

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
А. НАВОИ**

**ФАКУЛЬТЕТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА «ОПТИКИ И СПЕКТРОСКОПИИ»**

ВЫПУСКНАЯ РАБОТА

**НА ТЕМУ: «ПРОВЕРКА ЗАКОНА НЕЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРА
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНИ ВОЗБУЖДЕНИЯ»**

**Выполнил: студент 405 группы факультета физики
Джулибеков О. Х.
Научный руководитель: проф. Низомов Н. Н.**

**«Работа допущена к защите»
Зав. кафедрой «Оптики и спектроскопии»
проф. Тухватуллин Ф.Х.**

«_____» _____ 2011 г.

САМАРКАНД – 2011 г.

Оглавление

	стр.
Введение.....	3
Глава I. Спектроскопическое проявление межмолекулярных взаимодействий в растворах органических красителей.....	4
§ 1.1. Общие сведения о люминесценции.....	4
§ 1.2. Основные закономерности свечения, используемые в люминесцентном анализе.....	9
§ 1.3. Влияние природы растворителей на спектрально-люминесцентные свойства органических соединений.....	12
Глава II. Выбор объектов исследования и методика эксперимента...	18
§ 2.1. Выбор объектов и приготовление исследуемых растворов.....	18
§ 2.2. Экспериментальные установки и методика измерений.....	19
§ 2.3. Методики расчёта спектрально-люминесцентных характеристик...	23
Глава III. Полученные результаты и их обсуждение.....	26
§ 3.1 Спектрально-люминесцентные характеристики красителя К8-1600 и проверка закона независимости люминесценции от длины волны возбуждения.....	26
Основные выводы.....	31
Список литературы.....	32

ВВЕДЕНИЕ.

Органические красители и родственные им соединения широко применяются в качестве активных сред в лазерах, в бессеребряной фотографии, в аналитической химии для определения микроколичеств различных элементов и т.д. В перестраиваемых лазерах на красителях для изменения частоты и мощности лазерного излучения чаще всего используются различные растворы органических красителей. В этих растворах могут происходить взаимодействия молекул растворенного вещества между собой, с и без участия молекул растворителя, причем наиболее распространенным видом взаимодействия является ассоциация молекул растворенного вещества. В связи с этим последнее время интенсивно изучается влияние межмолекулярного взаимодействия (ММВ) на спектрально-люминесцентные свойства органических красителей в растворах. Ценную информацию о процессах ММВ молекул растворенного вещества непосредственно между собой, а также взаимодействие растворителя с молекулами красителя можно получить спектроскопическим методом. Одним из проявлений ММВ является ассоциация молекул растворенного вещества. В большинстве случаев ассоциированные молекулы красителей при комнатной температуре не обладают люминесцентной способностью. Природа этого явления в настоящее время окончательно не выяснена.

Учитывая выше изложенное, была поставлена цель: проверка закона независимости люминесценции от длины волны возбуждения.

Первая глава выпускной работы содержит основные положения и законы о люминесценции, и обзор литературных данных по рассматриваемым вопросам.

Во второй главе описывается методическая сторона проведенного исследования. Обосновывается выбор объектов и способ приготовления исследуемых растворов. Приводится описание экспериментальных установок и методики проведенных измерений.

В третьей главе приведены результаты проведенных исследований и полученных экспериментальных данных. В конце выпускной работы приведены основные выводы и перечень цитируемой литературы.

ГЛАВА I. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

§ 1.1. Общие сведения о люминесценции.

Люминесценция является одним из широко распространенных в природе видов излучения. Помимо люминесценции известны и другие свечения, которые, однако, существенно отличаются от нее, например, температурное излучение, свечения наблюдаемые при быстром движении электрических зарядов (тормозное излучение, свечение Вавилова-Черенкова).

Люминесценцией называют избыток излучения над температурным при условии, что избыточное излучение обладает конечной длительностью, превышающей период световых колебаний ($\sim 10^{-10}$ сек).

Это определение основано на противопоставлении люминесценции температурному излучению, свойства которого хорошо известны. Вместе с тем оно указывает на наличие у люминесценции конечной длительности послесвечения, превышающей период световых колебаний. Это условие позволяет отличать люминесценцию от отражения, рассеяния и излучения Вавилова-Черенкова, которые являются практически безынерционными.

Очень многие вещества обладают способностью люминесцировать. При этом они могут находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях. Простейшими из них являются газы и пары различных элементов (O_2 , I_2 , Na_2 и т. д.). Люминесцентными свойствами обладают соли некоторых веществ (редкоземельных элементов, ураниловых соединений), ароматические соединения (нафталин, бензол, антрацен, и производные и др.), растворы ряда красителей, а также многие другие вещества.

Для того чтобы вещество начало люминесцировать, к нему необходимо извне подвести определенное количество энергии. Тогда его частицы переходят в новое, более богатое энергией, возбужденное состояние, в котором они пребывают определенное время, после чего вновь

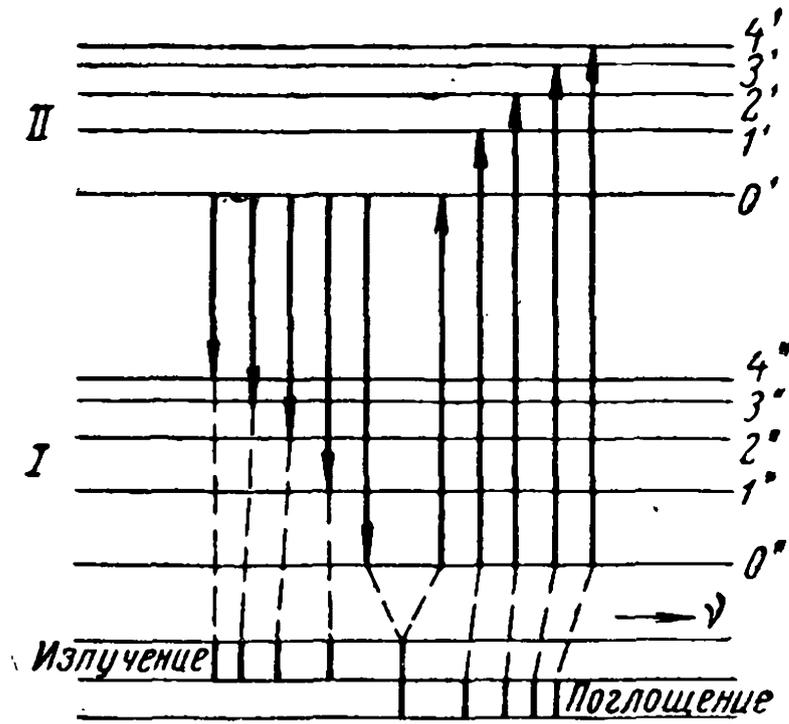
возвращаются в невозбужденное состояние, отдавая при этом часть энергии возбуждения в виде квантов люминесценции.

Энергия возбуждения может быть подведена к веществу различными способами. В зависимости от метода возбуждения возникающее свечение получает различные названия. Так, при возбуждении свечения оптическими частотами оно носит название *фотолюминесценции*; свечение, возникающее под действием катодных лучей, называется *катодолюминесценцией*; при возбуждении веществ рентгеновыми лучами возникает *рентгенолюминесценция*; при облучении их лучами радиоактивных элементов наблюдается *радиолюминесценция*; свечение, появляющееся при химических реакциях, получило название *хемилюминесценции*; свечение, возникающее под действием электрического поля, называется *электролюминесценцией*.

