

УДК 535.37

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АССОЦИАТОВ РОДАМИНА 6Ж В ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

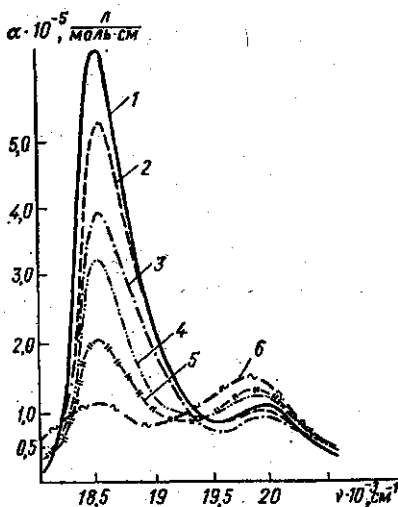
Л. В. Левшин, М. Г. Рева, Б. Д. Рыжиков

(кафедра общей физики для физического факультета)

В ряде работ отмечалось, что в концентрированных этанольных растворах родамина 6Ж происходит образование ассоциатов, что вызывает развитие концентрационного тушения люминесценции (КТЛ) [1—3]. Однако неизменность формы спектров поглощения при увеличении концентрации родамина 6Ж в этанольных растворах при комнатных температурах приводит либо к необходимости определенных предположений о структуре образующихся ассоциатов [2, 3], либо вообще к отрицанию наличия ассоциатов в концентрированных спиртовых растворах родамина 6Ж [4]. В работе [4] отмечалось, что ассоциация начинает развиваться лишь при низких температурах, однако механизм образования ассоциатов в этом случае в известной нам литературе не обсуждался.

В работе [5] было показано, что при ассоциации молекул родамина 6Ж в бинарных растворителях возможны два типа изменений их спектров поглощения: либо уменьшение поглощательной способности без существенного изменения положения максимума его полосы, либо появление новой полосы поглощения в коротковолновой области.

Зависимость спектров поглощения этанольных растворов родамина 6Ж от концентрации  $C$  при  $T = -175^\circ\text{C}$ :  $C = 4 \cdot 10^{-6}$  (1),  $10^{-5}$  (2),  $4 \cdot 10^{-5}$  (3),  $4 \cdot 10^{-3}$  (4),  $10^{-2}$  (5) и  $5 \cdot 10^{-2}$  (6) моль/л



Интересно рассмотреть возможности образования двух типов ассоциатов родамина 6Ж, в частности в этанольных растворах. На рисунке представлены изменения спектров поглощения в этаноле при  $T = -175^\circ\text{C}$ . Видно, что с увеличением концентрации раствора сначала наблюдается уменьшение поглощательной способности (кривые 1—3), а затем, при дальнейшем увеличении концентрации, происходит появление новой коротковолновой полосы поглощения (кривые 4—6).

Такие изменения спектров поглощения свидетельствуют о том, что в концентрированных этанольных растворах родамина 6Ж возможно образование ассоциатов двух типов. Уменьшение поглощательной способности молекул растворенного вещества в соответствии с результатами работ [6, 7] может происходить при их объединении в ассоциаты за счет дисперсионного взаимодействия. Обращает на себя внимание то, что падение поглощательной способности не сопровождается существенными изменениями положения максимума полосы поглощения. Это можно объяснить тем, что образование ассоциатов такого типа не при-

водит к существенному изменению сольватных оболочек молекул растворенного вещества. Легко видеть, что в таких системах отсутствует резонансное расщепление электронных уровней взаимодействующих молекул. Действительно, из-за теплового движения молекул растворителя структура и состав сольватных оболочек молекул растворенного вещества непрерывно меняются, что вызывает стохастические изменения положений энергетических уровней взаимодействующих молекул и сопровождается нарушением основного условия резонансного взаимодействия.

Резонансное расщепление уровней становится возможным, если ассоциация происходит в условиях, исключающих наличие индивидуальных сольватных оболочек, например при использовании бинарных растворителей с небольшим содержанием полярной компоненты. Ассоциаты такого типа имеют общую сольватную оболочку, что должно приводить, помимо резонансного расщепления электронных уровней, к их смещению. В самом деле, если сравнить состав ближайшего окружения мономерных и ассоциированных молекул, то нетрудно видеть, что вблизи каждой из молекул, входящих в состав ассоциата, оказывается точно такая же молекула красителя, поле которой существенно отличается от поля, создаваемого молекулами растворителя. Это должно приводить к значительному смещению электронных уровней и к изменению вероятностей электронно-колебательных переходов. Такой тип изменений спектров, подробно рассмотренный в работе [8], имеет место в концентрированных этанольных растворах родамина 6Ж при низких температурах.

