

УДК 535.37

ОПТИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

Л. В. Левшин, Б. Д. Рыжиков, Н. Р. Сенаторова

(кафедра общей физики для физического факультета)

Оптические характеристики растворов сложных органических соединений долгое время изучались без учета статистического характера взаимодействия молекул растворенного вещества с их ближайшим окружением. Вместе с тем установлено, что положение электронных спектров молекул красителей в значительной степени определяется диэлектрическими характеристиками растворителя [1]. Поэтому изменения электронных спектров, связанные с межмолекулярными взаимодействиями, необходимо рассматривать с учетом возможных вариаций ближайшего окружения молекул растворенного вещества. Флуктуации состава и структуры сольватных оболочек молекул растворенного вещества [2], а также релаксационные процессы, сопутствующие их возбуждению [3], приводят к возникновению в растворе молекул с различным расположением энергетических уровней и неоднородному уширению их электронных спектров.

Большинство экспериментальных и теоретических работ по исследованию неоднородного уширения электронных спектров сложных молекул проводилось для твердых матриц. Было установлено, что в этом случае спектральная неоднородность среды оказывает значительное влияние как на процессы миграции энергии возбуждения, так и на спектральные характеристики излучающих центров [4, 5]. При этом, несмотря на большое сходство микроскопического строения жидкостей и твердых тел, проявления неоднородного уширения электронных спектров в жидких растворах до последнего времени не наблюдались. Считалось, что в жидких растворах неоднородное уширение не дает заметного вклада в общую ширину электронно-колебательных спектров молекул растворенного вещества, а их форма полностью определяется природой самих молекул.

Такие представления основывались на том, что большая скорость межмолекулярных релаксационных процессов в жидкой фазе превращает неоднородное уширение спектров молекул растворенного вещества в квазиоднородное. Однако результаты исследования кинетики люминесценции [6] и данные по термодинамике некоторых растворов [7] позволяют предполагать, что помимо быстрых процессов, связанных с диффузией, в жидкости существуют обусловленные межмолекулярными взаимодействиями релаксационные процессы, длительность которых сравнима с временем жизни возбужденных состояний молекул. В этом случае спектральную неоднородность жидкости следует считать весьма значительной.

Действительно, ряд закономерностей, свойственных молекулярной люминесценции, таких как концентрационное длинноволновое смещение спектров люминесценции [8], концентрационное [9] и температурное [10] тушение люминесценции, концентрационная зависимость выполнимости универсального соотношения [10] и кинетические изменения спектров излучения при импульсном возбуждении [12], будучи рассмотрены в совокупности, получают единое объяснение на основе представлений о

существовании значительного неоднородного уширения спектров жидких растворов. При этом удобной моделью спектрально-неоднородной среды являются смешанные растворители. Все указанные эффекты наиболее ярко проявляются в подобных системах.

В настоящей работе изучено влияние спектральной неоднородности среды на спектры поглощения красителей в бинарных смесях полярных растворителей, установлена связь наблюдаемых зависимостей с люминесцентными характеристиками исследуемых молекул.

В случае существования значительного неоднородного уширения электронных спектров поглощения жидких растворов красителей можно ожидать заметного возрастания ширины их полосы поглощения при искусственном увеличении уровня флуктуаций в составе ближайшего окружения молекул растворенного вещества. Этого можно достигнуть повышением температуры раствора или использованием многокомпонентных растворителей. Действительно, в смешанных растворителях к флуктуациям плотности и анизотропии добавляются еще флуктуации состава ближайшего окружения молекул. Поэтому, например, в трехкомпонентных смесях создается значительно большая спектральная неоднородность системы, чем в индивидуальных растворителях [11]. Переход к смешанным растворителям должен вызвать уширение спектральной полосы поглощения.

Влияние состава смешанных растворителей на спектры поглощения красителей можно проследить на примере родамина 6Ж. На рис. 1 приведены его спектры поглощения в воде (кривая 1), диметилсульфоксиде — ДМСО (кривая 2) и в смеси воды с ДМСО (кривая 3).

Из рис. 1 видно, что ширина спектра поглощения родамина 6Ж в бинарной смеси заметно превышает его ширину в чистых растворителях, а величина поглощательной способности в максимуме полосы при этом существенно уменьшается.