Распределение молекул по колебательным уровням как невозбужденного, так и возбужденного электронного состояния описывается формулой Больцмана:

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (1)$$

где N_0 — полное число всех молекул; N_i — число молекул на уровне i ; E_i — значение колебательной энергии, соответствующее уровню i . Если при некоторой температуре $E_i \gg kT$, то в соответствии с формулой (1) подавляющая часть молекул должна находиться на нулевом колебательном уровне. Для комнатной температуры это условие обычно выполняется, что позволяет считать, что в этом случае практически все молекулы находятся на нулевом уровне. Таким образом, по мере роста номера уровня число находящихся на нем молекул быстро убывает. На рис. 1 поглощение световых квантов различной величины обозначено стрелками, идущими вверх, а излучение квантов люминесценции — стрелками, направленными вниз. Длины стрелок пропорциональны величинам энергии поглощенных или излученных квантов $h\nu$ т. е. пропорциональны частотам соответствующих линий в спектрах поглощения или излучения.



Из рис. 1 видно, что разности частот линий поглощения дают расстояния между колебательными уровнями верхнего электронного состояния; о строении нижнего электронного состояния можно судить по разностям частот линий излучения. Это открывает возможность анализа колебательных состояний молекул с помощью спектров люминесценции.

Оптические свойства люминесцирующих веществ описываются с помощью целого ряда характеристик. Сюда относятся спектры поглощения и люминесценции, выход люминесценции.

Спектры поглощения.

Спектром поглощения вещества называется совокупность коэффициентов поглощения, характеризующих его поглощательную способность к лучам оптического диапазона частот. Коэффициенты поглощения определяются из закона Ламберта—Бера.

Спектры поглощения люминесцирующих веществ крайне разнообразны. Одни из них имеют вид очень узких полос, например растворы солей редкоземельных элементов, другие — более широких полос с четко выраженной колебательной структурой например, растворы ураниловых солей, наконец,

спектры поглощения многих веществ представляют собой широкие размытые полосы, структуру которых не удастся выяснить даже при низких температурах (растворы красителей). Спектры поглощения могут существенно меняться при изменении концентрации раствора, его кислотности или щелочности (величины его рН), природы растворителя, температуры и ряда других факторов.

Спектры люминесценции.

Спектром люминесценции называется распределение излучаемой веществом энергии по частотам или длинам волн. Подобно спектрам поглощения, интенсивность и форма спектров люминесценции у разных веществ могут быть весьма различными, и они могут существенно изменяться при вариации тех же параметров (концентрации, величины рН раствора и т. д.).

Выход люминесценции.

Выход люминесценции характеризует эффективность трансформации возбуждающего света в свет люминесценции в исследуемом веществе. Различают энергетический и квантовый выходы люминесценции. *Энергетическим выходом люминесценции* называют отношение излучаемой веществом энергии $E_{л}$ к поглощенной энергии возбуждения $E_{п}$:

$$B_{ЭН} = \frac{E_{л}}{E_{п}} \quad (2)$$

Квантовым выходом люминесценции называют отношение числа квантов люминесценции, излученных веществом $N_{л}$ к числу поглощенных квантов возбуждающего света $N_{п}$:

$$B_{КВ} = \frac{N_{л}}{N_{п}} \quad (3)$$

Выход люминесценции очень чувствителен к внешним воздействиям, которые во многих случаях приводят к тушению свечения. Так, известно тушение люминесценции посторонними примесями, возникающее при добавлении к раствору посторонних веществ — тушителей. Тушителями

могут служить KI, анилин и другие вещества. В результате взаимодействия возбужденных молекул люминесцентного вещества с молекулами тушителя возникает безизлучательный обмен энергии возбуждения. Безизлучательные переходы развиваются и при увеличении температуры раствора, обуславливая появление температурного тушения.

В большинстве случаев увеличение концентрации также приводит к тушению свечения. При этом концентрационное тушение обычно начинает проявляться лишь при достижении некоторой пороговой концентрации, величина которой характерна для исследуемого вещества. В более разведенных растворах выход люминесценции не зависит от концентрации. Это обстоятельство может быть использовано в люминесцентном анализе при подборе оптимальных условий его проведения.

Концентрационное тушение имеет двоякую природу. С одной стороны, при увеличении концентрации могут образовываться ассоциированные молекулы, не обладающие люминесцентной способностью, но поглощающие энергию возбуждения. С другой стороны, между возбужденными и невозбужденными молекулами может осуществляться индукционный перенос, или, как говорят, миграция энергии возбуждения. Такой перенос энергии возбуждения, прежде всего на нелюминесцирующие ассоциаты приводит к развитию концентрационного тушения.

Известны и другие виды тушения (тушение растворителем, тушение электролитами, тушение при диссоциации и ионизации молекул и т. д.). При проведении люминесцентного анализа интенсивность свечения играет очень большую роль. Поэтому учет тушения, изменяющего интенсивность люминесценции и затрудняющего анализ, является крайне важным.

§ 1.2. Основные закономерности свечения, используемые в люминесцентном анализе.

Закон Стокса—Ломмеля.

Стоксом было сформулировано правило, согласно которому свет люминесценции всегда имеет большую длину волны по сравнению со светом, применявшимся для возбуждения. Однако во многих случаях правило Стокса не выполняется. Спектры поглощения и люминесценции многих веществ частично накладываются друг на друга. Если для возбуждения взять частоту, находящуюся в области наложения спектров, то согласно правилу Стокса должна появляться, лишь та часть спектра люминесценции, которая расположена по левую сторону от выбранной частоты. Однако в соответствии с законом независимости спектра люминесценции от возбуждающей длины волны в большинстве случаев наблюдается полный спектр люминесценции, имеющий целый ряд частот, превышающих частоту возбуждающего света (заштрихованная область). Таким образом, правило Стокса нарушается. Часть спектра люминесценции, состоящая из лучей с частотами, большими частоты возбуждающего света, называется *антистоксовской*. Ее возникновение можно объяснить наличием у излучающих молекул помимо энергии возбуждения еще определенного запаса колебательной энергии. Сумма энергий возбуждающего и колебательного квантов позволяет получать большие кванты люминесценции, обуславливающие появление антистоксовской части спектра. Ломмель уточнил правило Стокса, предложив для него следующую формулировку: спектр излучения в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн. Закон Стокса—Ломмеля строго выполняется для очень широкого круга веществ.

**Закон независимость спектров люминесценции от длины волны
возбуждающего света.**

Электронные спектры поглощения многоатомных молекул обычно состоят из нескольких широких полос, расположенных в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Это дает возможность возбуждать их люминесценцию монохроматическим светом с широким набором длин волн. При возбуждении люминесценции светом с частотами, лежащими в пределах одной полосы поглощения вещества, молекулы переходят на разные колебательные уровни одного возбужденного электронного состояния. В случае же возбуждения свечение излучением, частоты которого соответствуют разным полосам поглощения вещества, молекулы могут переходить в различные возбужденные электронные состояния. Естественно ожидать, что в обоих случаях спектр люминесценции будет существенно изменяться. Однако в действительности в отличие от свечения атомов и простых молекул у сложных молекул, помещенных в конденсированные среды, форма и положение их спектра люминесценции характерны для каждого вещества и практически не зависят от длины волны возбуждающего света. Эта закономерность (независимость спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света) очень интересно, так как раскрывает механизм процесса люминесценции сложных молекул. Действительно, при поглощении возбуждающих квантов различной величины молекулы первоначально переходят с невозбужденного электронного уровня E_0 на возбужденные уровни E_1 , E_2 и E_3 (рис.2.). Вместе с тем постоянство их спектра люминесценции указывает на то, что завершающий излучательный переход происходит всегда с одного и того же уровня E_1 . Это означает, что большинство из возбужденных состояний, присущих исследуемым молекулам (E_2 , E_3 и т.д.), нестабильны, и лишь одно из них E_1 , характерное для них в данных температурных условиях, является устойчивым (его иногда называют люминесцентным состоянием), откуда происходит электронный

переход в невозбужденное состояние ($E_1 - E_0$) с испусканием кванта люминесценции. У молекул же, которые поглотили большие кванты возбуждающего света и перешли на более высокие колебательные уровни данного возбужденного электронного состояния (или на уровни E_2, E_3 более высоких электронных состояний), должно произойти перераспределение энергии возбуждения. Поскольку при этом не возникает новых полос люминесценции, можно считать, что избыточная энергия возбуждения расходуется ими на развитие безызлучательных переходов ($E_3 \rightarrow E_1$ и $E_2 \rightarrow E_1$) (рис.2.). Вместе с тем стабильность спектров люминесценции указывает на то, что эти переходы осуществляются чрезвычайно быстро, за время гораздо меньшее, чем средняя длительность возбужденного состояния молекул τ .

