

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ МАРГАНЦА В КРЕМНЕЗЕМЕ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ АКРИДИНОВОГО ЖЕЛТОГО

Н. П. Смирнова, А. М. Еременко

Химическое модифицирование дисперсных кремнезёмов молекулами органических красителей различных классов, поглощающих и излучающих свет в широком спектральном диапазоне, является перспективным с точки зрения получения новых фоточувствительных материалов — гетерогенных фотохимических систем [1]. При взаимодействии электронодонорных молекул красителей акридинового ряда, в частности акридинового желтого (АЖ), с поверхностью кремнезёма образуются хемосорбционные комплексы, характеризующиеся рядом спектрально-люминесцентных особенностей [2]. Отмечается существенное повышение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ), появление аномально длительного послесвечения при комнатной температуре.

Одним из способов направленного изменения излучательных свойств полученных материалов является введение в матрицу SiO_2 примесных ионов металлов. Наиболее интересным в ряду переходных металлов является ион Mn^{2+} , обладающий в силикатной матрице собственной люминесценцией [3], способный давать на поверхности люминесцирующие аминные комплексы [4, 5], вступать с красителями акридинового ряда в энергетические взаимодействия (эти красители сенсibilизируют собственное излучение Mn^{2+} в кристаллофосфорах). Цель данной работы — изучить взаимодействие молекул красителя с примесными ионами Mn^{2+} и выяснить возможность сенсibilизации собственного излучения Mn^{2+} в матрице SiO_2 .

Mn^{2+} вводили в силикагель на стадии синтеза кремнезёма при совместном осаждении кремнезоля и соли марганца, количество его варьировали от 0,5 до 5 вес. %. Адсорбцию АЖ из спиртового раствора проводили со спектрофотометрическим контролем количества поглощенного красителя. Образцы отмывали от избытка слабосвязанного красителя спиртом, сушили в сушильном шкафу при 80° и подвергали вакуум-термической обработке при 100° в течение 4—5 ч в спектральных кюветах. Спектры ФЛ и ее возбуждения регистрировали с помощью спектрофотометров «Hitachi MPF-4» и «Hitachi-340» соответственно. Кинетику взаимодействия адсорбированного красителя с ионами примеси исследовали с использованием наносекундного лазерного флуориметра ($\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм). Установка позволяла осуществлять развертку «мгновенных» спектров люминесценции с наносекундной задержкой.

При адсорбции АЖ из спиртовых растворов на Mn -содержащие кремнеземы эффект влияния примесного иона проявляется только при существенном преобладании ионов Mn^{2+} над молекулами красителя — на 1—2 порядка. Адсорбируемость АЖ силикагелем, легированным Mn^{2+} , повышается в два-три раза, выделение органической компоненты (по данным дифференциального термического анализа) происходит при температуре на $20\text{—}40^\circ$ выше, чем для системы SiO_2 — АЖ, что свидетельствует о вкладе специфического взаимодействия в процесс адсорбции и о большем сродстве молекул красителя к модифицированной поверхности.

Взаимодействие молекул АЖ с ионом Mn^{2+} в спиртовом растворе проявляется в появлении новой полосы поглощения (рис. 1, кривая 3) с максимумом 480 нм. В спектрах ФЛ исчезает полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм, соответствующая излучению с триплетного уровня красителя [6], и появляется полоса $S^* \rightarrow S$ -перехода $\lambda_{\text{макс}} = 430$ нм, которую обычно удается зафиксировать наряду с фосфоресценцией АЖ только в очень разбавленных спиртовых растворах.

