность принципиально свойственна именно многокомпонентным растворам и не должна иметь места для растворов в индивидуальных растворителях.

Как показали выполненные нами эксперименты, ожидаемые зависимости действительно наблюдаются на опыте. Для примера на рис. 1 приведены соответствующие данные, относящиеся к растворам 3-аминофталимида в смесях *n*-гексана с различными добавками изопропилового спирта при температуре -45° . Существенно, что в тех же условиях для растворов в индивидуальных растворителях (*n*-гексан или спирт) зависимость спектра люминесценции от $\lambda_{\text{возб}}$ отсутствует. На рис. 2 показано, как меняется величина смещения спектра люминесценции $\Delta\nu$ 3-аминофталимида при переходе от стоксовского возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ мμ) к антистоксовскому ($\lambda_{\text{возб}} = 405$ мμ) в зависимости от концентрации спирта в растворе. Примечательно, что область концентраций, отвечающих наибольшей величине эффекта, соответствует условиям, при которых имеет место наиболее сильное нарушение универсального соотношения между спектрами поглощения и люминесценции, обнаруженное для многокомпонентных растворов в работе (¹⁰).

В заключение необходимо отметить, что зависимости, аналогичные представленным на рис. 1 и 2, наблюдаются на ряде объектов и имеют, таким образом, достаточно общий характер, свидетельствуя о существенно межмолекулярной природе обнаруженных явлений.

Поступило
3 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, *Spectrochim. acta*, **15**, 858 (1959). ² Н. Г. Бахшиев, *Оптика и спектроскопия*, **10**, 717 (1964); **16**, 821 (1964). ³ А. С. Черкасов, там же, **12**, 73 (1962); Т. В. Веселова, Л. А. Лимарева и др., там же, **19**, 78 (1965). ⁴ Н. Г. Бахшиев, Ю. Т. Мазуренко, И. В. Питерская, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **32**, 1361 (1968). ⁵ Ю. Т. Мазуренко, Н. Г. Бахшиев, *Оптика и спектроскопия*, **28**, 905 (1970). ⁶ Н. Г. Бахшиев, Ю. Е. Забиякин, там же, **27**, 607 (1969); Н. Г. Бахшиев, О. В. Свердлова, там же, **28**, 177 (1970). ⁷ W. R. Ware, P. P. Chow, S. K. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 356 (1968); W. Ware, S. K. Lee et al., *J. Chem. Phys.*, **54**, № 11 (1971). ⁸ Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко, *Докл. АН БССР*, **8**, 641 (1964). ⁹ Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская и др., *Оптика и спектроскопия*, **27**, 349 (1969); Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская, А. В. Алтайская, там же, **28**, 897 (1970). ¹⁰ А. В. Алтайская, Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская, там же, **27**, 1013 (1969). ¹¹ А. Н. Рубинов, В. И. Томин, там же, **29**, 1082 (1970). ¹² К. И. Рудик, Л. Г. Пикулик, там же, **30**, 275 (1971). ¹³ Н. Г. Бахшиев, А. В. Алтайская, там же, **26**, 950 (1969); Н. Г. Бахшиев, В. П. Волков, А. В. Алтайская, там же, **28**, 51 (1970). ¹⁴ I. Midwinter, P. Supran, *Spectrochim. acta*, **25A**, 953 (1969). ¹⁵ В. А. Городыский, Н. Г. Бахшиев, *Оптика и спектроскопия*, **81**, 218 (1971).