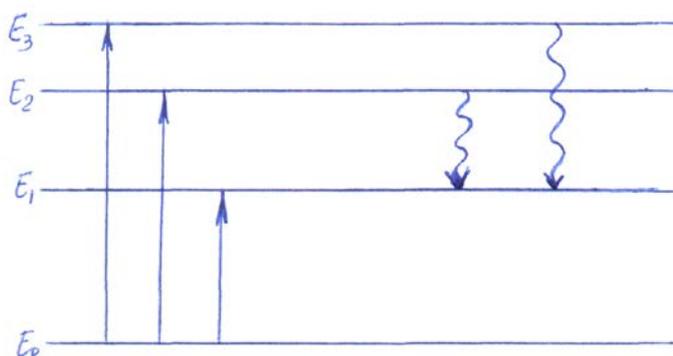


Рис.2. Излучательные и безизлучательные переходы у сложных молекул в конденсированных средах при их возбуждении различными длинами волн.

Независимость спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света характерно прежде всего для сложных молекул, находящихся в жидкой и кристаллической фазах. Однако у многих веществ и в газообразном состоянии при возбуждении светом различной длиной волны наблюдаются лишь незначительные изменения их спектров люминесценции. Для паров и газов веществ, состоящих из полусложных и в особенности из простых молекул, спектры излучения изменяются при изменении длины волны возбуждающего света.

Закон Вавилова.

С. И. Вавиловым установлено, что энергетический выход люминесценции растет пропорционально длине волны возбуждающего света, затем в некотором спектральном интервале он остается постоянным, после чего в области наложения спектров поглощения и люминесценции начинает быстро падать. Падение энергетического выхода свечения происходит в антистоксовской части спектра.

Легко показать, что пропорциональность энергетического выхода длине волны возбуждающего света соответствует постоянству квантового выхода в той же спектральной области, где в излучение всегда переходит одна и та же доля возбуждающих световых квантов. С. И. Вавилов дал своему закону формулировку, согласно которой люминесценция может сохранять постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется в среднем в более длинную, чем она сама. Наоборот, выход люминесценции резко уменьшается при обратном преобразовании длинных волн в короткие.

Правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции.

Для широкого круга веществ (растворов красителей, ряда ароматических и многих других соединений) выполняется установленное В. Л. Левшиным правило зеркальной симметрии спектров поглощения и излучения, согласно которому спектры поглощения и люминесценции, изображенные в функции частот, оказываются зеркально-симметричными относительно прямой, проходящей перпендикулярно оси частот через точку пересечения обоих спектров, т. е.

$$\nu_{\text{л}} + \nu_{\text{п}} = 2\nu_0 \quad (4)$$

или

$$\nu_{\text{п}} - \nu_{\text{л}} = 2(\nu_{\text{п}} - \nu_0) \quad (5)$$

Здесь $\nu_{\text{п}}$ — частота поглощаемого света; $\nu_{\text{л}}$ — симметричная частота люминесценции; ν_0 — частота линии симметрии. При этом по оси ординат

для спектров поглощения откладываются коэффициенты поглощения α , а для спектров люминесценции — квантовые интенсивности $I_{\text{КВ}}=I/\nu$.

При наличии зеркальной симметрии $\Delta\nu=\nu_{\text{П}} - \nu_{\text{Л}}$, и $\nu_{\text{П}}$ связаны линейной зависимостью. Если откладывать по оси абсцисс $\nu_{\text{П}}$, а по оси ординат $\Delta\nu$, то при строгом выполнении правила должна получиться прямая линия.

Для осуществления зеркальной симметрии необходимо выполнение двух условий — зеркальной симметрии частот и зеркальной симметрии интенсивностей поглощения и люминесценции в соответствующих частях спектра.

Для осуществления симметрии частот необходимо, чтобы энергетические уровни возбужденного и невозбужденного состояний были построены одинаково. Для наличия зеркальной симметрии интенсивностей необходимо, чтобы распределение молекул по энергетическим уровням верхней и нижней систем было одинаковым и чтобы вероятности соответствующих излучательных и поглощательных переходов были равны, или пропорциональны друг другу. Эти условия выполняются лишь у части молекул. У веществ, следующих правилу зеркальной симметрии, можно по одному из спектров (люминесценции или поглощения) без измерений установить форму другого.

§ 1.3. Влияние природы растворителей на спектрально-люминесцентные свойства органических соединений.

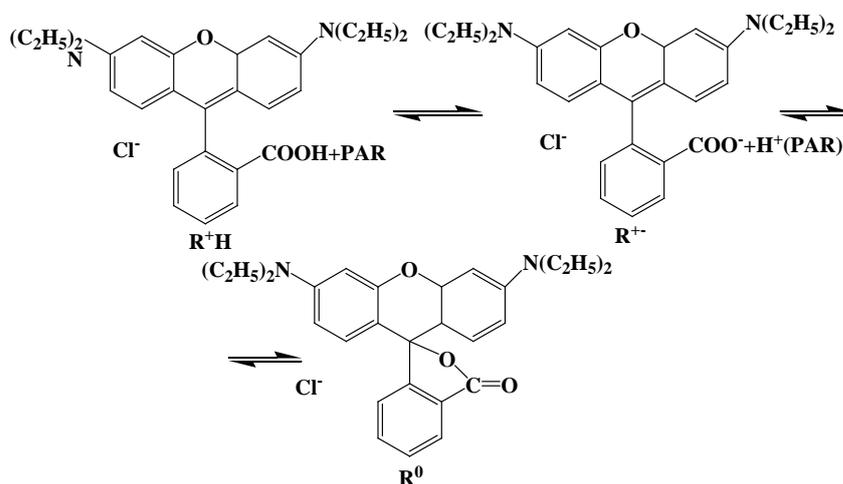
Природа растворителя также влияет на спектрально-люминесцентные характеристики молекул растворенного вещества. В этом случае особенно часто проявляются структурные особенности исследуемых соединений. Например, при растворении родамина 6Ж в протонодонорных растворителях (ПДР), в частности в спиртах, образуется π -связь между молекулами красителя и гидроксильной группой растворителя. Последние, сольватируя молекулу красителя, препятствуют непосредственному их взаимодействию.

Поэтому спектры поглощения и флуоресценции родамина 6Ж в широком диапазоне концентраций остаются практически без изменений [1]. Аналогичные явления наблюдаются и для всех родаминовых красителей с этерифицированной карбоксильной группой. Для красителей же карбоксильной группой наблюдается иная картина. При растворении этих красителей в спиртах, увеличение их концентрации приводит к батохромному смещению спектров поглощения и флуоресценции оказывает подкисление разбавленных растворов красителей с карбоксильной группой, вследствие чего эти спектры совпадают с соответствующими спектрами концентрированных растворов. Наоборот, добавление основания к концентрированным спиртовым растворам родаминов с карбоксильной группой приводит к коротковолновому смещению электронных спектров, и они практически совпадают с соответствующими спектрами разбавленных растворов. Эти экспериментальные факты в работах [2] объясняются существованием молекул красителей в растворах в виде двух различных окрашенных форм:



При больших концентрациях красителя равновесие (6) смещается в сторону образования катионов R^+COOH , а в разбавленных растворах – в сторону образования биполярного иона R^+COO^- .

