

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 4 — 1973

УДК 535.34

Л. В. ЛЕВШИН, Т. Д. СЛАВНОВА, В. И. ЮЖАКОВ

ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ АССОЦИАТОВ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В работе изучены спектры люминесценции, поглощения и зависимости интенсивности свечения родаминов 6Ж и С в полярных растворителях от температуры. Показано, что при низких температурах в таких концентрированных растворах образуются люминесцирующие ассоциаты этих красителей, для которых определены спектры люминесценции и квантовый выход их свечения.

Большинство ассоциированных молекул красителей при комнатной температуре не обладает люминесцентной способностью. Однако [1—3] при замораживании ассоциаты родаминов обнаруживают люминесценцию, спектр которой смещен в сторону длинных волн по отношению к спектру свечения сильно разведенных растворов. В [1] это явление было объяснено люминесценцией димеров, которые образуются в областях очень высоких концентраций красителя при нарушении гомогенности раствора. В [2, 3] также было показано, что длинноволновое свечение, возникающее в концентрированных растворах красителей при понижении температуры, принадлежит их ассоциатам.

Для более детального выяснения условий образования люминесцирующих ассоциатов родаминовых красителей при низких температурах нами были подробно изучены их люминесцентные свойства в зависимости от природы используемого растворителя, концентрации и температуры раствора.

В качестве объектов для исследования были выбраны родамины 6Ж и С, которые помещались в различные полярные органические растворители. Оказалось, что характер наблюдаемых изменений их электронных спектров поглощения и люминесценции качественно не зависит от природы растворителей. Наиболее же подходящими для нас были те из них, которые стеклуются при замерзании. Это позволяло изучать оптические свойства исследуемых растворов уже после их замерзания при дальнейшем понижении температуры. Такими растворителями являются, например, этиловый и *n*-пропиловый спирты.

Спектры люминесценции родаминовых красителей в таких растворителях при комнатной температуре не изменяются по форме в широком интервале концентраций. При ее понижении они сильно деформи-

руются, причем величина этих деформаций в значительной степени зависит от концентрации раствора.

У растворов с концентрацией начиная с $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л для родамина 6Ж и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л для родамина С и ниже спектры люминесценции при низких температурах становятся более узкими, и их длинноволновый максимум, обусловленный колебательной структурой электронного перехода молекул красителей, становится более резким. Спектр люминесценции родамина 6Ж в этих растворах ($\lambda_{\max} = 554$ нм) сдви-

