

$$S(\omega) = \omega_1 \sum_{-n/2 \leq I_X < n/2} \left( \sum_{-I_X \leq m_X < I_X} \frac{g_{I_X}}{(\omega - \omega_A) - 2\pi J_{AX} m_X + i\{J^A + (I_X(I_X + 1) - m_X^2)J^X\}} \right) +$$

$$+ \omega_1 \sum_{-k/2 \leq A_1 < k/2} \left( \sum_{-I_A \leq m_A < I_A} \frac{g_{I_A}}{(\omega - \omega_X - 2\pi J_{AX} m_X) + i\{J^X + (I_A(I_A + 1) - m_A^2)J^A\}} \right), \quad (7)$$

где  $g_{I_A}$  — статистический вес для  $k$  эквивалентных ядер группы  $A$  (см. [6]).

Из формулы (7) видно, что на каждой резонансной частоте имеется несколько лоренцовских линий. Различные формы спектральных линий, описываемых формулами (6) и (7), дает возможность по хорошо разрешенному экспериментальному спектру судить о корреляции случайных полей, вызывающих уширение спектральных линий.

Приведенные в настоящей работе вычисления легко обобщить на системы ядер, содержащие больше двух групп эквивалентных ядер.

Для случая частичной корреляции между полями расчеты значительно более сложны и требуют введения большего числа базисных операторов, чем в рассмотренных нами случаях.

В заключение автор выражает благодарность В. С. Туманову за полезные обсуждения работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hoffman R. A. «Adv. Magn. Reson.», 1970, 4, 88.
2. Harris R. K., Worvill K. M. «Chem. Phys. Lett.», 1972, 14, 598.
3. Purer N. C. «Mol. Phys.», 1971, 21, 1.
4. Kumar A., Hafeswara Rao B. D. «J. Magn. Reson.», 1972, 8, 1.
5. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963.
6. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1. М., 1968.

Поступила в редакцию  
10.10 1974 г.

Кафедра  
радиофизики

УДК 535.34/37

Л. В. ЛЕВШИН, Н. НИЗАМОВ, Р. Х. ДЖУМАДИНОВ, А. К. АТАХОДЖАЕВ

### СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ АССОЦИАТОВ РОДАМИНА 6Ж

Родамин 6Ж является одним из классических красителей, на примере которого вот уже около сорока лет изучаются процессы молекулярной ассоциации [1]. Как правило, при комнатной температуре ассоциаты этого красителя не обладают люминесцентной способностью. Вместе с тем в работах [2—4] было установлено, что в благоприятных условиях и при комнатной температуре могут образовываться люминесцирующие ассоциаты родаминовых красителей. Причем полоса их свечения в зависимости от создаваемых условий может находиться либо с коротковолновой, либо с длинноволновой стороны по отношению к спектру люминесценции их мономерных молекул. В работе [4] было показано, что при введении капли перенасыщенного хлороформового раствора в четыреххлористый углерод возникают люминесцирующие ассоциаты исследуемого красителя, обладающие «красным» свечением. Однако в таком растворе очень трудно точно определить концентрацию красителя и состав бинарного растворителя. Это затрудняло воспроизведение результатов и не позволило подробно изучить спектральные характеристики родамина 6Ж в таких средах.

В настоящей работе эти исследования были продолжены с целью более подробного изучения спектроскопических свойств люминесцирующих ассоциатов родамина 6Ж, образующихся при комнатной температуре.

Известно, что полярные растворители, хорошо растворяющие краситель, препятствуют образованию ассоциатов родамина 6Ж [5]. Причем сила этого противодействия

существенно неодинакова для различных полярных растворителей. С другой стороны, неполярные растворители, в которых родамин 6Ж практически не растворяется, благоприятствуют ассоциации его молекул. Однако разные неполярные растворители неодинаково способствуют этому процессу [5]. Поэтому, изменяя состав бинарного растворителя (при постоянной концентрации красителя) или меняя концентрацию раствора (при постоянном составе бинарного растворителя), можно в широких пределах варьировать степень ассоциации молекул родамина 6Ж в растворе.

