

В. Г. БОЧАРОВ, Л. В. ЛЕВШИН

## ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА 6Ж В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ \*

В работе изучена ассоциация и концентрационное тушение люминесценции молекул родамина 6Ж в бинарных смесях различных нормальных и изоспиртов с  $\text{CCl}_4$  и водой. Определены мономерные и ассоционные полосы поглощения красителя в этих средах. Показано, что наблюдаемые сильные различия в концентрационных деформациях спектров поглощения родамина 6Ж в основном вызваны не ассоционными процессами, а значительными изменениями его мономерных и в особенности ассоционных полос. Объяснены особенности концентрационного тушения свечения красителя в изученных растворителях.

В концентрированных растворах многих органических соединений и прежде всего красителей часто происходит ассоциация молекул растворенного вещества. Развитие этого процесса обычно сопровождается деформацией спектров поглощения и возникновением тушения люминесценции, которые существенно зависят от природы используемого растворителя.

В предшествующей работе авторов [1] процесс ассоциации молекул был изучен на примере красителя родамина 6Ж, растворенного в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей. Такие бинарные среды удобны тем, что в них ассоциация молекул этого красителя развивается особенно интенсивно [2]. В качестве полярного компонента, составляющего основную часть растворителя, использовались различные нормальные спирты и изоспирты (от метилового до амилового). В качестве неполярного компонента применялся четыреххлористый углерод. Кроме того, было изучено поведение родамина 6Ж в бинарных смесях различных спиртов с водой \*\*.

Проведенные опыты показали, что концентрационные деформации спектров поглощения родамина 6Ж чрезвычайно сильно меняются при переходе от одного бинарного растворителя к другому. Кроме того, ока-

\* Доложено на XV совещании по спектроскопии 11 июля 1963 г. в Минске.

\*\* По соображениям, приведенным в [1], концентрационные эффекты в растворах родамина 6Ж сравнивались для смесей: 10% метилового спирта с 90%  $\text{CCl}_4$ , 14% этилового спирта с 86%  $\text{CCl}_4$ , 17% пропилового или изопропилового спирта с 83%  $\text{CCl}_4$ , 20% бутилового или изобутилового спирта с 80%  $\text{CCl}_4$  и 23% амилового или изоамилового спирта с 77%  $\text{CCl}_4$ . Аналогичный состав смесей использовался в случае замены  $\text{CCl}_4$  водой.

залось, что при этом заметно изменяется мономерная полоса поглощения красителя. Эти изменения были объяснены неодинаковым дипольным взаимодействием между мономерами красителя и молекулами растворителя в различных средах.

Настоящая работа является продолжением описанных исследований и имеет целью выяснение влияния природы растворителя на степень ассоциации молекул родамина 6Ж и на спектры его ассоциатов. Для этого по концентрационным изменениям спектров поглощения родамина 6Ж у всех указанных бинарных растворителей были вычислены степени ассоциации исследованных растворов. Расчеты проводились обычным способом, с учетом изменений мономерной полосы поглощения красителя в различных растворителях [3, 4]. Вычисленные значения  $X$  для этих растворов при различных концентрациях красителя приведены в таблице\*.

Из таблицы видно, что при одинаковых концентрациях раствора степени ассоциации родамина 6Ж сравнительно мало отличаются друг от друга. При этом следует иметь в виду, что точность получаемых таким путем значений ( $X$ ) относительно не велика и составляет  $\sim 20\%$ . Следовательно, природа использованных бинарных растворителей оказывает довольно слабое влияние на развитие ассоциации молекул родамина 6Ж, которая определяется прежде всего концентрацией красителя. Вместе с тем, как это уже отмечалось выше, концентрационные изменения полос поглощения существенно неодинаковы в различных средах [1]. Это указывает на то, что разные растворители оказывают различное влияние не только на мономерную, но и на димерную полосы поглощения родамина 6Ж.

Для проверки этого предположения были проведены вычисления спектров поглощения ассоциатов в различных бинарных растворителях. Известно [4], что доля мономеров в растворе определяется соотношением

$$X = \frac{\alpha - \alpha_d}{\alpha_m - \alpha_d},$$

где  $\alpha_m$ ,  $\alpha_d$ ,  $\alpha$  — показатели поглощения в длине волны  $\lambda$  мономеров, ассоциатов и исследуемого раствора соответственно. Откуда

$$\alpha_d = \frac{\alpha - \alpha_m X}{1 - X}.$$

Зная величину  $X$  для данного раствора (см. табл.) и экспериментально определяя значения  $\alpha_m$  и  $\alpha$  во всем диапазоне длин волн, можно получить полосу поглощения ассоциатов красителя. Для проведения этих расчетов были использованы спектры поглощения родамина 6Ж в различных бинарных смесях при концентрации  $5 \cdot 10^{-4}$  г/мл.