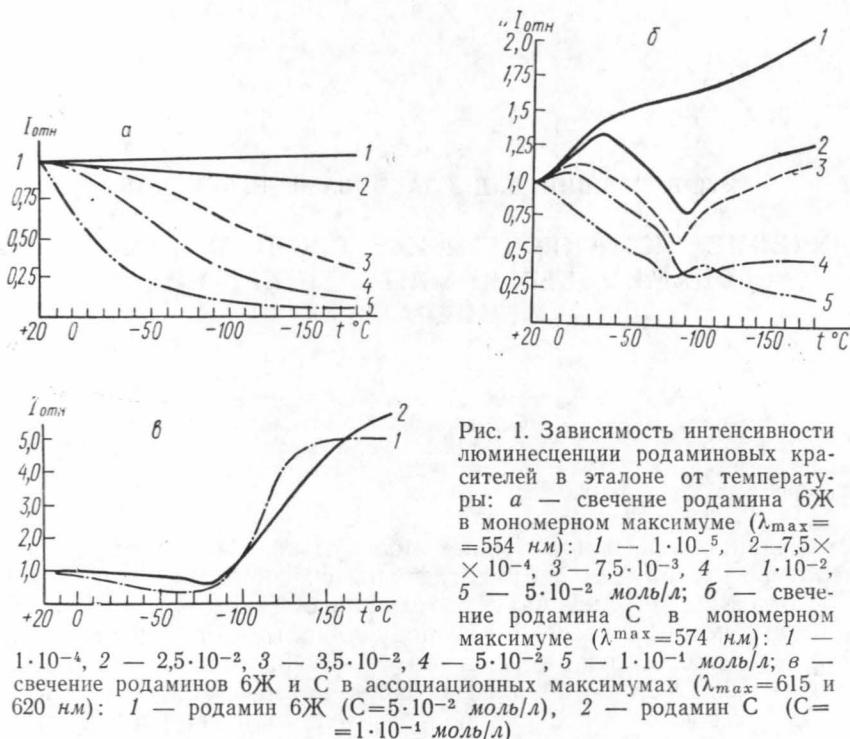


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции роданиновых красителей в эталоне от температуры: а — свечение родамина 6Ж в мономерном максимуме ($\lambda_{\max} = 554$ нм): 1 — $1 \cdot 10^{-5}$, 2 — $7,5 \times 10^{-4}$, 3 — $7,5 \cdot 10^{-3}$, 4 — $1 \cdot 10^{-2}$, 5 — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; б — свечение родамина С в мономерном максимуме ($\lambda_{\max} = 574$ нм): 1 — $1 \cdot 10^{-4}$, 2 — $2,5 \cdot 10^{-2}$, 3 — $3,5 \cdot 10^{-2}$, 4 — $5 \cdot 10^{-2}$, 5 — $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л; в — свечение роданинов 6Ж и С в ассоциационных максимумах ($\lambda_{\max} = 615$ и 620 нм): 1 — роданин 6Ж ($C = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л), 2 — роданин С ($C = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л)

гается при их замерзании на 12 нм в коротковолновую область, что может быть объяснено изменением ориентационного взаимодействия молекул красителя с растворителем [4]. При этом понижение температуры не сопровождается изменением интенсивности его свечения. Не изменяется интенсивность свечения родамина 6Ж и при повышении температуры вплоть до $+70^\circ \text{C}$ [5]. Следовательно, излучательная способность мономерных молекул родамина 6Ж является устойчивой в широком интервале температур.

Спектр люминесценции мономерных молекул родамина С не смещается при замерзании раствора, однако при этом наблюдается увеличение его интенсивности.

У высококонцентрированных растворов этих красителей при понижении температуры наблюдается падение интенсивности свечения основной полосы ($\lambda_{\max} = 554$ нм для родамина 6Ж и $\lambda_{\max} = 574$ нм для родамина С) и нарастание длинноволнового («красного») свечения ($\lambda_{\max} = 615$ нм для родамина 6Ж и $\lambda_{\max} = 620$ нм для родамина С). Эта новая длинноволновая полоса может быть обусловлена свечением ассоциированных молекул исследуемых красителей. На рис. 1 приведены зависимости относительной интенсивности люминесценции родани-

нов 6Ж и С в этаноле от температуры для мономерной полосы свечения (рис. 1 а, б) и для полосы свечения ассоциатов (рис. 1, в). Интенсивность свечения растворов при $T=+20^{\circ}\text{C}$ принята за 1. Уменьшение интенсивности мономерной полосы люминесценции родамина 6Ж при понижении температуры обусловлено образованием ассоциатов.

Зависимость интенсивности люминесценции в мономерном максимуме от температуры для родамина С имеет более сложный характер

