

$\approx 10,6$  кэВ. В качестве рабочих переходов могут рассматриваться переходы с уровня  $E_3=182,7$  кэВ на уровень  $E_1^{(1)}=169,4$  кэВ или на уровень  $E_1^{(2)}=156$  кэВ. В первом случае можно получить генерацию излучения с энергией  $\hbar\omega^{(1)}=13,3$  кэВ, а во втором —  $\hbar\omega^{(2)}=26,7$  кэВ.

Изомерный уровень ядра  ${}_{63}\text{Eu}^{152}$  с энергией  $E_2=147,8$  кэВ имеет время жизни  $T_1=96$  мин. С него резонансно могут быть возбуждены уровни с энергией  $E_3=148,7$  кэВ и  $E_3=150,7$  кэВ. В первом случае для накачки необходимо иметь рентгеновское излучение с энергией  $\hbar\omega_p^{(1)}=0,9$  кэВ, а во втором —  $\hbar\omega_p^{(2)}=2,9$  кэВ.

## Заключение

Проведенный выше анализ показал, что схема генерации когерентного немёссбауэровского излучения в плазме с подкачкой ядер на верхний изомерный уровень рентгеновским излучением нестационарной лазерной плазмы предьявляет непротиворечивые требования как к параметрам плазмы, так и к параметрам ядерных переходов. Оценены пороговые значения плотности инверсии, скорости и энергии накачки, требуемого энергозклада. Показано, что получающиеся величины указанных пороговых значений могут быть реализованы в рекомбинирующей лазерной плазме со скоростью рекомбинации  $10^{10}$  с $^{-1}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Baldwin G. C., Solem J. C., Goldanskii V. I. // *Rev. Mod. Phys.* 1981. 53. P. 687. [2] Высоцкий В. И., Кузьмин Р. Н. *Гамма-лазеры*. М., 1989. [3] Wood L., Charline G. // *Nature*. 1974. 252. P. 447. [4] Боровской А. В., Коробкин В. В. // *Квант. электроника*. 1982. 8. С. 1680. [5] Тольдандский В. И., Намиот В. А. // *Квант. электроника*. 1976. 3. С. 835. [6] Collins C. B., Eberhard C. D., Glesener J. W., Anderson J. A. // *Phys. Rev.* 1988. C37. P. 2267; Collins C. B., Anderson J. A., Paiss Y. et al. // *Phys. Rev.* 1988. C38. P. 1852; Anderson J. A., Byrd M. J., Collins C. B. // *Ibid.* P. 2838. [7] Ишханов Б. С., Пискарев И. М. // *Ядерная физика*. 1980. 32. С. 593. [8] Бакланов Е. В., Чебогаев В. П. // *Письма в ЖЭТФ*. 1975. 21. С. 286. [9] Бакланов Е. В., Чебогаев В. П. // *Квант. электроника*. 1976. 3. С. 634. [10] Арутюнян Р. В., Большов Л. А., Стрижов В. Ф., Ткаля Е. В. *Препринт ИАЭ-4864/2*. М., 1989. [11] Bonchev T., Kamenov P. // *Bulg. J. Phys.* 1975. 5. P. 425. [12] Kamenov P., Bonchev T. // *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.* 1975. 28. P. 1175. [13] Greaves E. D., Sajo-Bohus L., Groening H. // *Nuovo Cim.* 1987. D9. P. 1303. [14] Skorobogatov G. A. // *Nuovo Cim.* 1990. D12. P. 793. [15] Elton R. C. *X-Ray Lasers*. N. Y., 1990.

Поступила в редакцию  
11.10.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1994. Т. 35, № 3

УДК 535.34

## О СОСТАВЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО МОНОСЛОЯ РОДАМИНА 6Ж, АДОРБИРОВАННОГО ИЗ ВОДЫ НА СТЕКЛО

Т. А. Дмитриева, Л. В. Левшин, Н. Р. Сенаторова  
(кафедра общей физики)

Рассмотрены спектры поглощения монослоев родамина 6Ж при его адсорбции из воды на поверхность стекла. Оценено относительное содержание молекулярных форм красителя в объемной и приповерхностной фазах.