На рис. 1 приведены мономерные полосы родамина 6Ж, полученные для разведенных растворов с  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  г/мл (верхняя часть рисунка), и рассчитанные полосы поглощения ассоциатов красителя (нижняя часть рисунка). На рис. 1 видно, что изменения мономерной полосы родамина 6Ж при переходе от одного бинарного растворителя к другому относительно невелики. Они сводятся к некоторым изменениям ее формы и небольшим смещениям по шкале длин волн. По иному ведет себя полоса поглощения ассоциатов. При переходе от смеси с этиловым к смеси с амиловым спиртом (рис. 1, а) она резко смещается в коротковолновую сторону. Происходящие при этом изменения ее формы аналогичны из-

\*  $X$  — доля мономеров в растворе при данной его концентрации,  $(1 - X)$  — степень ассоциации этого раствора.

C, г/мл	Состав смеси									
	14% этилов. спирт+ +86% CCl <sub>4</sub>	17% пропилов. спирт+ +83% CCl <sub>4</sub>	20% бутилов. спирт+ +80% CCl <sub>4</sub>	23% амилов. спирт+ +77% CCl <sub>4</sub>	17% изопроп. спирт+ +83% CCl <sub>4</sub>	20% изобутил. спирт+ +80% CCl <sub>4</sub>	23% изоамил. спирт+ +77% CCl <sub>4</sub>	10% метилов. спирт+ +90% воды	14% этилов. спирт+ +86% воды	17% пропилов. спирт+ +83% воды
$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—	—	—	0,30	0,23	0,24
$5 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,47	0,44	0,44	0,40	0,44	0,41	0,41	0,44	0,41
$2 \cdot 10^{-4}$	—	0,63	0,62	0,60	0,59	0,58	0,57	—	—	—
$1 \cdot 10^{-4}$	0,82	0,72	0,71	0,71	0,69	0,64	0,63	0,65	0,74	0,55
$5 \cdot 10^{-7}$	—	0,92	0,84	0,88	0,79	0,84	0,78	0,79	0,83	—
$1 \cdot 10^{-5}$	—	0,98	0,93	0,96	0,96	0,94	1,00	1,00	0,94	—
$5 \cdot 10^{-6}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Концентрационные изменения спектров поглощения смесей с метиловым спиртом были настолько незначительными [1], что произвести вычисление их степеней ассоциации не представлялось возможным.

менением спектров поглощения родамина 6Ж при увеличении концентрации раствора. Похожие, хотя и гораздо меньшие изменения полосы поглощения ассоциатов происходят при переходе от смеси с изопропиловым к смеси с изоамиловым спиртом (рис. 1, б). Очень сильная деформация полосы поглощения ассоциатов родамина 6Ж проявляется и в смесях нормальных спиртов с водой (рис. 1, в). Однако изменения здесь происходят в обратном порядке по сравнению со смесями нормальных спиртов с  $\text{CCl}_4$ \*