Наиболее интересные явления наблюдаются при растворении родаминовых красителей с карбоксильными группами в протоноакцепторных растворителях (ПАР). В работе [3,4] показано, что родамин с карбоксильной группой обесцвечивается в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, пиридине и хинолине. При этом степень обесцвечивания зависит от протоноакцепторной активности растворителя pK_a . При одинаковых концентрациях красителя с ростом значения pK_a растворителя, процесс обесцвечивания усиливается. Авторы работ [3,4] объясняют это явление переходом молекул красителя в лактонную форму. Например процесс, обесцвечивания родамина С объясняется следующим образом:



т.е. под действием молекул ПАР осуществляется отрыв протона от карбоксильной группы красителя и в дальнейшем происходит замыкание лактонного цикла, приводящее к нарушению сопряжения между бензольными кольцами, что является причиной обесцвечивания молекул красителей.

В этих растворителях как отмечают авторы [3,4] спектры родаминовых красителей с этерифицированной карбоксильной группой не испытывают заметных концентрационных изменений. Следует отметить, что ПАР бесцветная форма красителей обладает свечением, характерным для биполярного иона. Бесцветные формы родаминовых красителей получены и другими методами, а именно экстракцией из нейтральных водных растворах неполярными растворителями [5]. В работе [5] показано, что бесцветные формы родаминовых красителей обладают голубым свечением с $\lambda_{\text{макс.}} = 465$ нм. Кроме того, установлена структура возникающих бесцветных форм и показано, что у родаминовых красителей с карбоксильной группой она представляет собой лактоны, а у родаминовых красителей с этерифицированной группой – карбинолы.

В отличие от родаминовых красителей обесцвечивание пиронинов наблюдается при добавлении щелочи к их водным растворам. Это связано с переходом пиронинов G и В в карбинольную форму, т.е. с присоединением к центральному углероду молекул пиронинов гидроксильной группы. В результате чего нарушается сопряжение между их фенильными кольцами.

Там же было отмечено, что степень перехода катионов в карбинолы зависит от величины рН раствора и растет с увеличением содержания щелочи в растворе.

В [6] было показано, что в зависимости от концентрации раствора и природы растворителя, молекулы красителей флуоресценного ряда могут находиться в мономерных, ассоциированных, протонозированных формах, обладая характерными спектрами поглощения и флуоресценции. Кроме того, между валентно насыщенными молекулами, обладающими электронодонорными и электроноакцепторными свойствами, могут образовываться межмолекулярные комплексы [7], сопровождающиеся появлением в спектрах новых полос. Эти комплексы принято называть комплексами переноса заряда (КПЗ). Как было отмечено в [7] прочность межмолекулярной связи для них весьма невелика.

При добавлении щелочи к водным растворам родаминовых красителей образуются их новые окрашенные формы – основания, спектры поглощения которых сильно сдвинуты в коротковолновую сторону по отношению к полосе мономеров и имеют несколько максимумов [8]. Такие же полосы поглощения у этих красителей наблюдаются при непосредственном растворении их в растворителях, характеризующихся сильными основными свойствами (диэтиламин, триэтиламин и пинеридин) [9,10], что указывает на практически одинаковое строение молекул окрашенных форм, наблюдаемых в этих случаях. Авторы работ [10] объясняют отсутствие люминесцентной способности у молекул родаминовых красителей, находящихся в форме оснований, тем, что при растворении родаминовых красителей в сильных основаниях молекулы оснований присоединяются к атому углерода у аминокруппы красителя, а в щелочных средах – гидроксильные группы. В обоих случаях атом азота красителя оказывается выключенным из общего сопряжения, что и является причиной деградации энергии электронного возбуждения.

В работах [3,10] максимумы наблюдаемых полос поглощения оснований сопоставлены с их вычисленными значениями на основе металлической модели молекулы и показано, что они находятся в удовлетворенном согласии между собой. В работе [9] показано, что в сильных щелочных водных растворах образуются радикалы родаминовых красителей, которые вне зависимости от структуры исходных соединений имеют полосу поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 620$ нм. Эти радикалы при комнатной температуре не обладают флуоресцентной способностью. В работах Д.Н. Шигорина получены в сильно щелочных растворах радикалы трифенилметановых красителей, которые люминесцируют с понижением температуры. В работе [9] показано, что при небольшом уменьшении рН среды наблюдается падение поглощательной способности и коротковолновое уширение спектров поглощения родаминовых красителей. Дальнейшее увеличение кислотности среды приводит к резкому изменению формы спектра поглощения, который при изменении концентрации кислоты в интервале 3-12 М H_2SO_4 остается примерно постоянным. Для родамина 3Б такие полосы поглощения имеют максимумы при 465, 495 и 530 нм и их относят к протонизированным формам красителя. При дальнейшем увеличении кислотности среды спектр поглощения снова изменяется. В видимой области поглощение практически отсутствует, а в ультрафиолетовой области появляется новая полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 365$ нм. Такие полосы как отмечается в [9] относятся к дважды протонизированным формам молекул родаминовых красителей. Параллельно со спектрами поглощения с увеличением кислотности среды наблюдается и изменение спектров флуоресценции, которые сдвигаются в коротковолновую область, что сопровождается сильным уширением. Аналогичные спектральные изменения с уменьшением рН раствора происходит и для флуоресцентных красителей [6] и родамина С. Однако увеличение кислотности среды в растворах некоторых индигоидных красителей приводит к резкому смещению полосы в длинноволновую область. Это

явление авторы объясняют ионизацией исследованных ими молекул под действием растворителя.

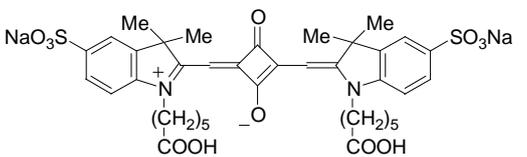
Из изложенного видно, что в зависимости от природы растворителя, от ее кислотности или основности, молекулы красителей могут находиться в виде окрашенных и бесцветных форм. Подробное исследование их спектров позволяет отделить процессы ионизации и диссоциации от процессов молекулярной ассоциации.

ГЛАВА II. ВЫБОР ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

§ 2. 1. Выбор объектов и приготовление исследуемых растворов.

Целью настоящей работы являлось проверка закона независимости люминесценции от длины волны возбуждения и спектрально-люминесцентных характеристик скварайнового красителя К8-1600 в воде, основные характеристики которого приведены в таблице 1.

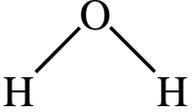
Таблица 1. Структурная формула изученного красителя.

Название красителя	Структурная формула	Молекулярный вес красителя
К8-1600		828,9

Выбор объектов был обусловлен тем, данный краситель широко используются в различных областях науки и техники. В § 1 было отмечено, что спектральные свойства красителей зависят от природы используемых растворителей. Исходя из этого, в данной работе в качестве растворителя мы выбрали дистиллированную воду. Выбор данного растворителя обусловлен тем, что изученный нами краситель хорошо растворяется в нем.

Структурная формула и некоторые справочные данные использованного растворителя приведены в таблице 2.

Таблица 2. Некоторые характеристики использованного растворителя

Название растворителя	Структурная формула	Плотность ρ , г/см ³	Дипольный момент μ , в дебаях	Диэлектрическая проницаемость ϵ
Вода H ₂ O		1,000	1,84	78,5

Для получения растворов красителей с заданной концентрацией делались навески на микроаналитических весах ABS135-S/FACT (Mettler Toledo, Германия), точность взвешивания которых равняется 10⁻⁵ г. Объем растворителя для приготовления раствора находили по формуле:

$$C \text{ (моль/л)} = \frac{P(\text{мг})}{V(\text{мл}) \times \mu}, \quad (7),$$

где C-концентрация раствора, P- навеска красителя, V-общий объем раствора, μ – молекулярная масса красителя.

