

УДК 535.372

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ РАЗНОРОДНЫХ АССОЦИАТОВ КРАСИТЕЛЕЙ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Л. В. Левшин, А. М. Салеский

*(кафедра общей физики для физического факультета)*

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики растворов смесей роданиновых красителей с метиленовым голубым в бинарных растворителях. Показано, что процессы их разнородной ассоциации определяются размером и составом сольватных оболочек молекул красителей. Предложен механизм, объясняющий потерю флуоресцентной способности разнородными ассоциатами изученных красителей.

Сильное влияние на спектральные характеристики люминесцирующих систем оказывают межмолекулярные взаимодействия (ММВ), которые стали предметом многочисленных исследований. Причем значительная их часть посвящена процессам молекулярной ассоциации. Однако, несмотря на наличие большого числа данных об этих процессах, до сих пор отсутствует единое мнение о структуре разнородных ассоциатов и природе спектрально-люминесцентных изменений, происходящих при такой ассоциации. С практической точки зрения этот вопрос приобрел особое значение в последние годы в связи с широким применением в качестве активных лазерных сред многокомпонентных люминесцирующих систем, появление ассоциатов в которых может вызывать срыв генерации [1].

В настоящей работе были исследованы процессы разнородной ассоциации молекул красителей родамина 6Ж (Р6Ж) и родамина 3Б (Р3Б) с молекулами метиленового голубого (МГ) в бинарных смесях полярного (хлороформ —  $\text{CHCl}_3$ ) и неполярного (четырёххлористый углерод —  $\text{CCl}_4$ ) растворителей. Выбор в качестве растворителя бинарных смесей обусловлен тем, что в таких системах создаются наиболее благоприятные условия для развития однородной ассоциации [2]. Были изучены спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых растворов, среднее время возбужденного состояния люминесцирующих молекул растворенного вещества и анизотропия их излучения. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре «Specord M-40», спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре «MPF-4 Hitachi» с автоматической коррекцией спектральной чувствительности прибора, среднее время жизни возбужденных молекул — на наносекундном флуориметре «SP-70» (временное разрешение установки 0,2 нс), ИК-спектры — на спектрофотометре «Beckman», спектры фосфоресценции (ФОС) и замедленной флуоресценции (ЗФ) — на установке лазерного флеш-фотолиза. Для возбуждения люминесценции образцов использовалась вторая гармоника лазера на  $\text{YAG:Nd}^{3+}$ . Регистрация спектров ЗФ осуществлялась через двойной монохроматор МДР-6 стробируемым фотоумножителем ФЭУ-84. Электрический сигнал от ФЭУ подавался на запоминающий осциллограф С8-17. Временное разрешение установки 40 нс.

Образование разнородных ассоциатов в растворах смесей красителей приводит к изменению их электронных спектров поглощения. Для установления спектров поглощения ассоциатов можно использовать как вычислительные методы, состоящие в математической обработке полученных на опыте спектров смесей красителей и выделении

индивидуальных полос, так и экспериментальные, основанные на непосредственном их измерении. На рис. 1 представлены результаты экспериментального выделения полос разнородных ассоциатов для смеси красителей Р6Ж и МГ. В этом случае для исключения поглощения Р6Ж и МГ в канал сравнения спектрофотометра помещались поочередно две кюветы с их растворами той же концентрации, что и в смеси. Кривые на рис. 1 характеризуют разность между спектром поглощения смеси и суммой ее индивидуальных компонент, наличие которой ука-