Расширяющееся использование адсорбционных слоев различных веществ в опто- и микроэлектронике и в новых химических технологи-

ях в последние годы привлекло внимание исследователей к вопросам, связанным с особенностями строения приповерхностных слоев растворов органических соединений, в том числе красителей. Значительное влияние адсорбции молекул растворенного вещества на поверхностях измерительных ячеек на точность определения спектральных характеристик растворов [1, 2], не всегда поддающееся исключению посредством компенсационных методов [3], еще более повышает актуальность исследования или хотя бы оценки отличий структуры раствора вблизи граничных поверхностей по сравнению с толщиной раствора. Многими авторами (см., напр., [4—9]) отмечались изменения спектральных характеристик молекул красителей при их переходе из объема в приповерхностные слои, в работе [10] был определен профиль концентрации водного раствора родамина 6Ж (Р6Ж) вблизи силикатной поверхности, однако результаты этих работ носили качественный характер и не содержали количественного анализа структуры адсорбционных слоев.

В настоящей работе на основе анализа спектров поглощения объемной и поверхностной фаз водного раствора Р6Ж предпринята попытка установить состав его первичного монослоя на поверхности стекла.

Для рассматриваемой системы увеличение концентрации растворенного вещества приводит к ассоциации его молекул, что вызывает деформацию спектров поглощения, заключающуюся в появлении дополнительной полосы, сдвинутой в коротковолновую область относительно спектра разбавленного раствора, характерного для поглощения мономерной формы. Эта новая полоса характеризует поглощение димеров красителя [11]. Спектры поглощения водных растворов Р6Ж разной концентрации пересекаются в одной, так называемой изобестической точке, наличие которой принято считать критерием бинарности раствора. По соотношению интенсивностей соответствующих спектральных полос можно судить о количественных соотношениях мономеров и димеров в исследуемой системе.

Разложение регистрируемых спектров поглощения на составляющие может быть выполнено различными способами. Если предположить, что спектр сильно разбавленного раствора ( $10^{-6}$ — $10^{-7}$  моль/л) представляет собой спектр мономеров, а повышение концентрации приводит только к изменению относительного содержания мономеров за счет образования димеров, не нарушая бинарности раствора, можно определить долю мономеров и димеров в смеси, пользуясь методом трех кривых [12]. Оказалось, однако, что форма и интенсивность компонент спектра поверхностного монослоя, так же как и положение изобестической точки спектров адсорбата, зависят от значения исходных объемных концентраций раствора. Это, с одной стороны, давало возможность предположить, что агрегированная форма красителя в приповерхностном слое содержит помимо мономеров и димеров еще и ассоциаты более высоких порядков, а с другой — указывало на неправоту разложения спектров поглощения поверхностных монослоев Р6Ж по методу трех кривых.

Другим способом разделения сложной полосы поглощения на составляющие является метод Аленцева—Фока [13], основанный на следующих представлениях. Если исследуемый спектр состоит из двух элементарных составляющих  $f_1(\lambda)$  и  $f_2(\lambda)$ , то функции  $F_1(\lambda)$  и  $F_2(\lambda)$ , описывающие экспериментально наблюдаемые полосы поглощения с различным соотношением составляющих, выражаются через них следующим образом:

$$F_1(\lambda) = f_1(\lambda) + f_2(\lambda),$$

$$F_2(\lambda) = a_1 f_1(\lambda) + a_2 f_2(\lambda). \quad (1)$$

При этом функции  $f_1(\lambda)$  и  $f_2(\lambda)$  отличны от нуля в разных областях спектра, т. е.

$$f_1(\lambda) = 0 \quad \text{при} \quad \lambda_1 < \lambda < \lambda_1',$$

$$f_2(\lambda) = 0 \quad \text{при} \quad \lambda_2 < \lambda < \lambda_2', \quad (2)$$

где  $\lambda_1 \neq \lambda_1' \neq \lambda_2 \neq \lambda_2'$ .

Метод Аленцева—Фока применим в том случае, когда на графике отношения  $F_1(\lambda)/F_2(\lambda)$  есть горизонтальные участки, так что критерий применимости автоматически заключен в самом методе. Этот метод и был использован для анализа спектров адсорбированного красителя.

