

УДК 535.372

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АССОЦИИЦИИ РАЗНОРОДНЫХ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Б. Д. Рыжиков, А. М. Салецкий

*(кафедра общей физики для физического факультета)*

Исследованы процессы образования ассоциатов из молекул разнородных красителей. Выделены спектры разнородных ассоциатов, состоящие из двух полос, смещенных по отношению к полосам поглощения индивидуальных молекул в длинноволновую область спектра. Показано, что энергии связи молекул, входящих в ассоциат, близки к энергии дисперсионного взаимодействия.

Для реализации многокомпонентных лазерных систем необходимо учитывать возможность взаимодействия между разными молекулами растворенных веществ, приводящего к изменению их спектральных характеристик и перераспределению энергии возбуждающего света. Эти эффекты выражены наиболее сильно в системах, где развиваются ассоциационные процессы. В настоящей работе представлены результаты исследования процессов образования разнородных ассоциатов в водных двухкомпонентных растворах красителей. Вследствие того что такие ассоциаты не обладают люминесцентной способностью и выступают в качестве тушителей возбуждения, в работе изучались только их спектры поглощения. Концентрационные и температурные зависимости спектров поглощения позволяют определять степень ассоциации таких систем и энергию связи молекул в образующихся разнородных ассоциатах. В качестве объектов исследования использовались как катионные, так и анионные красители.

На рис. 1 представлены спектры поглощения водных растворов родамина 6Ж (Р6Ж) (кривая 2) и метиленового голубого (МГ) (кривая 3) с концентрацией  $C = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а также их эквимоллярной смеси (кривая 1). Выбор этих веществ обусловлен малым перекрытием их полос поглощения в видимой области спектра, что позволяет проследить за изменением спектров поглощения их смесей при образова-

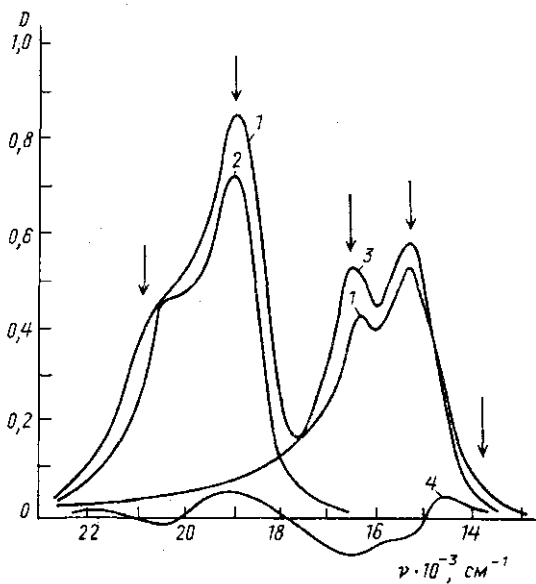


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов смесей Р6Ж с МГ (1) и отдельных компонент: Р6Ж (2), МГ (3) (концентрации компонент равны  $C = 10^{-4}$  моль/л, 4 — разностный спектр красителей

нии разнородных ассоциатов. На первый взгляд спектры смесей красителей не дают информации о развитии этого процесса. Однако если сравнить их со спектрами однокомпонентных растворов той же концентрации, то можно заметить различия между ними по деформации суммарного электронного спектра поглощения. На рис. 1 эти деформации отмечены стрелками.

Спектры поглощения образующихся ассоциатов определялись экспериментальным путем как разность спектров поглощения двухкомпонентных растворов и отдельных их компонент. На рис. 1 (кривая 4) представлены результаты экспериментального выделения полос разнородных ассоциатов для смеси красителей Р6Ж и МГ.

