

О ПЕРЕНОСЕ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЖИДКИХ ИОННЫХ РАСТВОРАХ УРАНИНА

А. Т. КАНТАРДЖЯН, А. И. ОГАНИСЯН

Наблюдаемое уменьшение выхода и средней длительности флуоресценции водных растворов уранина малых концентраций при переходе от $10N H_2SO_4$ к менее кислым растворам объяснено межйонным переносом энергии электронного возбуждения от катиона к однозарядному аниону по механизму индуктивного резонанса путем образования ионных пар.

Экспериментально установлено уменьшение выхода и средней длительности флуоресценции водных растворов уранина* малых концентраций в промежуточной области рН примерно от 1 до 5 по сравнению с сильнощелочными и сильнокислыми растворами [1, 2]. В растворах с промежуточными значениями рН присутствует несколько люминесцирующих ионных форм уранина—катион, хиноидная форма нейтральной молекулы, одно- и двухзарядные анионы, а также нелюминесцирующая лактонная форма нейтральной молекулы, относительные концентрации которых определяются значениями рН раствора. В предельных случаях сильнощелочного и сильнокислого растворов присутствуют соответственно только двухзарядный анион и катион [6], спектрально-люминесцентные параметры которых, в отличие от других ионных форм, можно непосредственно измерить.

Уменьшение выхода и средней длительности свечения растворов с одновременным содержанием нескольких ионных форм флуоресцеина Розвадовским [1] объяснено протолитическими реакциями, происходящими в возбужденном состоянии, при допущении равенства квантовых выходов B и средних длительностей флуоресценции τ всех ионных форм.

Наблюдаемое в [1] несоответствие рН-области существования катиона флуоресцеина при $pH \leq 2$ по спектрам поглощения и флуоресценции объяснено уменьшением энергии диссоциации катиона в возбужденном состоянии. Вследствие этого последний в возбужденном состоянии депротонируется, как указано там же, аналогично 3-аминопирен-5, 8, 10-трисульфату Na , описанному Фёрстером [7], что и обуславливает уменьшение выхода. Далее, в [1] для объяснения сокращения средней длительности флуоресценции предполагается обратимость протолитической реакции, сопровождающейся захватом протона возбужденным анионом с превращением его в нефлуоресцирующую лактонную форму.

С другой стороны, известно, что отщепление протона в возбужденном состоянии облегчено в группах OH и NH_2 . В структурах флуоресцеина все протоны находятся в OH -группах, поэтому депротонирование разных ион-

* В работах [3—5] показано совпадение характерных спектральных полос ионных форм уранина (Na -флуоресцеина) и флуоресцеина, а также идентичность зависимости от рН спектров поглощения и люминесценции обеих молекул.

ных форм в возбужденном состоянии должно быть равновероятным. Из-за малой концентрации водородных ионов в растворе в рН-области существования хиноида и однозарядного аниона вероятность отщепления протона последними в возбужденном состоянии должна быть больше, чем такая вероятность для возбужденного катиона, однако здесь депротонизации не происходит, что подтверждается полным совпадением рН-областей существования хиноида и однозарядного аниона флуоресцеина по спектрам поглощения и флуоресценции [2]. Определенная Цанкером и Петером [8] при помощи спектров поглощения величина pK для пары катион—хиноид равна 1,95, что означает содержание примерно в равных количествах катиона и нейтральной молекулы в растворе флуоресцеина при $pH=1,95$.

В настоящей работе уменьшение выхода и средней длительности флуоресценции уранина в области промежуточных значений рН объясняется межзонным переносом энергии возбуждения от катиона к однозарядному аниону по механизму индуктивного резонанса.

Нами были исследованы кислые водные растворы уранина с различными значениями рН. Кислые растворители получались добавлением к дважды дистиллированной воде H_2SO_4 . Измерения рН растворов и растворителей производились при помощи прибора рН-340 со стеклянным электродом. Спектры поглощения измерялись регистрирующим спектрофотометром СФ-10. Для обеспечения относительной ошибки измерений, не превосходящей удвоенного значения ее минимума, достигаемого при $D=0,43$, толщины кювет подбирались таким образом, чтобы оптическая плотность D большей части полосы поглощения раствора была в интервале от 0,2 до 1,6 [9]. Спектры люминесценции и абсолютные квантовые выходы измерялись на фотоэлектрической установке, описанной в [2].

Для уточнения рН-областей существования протомерных форм уранина в кислой области нами были измерены спектры поглощения растворов с концентрациями красителя $2,66 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$ в интервале от $pH=4,1$ до $10N H_2SO_4$, некоторые из которых приведены на рис. 1. Спектральная кривая раствора с $pH=4,1$ двугорбая с равными максимумами при 455 и 475 нм (рис. 1а, кривая 1). Она представляет собою результат наложения спектров поглощения присутствующих в растворе катиона, хиноида, одно- и двухзарядного анионов. При $pH=3,4$ в растворе увеличивается содержание катиона за счет уменьшения доли других протомерных форм. Спектральная кривая (рис. 1а, кривая 2) состоит из характерной полосы катиона с максимумом при 440 нм [6] и длинноволнового «плеча», обусловленного хиноидом и однозарядным анионом. Повышение кислотности раствора до $pH=2,3$ приводит к усилению полосы поглощения катиона и к резкому уменьшению длинноволнового «плеча» (рис. 1а, кривая 3).