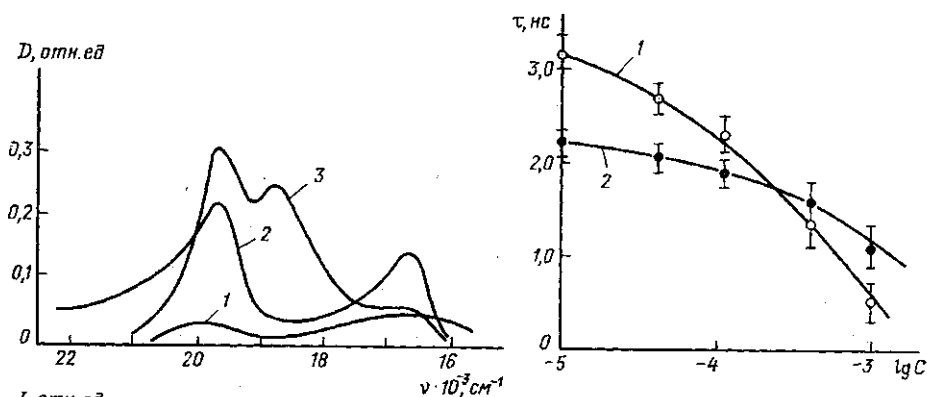


Рис. 1. Разностные спектры поглощения эквимольной смеси Р6Ж с МГ и отдельных ее компонент в бинарном растворителе  $\text{CHCl}_3$  с  $\text{CCl}_4$  при различном содержании  $\text{CCl}_4$ : 1 — 0; 2 — 90%, 3 — 98%  $\text{CCl}_4$  (концентрация красителей  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

Рис. 2. Среднее время жизни возбужденного состояния Р6Ж (1) и РЗБ (2) в бинарной смеси 40%  $\text{CHCl}_3$  с 60%  $\text{CCl}_4$  в зависимости от концентрации их эквимольной смеси с МГ

Рис. 3. Спектры быстрой флуоресценции эквимольных смесей ( $C = 10^{-3}$  моль/л) Р6Ж (1) и РЗБ (2) с МГ и длительных послесвечений Р6Ж (3) и РЗБ с МГ (4) в бинарной смеси 10%  $\text{CHCl}_3$  с 90%  $\text{CCl}_4$

зывает на образование разнородных ассоциатов в исследуемых растворах. Увеличение содержания неполярной компоненты в бинарном растворителе вызывает рост разнородной ассоциации красителей, на что указывает происходящий при этом рост интенсивности и изменение формы разностных спектров поглощения (см. рис. 1).

Увеличение разностного спектра поглощения с ростом содержания  $\text{CCl}_4$  для смеси красителей Р6Ж с МГ гораздо интенсивнее, чем для системы РЗБ с МГ, что однозначно свидетельствует о более высокой эффективности разнородной ассоциации у первой системы. Такой вы-

вод подтверждается измерениями среднего времени жизни молекул люминесцирующего красителя при различных содержаниях  $\text{CCl}_4$  в бинарном растворителе с  $\text{CHCl}_3$ . На рис. 2 представлены зависимости среднего времени жизни возбужденного состояния Р6Ж (1) и РЗБ (2) в зависимости от концентрации их эквимольной смеси с МГ. Использовался бинарный растворитель, состоящий из 40%  $\text{CHCl}_3$  и 60%  $\text{CCl}_4$ . Из рис. 2 видно, что в обоих случаях с ростом концентрации смеси происходит уменьшение среднего времени жизни возбужденного состояния молекул люминесцирующих красителей. Однако для Р6Ж этот процесс развивается гораздо интенсивнее, чем для РЗБ. Сокращение среднего времени жизни возбужденного состояния молекул красителей вызывается переносом энергии электронного возбуждения с люминесцирующих мономерных молекул на нелюминесцирующие ассоциаты. Поэтому результаты рис. 2 указывают на большую эффективность процессов ассоциации в системе Р6Ж с МГ по сравнению со смесью красителей РЗБ с МГ.

Проведенные исследования показали, что у концентрированных растворов исследуемых смесей катионных красителей в бинарных полярных и неполярных растворителях в их спектрах люминесценции появляется новая длинноволновая полоса с максимумом при  $\lambda_{\text{max}} \approx 675$  нм. Ее можно связать с люминесценцией разнородных ассоциатов, так как в однокомпонентных растворах максимум в спектре люминесценции, связанный с однородными ассоциатами, находится при  $\lambda \approx 630$  нм [3, 4]. В качестве примера на рис. 3 представлены спектры быстрой флуоресценции растворов красителей Р6Ж с МГ (1) и РЗБ с МГ (2) в бинарном растворителе 10%  $\text{CHCl}_3$  с 90%  $\text{CCl}_4$ .

