

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3 — 1969

УДК 535.37

Л. В. ЛЕВШИН, Н. НИЗАМОВ

АССОЦИАЦИОННАЯ ПРИРОДА КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ И ДРУГИХ РОДСТВЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

На примере растворов фталимидов и некоторых красителей показано, что миграция энергии от возбужденных к невозбужденным мономерам не приводит к развитию концентрационного тушения люминесценции. Установлено, что тушение возникает лишь в случаях образования нелюминесцирующих ассоциатов исследованных веществ. Подтверждена справедливость ассоциационной теории концентрационного тушения люминесценции.

Широко распространенное явление концентрационного тушения люминесценции (КТЛ) известно уже более ста лет. Однако лишь в последние годы его природа получила правильное объяснение. Дело в том, что долгое время возникновение КТЛ связывали с развитием миграции энергии от возбужденных к невозбужденным молекулам, находящимся в мономерном состоянии [1, 2], объясняли КТЛ или неактивным поглощением возбуждающего света нелюминесцирующими ассоциатами, образующимися в концентрированных растворах исследованных веществ [3]. Однако ни одно из этих предположений не могло объяснить всего многообразия концентрационных эффектов, наблюдаемых в растворах сложных органических соединений. В работах [4—8] оба эти представления были объединены и было выдвинуто предположение о том, что КТЛ обусловлено неактивным поглощением нелюминесцирующих ассоциатов и миграцией энергии с возбужденных мономеров на эти ассоциаты. В работах [9, 10] ассоциационная теория КТЛ была подвергнута дальнейшей экспериментальной проверке, и для растворов родаминовых красителей в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей получила полное подтверждение. При этом было показано, что в таких растворах миграция энергии возбуждения с мономера на мономер не вносит заметного вклада в суммарное КТЛ.

Вместе с тем некоторые доводы миграционной теории пока не получили объяснения в рамках ассоциационной теории КТЛ. Действительно, основная идея миграционной теории состоит в том, что передача энергии, а следовательно, и КТЛ будут тем большими, чем значительнее перекрытие спектров поглощения и люминесценции мономерных молекул исследуемого вещества. В работах [11, 12] были получены данные, которые, по мнению авторов, подтверждали справедливость этих представ-

лений. В частности, было показано, что у тех соединений, спектры поглощения и люминесценции которых не перекрываются, КТЛ полностью отсутствует. В настоящей работе доказывается справедливость ассоциационной теории КТЛ и в этих случаях и объясняются описанные выше явления с ее позиций.

Прежде всего было изучено КТЛ в растворах 3-аминофталимида, 4-аминофталимида и карбазола. Эти вещества интересны тем, что обладают неперекрывающимися спектрами поглощения и люминесценции. В силу этих причин они были использованы в работах [11, 12] для доказательства справедливости миграционной теории КТЛ. Действительно,