Растворы с низкой концентрацией были получены путем разведения исходных растворов. При этом поправка, вносимая за счёт неточности отсчёта делений шкалы на измерительных пипетках, и смачивании их стенок жидкостью составляет 1-1,5 %.

§ 2. 2. Экспериментальные установки и методика измерений.

Электронные спектры поглощения в видимой области измерялись на двухлучевом спектрофотометре СФ-14, источником света служила лампа накаливания, обладающая сплошным спектром в видимой области.

Оптическая схема СФ-14 приведена на рисунке 3. Оптическая схема прибора состоит из двух частей – спектральной (двойного монохроматора) и фотометрической. Нить лампы 1 проектируется конденсором через входную щель 2 в плоскости объектива 3 коллиматора. Входная щель расположена в

фокальной плоскости объектива. Выходящий из него параллельный пучок света проходит диспергирующую призму 4 и разлагается в спектр. Объектив 6 первого монохроматора даёт спектральное изображение входной щели в плоскости средней щели по линии А-А. Средняя щель двойного монохроматора, образованная зеркалом 5' и ножом 5, вырезает участок спектра, который проходит во второй монохроматор и проектируется в плоскости выходной щели 7. По выходе из монохроматора пучок света попадает в фотометрическую часть прибора. Сначала пучок проходит через двоякопреломляющую призму Рошона, которая разделяет это изображение на два, поляризованные во взаимно перпендикулярных плоскостях: одно, симметричное оси, проходит через двупреломляющую призму Волластона, другое, смещённое, срезается диафрагмой. Свет в виде двух перпендикулярно поляризованных расходящихся пучков проходит кюветное отделение 8, оба пучка отклоняются на 90^0 призмой 9, проходят через входные окна шара 10 и попадают на окна, к которым прижимается образец и эталон (в случае измерения коэффициентов пропускания). Свет, отражённый от образца и эталона, суммируется шаром и попадает на фотоэлемент, расположенный за выходным окном шара. Фототок, возникающий под влиянием суммарного светового потока, передаётся через усилитель на кинематическую систему прибора и значение оптической плотности (пропускания) автоматически фиксируется на бумажном бланке.

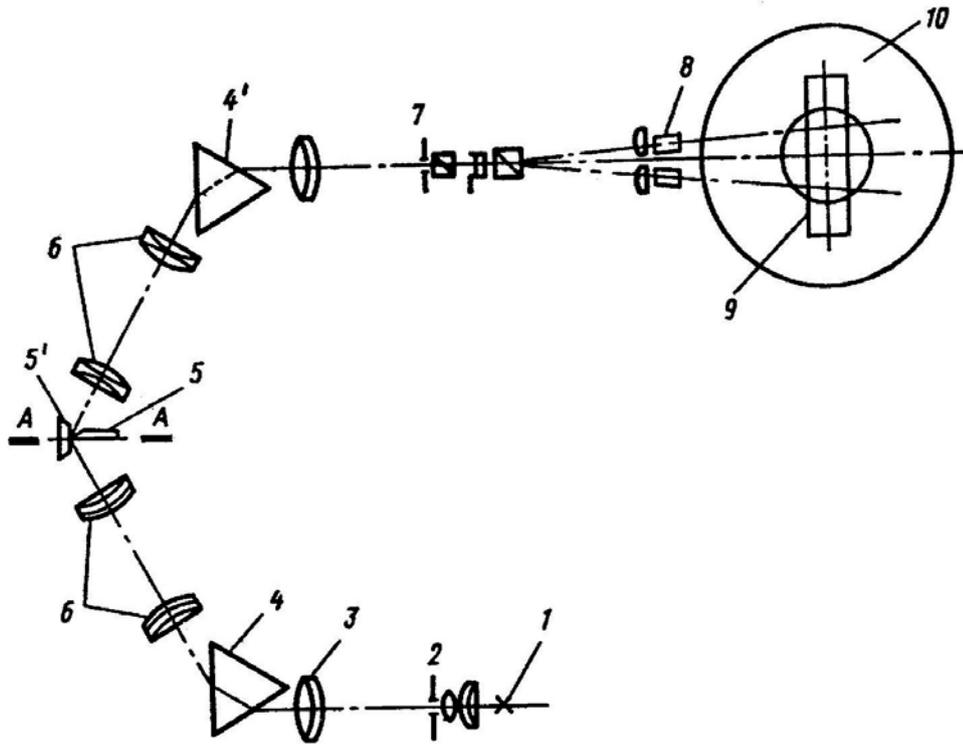


Рис. 3. Оптическая схема спектрофотометра СФ-14 для измерения спектров поглощения.

В работе измерялись оптические плотности исследуемых растворов, по значениям которых определялись коэффициенты экстинкций по закону Бугера-Ламберта-Беера:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cd}; \quad \varepsilon = \frac{D}{C \cdot d}$$

где I_0 – интенсивность света падающего на исследуемый раствор, I – интенсивность прошедшего света через поглощающий раствор, d – толщина поглощающего слоя в см, C – концентрация раствора в моль/л.

Измерение спектров люминесценции осуществлялось на люминесцентной установке приведена на рисунке 4, собранной на базе двух монохроматоров типа МДР-76 с фотоумножителем ФЭУ-38, на выходе, сигнал которого устанавливается усилителем и регистрируется самописцем КСП-4. Для питания ФЭУ служил стабилизированный выпрямитель типа ВСП-2. Источником возбуждающего света служила ксеноновая лампа

ДКСШ-1000 М, которая питалась от трёхфазного выпрямителя стабилизатора.

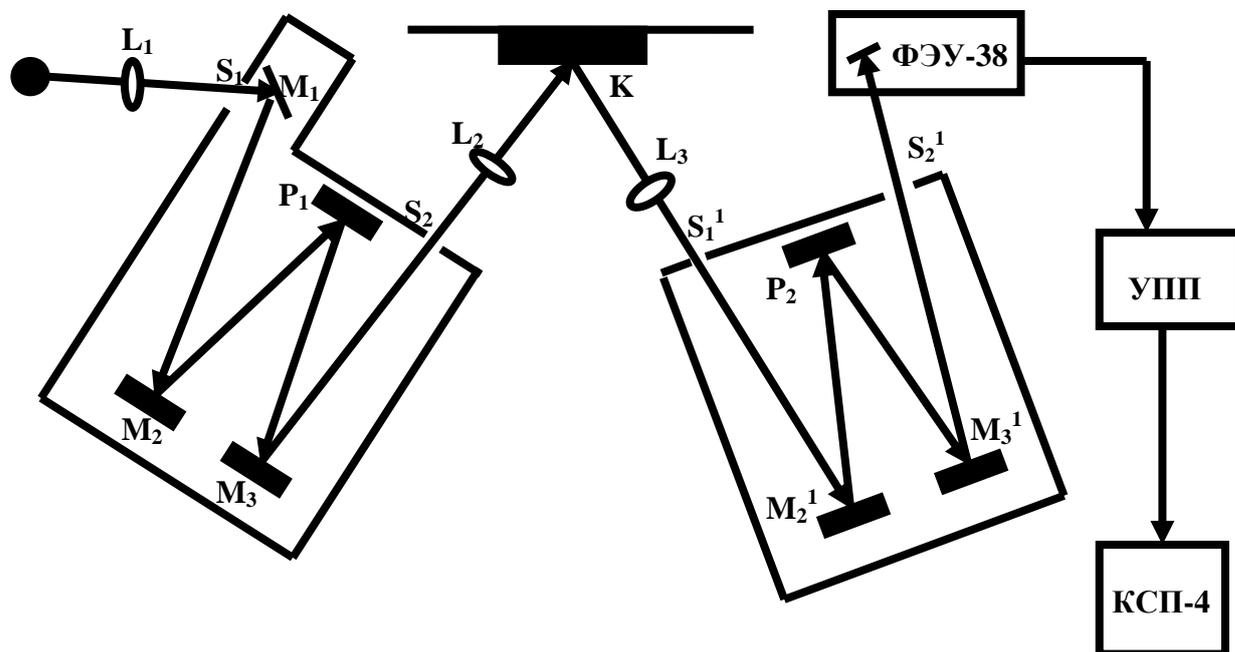


Рис. 4. Оптическая схема люминесцентной установки для измерения спектров флуоресценции.