Качественный анализ изменения структуры ассоциированных молекул вместе с их сольватной оболочкой можно провести с помощью изучения изменений анизотропии их свечения. Вследствие того что ассоциаты красителей обладают очень малым квантовым выходом свечения, поляризационные измерения проводились в режиме счета фотонов. Согласно [5] соотношение, связывающее анизотропию испускания  $r$  с характеристиками люминесцирующего центра (его объемом вместе с сольватной оболочкой  $V$ , средним временем жизни возбужденного состояния  $\tau$  и моментом инерции  $I$  относительно оси, перпендикулярной к его длинной оси) и растворителя (динамической вязкости  $\eta$  и температуры раствора  $T$ ), имеет вид

$$r = r_0 [1 + Ak\tau T / (V\eta)] [1 + (1 + A)k\tau T / (V\eta)], \quad (1)$$

где  $k$  — константа Больцмана,  $A = I/6kT\tau^2$  — коэффициент асферичности, при  $I=0$  он равен нулю и приведенное выражение переходит в формулу Левшина—Перрена, полученную для сферических люминесцирующих центров (см., напр., [2]). Результаты выполненных по формуле (1) расчетов  $V$  и  $A$  для разнородных ассоциатов Р6Ж с МГ в бинарном растворителе  $\text{CHCl}_3$  с  $\text{CCl}_4$  представлены в таблице. Концентрация эквимольной смеси красителей была  $10^{-3}$  моль/л. Значения  $r_0$  и  $V$  определялись из зависимостей  $1/r$  от  $1/\eta$ , которые в небольшом интервале температур ( $+20^\circ\text{C}$  ÷  $-20^\circ\text{C}$ ) были приблизительно линейными. Вязкость бинарной смеси растворителей  $\eta_s$  определялась по формуле [6]

$$\eta_s^{1/3} = X_1\eta_1^{1/3} + X_2\eta_2^{1/3}, \quad (2)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  — молярные доли компонент смеси,  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — их динамические вязкости.

Несмотря на то что данные, представленные в таблице, носят оценочный характер, они позволяют получить качественные представления о структуре образующихся ассоциатов. Действительно, малая величина параметра  $A$  указывает на то, что форма комплексов вместе с сольватной оболочкой мало отличается от сферической. Отсюда следует, что молекулы объединяющиеся в ассоциаты, имеют общую сольватную оболочку. В этом случае расстояние между ними невелико и составляет  $\sim 5-10$  Å. На таких расстояниях образование разнородных ассоциатов может происходить из-за возникновения водородных связей. Действительно, молекулы Р6Ж обладают двумя активными N—H-группами, при помощи которых могут образовывать водородные связи как между собой, так и с другими молекулами, в том числе и с молекулами растворителя [7, 8].

Величины объемов  $V$  и коэффициентов асферичности  $A$  разнородных ассоциатов Р6Ж с МГ в смесях  $\text{CHCl}_3$  с  $\text{CCl}_4$

Состав растворителя $\text{CHCl}_3 + \text{CCl}_4$ , %	$V \cdot 10^{23}$ , м <sup>3</sup>	$A$
10+90	834	$6 \cdot 10^{-3}$
6+94	540	$1 \cdot 10^{-4}$
2+98	520	$2 \cdot 10^{-4}$

Для подтверждения этого предположения были исследованы ИК-спектры пропускания растворов Р6Ж с МГ в бинарном растворителе  $\text{CHCl}_3$  с  $\text{CCl}_4$ . Эти измерения показали, что добавление МГ в раствор Р6Ж вызывает увеличение интенсивности связанных N—H-колебаний ( $\nu=3200$  см<sup>-1</sup>) при одновременном заметном уменьшении полосы свободных N—H-колебаний ( $\nu=3424$  см<sup>-1</sup>). Эти изменения ИК-спектров являются непосредственным доказательством образования водородных связей в разнородных ассоциатах Р6Ж с МГ, резко увеличивающих силу взаимодействия между их молекулами. В случае растворов Р3Б с МГ такое образование водородных связей невозможно из-за специфики строения молекул взаимодействующих красителей. В этом случае связь между молекулами в ассоциатах Р3Б с МГ обеспечивается лишь за счет дисперсионных сил. По этой причине наблюдается большая эффективность процессов ассоциации в системе Р6Ж с МГ по сравнению со смесью красителя Р3Б с МГ.

Таким образом, спектральные изменения двухкомпонентных растворов при разнородной ассоциации не зависят от характера взаимного сближения молекул разного типа. Процессы разнородной ассоциации регламентируются размерами и составом сольватных оболочек растворенных веществ.