Приповерхностный слой Р6Ж формировался путем выдерживания стеклянных пластин в растворе красителя в течение времени, достаточного для установления в системе термодинамического равновесия (сутки), что проверялось спектрофотометрически. Для того чтобы на поверхности образовался именно монослой молекул красителя, концентрация исходного раствора подбиралась на основании анализа изотермы адсорбции Р6Ж из воды на стекло. Платообразный участок на изотерме [14—16] соответствует заполненному монослою. На этом основании в работе использовались растворы с исходными объемными концентрациями  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, что обеспечивало соответственно 10, 50 и 100% заполнения монослоя. При регистрации спектров поглощения монослоев для получения достаточно большой оптической плотности ( $D=0,2—0,5$ ) на пути зондирующего излучения в кювету с раствором красителя приходилось помещать значительное количество стеклянных пластин (порядка 40 штук). Идентичность ориентации молекул адсорбата в монослое достигалась наложением в течение всего времени формирования слоя постоянного магнитного поля напряженностью 250 Э, силовые линии которого были перпендикулярны поверхности стекла. Взаимодействие магнитных моментов бензольных фрагментов молекул красителя [17] с магнитным полем такого направления обеспечивало ориентацию молекул адсорбата, при которой плоскость хромофорной группы Р6Ж параллельна поверхности адсорбента («плоское» положение). Следует отметить, что, несмотря на существенные отличия нашего способа получения слоя адсорбата от встречающихся в литературе [9, 18—19], выводы нашей работы не противоречат результатам упомянутых выше авторов.

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Spectord UV VIS, относительная ошибка эксперимента за счет ошибок разведения, регистрации оптической плотности и оценки площади адсорбирующей поверхности в сумме составляла  $\sim 3\%$ .

На рис. 1 представлены спек-

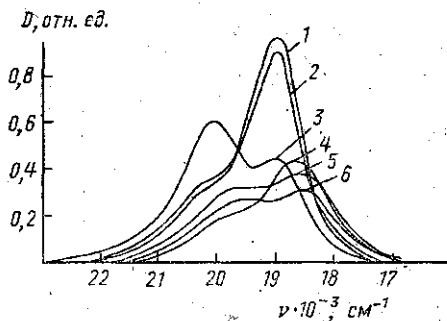


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов Р6Ж для объемной фазы при концентрации красителя  $10^{-6}$  (1);  $10^{-5}$  (2) и  $10^{-3}$  (3) моль/л и приповерхностного монослоя при концентрации исходного раствора  $5 \cdot 10^{-6}$  (4);  $10^{-5}$  (5) и  $3 \cdot 10^{-5}$  (6) моль/л

ры поглощения растворов Р6Ж в объемной фазе (кривые 1—3), а также спектры приповерхностных монослоев, формировавшихся в растворах разной исходной концентрации (кривые 4—6). Видно, что увеличение концентрации красителя в объеме приводит для приповерхностных монослоев к уменьшению поглощения в мономерном максимуме вблизи частоты  $18,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и увеличению поглощения в димерном максимуме на частоте около  $19,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Это до некоторой степени аналогично поведению спектров в объемной фазе. Однако относительное содержание агрегированной формы растворенного вещества в приповерхностном монослое значительно больше, чем в объемной фазе раствора, из которого происходит адсорбция.

Разложение спектров поглощения исследуемой системы по методу Аленцева—Фока позволило выделить полосы как мономерной, так и агрегированных форм красителя, принадлежащих первичному монослою адсорбата. В качестве примера на рис. 2, а представлено разло-

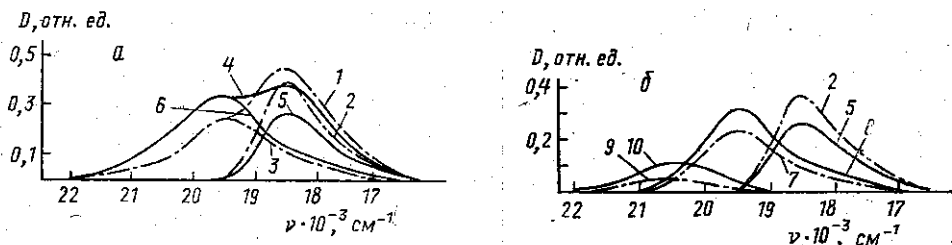


Рис. 2. Разложение по методу Аленцева—Фока спектров поглощения приповерхностных монослоев, соответствующих исходным концентрациям раствора  $5 \cdot 10^{-6}$  (1) и  $10^{-5}$  (4) моль/л: спектры поглощения мономерной (2, 5), агрегированной (3, 6) форм красителя; димеров (7, 8) и агрегатов более высоких порядков (9, 10)