При адсорбции АЖ из спиртовых растворов на поверхности силикагеля, содержащего Mn^{2+} ($Mn-SiO_2$), специфическое взаимодействие красителя с примесным ионом приводит к комплексообразованию на поверхности аналогично [5]. О наличии ионов Mn^{2+} , комплексно связанных с красителем, свидетельствует появление новой (по сравнению с системой $SiO_2-AЖ$) полосы в спектрах диффузного отражения с

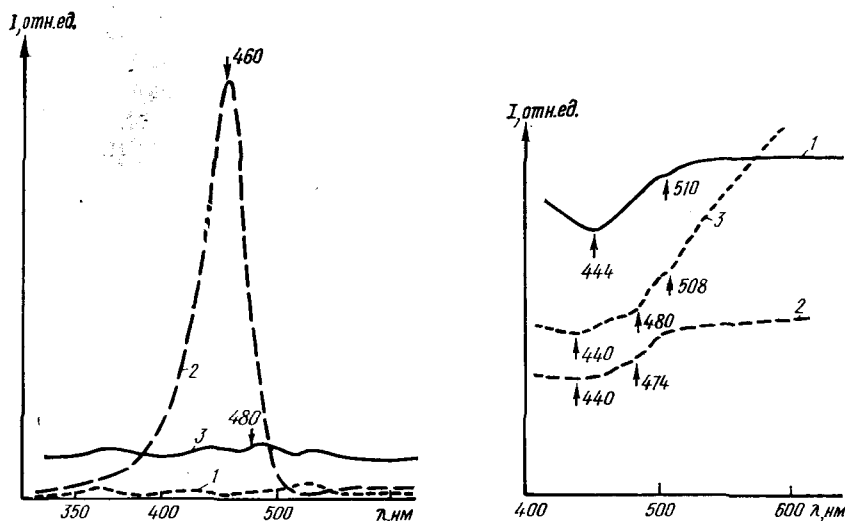


Рис. 1. Спектры поглощения спиртовых растворов: 1 — 1 М $MnCl_2$; 2 — 10^{-5} М АЖ; 3 — $MnCl_2 + АЖ$.

Рис. 2. Спектры диффузного отражения образцов: 1 — $SiO_2 + АЖ$; 2 — $Mn-SiO_2 + АЖ$; 3 — Mn —монтмориллонит + АЖ.

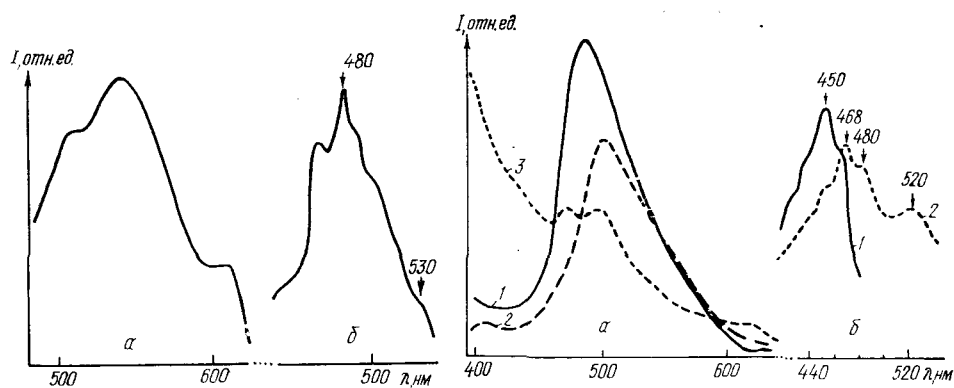


Рис. 3. Спектры люминесценции (а) и ее возбуждения (б) Mn —монтмориллонит + АЖ.

Рис. 4. Спектры люминесценции (а) и ее возбуждения (б) АЖ, адсорбированного на SiO_2 (1); 0,5 % $Mn-SiO_2$ (2); 5 % $Mn-SiO_2$ (3).

максимумом 474—480 нм (рис. 2, кривые 2, 3). В спектрах фотолюминесценции АЖ, адсорбированного на $Mn-SiO_2$, выявить полосу люминесценции поверхностных комплексов Mn^{2+} с красителем не удастся, возможно, из-за их малой концентрации и слабого излучения, маскируемого более интенсивным излучением красителя с триплетного уровня. По-видимому, лишь небольшое количество Mn^{2+} в кремнеземе находится в ионообменной форме, способной к прямому контакту с красителем. Основная часть марганца встроена в кремнийкислородную цепочку и непосредственно с молекулами АЖ не взаимодействует. В качестве модельного образца с большим содержанием поверхностных ионов, доступных молекулам адсорбата, исследовали глину монтмориллонит в Mn^{2+} -обменной форме. В спектре диффузного отражения этого образца

