

Л. В. ЛЕВШИН, Н. НИЗАМОВ

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ АССОЦИАТОВ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА 3В

Известно, что в воде, а также в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей молекулы многих красителей, и прежде всего молекулы красителей родаминового ряда, объединяются в ассоциаты [1]. При этом в подавляющем большинстве случаев образование ассоциированных молекул сопровождается потерей люминесцентной способности у исследуемого вещества. В работах [2, 3] было показано, что ассоциаты некоторых красителей начинают слабо люминесцировать при низких температурах.

В настоящей работе были исследованы особенности ассоциации молекул родамина 3В в бинарных смесях хлороформа (CHCl_3) с четыреххлористым углеродом (CCl_4). Ранее было установлено, что этот краситель энергично ассоциирует в водных средах, образуя нелюминесцирующие ассоциаты [4]. Однако в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей в широком диапазоне концентраций молекулы родамина 3В не образуют ассоциированных комплексов, что связано с отсутствием у них активных N—H-групп [5, 6]. Вместе с тем при создании благоприятных условий (очень большом содержании неполярного

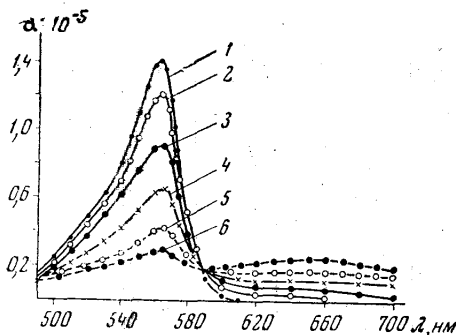


Рис. 1. Концентрационная зависимость спектров поглощения молекул родамина 3В в смеси 10% CHCl_3 с 90% CCl_4 : 1— $5 \cdot 10^{-6}$, 2— $2 \cdot 10^{-5}$, 3— $6 \cdot 10^{-5}$, 4— $1,5 \cdot 10^{-4}$, 5— $3 \cdot 10^{-4}$, 6— $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

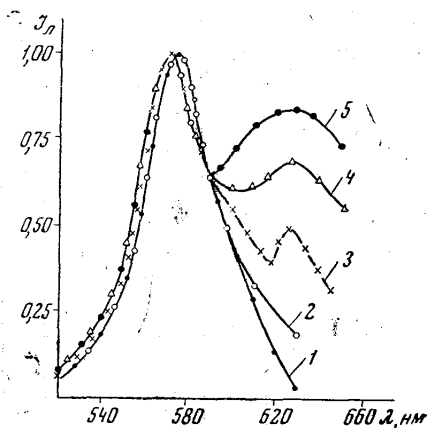


Рис. 2. Концентрационная зависимость спектров люминесценции родамина 3В в смеси 10% CHCl_3 с 90% CCl_4 ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$): 1— $2 \cdot 10^{-5}$, 2— $6 \cdot 10^{-5}$, 3— $1,5 \cdot 10^{-4}$, 4— $3 \cdot 10^{-4}$, 5— $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

компонента в бинарном растворителе) удается все же наблюдать образование ассоциатов этого красителя даже при очень незначительных концентрациях раствора [7].

Выбранная нами среда была особенно благоприятной для ассоциации молекул родамина 3В, так как ее полярный компонент (хлороформ) в минимальной степени препятствует развитию этого процесса [8]. На рис. 1 приведена концентрационная зависимость электронных спектров поглощения родамина 3В в смеси 10% CHCl_3 с 90% CCl_4 . Из рисунка видно, что с увеличением концентрации наблюдается резкое уменьшение его полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ нм}$). Одновременно происходит ее расширение и заметное усиление поглощения в длинноволновой части спектра. При этом все кривые пересекаются в одной изобестической точке с $\lambda = 590 \text{ нм}$. Аналогичные явления наблюдались нами ранее и для разведенных растворов родамина 3В при максимально возможном увеличении содержания неполярного компонента в бинарном растворителе [7].

Указанные изменения спектра поглощения связаны с образованием ассоциированных молекул родамина 3В. Об этом свидетельствует появление хлопьев в исследованных растворах по мере их стояния; причем их образование заметно ускоряется при увеличении концентрации раствора и возрастании содержания неполярного компонента в бинарном растворителе. Кроме того, при разведении концентрированного раствора его поглощательная и излучательная способность восстанавливаются; приведенные

изменения спектров поглощения также уменьшаются при увеличении содержания хлороформа в бинарном растворителе, а также при возрастании температуры среды.