При больших концентрациях компонент раствора кроме ассоциатов разнородных молекул будут образовываться и однородные ассоциаты. На рис. 2 представлены спектры поглощения эквимольярных смесей данных красителей различной концентрации ( $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л), при которых сложные однородные ассоциаты не образуются. Из рис. 2 видно, что при увеличении концентрации красителей происходит деформация спектров поглощения как Р6Ж, так и МГ. При этом наблюдается уменьшение длинноволновых максимумов, принадлежащих мономерам Р6Ж и МГ, с одновременным появлением и нарастанием коротковолновых полос в спектрах поглощения. Для исследованной области концентраций красителей спектры поглощения их смесей характеризуются наличием нескольких изобестических точек. Изобестические точки, расположенные с длинноволновой стороны максимумов спек-

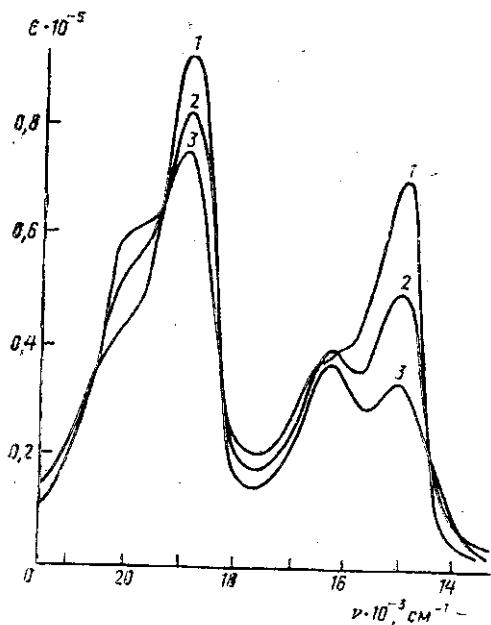


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов эквимольярных смесей красителей МГ и Р6Ж:  $C = 10^{-5}$  (1),  $10^{-4}$  (2) и  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (3)

тров поглощения красителей ( $\nu_0^1 \approx 18\,200 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_0^2 \approx 14\,750 \text{ см}^{-1}$ ), указывают на то, что в растворе одновременно присутствуют мономерные молекулы Р6Ж и МГ и молекулы красителей, объединенные в однородные и разнородные ассоциаты. Поскольку изменение концентрации (в исследованной области) не вызывает исчезновения этих изобестических точек, то можно считать, что образующиеся однородные и разнородные ассоциаты имеют наиболее простой состав 1:1, т. е. образуются в результате попарного взаимодействия однородных и разнородных молекул.

Чтобы получить спектры разнородных ассоциатов, необходимо из суммарного спектра раствора вычесть спектры мономеров отдельных компонент, а затем и их однородных ассоциатов. Для выделения спектров однородных ассоциатов Р6Ж и МГ использовался метод, описанный в работе [1]. На рис. 3 представлен спектр поглощения димеров Р6Ж (1). Он имеет две полосы с частотами  $\nu_1 = 20,12 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 =$

$= 18,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Аналогичным способом выделен спектр поглощения димеров МГ (рис. 3, 2). Спектр димеров МГ имеет две полосы:  $\nu_3 = 14,75 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_4 = 16,7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Вычитая из суммарного спектра спектр димеров Р6Ж и МГ, получаем спектр разнородных ассоциатов Р6Ж+МГ (рис. 3, 4). Максимумы спектра поглощения разнородных ассоциатов соответствуют  $\nu_5 = 18,88 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_6 = 14,52 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ , т. е. при разнородной ассоциации происходит сдвиг спектров поглощения мономерных молекул, входящих в комплекс, в длинноволновую сторону (максимум спектров поглощения мономерных молекул для Р6Ж соответствует  $\sim 19000 \text{ см}^{-1}$ , для МГ —  $\sim 15150 \text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты однозначно указывают на образование разнородных ассоциатов в водных растворах Р6Ж и МГ.

Представляет интерес определить степень такой разнородной ассоциации в исследуемых растворах. С этой целью вычислим сначала константу равновесия смешанных димеров, используя метод, описанный в работе [2]. Если двухкомпонентный раствор характеризуется наличием мономеров красителей и их разнородных ассоциатов (т. е. в растворе отсутствуют димеры как Р6Ж, так и МГ), то изменения его спектров поглощения могут быть описаны следующим выражением:

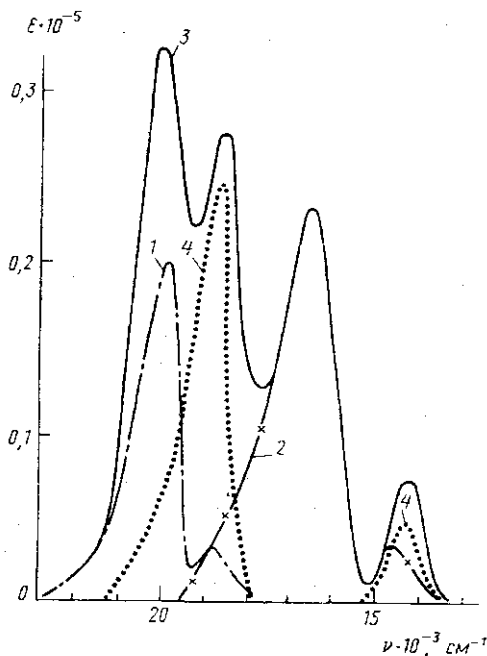


Рис. 3. Спектры поглощения димеров Р6Ж (1) и МГ (2); суммарный спектр поглощения ассоциатов красителей (3); спектр поглощения разнородных ассоциатов Р6Ж+МГ (4)

$$\frac{C_{\text{МГ}}}{D - D_0} = \frac{1}{\epsilon_A - \epsilon_0} + \frac{1}{\epsilon_A - \epsilon_0 K} \frac{1}{C_{\text{Р6Ж}}}, \quad (1)$$

где  $D$  и  $D_0$  — оптические плотности растворов, содержащих и не содержащих Р6Ж соответственно,  $C_{\text{МГ}}$  и  $C_{\text{Р6Ж}}$  — концентрации МГ и Р6Ж,  $\epsilon_A$  и  $\epsilon_0$  — коэффициенты экстинкции разнородных ассоциатов (Р6Ж+МГ) и МГ соответственно,  $K$  — константа равновесия.

Соотношение (1) выполняется для разностного спектра поглощения смеси красителей и димеров Р6Ж и МГ. В работе было определено изменение поглощения в таком спектре на частоте  $\nu = 14500 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от концентрации Р6Ж. Экспериментальная зависимость  $C_{\text{МГ}}/(D - D_0)$  от  $1/C_{\text{Р6Ж}}$  имела линейный характер. Из ее наклона было определено, что значение  $K = 1,5 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}$ . Зная константу равновесия, можно определить долю мономеров  $X$  в растворе по формуле [3]

$$K = (1 - X)/2X^2 C_{\text{МГ}}, \quad (2)$$

а затем и степень ассоциации (1—X). Из рис. 4 видно, что с ростом концентрации раствора эквимольной смеси МГ и Р6Ж происходит резкое увеличение степени разнородной ассоциации (1—X).

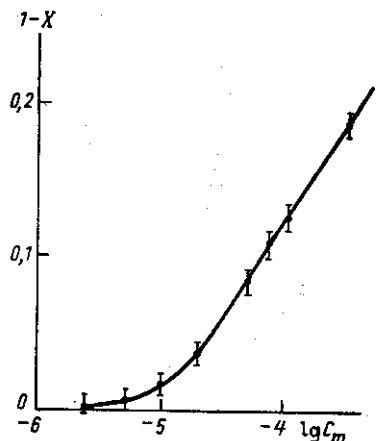


Рис. 4. Зависимость степени разнородной ассоциации (1—X) водных растворов эквимольной смеси красителей МГ и Р6Ж от концентрации

К от температуры  $T$ . Уравнение (3) решалось методом наименьших квадратов. Для разнородных ассоциатов Р6Ж+МГ энергия связи оказалась равной  $U = (4,4 \pm 0,2)$  ккал/моль, что в два раза меньше аналогичной величины для однородных ассоциатов Р6Ж в воде [5]. Таким образом, величина энергии связи разнородных ассоциатов приближается к энергии дисперсионного взаимодействия. В работах [6, 7] было сделано предположение, что между изученными парами красителей возникают водородные связи. При этом отмечалось, что на образование разнородных ассоциатов влияют как структура и свойства взаимодействующих красителей, так и природа используемых растворителей.

Для проверки предположения о дисперсионной природе межмолекулярных сил, определяющих образование разнородных ассоциатов, была исследована система, в которой заведомо не могут возникать водородные связи. Такой системой может служить смесь красителей родамина В (РВ) и родамина 3Б (РЗБ), так как молекулы РЗБ не образуют водородных связей [8]. Для водных растворов родаминов В и 3Б концентрационные изменения спектров поглощения аналогичны описанным выше для Р6Ж и МГ. Это говорит о том, что разнородные ассоциаты могут образовываться при дисперсионном взаимодействии.