Оптическая схема люминесцентной установки приведена на рисунке 7, где S_1 и S_2 – соответственно входная и выходная щели монохроматора возбуждения, M_1 – плоское зеркало, M_2 и M_3 – сферические зеркальные объективы, P – реплика плоской дифракционной решётки, S_1' и S_2' – входная и выходная щели монохроматора люминесценции.

Пучок лучей от источника света, проходя через осветительную систему и входную щель S_1 – монохроматора и отразившись от плоского зеркала M_1 , попадает на сферический зеркальный объектив M_2 . Зеркальный объектив, в фокальной плоскости которого расположена входная щель, направляет параллельный пучок на реплику дифракционной решётки P_1 . Разложенный в спектр пучок направляется на зеркальный объектив M_3 и с помощью которого, собирается в плоскости выходной щели S_2 и фокусируется линзой L_2 на исследуемое вещество K . Свечение, испускаемое веществом K , фокусируется конденсором L_3 на входную щель второго монохроматора S_1' .

После разложения в спектр, свечение попадает на фотоэлектронный умножитель, в результате чего сигнал усиливается с помощью усилителя. Была введена поправка на чувствительность катода фотоумножителя. Величина отклонения пера самописца некоторой длины волны может быть записана в виде:

$$I_{набл} = I_{ист} \cdot k_{\lambda} \cdot D$$

Где $I_{набл}$ и $I_{ист}$ - истинные и наблюдаемые интенсивности флуоресценции исследуемого вещества, k_{λ} - чувствительность фотоумножителя, D - дисперсия прибора.

Для получения истинного спектра люминесценции, ординаты опытной кривой делились на соответствующие ординаты кривой чувствительной установки. Спектры поглощения и люминесценции исследованных веществ перекрывались между собой, что может привести к реабсорбции. Для того чтобы исключить влияние этого явления, работа осуществлялась с тонкими слоями исследуемых растворов. Тонкими слоями считались слои, у которых поглощение возбуждающего света не превышало 5 %. Для их получения в зависимости от концентрации раствора, толщина кюветы варьировалась от 0,002 до 5 мм.

§ 2. 3. Методики расчёта спектрально-люминесцентных характеристик.

Сила осциллятора

Сила осциллятора определялась по формуле:

$$f_e = 4,32 \times 10^{-9} F \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu \quad (8)$$

где $\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu$ - интегральный молярный коэффициент экстинкции, равный площади под кривой спектра поглощения, который определялся по формуле Симпсона [20], а F - поправочный множитель, близкий к единице,

учитывающий влияние растворителя и зависящий от показателя преломления среды.

Время жизни возбуждённого состояния

Время жизни возбуждённого состояния τ определялось по формуле [21]:

$$\tau = \frac{3,8 \times 10^8 q}{\nu_{cp}^2 \int \varepsilon(\nu) d\nu} \quad (9)$$

где ν_{cp} – среднее волновое число полосы поглощения в см^{-1} , $\int \varepsilon d\nu$ – интегральный молярный коэффициент экстинкции, q – степень вырождения данного состояния, равная единице.

Квантовый выход флуоресценции.

Величины квантовых выходов флуоресценции B определялись относительным методом, путем сравнения интегральных интенсивностей флуоресценции стандартного и исследуемого растворов при данной частоте возбуждения, согласно выражению [21]:

$$B = B_{cm} \frac{\int F(\nu) d\nu}{\int F_{cm}(\nu) d\nu} \frac{n^2}{n_{cm}^2} \frac{D_{cm}}{D} \quad (10),$$

где B_{ct} – квантовый выход флуоресценции стандарта в растворителе с показателем преломления (n_{ct}). D_{ct} и D – оптические плотности при возбуждении стандартного раствора и исследуемого растворов в растворителе с показателем преломления n . В качестве эталонного раствора использовали раствор РС в этаноле, квантовый выход которого равен 0,73 [4].

Частота чисто электронного перехода мономерных и ассоциированных молекул

Частота чисто электронного перехода мономерных ν_{00}^m и ассоциированных ν_{00}^a молекул определялась по правилу зеркальной симметрии В.Л. Левшина [4], по точке пересечения нормированных к

единице спектров поглощения и флуоресценции, построенных в координатах $(\frac{\epsilon_\nu}{\nu})_{\text{отн}}$ и $(\frac{I_0}{\nu^4})_{\text{отн}}$. Использование этого метода даёт ошибку $\sim 1\%$, что составляет 200-300 см^{-1} .

Величина стоксового сдвига (SS) определялась по разнице максимумов спектров поглощения и флуоресценции изученных соединений и выражается в см^{-1} .

ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

§ 3.1 Спектрально-люминесцентные характеристики красителя К8-1600 и проверка закона независимости люминесценции от длины волны возбуждения.

С целью проверки закона независимости люминесценции от длины волны возбуждения были изучены спектрально-люминесцентные характеристики скварайинового красителя К8-1600 в воде. Установлено, что в интервале концентраций 10^{-5} – 10^{-6} М, спектры поглощения и флуоресценции красителей, как по форме, так и по интенсивности остаются постоянными (рис. 2). Это свидетельствует о том, что эти красители в исследованном интервале концентраций находятся в мономерном состоянии. Для них по методике описанной в §2.3. были рассчитаны основные спектрально-люминесцентные характеристики: положение максимума поглощения (λ_{\max}^{abs}) и флуоресценции (λ_{\max}^{fl}), коэффициент экстинкции (ϵ), сила осциллятора (f_e), квантовый выход (Φ) время жизни возбужденного состояния (τ), частота 0-0 перехода и величина Стоксова сдвига (SS) которые приведены в таблице 3.

Таблица 3. Спектрально-люминесцентные характеристики красителя К8-1600 в воде ($c=10^{-6}$ М).