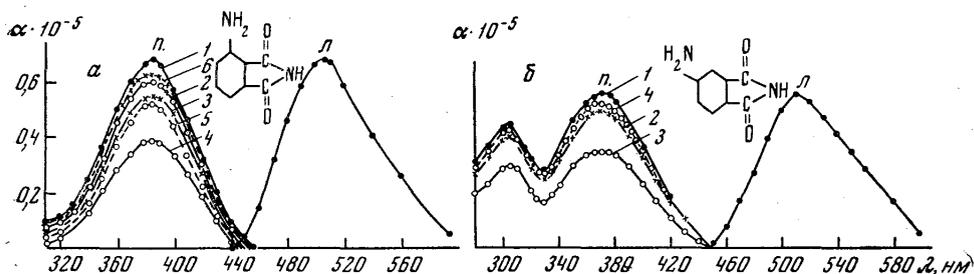


Рис. 1. Спектры поглощения (п) и люминесценции (л) в смеси 10% этилового спирта с 90% воды; а — 3-аминофталимида: 1 — $1 \cdot 10^{-5}$, 2 — $3 \cdot 10^{-5}$, 3 — $1,6 \cdot 10^{-4}$ г/мл при $t = 20^\circ\text{C}$, 4 — $1,6 \cdot 10^{-4}$ г/мл при $t = 20^\circ\text{C}$ после 15 час стояния, 5 — тот же раствор при $t = 67^\circ\text{C}$, 6 — $1,6 \cdot 10^{-4}$ г/мл свежеприготовленный раствор при $t = 67^\circ\text{C}$; б — 4-аминофталимида: 1 — $1 \cdot 10^{-5}$, 2 — $2 \cdot 10^{-4}$ г/мл при $t = 20^\circ\text{C}$, 3 — $2 \cdot 10^{-4}$ г/мл после 10 час стояния при $t = 20^\circ\text{C}$, 4 — тот же раствор при $t = 65^\circ\text{C}$

при их растворении в этиловом спирте, в соответствии с результатами работ [11, 12], никакого КТЛ не наблюдается. Однако это не может служить убедительным доводом в пользу миграционной теории, так как хорошо известно, что в спиртовых растворах в широком диапазоне концентраций образования ассоциированных молекул не происходит [3]. Следовательно, отсутствие КТЛ в этих случаях не противоречит ни одной из указанных теорий.

Учитывая это, интересно было выяснить поведение выбранных веществ в средах, способствующих развитию ассоциационного процесса. К сожалению, в воде эти соединения практически не растворяются, поэтому в работе было изучено их поведение в водно-спиртовых смесях. Для этой цели первоначально готовились их насыщенные спиртовые растворы, к которым затем, в нужной пропорции добавлялась вода.

На рис. 1 приведены спектры поглощения и люминесценции 3-аминофталимида (рис. 1, а) и 4-аминофталимида (рис. 1, б) в смесях 10% этилового спирта с 90% воды при разных концентрациях растворов. Слабая растворимость исследованных веществ в таких смесях не позволяла получать их растворы с концентрацией выше $C = 2 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Однако использование таких смесей было целесообразно, так как состав растворителя оказывает в этом случае более сильное стимулирующее действие на ассоциационный процесс, чем увеличение концентрации раствора [13].

Из рис. 1 видно, что спектры поглощения и люминесценции этих веществ практически не перекрываются. Вместе с тем при полном сохранении формы спектров люминесценции, с увеличением концентрации растворов в обоих случаях наблюдается заметное падение их поглощательной способности и одновременное возникновение КТЛ (рис. 2). Этот

процесс продолжает развиваться по мере стояния растворов (рис. 1, *а*, кривая 4 и рис. 1, *б*, кривая 3). Через несколько часов в них появляются хлопья и наблюдается дальнейшее уменьшение выхода свечения. При разведении такого постоявшего раствора хлопья постепенно исчезают, наблюдается восстановление поглощательной способности и выхода свечения. Все это указывает на то, что в растворах 3- и 4-аминофталимидов в выбранных нами условиях происходит образование их нелюминесцирующих ассоциатов, которые и вызывают развитие КТЛ. Действительно, при увеличении температуры поглощательная способность исследованных растворов восстанавливается (рис. 1, *а*, кривые 5, 6 и рис. 1, *б*, кривая 4) и одновременно происходит разгорание их свечения (рис. 2, *в*). Похожие явления наблюдаются и у карбазола при его растворении в смесях хлороформа с CCl_4 .

Таким образом, полученные нами данные указывают на то, что отсутствие КТЛ в спиртовых растворах исследованных веществ связано вовсе не с тем, что у них спектры поглощения и люминесценции не перекрываются между собой, а обусловлено отсутствием их нелюминесцирующих ассоциатов в таких средах. При создании благоприятных условий, стимулирующих образование их ассоциатов, наблюдается заметное КТЛ, что находится в резком несоответствии с миграционной теорией этого явления.

Следует отметить, что образование ассоциатов фталимидов наблюдалось нами в водно-спиртовых растворах, где вода составляла 90% смеси. Ранее было показано, что вода способствует ассоциации красителей, являясь промежуточным мостиком между их молекулами [14]. Вместе с тем известно, что молекулы красителей, обладающие активными N—H-группами, могут ассоциировать и без помощи воды, образуя водородные связи непосредственно между собой [15]. Этот процесс получает особенно сильное развитие в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей.