Можно предположить, что наибольшая ширина полосы поглощения достигается при таком соотношении компонент бинарного растворителя, которое вызывает максимальные флуктуации в составе ближайше-

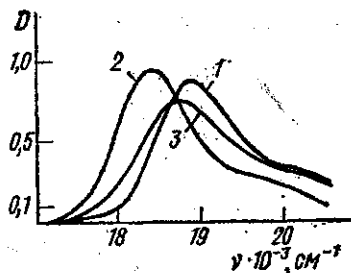


Рис. 1. Спектры поглощения родамина 6Ж в воде (1), ДМСО (2) и смеси воды с ДМСО (3)

Полуширина полос поглощения $\Delta\nu$ и величина поглощательной способности $D_{\text{отн}}$ родамина 6Ж ($C = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в двухкомпонентных и трехкомпонентных смесях

Состав растворителя	$\Delta\nu$, см $^{-1}$	$D_{\text{отн}}$
Вода	1240	0,80
ДМСО	1140	0,90
50% воды + 50% ДМСО*	1450	0,71
Этанол	1110	1,00
5% воды + 95% этанола	1250	0,78
2%-ный водный раствор ДСН**	1090	0,90
0,002%-ный водный раствор ДСН	1700	0,68

* Объемные проценты.

** ДСН — додецилсульфат натрия.

го окружения молекул растворенного вещества. Особенно велико уширение при малой концентрации компоненты смешанного растворителя, молекулы которой имеют большую энергию связи с молекулами красителя.

Аналогичные изменения в той или иной степени испытывают спектры поглощения родамина 6Ж во всех изученных в работе смесях полярных растворителей, а также в присутствии поверхностно-активных веществ (см. таблицу).

Описанные изменения спектров поглощения носят общий характер и наблюдаются у красителей различных классов (акридиновых, ксантовых, трифенилметановых, пиранов и т. д.) как в случае подобия хромофорных групп (акридиновые и ксантовые красители), так и в

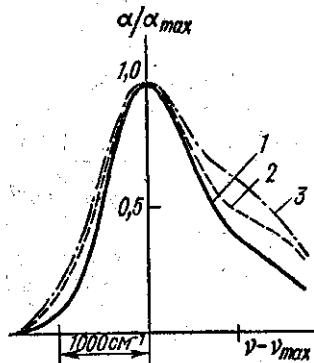


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения родамина 6Ж в водном растворе (1), в водных растворах с добавкой 10% ДМСО (2) и 0,02% ДСН (3)

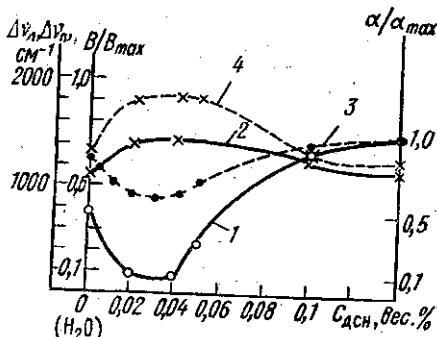


Рис. 3. Зависимость относительного выхода люминесценции $B/B_{\max}$ (1), полуширины спектров свечения (2), полуширины спектров поглощения (4) и относительной поглощательной способности $\alpha/\alpha_{\max}$ (3) родамина 6Ж при концентрации $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л от процентного состава смешанного растворителя (водные растворы с добавками ДСН)

случае их коренного различия (трифенилметановые и пираны). Они, как оказалось, также не связаны с кислотно-основными параметрами растворителей и не могут рассматриваться как результат наложения полос поглощения, вызванных различными ионными формами молекул растворенного вещества*.

