

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

Н. П. Смирнова, А. М. Еременко

Химическое модифицирование дисперсных кремнеземов 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 кремнезема образуются хемосорбционные комплексы, характеризуемые рядом спектрально-люминесцентных особенностей [2]. Отмечается существенное повышение интенсивности фотoluminesценции (ФЛ), появление аномально длительного послесвечения при комнатной температуре.

Одним из способов направленного изменения излучательных свойств полученных материалов является введение в матрицу  $\text{SiO}_2$  примесных ионов металлов. Наиболее интересным в ряду переходных металлов является ион  $\text{Mn}^{2+}$ , 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 сенсибилизируют собственное излучение  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллофосфорах). Цель данной работы — изучить взаимодействие молекул красителя с примесными ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и выяснить возможность сенсибилизации собственного излучения  $\text{Mn}^{2+}$  в матрице  $\text{SiO}_2$ .

$\text{Mn}^{2+}$  вводили в силикагель на стадии синтеза кремнезема 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  $80^\circ$  и подвергали вакуум-термической обработке при  $100^\circ$  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  $\text{Mn}$ -содержащие кремнеземы эффект влияния примесного иона проявляется только при существенном преобладании ионов  $\text{Mn}^{2+}$  над молекулами красителя — на 1—2 порядка. Адсорбируемость АЖ силикагелем, легированным  $\text{Mn}^{2+}$ , повышается в два-три раза, выделение органической компоненты (по данным дифференциального термического анализа) происходит при температуре на  $20$ — $40^\circ$  выше, чем для системы  $\text{SiO}_2$ —АЖ, что свидетельствует о вкладе специфического взаимодействия в процесс адсорбции и о большем сродстве молекул красителя к модифицированной поверхности.

Взаимодействие молекул АЖ с ионом  $\text{Mn}^{2+}$  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  $S^*-S$ -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  $SiO_2$  — АЖ) полосы в спектрах диффузного отражения с

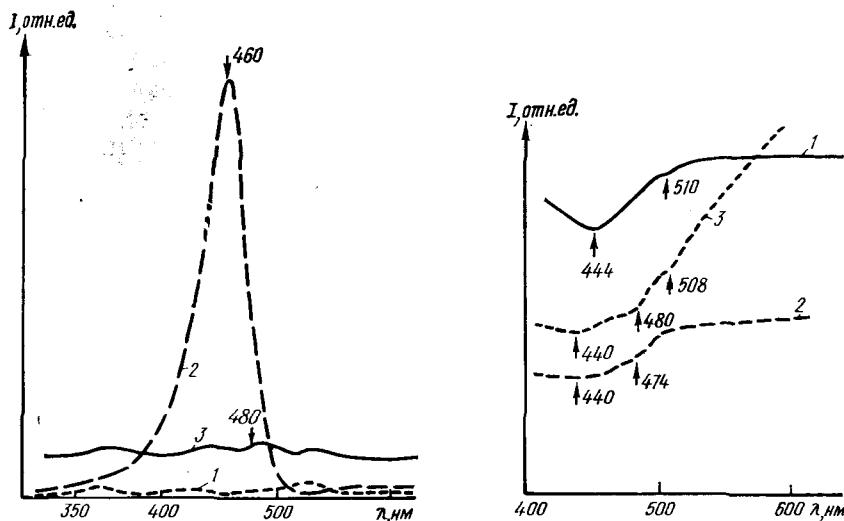


Рис. 1. Спектры поглощения спиртовых растворов: 1 — 1 М  $MnCl_2$ ; 2 —  $10^{-5}$  М АЖ; 3 —  $MnCl_2$  + АЖ.

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

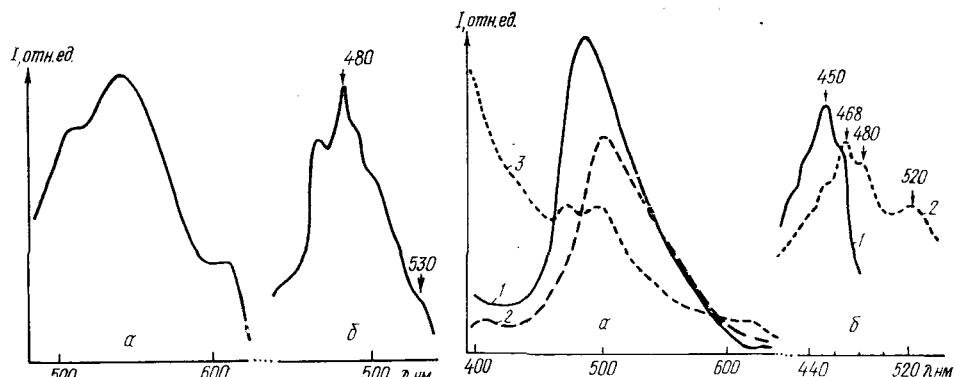


Рис. 3. Спектры люминесценции (а) и ее возбуждения (б)  $Mп — монтмориллонит + AЖ$ .

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 удается, возможно, из-за их малой концентрации и слабого излучения, маскируемого более интенсивным излучением красителя с тринплетного 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 присутствует

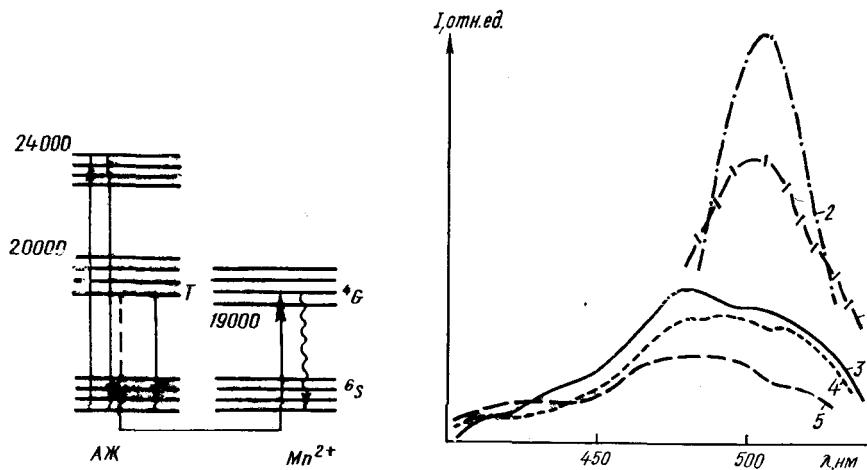


Рис. 5. Схема расположения уровней АЖ и  $Mn^{2+}$ .

Рис. 6. Мгновенные спектры фотолюминесценции с задержкой:  $SiO_2 + AJ$  5 (1) и 45 нс (2); Mn —  $SiO_2 + AJ$  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 протоакцепторной способности аминогрупп в возбужденном состоянии [11].

Отсутствие сенсибилизированной красителем люминесценции  $Mn^{2+}$  объясняется лабильностью связи  $Mn^{2+}$  с матрицей. При адсорбции красителя на поверхность отожженного при  $800^\circ$  Mn —  $SiO_2$ , спектр ФЛ которого состоит из полосы в области 650 нм — собственного излучения октаэдрически координированного иона  $Mn^{2+}$  [3], происходит конкуренция между процессами образования поверхностного комплекса

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. Косяцкая, 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 кремнеземов, 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 жидкых растворах.—*Оптика и спектроскопия*, 1975, 38, № 6, с. 1228—1230.
9. Благовещенский В. В., Холмогоров В. Е. Спектральные характеристики и кинетика образования экспилексов адсорбированных полиациенов.—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. Демяшевич 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