Другими системами, на примере которых изучались процессы образования разнородных ассоциатов, были водные растворы, в которых реализовывалось наибольшее сближение молекул красителей. Это происходит при взаимодействии катионных и анионных красителей, окрашенные ионы которых несут на себе заряд разного знака. В работе использовались катионы красителей Р6Ж, РЗБ, МГ, кристаллического фиолетового (КФ) и анионные красители: метиленовый красный (МК), бриллиантовый желтый (БЖ) и метиленовый оранжевый (МО). Из рис. 5 видно, что с ростом концентрации красителей происходит не

При повышении температуры растворов смесей красителей МГ и Р6Ж происходит разрушение разнородных ассоциатов (наблюдается рост интенсивности их полос поглощения, сопровождающийся смещением максимумов в коротковолновую сторону). Одновременно происходит увеличение интенсивности люминесценции.

Далее, была определена энергия связи разнородных ассоциатов Р6Ж и МГ. Для этих целей использовано, как и в [4], выражение

$$R \ln K(T) = -\Delta H/T + \Delta S_0, \quad (3)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $K$  — константа равновесия,  $\Delta H$  — энтальпия диссоциации (характеризует энергию связи ассоциированных молекул красителей),  $\Delta S$  — энтропия. Была вычислена энергия связи  $U = \Delta H$ . Для этого проведено измерение зависимости

только изменение поглощательной способности раствора смеси красителей Р6Ж и БЖ (кривые 1—5), но и изменение формы спектров поглощения. При этом наблюдается наличие изобестической точки, которая указывает на образование простых разнородных ассоциатов типа 1:1. На этом же рисунке представлен спектр разнородных ассоциатов (кривая 6), полученный описанным выше методом. Этот спектр поглощения состоит из двух полос с частотами  $\nu_1 = 26\,000\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 19\,000\text{ см}^{-1}$ , близкими к значениям максимумов спектров поглощения БЖ и Р6Ж соответственно. Аналогичные изменения в спектрах поглощения наблюдались и для других систем катион — анион:  $\text{MO} + \text{КФ}$  и  $\text{MO} + \text{Р6Ж}$ .

Представляет интерес проследить изменения спектров поглощения одного из красителей при образовании разнородных ассоциатов. Эти изменения были рассмотрены на примере смеси  $\text{MO} + \text{КФ}$ . Для исключения поглощения  $\text{MO}$  в кювете сравнения помещался его раствор такой же концентрации, как и в рабочей кювете. Как показали измерения, при добавлении небольших количеств  $\text{MO}$  происходит падение поглощательной способности молекул  $\text{КФ}$ . Дальнейшее увеличение концентрации красителя  $\text{MO}$  вызывает появление новой полосы поглощения, расположенной с длинноволновой стороны от мономерного максимума. Это смещение связано с влиянием поля близко расположенных молекул  $\text{MO}$  (катионов). Сближение молекул (катионов и анионов) происходит за счет сил электрического притяжения. Наблюдается различное направление сдвига частот спектров для случая ассоциатов катион—катион и анион—анион. Это объясняется различным знаком зарядов, создающих локальные поля. Следует отметить, что не все анионы красителей (в нашем случае исследовались азокрасители) легко образуют разнородные ассоциаты с молекулами катионных красителей. Определенные энергии связи молекул катионных и анионных красителей в разнородных ассоциатах для  $\text{РЗБ} + \text{РБ}$  и  $\text{РЗБ} + \text{БЖ}$  составляют  $(3,8 \pm 0,2)$  ккал/моль и  $(4,1 \pm 0,2)$  ккал/моль соответственно.