Выше отмечалось, что разнородные ассоциаты обладают флуоресцентной способностью. Однако квантовый выход их свечения незначителен. Так, квантовый выход флуоресценции разнородных ассоциатов Р6Ж с МГ составляет  $\sim 0,05$ , в то время как для мономеров Р6Ж он равен 0,94. Для выяснения причин такого перераспределения вероятностей излучательного и безызлучательного переходов в разнородных ассоциатах было проведено изучение ЗФ и ФОС исследуемых систем. В качестве примера на рис. 3 представлены спектры длительных послесвечений однородных ассоциатов Р6Ж и разнородных ассоциатов Р6Ж с МГ в бинарном растворителе 10%  $\text{CHCl}_3$  с 90%  $\text{CCl}_4$  (концентрация красителей  $10^{-3}$  моль/л). У однородных ассоциатов Р6Ж (кривая 3) длинноволновый максимум ( $\sim 670$  нм) в суммарном спектре свечения относится к ФОС, коротковолновый максимум ( $\sim 620$  нм) — к ЗФ типа Е [9]. В случае разнородных ассоциатов (кривая 4) максимум при 690 нм может быть отнесен к ФОС, а коротковолновый максимум при 655 нм — к ЗФ.

Из рис. 3 видно, что триплетное состояние молекул красителей при образовании разнородных ассоциатов испытывает незначительные изменения. Так, положение максимума полосы ФОС однородных ассоциатов (кривая 3) мало отличается от положения максимума спектра ФОС мономеров, а у разнородных ассоциатов (кривая 4) наблюдается длинноволновый сдвиг спектра ФОС на 20 нм. Величина же энергии, на которую изменяется положение уровня флуоресцентного состояния мономеров Р6Ж в процессе ассоциации, в пять раз превышает смещение триплетного состояния их молекул (кривая 1). В результате происходит уменьшение величины энергетической щели между уровнями  $S_1$  и  $T_1$  при однородной ассоциации на  $1400 \text{ см}^{-1}$  и на  $1800 \text{ см}^{-1}$  при разнородной ассоциации. Естественно, что сужение энергетической  $S_1$ — $T_1$ -щели приводит к усилению внутримолекулярной интеркомбинационной конверсии. Данное обстоятельство и обуславливает тушение флуоресценции и эффективную ЗФ ассоциатов.

Таким образом, благодаря объединению молекул красителей единой сольватной оболочкой обеспечивается образование разнородных ассоциатов. При этом в молекулах происходит перераспределение вероятностей излучательных и безызлучательных переходов, за счет которого флуоресцентная способность у ассоциатов разнородных красителей в значительной степени утрачивается.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Салецкий А. М., Южаков В. И. // Квант. электроника. 1985. 12, № 2: С. 294. [2] Левшин Л. В., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения. М., 1989. [3] Южаков В. И., Салецкий А. М. // Журн. прикл. спектр. 1985. 42, № 5. С. 762. [4] Левшин Л. В., Салецкий А. М., Южаков В. И. // Журн. структ. химии. 1985. 26, № 6. С. 95. [5] Aliski R., Aliski M., Kawski A. // Z. Naturforsch. 1981. 36, N 11. P. 1158. [6] Перри Д. Г. Справочник инженера-химика. Л., 1969. Т. 1. [7] Игнатьева Л. А., Левшин Л. В., Осипова Т. Д., Полухин Ю. М. // Опт. и спектр. 1962. 13, № 3. С. 396. [8] Левшин Л. В., Акбарова Д. М. // Журн. прикл. спектр. 1965. 3, № 5. С. 441. [9] Брюханов В. В., Кеделе Г. А., Левшин Л. В. // Там же. 1978. 28, № 4. С. 741.

Поступила в редакцию  
22.01.90

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990. Т. 31. № 4

## АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 534.222.2

### ШИРОКОПОЛОСНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОЛЛОИДНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ТЕРМООПТИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА ЗВУКА

А. А. Карабутов, М. П. Магросов, Н. Б. Подымова, В. А. Пыж

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Предлагается схема широкополосного акустического спектрометра для изучения динамических свойств конденсированных сред. В качестве источника звуковых импульсов используется оптико-акустический генератор с термооптическим механизмом возбуждения звука. Получены частотные зависимости коэффициента поглощения звука в водных суспензиях бентонитовых глин в диапазоне 1—14 МГц, а также вычислены релаксационные параметры этих суспензий.

Как известно [1], основными трудностями широкополосной акустической спектроскопии является обеспечение эффективности возбуждения звука в широком частотном диапазоне, равномерности частотной