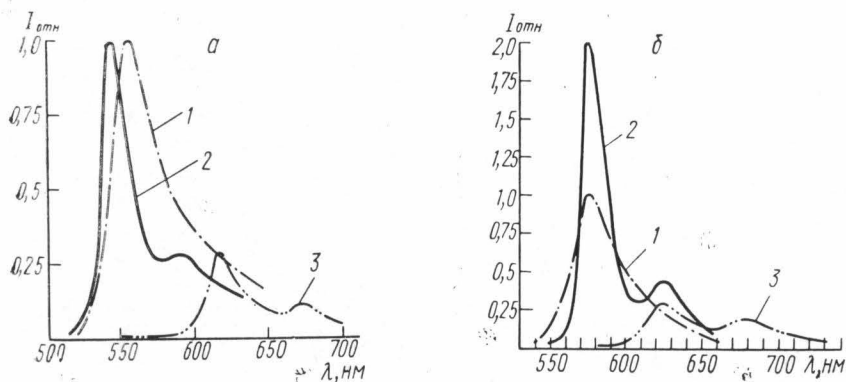


Рис. 2. Спектры люминесценции этаноловых растворов роданиновых красителей при разных концентрациях и температурах: а — роданин 6Ж: 1 — $C=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $T=+20^{\circ}\text{C}$, 2 — $C=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $T=-180^{\circ}\text{C}$, 3 — $C=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $T=-180^{\circ}\text{C}$; б — роданин С: 1 — $C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $T=+20^{\circ}\text{C}$, 2 — $C=1 \cdot 10^{-4}$ и $T=-180^{\circ}\text{C}$, 3 — $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л и $T=-180^{\circ}\text{C}$

(рис. 1, б). Вначале, при понижении температуры, наблюдается разгорание люминесценции имеющихся в растворе мономерных молекул (кривые 1—4). Дальнейшее понижение температуры приводит к интенсивному образованию ассоциатов, вызывающему тушение люминесценции растворов (кривые 2—4). Интенсивность свечения разведенного раствора родамина С ($C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) сильно увеличивается с уменьшением температуры, что свидетельствует о том, что в нем во всем исследованном интервале температур не образуется заметного количества ассоциированных молекул (кривая 1). Для концентраций, представленных на рис. 1, б кривыми 2—4, при температурах, близких к точке замерзания растворов и ниже, вновь наблюдается разгорание люминесценции, вызванное оставшимися в растворах мономерами.

Быстрое нарастание «красного» свечения ассоциатов роданинов 6Ж и С наблюдается начиная с температуры $\sim -80^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, в). Это, по-видимому, связано с тем, что ассоциированные молекулы роданиновых красителей обладают низким порогом температурного тушения люминесценции.

Спектры люминесценции ассоциатов, полученные при охлаждении растворов при концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л для родамина 6Ж и $1 \cdot 10^1$ моль/л для родамина С, приведены на рис. 2, а и б (кривые 3). Для сравнения на этих же рисунках показаны спектры свечения мономерных растворов при температуре $+20^{\circ}\text{C}$ (кривые 1) и при температуре -180°C (кривые 2). Из рис. 2 видно, что интенсивность свечения ассоциатов роданиновых красителей значительно слабее интенсивности свечения мономеров и составляет $\sim 1/3$ интенсивности свечения мономерного раствора при температуре $+20^{\circ}\text{C}$. Квантовый выход свечения

ассоциатов даже при низких температурах мал и составляет 0,2 для родамина 6Ж и 0,27 для родамина С при температуре -180°C ¹.

Зависимости относительной интенсивности свечения (см. рис. 1) от температуры показывают, что ассоциаты родаминов светятся при температуре $\sim -80^{\circ}\text{C}$ и ниже. Причем их свечение при понижении температуры нарастает без нарушения гомогенности раствора. Это указывает на то, что ассоциаты родаминов могут образовываться и без

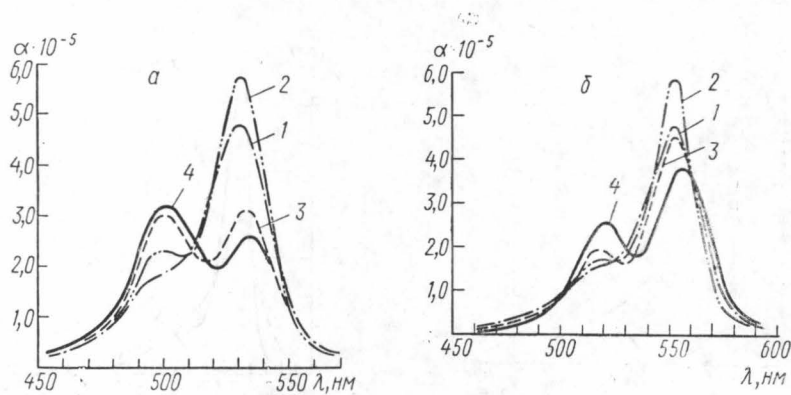


Рис. 3. Зависимость спектров поглощения этаноловых растворов родаминовых красителей от температуры ($C=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). а — родамин 6Ж: 1 — $+20^{\circ}$, 2 — -40° , 3 — 105° , 4 — -170°C ; б — родамин С: 1 — $+20^{\circ}$, 2 — -90° , 3 — -130° , 4 — -170°C