Исходя из изложенного в работе изучался процесс молекулярной ассоциации родамина 6Ж в бинарной смеси хлороформа с *n*-гексаном. Выбор хлороформа был обусловлен тем, что он в минимальной степени препятствует ассоциации молекул этого красителя [5]; *n*-гексан является инертным растворителем, поэтому можно ожидать, что он будет сильно способствовать ассоциации молекул родамина 6Ж непосредственно между собой.

На рис. 1, а приведены изменения электронных спектров поглощения родамина 6Ж ( $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л), происходящие при постепенном переходе от хлороформа к

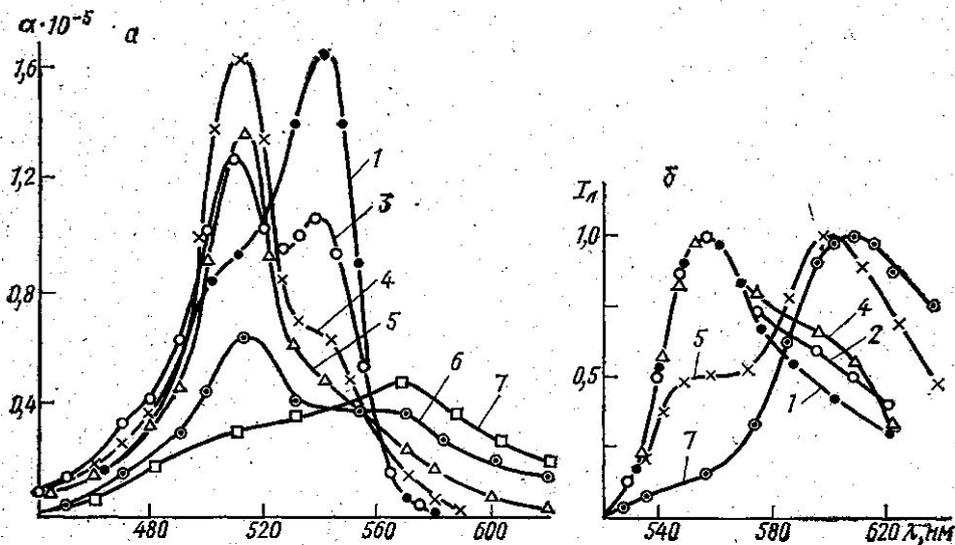


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б,  $\lambda_{возб}=366$  нм) родамина 6Ж ( $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в смесях хлороформа с *n*-гексаном: 1—100, 2—40, 3—25, 4—18, 5—13, 6—10 и 7—8% хлороформа

*n*-гексану. Здесь кривая 1 характеризует спектр поглощения родамина 6Ж в чистом хлороформе, который состоит из одной интенсивной мономерной полосы поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 541$  нм. При добавлении *n*-гексана наблюдается сильное уменьшение длинноволнового максимума и одновременное появление и быстрое нарастание нового коротковолнового максимума, принадлежащего димерам этого красителя (кривая 3). Этот процесс при выбранной концентрации красителя, продолжает развиваться до определенного соотношения компонентов бинарного растворителя (при  $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л до 18% хлороформа с 82% *n*-гексана, кривая 4). После достижения максимальной интенсивности коротковолновой полосы дальнейшее увеличение неполярности среды сопровождается уменьшением поглощательной способности раствора как в длинноволновом, так и в коротковолновом максимумах (кривая 5). Одновременно с этим происходит уширение длинноволновой полосы ( $\lambda_{\max} \approx 541$  нм, кривая 5), а затем и появление новой полосы поглощения, сильно смещенной в сторону длинных волн ( $\lambda_{\max} \approx 570$  нм). При этом мономерная и димерная полосы поглощения практически исчезают (кривая 7).