Молекулы изученных нами фталимидов также обладали активными N—H-группами, что позволило ожидать появления их ассоциатов в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей.

Учитывая это, нами были изучены концентрационные изменения их спектров поглощения и КТЛ в смесях 10% этилового спирта с 90% CCl_4 . Оказалось, что в этих средах фталимиды ведут себя примерно так же, как и в водно-спиртовых смесях: по мере стояния в растворе появляются хлопья, при увеличении концентрации наблюдается падение поглощательной способности раствора и появление КТЛ; свечение вновь разгорается и спектр поглощения восстанавливается при увеличении температуры. Все это указывает на образование ассоциированных молекул; их появление согласуется и с данными работы [16], где при помощи ИК-спектров доказана возможность образования водородных связей между молекулами фталимидов через их группы N—H. В качестве примера на рис. 2, *б* приведена кривая 3, характеризующая КТЛ 4-аминофталимида в смеси 10% этилового спирта с 90% CCl_4 . Из него видно, что КТЛ в этом случае выражено слабее, чем в водно-спиртовых смесях (кривая 2). Это указывает на менее интенсивное развитие ассоциационного процесса в смесях спирта с CCl_4 , что подтверждается и меньшими изменениями спектров поглощения 4-аминофталимида, происходящими при увеличении концентрации этих растворов. Следовательно, образование ассоциатов фталимидов при помощи молекул воды является более вероятным процессом, чем образование водородных связей непосредственно между их молекулами в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей.

Остановимся на развитии КТЛ у тех веществ, спектры поглощения и люминесценции которых сильно перекрываются. В качестве объекта для исследования был выбран краситель родамин С, который использовался ранее в работах [11, 12] в качестве примера вещества, подтверждающего справедливость миграционной теории КТЛ. Наличие сильного КТЛ у растворов родамина С авторы [11, 12] объясняли значительным перекрытием его спектров поглощения и люминесценции. Однако при этом они не изучали концентрационную зависимость его спектра поглощения и, к сожалению, не указали растворитель, который был исполь-

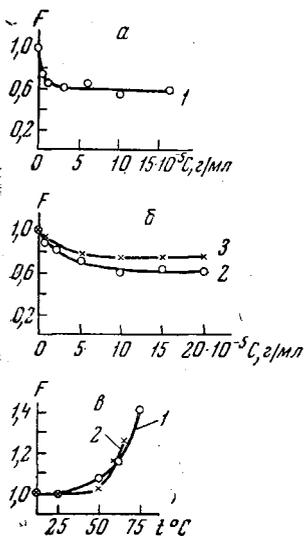


Рис. 2. КТЛ растворов а — 3-аминофталимида и б — 4-аминофталимида в смесях: 1, 2 — 10% этилового спирта с 90% воды; 3 — 10% этилового спирта с 90% CCl_4 ; в — температурное разгорание свечения 3-аминофталимида (1) и 4-аминофталимида (2) в смеси 10% этилового спирта с 90% воды

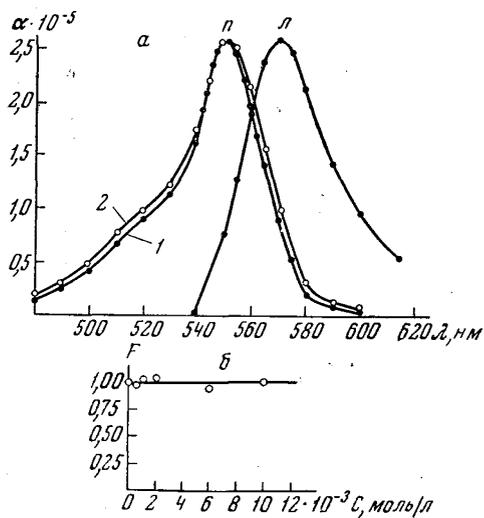


Рис. 3. а — спектры поглощения (п) и люминесценции (л) родамина С в пропиловом спирте: 1 — $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 2 — $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л и б — концентрационная зависимость относительного выхода его люминесценции

зован в их опытах. Поэтому мы не имели возможности воспроизвести их эксперименты и доказать, что КТЛ вызывается присутствием ассоциированных молекул родамина С в исследованных ими растворах.