Таким образом, образование разнородных ассоциатов может осуществляться под действием сил дисперсионного взаимодействия. В спектрах поглощения каждой из молекул, входящих в состав разнородного ассоциата, присутствует только одна длинноволновая полоса, направление смещения которой зависит от характера изменения до-

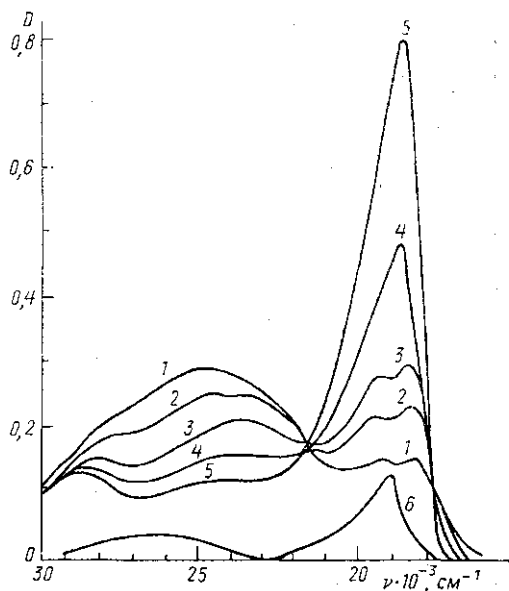


Рис. 5. Спектры поглощения водных растворов Р6Ж + БЖ концентрации:  
 $C_{\text{Р6Ж}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{\text{БЖ}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$  (1);  
 $C_{\text{Р6Ж}} = 5 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{БЖ}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$  (2);  
 $C_{\text{Р6Ж}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{\text{БЖ}} = 1,25 \cdot 10^{-5}$  (3);  
 $C_{\text{Р6Ж}} = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{БЖ}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$  (4);  
 $C_{\text{Р6Ж}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{БЖ}} = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/м (5);  
 6 — спектр поглощения разнородных ассоциатов Р6Ж + БЖ

кального поля. Характерного для однородных ассоциатов расщепления электронных уровней и связанного с этим появления новых полос поглощения для исследованных нами разнородных ассоциатов не обнаружено.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Левшин Л. В., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения. М., 1989. [2] Naitai S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. 58. P. 2099. [3] Левшин В. Л., Баранова Е. Г. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1958. 22. С. 1038. [4] Салецкий А. М., Шекунов В. А., Южаков В. И. // Теор. и эксперимент. химия. 1987. № 3. С. 368. [5] Wojarski S., Obermuller G. // Acta Phys. Polon. 1975. A50. P. 389. [6] Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д., Савельев В. П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1974. 13, № 5. С. 530. [7] Низамов Н., Джумадинов Р. Х., Атохаджаев А. К. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1975. 39, № 11. С. 2382. [8] Южаков В. И. // Успехи химии. 1979. № 11. С. 2007.

Поступила в редакцию  
24.12.90

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1991. Т. 32, № 4

УДК 535.3 : 551.463

### ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛОСЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИРОДНОГО РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С. В. Пацаева, Е. М. Филиппова, В. В. Чубаров, В. И. Южаков

*(кафедра общей физики для физического факультета)*

Исследуется влияние импульсного излучения азотного лазера ЛГИ-505 на спектр флуоресценции растворенного органического вещества в водной среде. Изучен широкий набор режимов облучения проб и определен оптимальный, при котором фотохимические процессы вносят в спектр искажения, не превышающие 10%.

Природное растворенное органическое вещество (РОВ), которое содержится в различных концентрациях во всех без исключения типах вод, представляет собой интересный объект спектроскопии. В процессе приготовления из природных вод воды различного назначения (питьевой, технологической и т. д.) РОВ переходит в эти воды, практически не меняя своих спектральных характеристик (полос поглощения, флуоресценции). Различная вода (морская, речная, озерная, болотная и т. д.) содержит РОВ в разной концентрации, которая поэтому может быть естественным индикатором при изучении процессов смешения разных типов вод (в устьях рек, на границах океанических течений и т. п.). РОВ может быть использовано и при изучении таких глобальных процессов, как перенос вещества между океаном, атмосферой и литосферой. Сказанное определяет интерес к созданию методов экспрессного дистанционного контроля РОВ. Одним из таких методов является лазерная флуориметрия с калибровкой по сигналу комбинационного рассеяния воды [1, 2]. При разработке этого метода возникла проблема учета изменений полосы флуоресценции РОВ под действием возбуждающего лазерного излучения.

Оказалось, что эта задача имеет более широкое значение, и ее решение, по-видимому, позволит получить информацию о природе по-