Одновременно с деформациями спектров поглощения родамина 6Ж, происходящих при переходе от хлороформа к *n*-гексану, наблюдается изменение и его спектров люминесценции (рис. 1, б) <sup>1</sup>. Здесь кривая 1 характеризует спектр люминесценции мо-

<sup>1</sup> Интенсивность свечения родамина 6Ж в *n*-гексановом растворе значительно ниже, чем в растворе с хлороформом. Поэтому для удобства сравнения на рис. 1, б максимумы всех спектров люминесценции нормированы к единице.

номеров ( $\lambda_{\text{макс}} \approx 557$  нм) родамина 6Ж ( $C = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в чистом хлороформе. При добавлении *n*-гексана к хлороформовому раствору происходит тушение этого мономерного свечения. Одновременно спектр люминесценции несколько уширяется (кривые 2, 4). При дальнейшем увеличении содержания *n*-гексана в длинноволновой части спектра люминесценции появляется новая полоса свечения с  $\lambda_{\text{макс}} \approx 600$  нм (кривая 5). В бинарной смеси 8% хлороформа с 92% *n*-гексана полоса свечения мономерных молекул практически исчезает и спектр люминесценции в основном состоит из одной новой полосы «красного» свечения (кривая 7) с  $\lambda_{\text{макс}} \approx 610$  нм.

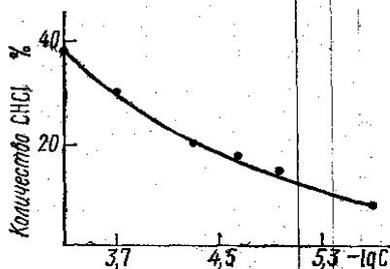


Рис. 2. Влияние состава бинарного растворителя хлороформа с *n*-гексаном и концентрации родамина 6Ж на образование его сложных ассоциатов

Описанные явления усиливаются с возрастанием кон. ент ации к асителя п и постепенном составе бинарного растворителя и при увеличении неполярности среды<sup>1</sup> (при постоянной концентрации раствора). Это видно из рис. 2, где приведена зависимость концентрации родамина 6Ж от доли хлороформа в бинарном растворителе, начиная с которой наблюдается одновременное уменьшение как коротковолновой, так и длинноволновой полос поглощения.

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Уменьшение длинноволнового и рост коротковолнового максимумов в спектре поглощения при переходе от хлороформа к *n*-гексану при постоянной концентрации раствора вызываются димеризацией молекул родамина 6Ж непосредственно между собой [7]. Образованию ассоциатов этого красителя способствует наличие у него активных N—H-групп, которые позволяют образовать водородные связи непосредственно между молекулами этого красителя.

С уменьшением полярности растворителя и увеличением концентрации раствора процесс образования родамина 6Ж быстро усиливается. Дальнейшее увеличение неполярности среды или концентрации раствора приводит к падению поглощательной способности как длинноволнового, так и коротковолнового максимумов. Кроме того, наблюдается появление новой длинноволновой полосы поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} \approx 570$  нм. Все эти спектральные эффекты указывают на изменение первоначального хода ассоциационного процесса в таких растворах. Можно предположить, что в этих условиях в исследуемом растворе происходит образование не только димеров, но и более сложных ассоциатов родамина 6Ж [8]. Вследствие того что активные N—H-группы молекул красителя в основном уже заняты на образование димеров, возникновение более сложных ассоциатов, по-видимому, происходит прежде всего за счет сил Ван-дер-Ваальса. В этих случаях димеры родамина 6Ж должны вести себя подобно молекулам родственного красителя родамина 3В [3], в структуре которых отсутствуют активные N—H-группы. Сложные ассоциаты родамина 6Ж обладают люминесцентной способностью. Их полосы поглощения и люминесценции существенно смещены в сторону длинных волн по отношению к соответствующим спектрам мономерных молекул.