(рис. 2, кривая 3) присутствует полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 480$ нм, отсутствующая в спектре АЖ на исходной глине (без Mn^{2+}). В спектре ФЛ (рис. 3, а) основной является полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 560$ нм, соответствующая излучению комплекса АЖ с Mn^{2+} . Максимум ее возбуждения также 480 нм (рис. 3, б) (в отличие от 450 нм для АЖ на исходной глине) и совпадает с максимумом поглощения. Кроме того, в спектре ФЛ присутству-

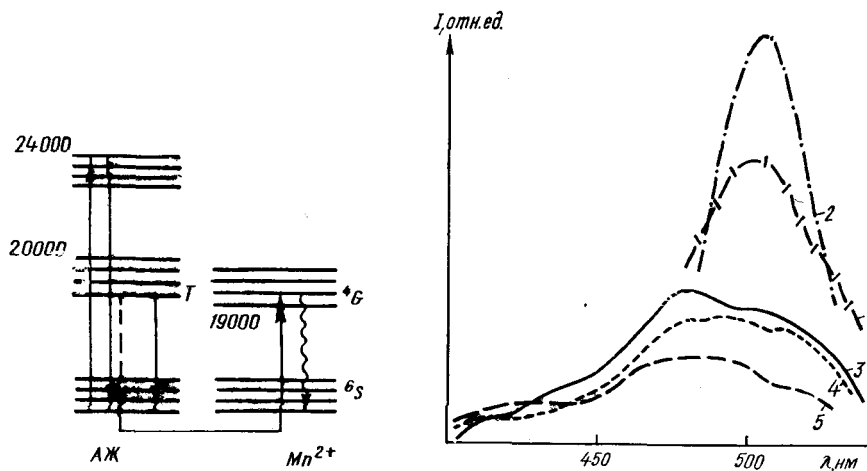


Рис. 5. Схема расположения уровней АЖ и Mn^{2+} .

Рис. 6. Мгновенные спектры фотолюминесценции с задержкой: $\text{SiO}_2 + \text{АЖ}$ 5 (1) и 45 нс (2); $\text{Mn} - \text{SiO}_2 + \text{АЖ}$ 5 (3), 35 (4) и 45 нс (5).

ют полосы с максимумами 500 нм — триплетное излучение не вступивших во взаимодействие с Mn^{2+} молекул красителя и 630 нм — излучение красителя, радикализованного на поверхности аналогично [2]. Максимум возбуждения радикальной формы — 530 нм (рис. 3).

Основной особенностью спектров ФЛ акридинового желтого, адсорбированного на силикагеле, легированном марганцем, является падение интенсивности полосы триплетного излучения красителя (500 нм) и усиление полосы флуоресценции (420 нм), отчетливо проявляющееся при увеличении концентрации ионов Mn^{2+} в матрице SiO_2 от 0,5 до 5 %, и появление максимума 480 нм в спектре возбуждения (рис. 4). Это свидетельствует о том, что в системе имеет место тушение триплетных молекул ионами Mn^{2+} , не связанными в комплекс с АЖ (без заметного излучательного возбуждения иона тушителя). Взаимное расположение уровней АЖ и Mn^{2+} (рис. 5) позволяет предположить безызлучательный перенос энергии от донора-молекулы красителя к акцептору — иону Mn^{2+} по обменно-резонансному механизму, аналогично тому, что происходит в случае тушения фосфоресценции 8d-нафталина ионами Mn^{2+} и Ni^{2+} [7], акридинового желтого ионами Nd^{3+} в растворах [8]. Кинетику взаимодействия АЖ с Mn^{2+} можно наблюдать, снимая мгновенные спектры ФЛ с наносекундной задержкой по методике, приведенной в работе [9]. За 45 нс (рис. 6, кривые 3—5) интенсивность основной полосы — фосфоресценции АЖ — падает в два раза, при этом увеличивается полоса флуоресценции красителя и плечо с $\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм — излучение протонированной формы АЖ [10]. В случае адсорбции АЖ на чистом SiO_2 интенсивность основной полосы за 45 нс возрастает, что можно объяснить более прочным связыванием красителя с матрицей вследствие повышения протоноакцепторной способности аминогрупп в возбужденном состоянии [11].