Вместе с тем следует отметить, что в водных растворах при ассоциации молекул родамина 3В происходит образование нового коротковолнового максимума в его спектре поглощения [4]. В нашем случае коротковолновая часть спектра остается без видимых изменений; появление же ассоциатов сопровождается возникновением новой размытой длинноволновой полосы поглощения. Это указывает на то, что у родамина 3В в смесях CHCl_3 с CCl_4 образуются ассоциаты иного типа, чем в водной среде. По-видимому, это связано с тем, что в водных растворах молекулы растворителя являются промежуточными мостиками между ассоциирующими молекулами красителя [1], в то время как в смесях CHCl_3 с CCl_4 происходит непосредственное взаимодействие между молекулами родамина 3В в его ассоциатах.

В связи с этим интересно было выяснить вопрос о том, как такое изменение в структуре ассоциатов влияет на их излучательную способность. Для этого были изучены концентрационные изменения спектров люминесценции родамина 3В в смеси 10% CHCl_3 с 90% CCl_4 (рис. 2). Приведенные на рис. 2 спектры люминесценции нормированы по максимуму с $\lambda = 575$ нм. Из рисунка видно, что при возрастании концентрации раствора происходит очень незначительное смещение спектра люминесценции родамина 3В в сторону коротких длин волн и одновременное возникновение и быстрое нарастание нового длинноволнового максимума с $\lambda \approx 625$ нм.

Полученные результаты указывают на то, что в исследованных концентрированных растворах происходит образование люминесцирующих ассоциатов родамина 3В, обладающих длинноволновым свечением. Этот вывод подтверждается тем, что описанные изменения спектров люминесценции развиваются параллельно с изменениями его спектров поглощения (рис. 1) и все указанные выше факторы, которые приводят к падению степени ассоциации раствора и сопровождаются уменьшением деформаций спектров поглощения родамина 3В, одновременно вызывают постепенное исчезновение его длинноволновой полосы люминесценции.

Следует отметить, что яркость красного свечения очень невелика, что указывает на то, что выход свечения ассоциированных молекул родамина 3В намного меньше выхода люминесценции его мономерных молекул.

Выше мы отмечали, что в работах [2, 3] было обнаружено возникновение люминесцирующих ассоциатов родамина С при замораживании его водных растворов. Авторы объясняли это явление постепенным вымерзанием воды из жидкой фазы, приводящим к увеличению в ней концентрации красителя. Вместе с тем изменения спектров поглощения родамина С, происходящие при замораживании его растворов, аналогичны тем изменениям, которые наблюдаются при увеличении концентрации его водных растворов при комнатной температуре. При этом в спектре полностью отсутствует длинноволновая полоса поглощения, обнаруженная нами у родамина 3В (см. рис. 1). Все это указывает на то, что люминесцирующие ассоциаты родамина 3В имеют иную структуру, чем ассоциированные молекулы родамина С, возникающие при низких температурах.

Таким образом, в настоящей работе обнаружен совершенно новый эффект — образование люминесцирующих ассоциатов родамина 3В при комнатной температуре. Дальнейшее изучение этого явления очень важно для выяснения причин, обуславливающих наличие или отсутствие люминесцентной способности у ассоциированных молекул красителей и других сложных органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Славнова Т. Д. «Изв. АН СССР», сер. физич., 32, 1336, 1968.
2. Морозов Ю. В., Наберухин Ю. И., Гурский Г. В. «Оптика и спектроскопия», 12, 599, 1962.
3. Тумерман Л. А., Морозов Ю. В., Наберухин Ю. И. «Биофизика», 6, 556, 1961.
4. Лёвшин Л. В., Баранова Е. Г. «Оптика и спектроскопия», 6, 55, 1959.
5. Лёвшин Л. В., Каримова А. З. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ. и астрон., вып. 4, 27, 1966.
6. Лёвшин Л. В., Низамов Н. «Журн. прикладной спектроскопии», 5, 745, 1966.
7. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Низамов Н. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., вып. 6, 65, 1968.
8. Лёвшин Л. В., Акбарова Д. М. «Изв. АН СССР», сер. физич., 32, 1340, 1968.

Поступила в редакцию
4.6 1968 г.

Кафедра
оптики