Характер изменений спектров поглощения родамина 6Ж, приведенных на рисунке, можно объяснить возможностью образования в этанольных растворах его ассоциатов двух типов, отличающихся структурой сольватных оболочек. При небольших концентрациях красителя взаимодействующие молекулы имеют отдельные сольватные оболочки и объединяются посредством дисперсионных сил (кривые 1—3). При увеличении концентрации родамина 6Ж средние расстояния между его молекулами уменьшаются, что приводит к увеличению вероятности образования ассоциатов, объединенных посредством водородных связей. Такой процесс возможен только при низких температурах, поскольку при понижении температуры ниже точки замерзания спирта происходит вытеснение имеющихся в растворе примесей в отдельные области, приводящие к увеличению их концентрации. В качестве таких примесей выступают молекулы красителей, а также молекулы воды, присутствующие в спирте. Вместе с тем, как было показано в работе [5], при тщательной осушке спирта возможно образование ассоциатов лишь первого типа, возникающих за счет дисперсионного взаимодействия.

При комнатных температурах в этанольных растворах родамина 6Ж образование ассоциатов с общей сольватной оболочкой маловероятно вследствие небольшой концентрации воды в спирте. Расчет, проведенный в работе [5], показал, что концентрация ассоциатов такого типа не превышает величины  $\sim 10^{-7}$  моль/л, которая слишком мала, чтобы вызвать заметные деформации спектров поглощения, и недостаточна для объяснения развития КТЛ. Наблюдаемое при этом КТЛ нельзя объяснить возникновением ассоциатов дисперсионного типа, поскольку их образование при комнатной температуре также маловероятно, о чем свидетельствует независимость спектров поглощения этанольных растворов родамина 6Ж от концентрации. По-видимому, в этом случае КТЛ возникает вследствие миграции энергии возбуждения между мономерными молекулами в условиях неоднородного уширения их электронных уровней [9].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Баранова Е. Г. Изучение ассоциации родамина 6Ж в этаноловых и глицериновых растворах.— *Опт. и спектроскопия*, 1962, 13, вып. 6, с. 801—808. [2] Левшин Л. В., Бехли Е. Ю., Славнова Т. Д., Южаков В. И. Природа концентрационного тушения люминесценции спиртовых растворов родаминовых красителей.— *Опт. и спектроскопия*, 1974, 36, вып. 3, с. 503—508. [3] Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И. Спектральные свойства ассоциированных молекул родаминовых красителей в спиртовых растворах при различных температурах.— В кн.: *Матер. 10 Всес. сов. по физике жидкостей*. Самарканд, 1974, с. 122—128. [4] Selvin J. E., Steinfeld J. I. Aggregation equilibria of Xanthene Dyes.— *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, p. 762—777. [5] Левшин Л. В., Рева М. Г., Рыжиков Б. Д., Стальмахович С. И. Влияние примесей воды на ассоциацию молекул родамина 6Ж в этиловом спирте.— *Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон.*, 1981, 22, № 4, с. 71—74. [6] Tinoco I. Hypochromism in polynucleotides.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, p. 4785—4790. [7] Rhodes W. Hypochromism and other spectral properties of helical polynucleotides.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, 83, p. 3609—3617. [8] Левшин Л. В., Рева М. Г., Рыжиков Б. Д. Влияние межмолекулярных взаимодействий на электронные спектры родамина 6Ж.— *Журн. прикл. спектроск.*, 1977, 36, вып. 1, с. 66—70. [9] Сенаторова Н. Р., Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д. Концентрационное тушение люминесценции в условиях неоднородного уширения электронных спектров молекул растворенного вещества.— *Журн. прикл. спектроскопии*, 1979, 30, вып. 4, с. 658—661.

Поступила в редакцию  
29.05.80

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1981, Т. 22, № 4

УДК 538.245:538.56

### НЕОДНОРОДНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ГРАНИЦ ДОМЕНОВ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ ФЕРРИТОВ

С. А. Киров

(кафедра физики твердого тела)

Нахождение спектра магнитных возбуждений ферромагнитного образца даже с простейшей периодической пластинчатой доменной структурой встречает большие трудности, связанные с учетом энергии диполь-дипольного взаимодействия. Это заставляет прибегать к упрощающим приближениям, оправданным в некоторых интервалах соотношений толщины доменной границы  $\delta$ , ширины домена  $d$ , размера образца  $L$  и пространственного периода колебаний  $\lambda$ . Важным случаем, допускающим простое решение, являются длинноволновые колебания  $L \sim \lambda \gg d$ , аналогичные уокеровским модам в области насыщения [1]. В отличие от коротких спиновых волн, рассматривавшихся в большинстве работ ( $\lambda \ll d$  [2—4],  $\lambda \ll L$  [5, 6]), для данных колебаний существенны граничные условия на поверхности образца, а собственной структурой доменной границы при  $\lambda \gg d \gg \delta$  можно пренебречь, аппроксимируя ее мембраной с поверхностной массой  $\mu$  [7] и энергией  $W$  [8]. В приближении неподвижных границ, т. е. для частот, много больших их собственных резонансных частот, расчет спектра длинноволновых «прецессионных» колебаний был дан в работах [9, 10] и получил полное экспериментальное подтверждение [11, 10]. В настоящей работе рассматривается низкочастотная, «трансляционная» часть спектра, обусловленная коллективным колебанием границ доменов, без учета процесса намагниченности внутри доменов.

Рассмотрим образец монокристалла ферродиелектрика с пластинчатой доменной структурой с периодом  $2d$  и векторами намагниченности