Отсутствие сенсibilизированной красителем люминесценции Mn^{2+} объясняется лабильностью связи Mn^{2+} с матрицей. При адсорбции красителя на поверхность отожженного при 800° $\text{Mn} - \text{SiO}_2$, спектр ФЛ которого состоит из полосы в области 650 нм — собственного излучения октаэдрически координированного иона Mn^{2+} [3], происходит конкуренция между процессами образования поверхностного комплек-

са Mn^{2+} с АЖ и внедрением молекул растворителя в координационную сферу Mn^{2+} , что приводит к тушению собственной ФЛ Mn^{2+} .

Таким образом, введение примесного иона Mn^{2+} в матрицу SiO_2 повышает адсорбируемость акридинового желтого за счет вклада специфического взаимодействия красителя с примесным ионом. Молекулы красителя образуют люминесцирующие комплексы с ионами Mn^{2+} , находящимися в обменном состоянии. Происходит также энергетическое взаимодействие красителя с ионами Mn в матрице SiO_2 , которое сопровождается сильным гипсохромным сдвигом спектра люминесценции акридинового желтого и объясняется безызлучательным переносом энергии с триплетного уровня красителя к иону Mn^{2+} , тушением фосфоресценции и появлением флуоресценции красителя.

1. Земский В. И., Мешковский И. К., Сечкарев А. В. Спектрально-люминесцентное исследование поведения органических молекул в мелкопористой стеклянной матрице.— *Оптика и спектроскопия*, 1979, 46, № 3, с. 559—561.
2. Электронные спектры красителя акридинового желтого в матрице двуокиси кремния / А. М. Еременко, Н. П. Смирнова, Т. Н. Косицкая, А. А. Чуйко.— *Журн. прикл. спектроскопии*, 1984, 41, № 5, с. 742—747.
3. Спектры ЭПР и люминесценции Mn -содержащих аморфных силикатов / Н. П. Смирнова, А. Г. Тропинов, А. М. Еременко и др.— *Укр. хим. журн.*, 1983, 49, № 5, с. 472—475.
4. Еременко А. М., Пионтковская М. А., Неймарк И. Е. Фотоионизация α -нафтиламина, адсорбированного на декатионированных фожазитах.— *Журн. прикл. спектроскопии*, 1976, 24, № 4, с. 687—691.
5. Смирнова Н. П., Еременко А. М., Чуйко А. А. Оптические свойства кремнезёмов, содержащих хелатные соединения металлов с красителем.— *Теорет. и эксперим. химия*, 1982, 18, № 4, с. 499—503.
6. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей.— Л.: Наука, 1967.—144 с.
7. Ермолаев В. А., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Перенос энергии между органическими молекулами и ионами переходных металлов.— *Усп. химии*, 1975, 44, № 1, с. 49—73.
8. Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии от флуоресцентных состояний органических соединений к Nd^{3+} в жидких растворах.— *Оптика и спектроскопия*, 1975, 38, № 6, с. 1228—1230.
9. Благовещенский В. В., Холмогоров В. Е. Спектральные характеристики и кинетика образования эксиплексов адсорбированных полиаценов.— В кн.: Тез. 19-го Всесоюз. съезда по спектроскопии. Томск, 1983, ч. 3, с. 292.
10. Левшин Л. В., Хованский А. П. Исследование ионизации молекул акридина и его производных по спектрам люминесценции.— *Оптика и спектроскопия*, 1957, 11, № 6, с. 747—754.
11. Демьяшkevич А. Г., Ужинов Б. М. Фотопротолитические реакции акридина в неводных растворах.— *Журн. прикл. спектроскопии*, 1974, 21, вып. 3, с. 496—500.

Ин-т физ. химии АН УССР, Киев

Поступила 24.05.84