С целью повышения точности измерений в длинноволновой части спектра нами были дополнительно проведены измерения растворов с увеличением их оптической плотности D . Несмотря на меньшую концентрацию красителя $C=1,33 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$ выявление «плеч» оказалось довольно отчетливым (рис. 1б, кривые 1 и 2). Эти изменения спектра вызваны почти полным превращением всех ионных форм в катион и, следовательно, пре-

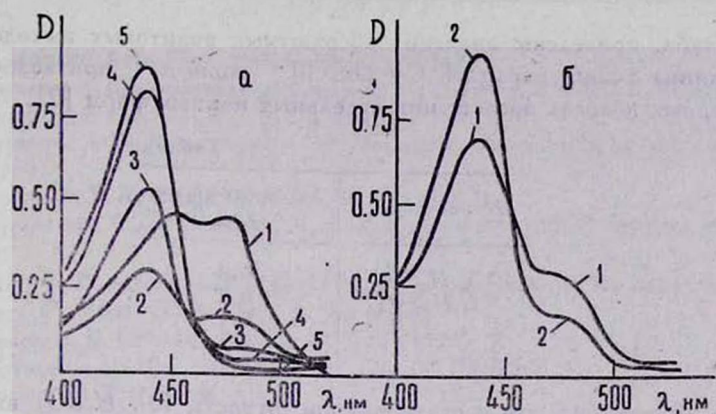


Рис. 1. Спектры поглощения: а) концентрация $C = 2,66 \cdot 10^{-5}$ моль л $^{-1}$, толщина кюветы $l = 10$ мм; 1 — $pH = 4,1$; 2 — $pH = 3,4$; 3 — $pH = 2,3$; 4 — $2 N H_2SO_4$ ($0,2 < pH < 1$); 5 — $5 N H_2SO_4$; б) концентрация $C = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль л $^{-1}$, толщина кюветы $l = 50$ мм; 1 — $pH = 3,4$; 2 — $pH = 2,3$.

обладанием последнего в растворе. Однако с увеличением кислотности раствора и дальше продолжается усиление полосы катиона (рис. 1а, кривые 4 и 5), что можно объяснить протонизацией лактонной формы нейтральной молекулы, доля которой относительно хиноида больше в растворах с малой исходной концентрацией красителя [10]. Таким образом, спектр поглощения становится полностью катионным при достижении кислотности раствора, равной $5 N H_2SO_4$, а не при $pH = 2$, как это указывается в [1]. Сравнение рис. 1а и 2* подтверждает полное совпадение pH -областей существования катиона по спектрам поглощения и флуоресценции.

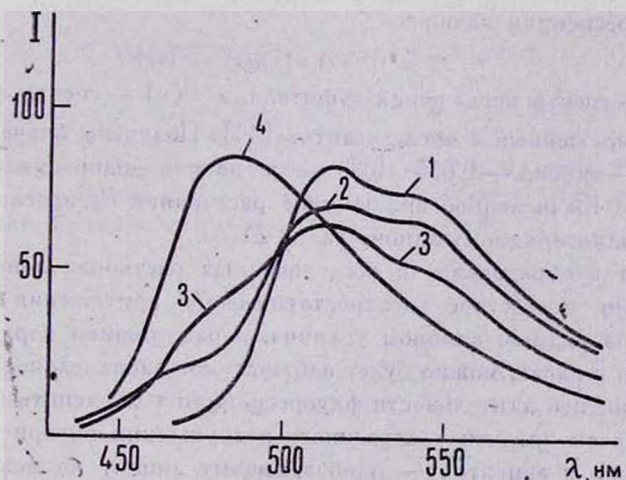


Рис. 2. Спектры флуоресценции: концентрация $C = 2,55 \cdot 10^{-5}$ моль л $^{-1}$; 1 — $pH = 4,0$; 2 — $pH = 3,2$; 3 — $2 N H_2SO_4$ ($0,2 < pH < 1$); 4 — $5 N H_2SO_4$.

* Измерения спектров растворов производились в достаточно тонких кюветках, практически исключающих реабсорбцию излучения.

В табл. приведены значения абсолютных квантовых выходов растворов уранина с концентрацией $C = 2,66 \cdot 10^{-5}$ моль л⁻¹ при возбуждении характерных полосах поглощения отдельных ионных форм [2].