Следует отметить, что не только ширина, но и форма длинноволновой полосы поглощения растворов исследованных веществ заметно изменяется при переходе от индивидуальных растворителей к их смесям. В качестве примера на рис. 2 приведены нормированные по максимуму спектры поглощения родамина 6Ж в различных растворителях, сдвинутые для удобства сравнения по оси частот к единому максимуму. Из рис. 2 видно, что ширина спектра поглощения красителя в смеси во-

* Все измерения зависимости ширины полосы поглощения от природы растворителя проводились при малых концентрациях красителя ($C \sim 2-5 \cdot 10^{-6}$ моль/л), исключающих возможность взаимодействия его молекул между собой. Во всех рассмотренных случаях, кроме водных растворов родамина 6Ж, изменение кислотности среды, а также повышение концентрации растворенного вещества вплоть до значений $C \sim 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л не приводило к заметным изменениям формы полосы поглощения или величины поглощательной способности, что указывало на отсутствие физико-химических превращений в исследованных растворах.

ды с ДМСО (2) и воды с ДСН (3) заметно увеличивается по сравнению с чисто водным раствором родамина 6Ж. Кроме того, при этом меняются относительные интенсивности двух обычно наблюдаемых в спектре длинноволнового поглощения родамина 6Ж полос. Приведенные данные показывают, что для молекул растворенного вещества, находящихся в разном окружении, вероятности внутримолекулярных переходов могут значительно различаться.

Представляется существенным и то обстоятельство, что при вариации процентного состава смешанного растворителя изменения различных спектральных характеристик оказываются скоррелированными. На рис. 3 представлены зависимости относительного выхода свечения $B/B_{\max}$ (1), полуширины спектра люминесценции $\Delta\nu_{\text{л}}$ (2), относительного изменения поглощательной способности $\alpha/\alpha_{\max}$ (3) и полуширины полосы спектра поглощения $\Delta\nu_{\text{п}}$ (4) родамина 6Ж в смесях воды с ДСН от процентного состава смешанного растворителя. Из рисунка видно, что относительная поглощательная способность исследуемого раствора оказывается минимальной при том содержании ДСН, когда спектры люминесценции и поглощения имеют наибольшую ширину, а выход свечения — наименьшее значение. Аналогичные закономерности наблюдаются в растворах и других красителей.

Отчетливая корреляция приведенных на рис. 3 зависимостей указывает на единую природу изменения исследуемых величин. Есть все основания считать, что такой причиной является неоднородное уширение электронных спектров поглощения и люминесценции молекул растворенного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972, с. 195—206. [2] Мазуренко Ю. Т. Оптика и спектроскопия, 1972, 33, с. 42. [3] Грузинский В. В., Давыдов С. В., Кулак И. И. Журн. прикл. спектроскопии, 1978, 24, с. 1133. [4] Адамушко А. В., Гулис И. М., Рубинов А. Н., Степанов Б. И., Томин В. И. ДАН СССР, сер. физ., 1978, 238, с. 63. [5] Козлов И. Н., Коява В. Т., Попечниц В. И., Саржевский А. М., Севченко А. Н. Оптика и спектроскопия, 1979, 46, с. 64. [6] Мазуренко Ю. Т., Удальцов В. С. В кн.: Тезисы XXIV Всес. сов. по люминесценции. Минск, 1977, с. 163. [7] Ноздрев В. Ф. В кн.: Термодинамика и строение растворов. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 56. [8] Рыжиков Б. Д., Левшин Л. В., Сенаторова Н. Р. Оптика и спектроскопия, 1978, 45, с. 282. [9] Сенаторова Н. Р., Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д. Журн. прикл. спектроскопии, 1979, 30, с. 658. [10] Рыжиков Б. Д., Левшин Л. В., Сенаторов П. К., Сенаторова Н. Р. Оптика и спектроскопия, 1981, 50, с. 688, 574. [11] Перов А. Н. Оптика и спектроскопия, 1980, 49, с. 681. [12] Мазуренко Ю. Т., Удальцов В. С. Оптика и спектроскопия, 1978, 45, с. 255.

Поступила в редакцию
18.08.80

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1982, т. 23, № 3

УДК 521.13

К ВОПРОСУ ОБ ЭВОЛЮЦИИ ОРБИТ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТРОЙНЫХ ЗВЕЗДНЫХ СИСТЕМ

А. А. Орлов, Н. А. Соловая

(ГАИШ)

1. Настоящее исследование, по своему содержанию примыкающее к нашей работе [2], посвящено некоторым вопросам эволюции орбит составляющих тройных звездных систем.