Краси-тель	$\lambda_{\max}^{погл.}$, (нм)	$\lambda_{\max}^{фл.}$, (нм)	ϵ , (л×моль ⁻¹ × см ⁻¹)	Φ	f_e	τ , (нс)	ν_{0-0} , (см ⁻¹)	SS , (см ⁻¹)
К8-1600	632	643	178000	0,03	0,95	1,40	15925	3256

Показано, что при возбуждении водного раствора красителя К8-1600 длиной волны $\lambda_{\max}^{погл.}=450$ нм и $\lambda_{\max}^{фл.}=590$ нм форма и положением максимума спектра флуоресценции остается постоянной и не зависит от длины волны возбуждения (рис.6 и 7). Это объясняется тем, что молекулы, перешедшие в результате возбуждения на различные колебательные уровни возбужденного состояния (рис. 5), успевают за время, много меньшее, чем средняя

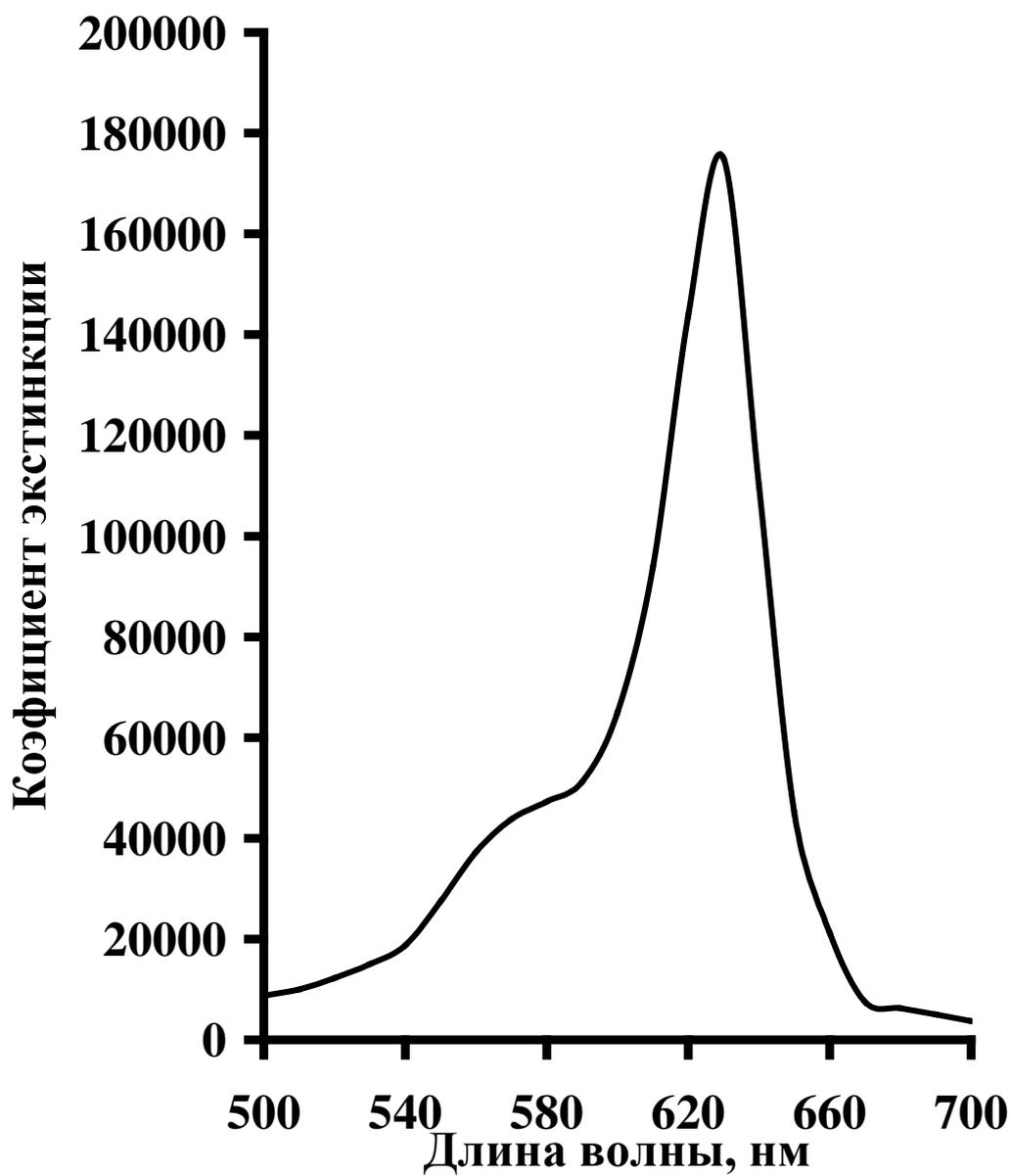


Рис.5.Спектр поглощения красителя К8-1600 в воде ($c=10^{-6}$ M)

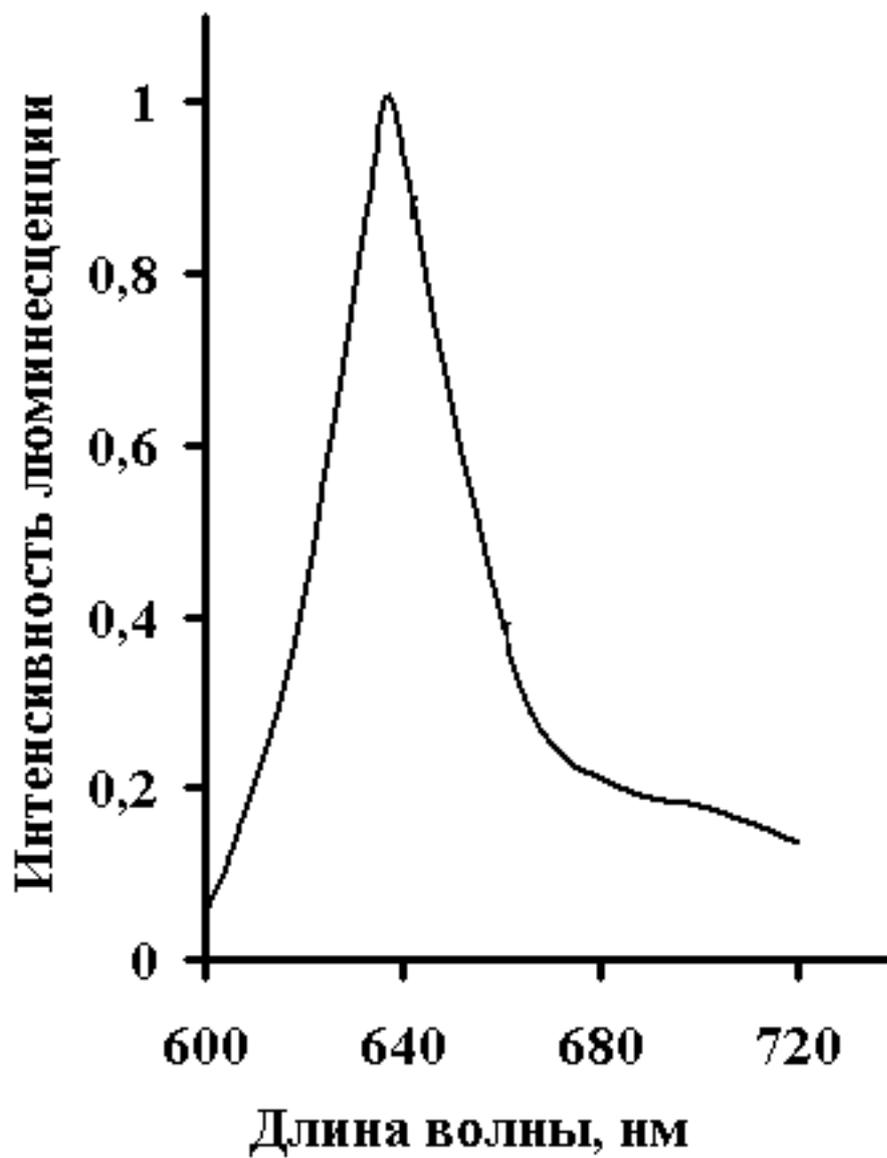


Рис.6.Спектр флуоресценции красителя К8-1600 в воде ($c=10^{-6}$ М) при возбуждении длиной волны $\lambda_{\text{макс}}=450$ нм.