вымораживания молекул красителей в небольшие объемы, как это предполагалось в [1]. Кроме того, тушение высококонцентрированных охлажденных растворов родаминов 6Ж и С (рис. 1, а, б) дает основание считать, что их ассоциаты образуются в значительном количестве еще до того, как они начинают светиться. Понижение температуры растворов выполняет, по-видимому, две функции: способствует образованию ассоциированных молекул и температурному разгоранию свечения уже существующих ассоциатов.

На образование ассоциатов молекул родаминовых красителей в спиртах при понижении температуры указывают и деформации их электронных спектров поглощения. На рис. 3 изображены спектры поглощения концентрированных этаноловых растворов ($C=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) родаминов 6Ж (рис. 3, а) и С (рис. 3, б) в зависимости от температуры. При охлаждении растворов у обоих красителей получает значительное развитие коротковолновый максимум поглощения, который обычно приписывают ассоциированным молекулам. Первоначально, понижение температуры (рис. 3, кривые 2) вызывает увеличение поглощения в мономерном максимуме ($\lambda_{\text{max}}=530$ нм для родамина 6Ж и 550 нм для родамина С). Это обусловлено тем, что при понижении температуры поглощение мономеров исследуемых красителей значительно возрастает. При более низких температурах происходит образование ассоциатов, что приводит к падению мономерного максимума поглощения (рис. 3, кривые 3, 4). Деформации спектров поглощения

¹ Квантовый выход ассоциатов определялся относительным способом [6]. В качестве стандартов использовались разбавленные спиртовые растворы ($C \sim 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) родамина 6Ж и С, квантовые выходы которых соответственно равны 0,88 и 0,61 [7].

родамина 6Ж выражены более ярко, что согласуется с температурными изменениями его спектров люминесценции. Действительно, у родамина 6Ж образование ассоциатов начинает проявляться при меньших концентрациях, чем у родамина С.

Объединение молекул красителей в ассоциаты может происходить как за счет водородных связей, так и благодаря дисперсионному взаимодействию [8]. Возникновение ассоциатов в растворах родамина 6Ж при более низких концентрациях, чем у родамина С, может быть объяснено тем, что его молекулы, обладающие двумя активными N — H-группами, имеют возможность образовывать ассоциаты при помощи водородных связей. Молекулы же родамина С могут объединяться в ассоциаты в полярном растворителе только за счет дисперсионных сил. Расчеты показывают [9], что эти силы в случае взаимодействия больших молекул, обладающих π -электронным облаком, более значительны и действуют на больших расстояниях. Из формулы, связывающей среднее расстояние R между молекулами с их концентрацией C [10]:

$$R = \sqrt[3]{\frac{7,35 \cdot 10^{-8}}{C (M)}}$$

следует, что при $C = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л для исследованных родаминовых красителей оно составляет ~ 30 Å. На этих расстояниях энергия дисперсионного взаимодействия между молекулами родаминов может достигать значительной величины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов Ю. В., Наберухин Ю. Н., Гурский Г. В. «Оптика и спектроскопия», 12, 599, 1962.
2. Баранова Е. Г., Лёвшин В. Л. «Изв. АН СССР», сер. физич., 27, 554, 1963.
3. Лёвшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И. «Журн. прикладной спектроскопии», 16, 84, 1972.
4. Рубин А. Н., Томин В. И. «Оптика и спектроскопия», 29, 1082, 1970.
5. Лёвшин В. Л. «Журн. физ. химии», 1, 1, 1935.
6. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М., 1968, стр. 637.
7. Викторова Е. Н., Гофман И. А. «Журн. физ. химии», 39, 2643, 1965.
8. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Славнова Т. Д. «Изв. АН СССР», сер. физич., 32, 1336, 1968.
9. Coulson С. А., Davies P. L. Transaction of the Faraday Society, 48, 777, 1952.
10. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л., 1967, стр. 479.

Поступила в редакцию
30.11 1971 г.

Кафедра
оптики