Следует отметить, что в работе [8] при охлаждении высококонцентрированных спиртовых растворов родамина 6Ж были обнаружены люминесцирующие ассоциаты этого красителя. Сопоставление их полосы свечения с наблюдаемым нами спектром люминесценции сложных ассоциатов родамина 6Ж при комнатной температуре в бинарном растворителе показало, что они практически совпадают между собой.

Таким образом, в настоящей работе установлена возможность возникновения сложных люминесцирующих ассоциатов родамина 6Ж при комнатной температуре.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвшин В. Л. «Журн. физ., химии», 1935, 6, 1.
2. Лёвшин В. Л., Низамов Н. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. III, физ., астроном.», 1969, № 2, 120.
3. Лёвшин В. Л., Низамов Н. «Журн. прикладной спектроскопии», 1970, 12, 102.

<sup>1</sup> На интенсивность этих процессов существенное влияние оказывает и чистота используемых растворителей. Поэтому использованные в работе растворители были тщательно очищены по методикам, приведенным в [6].

4. Лёвшин Л. В., Низамов Н. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. III, физ., астр.», 1971, 12, № 3, 252.
5. Акбарова Д. М. Канд. дисс., МГУ, 1968.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э. П., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
7. Низамов Н. Канд. дисс. МГУ, 1969.
8. Лёвшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. III, физ., астрон.», 1973, 14, № 4, 441.

Поступила в редакцию  
14.10 1974 г.

Кафедра оптики

УДК 530.12

В. И. ДЕНИСОВ

## ГРАВИТАЦИОННОЕ ПОЛЕ КОНЦЕНТРИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАТОРА

В работе [1] рассматривалось гравитационное излучение системой стоячих волн, находящихся в прямоугольном и сферическом резонаторах. Полученные выражения для амплитуды гравитационного излучения в волновой зоне показывают, что эффективно излучает только часть объема резонатора. Поэтому единственным путем повышения плотности потока излучения этих типов резонаторов является\* лишь создание большого количества ( $N \sim 10^3$ ) согласованных по фазе излучателей, что создает дополнительные технические трудности.

Покажем, что все части объема концентрического резонатора, образованного двумя проводящими концентрическими сферами радиусов  $r_1$  и  $r_2$  ( $r_1 < r_2$ ), в пространстве между которыми возбуждена стоячая электромагнитная волна, более эффективно излучают гравитационные волны для области наблюдения:

$$0 \leq r < r_1, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi. \quad (1)$$

Напряженность электрического и магнитного полей стоячей электромагнитной волны при  $n = 1$ ,  $m = 0$  запишется в виде

$$E_\varphi = -A \frac{Z_{3/2} \left( \frac{\omega}{c} r \right)}{\sqrt{r}} \sin \theta \cos \omega t,$$

$$H_r = - \frac{2AZ_{3/2} \left( \frac{\omega}{c} r \right)}{\sqrt{r^3}} \cos \theta \sin \omega t, \quad (2)$$

$$H_\theta = \frac{A\omega}{3c\sqrt{r}} \left[ Z_{1/2} \left( \frac{\omega}{c} r \right) - 2Z_{3/2} \left( \frac{\omega}{c} r \right) \right] \sin \theta \sin \omega t,$$

$$E_r = E_\theta = H_\varphi = 0,$$

где  $Z_\nu(x) = J_\nu(x) \cos \alpha - N_\nu(x) \sin \alpha$ .

Так как тензор энергии-импульса электромагнитного поля удовлетворяет соотношению  $\tau_i^i = 0$ , то компоненты гравитационного поля записываются в виде

$$h_i^i = - \frac{4k}{c^4} \int \frac{dV}{R} \tau_i^i \left( t - \frac{R}{c} \right). \quad (3)$$

Подставив в (3) выражения (2) и воспользовавшись теоремой сложения Гегенбауэра, позволяющей провести точный учет запаздывания в сферически-симметричном случае, получим следующие выражения для компонентов гравитационного поля в области (1):