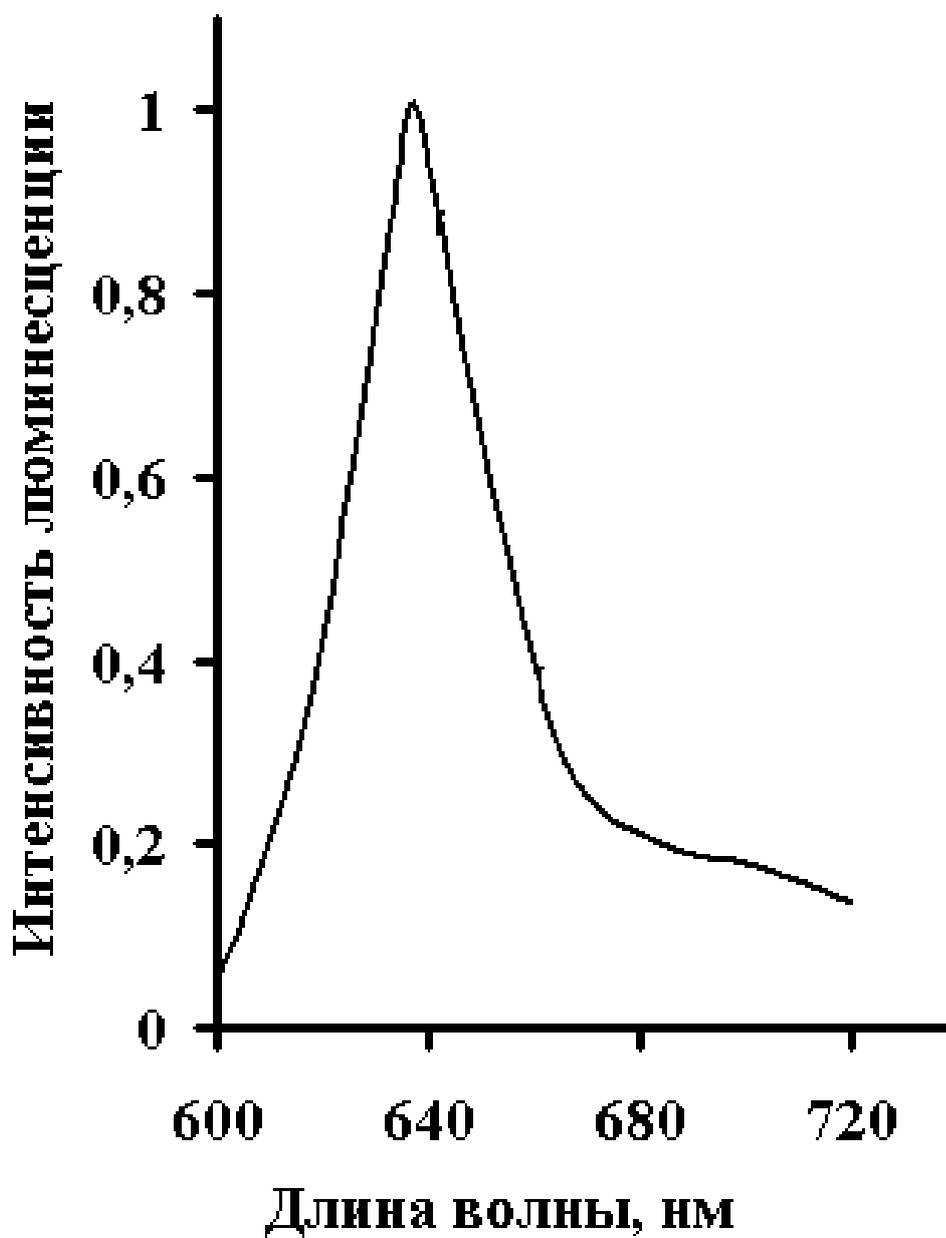


Рис.7.Спектр флуоресценции красителя К8-1600 в воде ($c=10^{-6}$ М) при возбуждении длиной волны $\lambda_{\text{макс}}=590$ нм.

длительность возбужденного состояния τ , растрагить часть колебательной энергии и образовать систему возбужденных молекул, обладающих равновесным распределением колебательной энергии, определяемым температурой. Из этих вполне определенных для данной температуры состояний и происходят переходы молекул в невозбужденное состояние, сопровождающиеся излучением. Поэтому на опыте всегда наблюдается один и тот же спектр люминесценции, не зависящий от длины волны возбуждающего света.

Независимость спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света позволяет на практике пользоваться для возбуждения широкими спектральными участками. При отсутствии вторичного поглощения оказывается возможным не обращать внимания на состав возбуждающего света, что очень сильно облегчает проведение анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены электронные спектры поглощения и флуоресценции скварайнового красителя К8-1600 в воде. На основе полученных экспериментальных данных для молекул, находящихся в мономерном состоянии, определены: коэффициент экстинкции (ϵ), сила осциллятора (f_e), квантовый выход (B), радиационное время жизни возбужденного состояния (τ), частота чисто электронного перехода (ν_{0-0}) и величина Стоксового сдвига (SS).
2. Установлено, что форма и положение максимума спектра флуоресценции водного раствора красителя К8-1600 не зависит от длины волны возбуждения. Наблюдаемые спектральные проявления объяснены тем, что молекулы, перешедшие в результате возбуждения на различные колебательные уровни возбужденного состояния, успевают за время, много меньшее, чем средняя изменением сольватных оболочек молекул красителей длительность возбужденного состояния τ , растратить часть колебательной энергии и образовать систему возбужденных молекул, обладающих равновесным распределением колебательной энергии, определяемым температурой.

Список использованной литературы

1. Левшин Л.В., Славнова Т.Д., Южаков В.И. Изучение люминесцентных свойств ассоциатов родаминовых красителей при низких температурах. «Вестник МГУ», сер. физ. и астр., 1973, 4 с.441-444.
2. Григорьева Т.М., Иванов В.Л. Низамов Н., Кузьмин М.Г. Адиабатическая фотодиссоциация связи в лактоне родамина С. Доклады АН СССР, 1977,232, №3, с. 1108-1111.
3. Джумадинов Р.Х., Низамов Н., Атаходжаев А.К. Спектроскопическое исследование обесцвечивания некоторых родаминовых красителей в растворах, «Оптика и спектроскопия», 1979, 47, №2, с.272-278.
4. Джумадинов Р.Х., Низамов Н., Атаходжаев А.К., Левшин Л.В. Спектроскопическое исследование процесса обесцвечивания родамина С в пиридине и хинолине. Доклады АН УзССР, 1973, №3, с.49-52.
5. Низамов Н., Захидов У., Джулибеков Х.С., Юнусова М.О. Влияние полярного растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики пириллоцианиновых красителей. Материалы конференции по люминесценции и фотофизике. Польша 1998г.
6. Низамов Н., Атаходжаев А.К., Захидов У. Спектроскопическое исследование различных форм молекул красителей флуоресцеинового ряда. Изв. АН УзССР 1980, №6, с.46-49.
7. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений Л. Наука 1967, 694с.
8. Кузнецов В.А., Шамраев В.Н., Нурмухамметов Р.Н.. Протонирование основного и триплетного состояния родамина 6 Ж в водных растворах. «Оптика и спектроскопия», 1979, 47, №2, с. 279-283.

9. Низамов Н. «Люминесценция ассоциированных молекул органических красителей в растворах и пленках» Из-во «Зарафшан», 1997г. с.145.
10. Низамов Н., Захидов У., Атаходжаев А.К. Исследование температурной зависимости электронных спектров родаминов С и 6Ж в сильных основаниях. Известия АН СССР, сер. физ., 1978, 42, №3, с.579-583.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1976. –550 с.
12. Выгодский М.Я. Справочник по высшей математике. – Москва: Наука, 1976. –С.481-483.
13. Введение в фотохимию органических соединений / Бетхер Х., Дитц Ф., Ельцов А.В. и др.; под редакцией Беккера Г.О. Ленинград: Химия, 1976. –С.41-87.
14. Эргашев Р. Фотофизика органических анионов и их металлокомплексов. Диссер. канд. физ.-мат. наук. –Ленинград: ГОИ им. С.И.Вавилова, 1990. – 195 с.
15. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и её измерение. –М.: МГУ, 1989. –280 с.