Однако если растворить этот краситель, например, в пропиловом спирте, то в таких растворах в широком интервале концентраций его ассоциированные молекулы не будут образовываться. На это указывает практически полная концентрационная независимость их спектров поглощения (рис. 3, а). Вместе с тем из рис. 3, а видно, что в этом случае наблюдается очень значительное перекрытие спектров поглощения и люминесценции родамина С. Поэтому при справедливости миграционной теории мы должны были ожидать возникновения интенсивного КТЛ. Однако на самом деле этого не происходит, выход свечения растворов родамина С остается постоянным во всем исследованном диапазоне концентраций (рис. 3, б). Эти данные ясно указывают на то, что и в этом случае КТЛ практически не зависит от миграции энергии возбуждения между мономерными молекулами родамина С и его возникновение связано с появлением в растворе нелюминесцирующих ассоциированных

молекул этого красителя. Действительно, в водных средах молекулы родамина С легко ассоциируют между собой, что сопровождается сильными концентрационными деформациями его спектра поглощения. Одновременно наблюдается интенсивное развитие КТЛ этих растворов [17].

Далее нами было изучено КТЛ ряда других красителей (родаминов 6Ж, 3В, магдалового красного и эозина), растворенных в чистых полярных растворителях, где образования их ассоциатов не наблюдается даже при очень значительных концентрациях раствора [3]. Изучить этот процесс интересно потому, что спектры поглощения и люминесценции выбранных нами красителей по-разному перекрываются между собой. Количественно это перекрытие может быть характеризовано показателем поглощения $\bar{\alpha}_1$, усредненным по спектру люминесценции:

$$\bar{\alpha}_1 = \frac{\int F(\nu) \alpha_1(\nu) d\nu}{\int F(\nu) d\nu},$$

где $\bar{\alpha}_1(\nu)$ — спектр поглощения мономеров, $F(\nu) = \frac{E(\nu)}{h\nu}$ — их нормированный спектр люминесценции, выраженный в числе квантов [18].

На рис. 4 (кривая 1) приведена зависимость относительного выхода свечения этих растворов при $C = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л от величины $\bar{\alpha}_1$. Из него видно, что при отсутствии в растворе ассоциатов КТЛ не возникает вне зависимости от величины перекрытия $\bar{\alpha}_1$ спектров поглощения и люминесценции мономерных молекул исследованных красителей. Таким образом, и из этих опытов следует, что миграция энергии возбуждения между мономерами не приводит к развитию КТЛ.

Вместе с тем если резонансная передача энергии осуществляется на нелюминесцирующие ассоциаты, то КТЛ должно быть тем большим, чем больше перекрытие спектров поглощения ассоциатов со спектрами люминесценции мономеров [5—8 и 17]. Так, на рис. 4 (кривая 2) приведена зависимость относительного выхода свечения ряда красителей в средах, способствующих ассоциации их молекул, от $\bar{\alpha}_2^1$. Здесь $\bar{\alpha}_2^1$ характеризует перекрытие спектров люминесценции мономеров со спектрами поглощения ассоциатов, которые были вычислены нами из концентрационных изменений спектров

люминесценции мономеров со спектрами поглощения ассоциатов, которые были вычислены нами из концентрационных изменений спектров