Таблица

pH раствора	Абсолютный кв. выход B
10 $N H_2SO_4$	0,3
5 $N H_2SO_4$	0,2
1	0,1
3	0,1
5	0,1

Из табл. видно, что в растворах кислотности $10N H_2SO_4$ выход равен 0,3, который с уменьшением кислотности падает до 0,1 и в довольно широком интервале изменения pH от 1 до 5 остается неизменным. Одновременно с падением выхода происходит сокращение средней длительности флуоресценции τ катиона. Согласно измерениям Розвадовского [1], τ уменьшается от 4,41 до $3,21 \cdot 10^{-9}$ сек при изменении кислотности раствора от $10N H_2SO_4$ до pH=2,13. Это обстоятельство делает целесообразным обсуждение возможности межйонного переноса электронной энергии возбуждения.

Непосредственное экспериментальное измерение спектров поглощения промежуточных ионных форм не представляется возможным, поэтому для определения степени перекрытия спектров флуоресценции и поглощения мы воспользовались спектрами поглощения, рассчитанными в работе [6]. На основании этих спектров были вычислены средние коэффициенты поглощения тушителя α , рассчитанные на одну молекулу и усредненные по спектрам флуоресценции катиона,

$$\bar{\alpha} = \int F(\nu) \alpha(\nu) d\nu / \int F(\nu) d\nu,$$

где $\alpha(\nu)$ — спектр поглощения тушителя, а $F(\nu)$ — спектр флуоресценции катиона, выраженный в числе квантов [11]. Получены значения $\bar{\alpha}$ для пары катион—хиноид — $0,055 \cdot 10^{-16}$ и для катион—однозарядный анион — $0,95 \cdot 10^{-16}$. Вычисленное критическое расстояние R_0 переноса энергии от катиона к однозарядному аниону равно 21 Å.

Допустив образование в исследованных растворах ионных пар [12], возникающих вследствие электростатического притяжения между катионом и однозарядным анионом уранина, с расстоянием порядка R_0 между партнерами в парах, можно будет наблюдаемое параллельное изменение выхода B и средней длительности флуоресценции τ объяснить безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения внутри пары от донора — катиона к акцептору — однозарядному аниону по механизму индуктивного резонанса. Этот перенос приводит к сенсibilизированной флуоресценции однозарядного аниона с весьма малым выходом. Поскольку описанные экспериментальные факты имеют место также в вязких растворах [2], то это говорит в пользу индуктивно-резонансного механизма переноса энергии возбуждения в кислых растворах уранина.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Roswadowski. Acta Phys. Polon., 20, 1005 (1961).
2. Л. Т. Кантарджян. Кандидатская диссертация, Ин-т физики АН БССР, Минск, 1966.
3. Л. Т. Кантарджян. Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 131 (1959).
4. Э. В. Григорян, Л. Т. Кантарджян, С. С. Чиркинян. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 771 (1960).
5. В. С. Адамов, Л. Т. Кантарджян. ЖФХ, 36, 376 (1962).
6. Л. Т. Кантарджян, С. С. Чиркинян, М. Б. Чрян. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1534 (1968).
7. Th. Förster. Z. Elektrochem., 54, 42 (1950); Naturwissenschaft, 36, 186 (1949).
8. V. Zanker, W. Peter. Chem. Ber., 1, 572 (1958).
9. П. П. Комарь, В. П. Самойлов. ЖАХ, 18, 1284 (1963).
10. М. А. Аветисян и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 796 (1963).
11. М. Д. Галанин, Л. В. Левшин. ЖЭТФ, 21, 121 (1951).
12. С. Глестон. Введение в электрохимию, Изд. ИЛ, М., 1951.

ՈՒՐԱՆԻՆԻ ՀԵՂՈՒԿ ԻՈՆԱԿԱՆ ԼՈՒՍՈՒՅԹՆԵՐԻ ԳՐԳՌՄԱՆ
ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Լ. Տ. ՂԱՆԹԱՐԶՅԱՆ, Ա. Ի. ՕԳԱՆԻՍՅԱՆ

Ֆլուորեսցենցիայի ելքի և միջին տևողության փոքրացումը ուրանինի շրային նոսր լուծույթներում рН-ի 1—5-ի տիրույթում բացատրվում է էլեկտրոնային զրգոման էներգիայի փոխանցումով կատիոնից մեկ լիցքանի անիոնին, համաձայն ինդուկտիվ-ոնզոնանային մեխանիզմի, իոնական զույգերի առաջացման հետևանքով:

ON THE TRANSFER OF EXCITATION ENERGY IN LIQUID
IONIC SOLUTIONS OF URANINE

L. T. KANTARDZHYAN, A. I. OGANISYAN

The observed decrease of the yield and the mean duration of fluorescence of an aqueous solution of uranine at the transition from the $10\text{ N H}_2\text{SO}_4$ to a less acid solution is explained as being due to the interionic transfer of electronic excitation energy from the cation to the singly charged anion according to the mechanism of inductive resonance by means of the formation of ionic pairs.