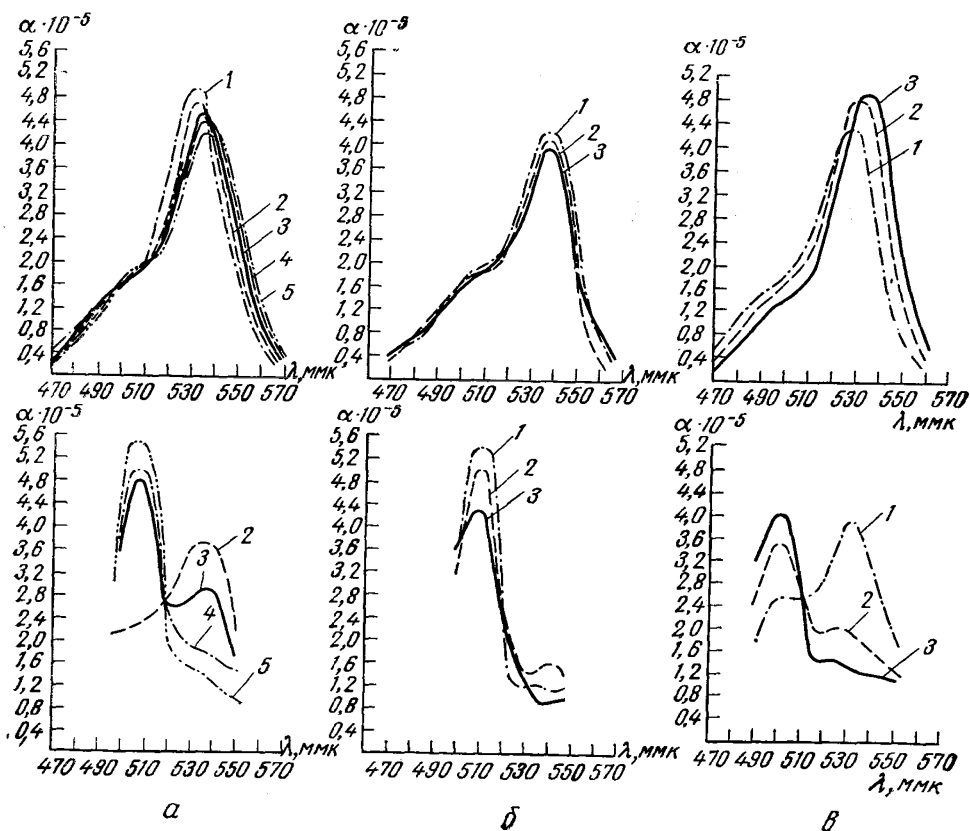


Рис. 1. Спектры поглощения мономеров (верхняя часть рисунка) и ассоциатов (нижняя часть рисунка) родамина 6Ж в бинарных растворителях. а — смеси: 1 — метилового, 2 — этилового, 3 — пропилового, 4 — бутилового, 5 — амилового спиртов с  $\text{CCl}_4$ . б — смеси: 1 — изопропилового, 2 — изобутилового, 3 — изоамилового спиртов с  $\text{CCl}_4$ . в — смеси: 1 — метилового, 2 — этилового, 3 — пропилового спиртов с водой

Параллельно с концентрационными изменениями спектров поглощения развивается концентрационное тушение люминесценции изучаемых растворов родамина 6Ж. В качестве примера на рис. 2 приведены кривые тушения для смесей нормальных спиртов с  $\text{CCl}_4$ . По оси ординат отложены величины  $F = \frac{I}{cd}$  ( $I$  — измеряемая интенсивность свечения,  $d$  — толщина слоя раствора,  $c$  — его концентрация); по оси абсцисс — концентрации раствора. Из рис. 2 видно, что интенсивность тушения

\* Точность определения величин  $\alpha_d$  не велика. Поэтому приводимые спектры ассоциатов родамина 6Ж носят полуколичественный характер.

возрастает при последовательном переходе от смесей с метиловым спиртом к смесям с амиловым спиртом.

Известно, что концентрационное тушение красителей обусловлено неактивным поглощением нелюминесцирующих ассоциатов и миграцией энергии возбуждения с мономеров на эти ассоциаты [3, 4]. Выше было показано (см. табл.), что степени ассоциации, т. е. доля ассоциированных молекул во всех исследуемых растворах, близки между собой. Различное развитие тушения родамина 6Ж в разных средах можно объяснить существенным изменением поглощательной способности ассоциатов, которая возрастает при переходе от смесей с метиловым к смесям с амиловым спиртом. Это приводит к увеличению неактивного поглощения ассоциированных молекул красителя и усилению концентрационного тушения.

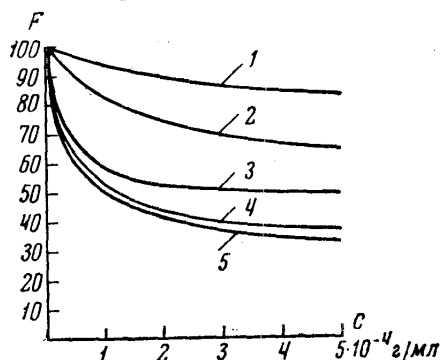


Рис. 2. Концентрационное тушение люминесценции родамина 6Ж в смеси: 1 — метилового, 2 — этилового, 3 — пропилового, 4 — бутилового, 5 — амилового спирта с  $CCl_4$

Таким образом, значительные различия в концентрационных изменениях спектров поглощения родамина 6Ж в бинарных смесях различных спиртов с  $CCl_4$  и водой вы-

званы прежде всего существенными изменениями полос поглощения его мономеров и в особенности ассоциатов. Последнее обстоятельство, в свою очередь, приводит к неодинаковому развитию в этих средах процессов концентрационного тушения люминесценции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бочаров В. Г., Левшин Л. В. «Изв. АН СССР», сер. физическая, **27**, 590, 1963.
2. Игнатъева Л. А., Левшин Л. В., Осипова Т. Д., Полухин Ю. М. «Оптика и спектроскопия», **13**, 396, 1962.
3. Левшин В. Л., Баранова Е. Г. «Оптика и спектроскопия», **6**, 55, 1959.
4. Левшин Л. В., Бочаров В. Г. «Оптика и спектроскопия», **10**, 627, 1961.

Поступила в редакцию  
24. 5 1964 г.

Кафедра  
оптики