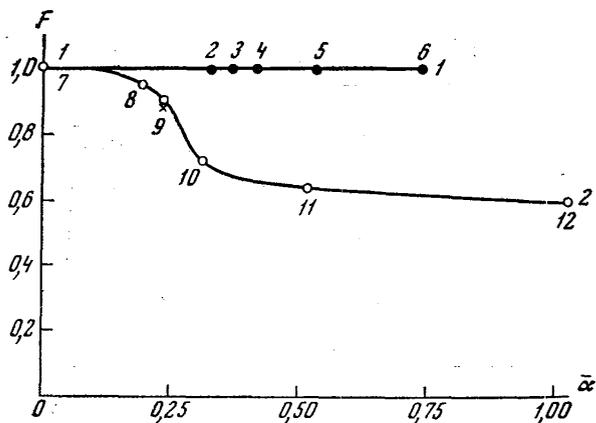


Рис. 4. Зависимость относительного выхода люминесценции различных красителей ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) от величины $\bar{\alpha}$: 1 — 3-аминофталимид в этиловом спирте, 2 — эозин в бензиловом спирте, 3 — родамин 3В, 4 — родамин 6Ж, 5 — родамин С в пропиловом спирте, 6 — магдаловый красный в бензиловом спирте, 7 — 3 и 4-аминофталимиды в 10% этилового спирта с 90% воды, 8 — родамин 3В, 9 — родамин 6Ж хлорид (o); родамин 6Ж перхлорат (x), 10 — родамин С, 11 — магдаловый красный, 12 — эозин (все красители в воде: родамин 6Ж в смеси 10% пропилового спирта с 90% CCl_4)

¹ Некоторые точки на кривой 2, рис. 4 получены в результате соответствующей обработки экспериментальных данных, приведенных в работах [5, 17].

поглощения этих красителей. Из рис. 4 видно, что тушение действительно заметно увеличивается при возрастании величины \bar{a}_2 . Это указывает на реальное существование безызлучательных переходов, возникающих в результате переноса энергии возбуждения на нелюминесцирующие ассоциаты. Следует также отметить, что в тех случаях, когда у разных красителей величина \bar{a}_2 оказывается одинаковой (например, у родамина 6Ж с различными анионами Cl^- и ClO_4^-), наблюдается и одинаковое миграционное тушение.

Таким образом, полученные данные указывают на то, что КТЛ действительно возникает лишь в тех случаях, когда в растворе образуются ассоциированные молекулы.

Выше уже отмечалось, что суммарное КТЛ (F) складывается из тушения, вызванного неактивным поглощением возбуждающего света нелюминесцирующими ассоциатами (X), и тушения, связанного с миграцией энергии возбуждения с мономеров на эти ассоциаты (κ).

Для многих соединений и прежде всего для красителей родаминового ряда, неактивное поглощение ассоциатов в широком диапазоне концентраций является основной причиной КТЛ [4—10]. Однако при очень значительном увеличении концентрации раствора наблюдается постепенное увеличение роли миграционного тушения люминесценции. В этом можно убедиться путем разделения суммарного КТЛ на тушение, вызванное неактивным поглощением, и на миграционное тушение [17]. Так, в случае водных растворов родамина 6Ж с увеличением концентрации тушение за счет неактивного поглощения быстро возрастает и при $C=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\kappa/X=2,58$. Однако дальнейший рост концентрации приводит к заметному усилению роли миграционного тушения; при $C=8 \cdot 10^{-3}$ моль/л отношение κ/X уменьшается настолько резко ($\kappa/X=1,00$), что вклад неактивного поглощения и миграционного тушения в суммарный эффект тушения становится примерно одинаковым. Аналогичные результаты были получены и для водных растворов родаминов ЗВ и С.

Миграционное тушение у разных веществ развивается по-разному. В тех случаях, когда перекрытие спектров поглощения ассоциатов со спектрами люминесценции мономеров очень значительно, оно с самого начала получает более интенсивное развитие, чем тушение, вызванное неактивным поглощением. Так, для водного раствора эозина $\bar{a}_2=1,02$ в то время как для водных растворов родаминов $\bar{a}_2=0,2$. В силу этих причин в водных растворах эозина КТЛ в основном вызвано миграционными процессами. В этом случае, при возрастании концентрации раствора с самого начала наблюдается заметное усиление миграционного тушения.

Тушение люминесценции можно наблюдать и в сильно разведенных растворах красителей ($C=1 \cdot 10^{-6}$ г/мл). Для этого лишь необходимо создать условия, обеспечивающие ассоциацию молекул исследуемого

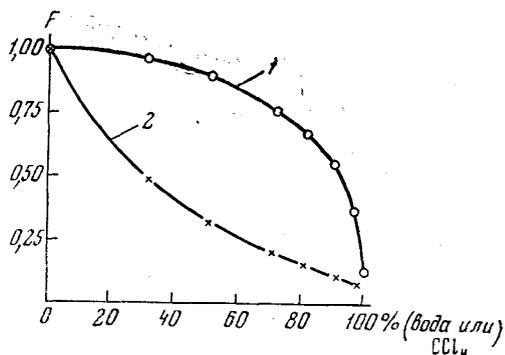


Рис. 5. Зависимость относительного выхода люминесценции красителей от состава растворителя: 1 — родамин 6Ж в смесях пропилового спирта с CCl_4 $C=1 \cdot 10^{-6}$ г/мл, 2 — 4-аминофталимид в смесях этилового спирта с водой ($C=1 \cdot 10^{-5}$ г/мл)

вещества. Так, на рис. 5 приведены кривые, характеризующие тушение люминесценции разведенных спиртовых растворов родамина 6Ж (кривая 1) и 4-аминофталимида (кривая 2) при увеличении в них содержания CCl_4 (для родамина 6Ж) и воды (для 4-аминофталимида¹). В обоих случаях это приводит к образованию ассоциированных молекул этих веществ и сопровождается возникновением сильного тушения люминесценции.

Таким образом, проведенные нами разнообразные опыты полностью подтвердили ассоциационную природу концентрационного тушения люминесценции растворов красителей и других сложных органических веществ.

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность Н. А. Борисевичу, Е. Н. Викторовой и И. И. Резниковой за любезное представление веществ для настоящего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вавилов С. И. Микроструктура света. М., Изд-во АН СССР, 1950.
2. Галанин М. Д. Труды ФИАН, **12**, 3, 1960.
3. Лёвшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М., Гостехиздат, 1951.
4. Лёвшин В. Л. «Изв. АН СССР», сер. физич., **20**, 397, 1956.
5. Лёвшин В. Л., Баранова Е. Г. «Оптика и спектроскопия», **6**, 55, 1959.
6. Лёвшин В. Л., Баранова Е. Г., Деркачева Л. Д., Лёвшин Л. В., Сб. «Термодинамика и строение растворов», 1959, стр. 275.
7. Лёвшин В. Л., Кротова Л. В. «Оптика и спектроскопия», **13**, 809, 1962.
8. Лёвшин В. Л. «Изв. АН СССР», сер. физич., **27**, 540, 1963.
9. Лёвшин Л. В., Низамов Н. «Журн. прикладной спектроскопии», **5**, 745, 1966.
10. Лёвшин Л. В., Низамов Н. Сб. «Труды конференции по межмолекулярным взаимодействиям в жидкостях и растворах». Изд-во АН УзССР, 1969.
11. Пекерман Ф. М. ДАН СССР, **52**, 409, 1946.
12. Вавилов С. И., Галанин М. Д., Пекерман Ф. М. «Изв. АН СССР», сер. физич., **13**, 181, 1949.
13. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Низамов Н. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 6, 65, 1968.
14. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Славнова Т. Д. «Журн. прикладной спектроскопии», **8**, 283, 1968.
15. Лёвшин Л. В., Славнова Т. Д., Митцель Ю. А. «Журн. прикладной спектроскопии», **7**, 893, 1967.
16. Борисевич Н. А., Ховратович Н. Н. «Журн. прикладной спектроскопии», **7**, 538, 1967.
17. Лёвшин Л. В., Бочаров В. Г. «Оптика и спектроскопия», **10**, 627, 1961.
18. Галанин М. Д., Лёвшин Л. В. ЖЭТФ, **21**, 121, 1951.

Поступила в редакцию
17.6.1968 г.

Кафедра оптики

¹ Выход свечения спиртовых растворов был принят за единицу.