жение спектров поглощения монослоев Р6Ж, адсорбированных из растворов с концентрацией  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л (кривая 1) и  $10^{-5}$  моль/л (кривая 4). Сравнение полос поглощения мономеров, принадлежащих монослоям с различной степенью заполнения (кривые 2 и 5), показывает, что они отличаются лишь интенсивностью, сохраняя при этом свою форму и положение максимума. В то же время компоненты спектра, соответствующие поглощению агрегированной формы красителя в монослоях с различной степенью заполнения (кривые 3 и 6), при изменении концентрации объемной фазы помимо интенсивности изменяют и свою форму. Увеличение поглощения агрегатов в коротковолновой области спектра подтверждает высказанное выше предположение об образовании в поверхностных слоях ассоциатов более высоких порядков, чем димеры. Повторное применение метода Аленцева—Фока к спектрам поглощения агрегированной формы Р6Ж (кривые 3 и 6) позволило отделить спектры поглощения его агрегатов более высоких порядков от спектров поглощения димеров.

Результаты такого разложения представлены на рис. 2, б, из которого следует, что ассоциаты более высоких порядков, образующиеся в приповерхностном слое водных растворов Р6Ж, обладают полосой поглощения с максимумом в области  $20,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ , сдвинутой в высокочастотную область по отношению к полосе поглощения димеров, максимум которой расположен при  $19,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Это коррелирует с результатами работы [20], где отмечалось аналогичное поведение высококонцентрированных растворов родулиновых красителей в объемной фазе. При этом, однако, следует подчеркнуть, что объемная концентрация Р6Ж в нашем случае не превышала  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Зная степень обеднения исходного раствора (уменьшение объемной концентрации красителя вследствие адсорбции) и интегральную оптическую плотность монослоев адсорбата, можно оценить величину коэффициента экстинкции молекул Р6Ж на поверхности стекла. Сопоставление спектров, представленных на рис. 1, при учете значений поверхностной концентрации красителя [15] показывает, что при переходе молекул красителя из объемной фазы в поверхностный монослой интегральный коэффициент экстинкции системы в целом меняется незначительно (на 10—12%).

Обозначив через  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  доли мономеров, димеров и сложных ассоциатов соответственно и принимая за 100% интегральную оптическую плотность монослоя, из сопоставления интенсивностей составляющих полос можно получить процентный состав монослоя красителя. Для объемной фазы  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  равны 89%, 11 и 0% соответственно; для монослоя  $X_1=55\%$ ,  $X_2=40\%$ ,  $X_3=5\%$  (концентрация раствора Р6Ж, из которого происходила адсорбция, составляла  $10^{-5}$  моль/л).

Из полученных результатов следует, что поверхностный монослой водного раствора Р6Ж по составу значительно отличается от объемной фазы раствора этого красителя. Вместе с тем полученные результаты следует считать только оценочными по следующим причинам. Хотя интегральные коэффициенты экстинкции для молекул красителя вблизи поверхности и в объемной фазе отличаются друг от друга незначительно, однако форма гипотетического спектра, которым должен был бы характеризоваться монослой указанного состава, если бы остались полностью неизменными коэффициенты экстинкции всех его составляющих, должна была бы быть близка к форме спектра концентрированного ( $10^{-2}$  моль/л) раствора. Отличие спектра монослоя от известных из литературы спектров поглощения концентрированных растворов Р6Ж заставляет предполагать, что осаждение на поверхность стекла неодинаково сказывается на значениях коэффициентов экстинкции различных молекулярных форм красителя. Определение значений этих величин составляет самостоятельную задачу, решив которую удастся получить и более точные значения относительного содержания различных форм красителя в монослое.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Горбунова Л. Ю., Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р. // Журн. прикл. спектр. 1985. 43, № 2. С. 230. [2] Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р., Симонов Г. В. // Опт. и спектр. 1986. 60, № 2. С. 267; 61, № 3. С. 497; 61, № 6. С. 1222. [3] Горбунова Л. Ю. Адсорбционная зависимость спектральных характеристик растворов красителей от температуры и примесей: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1987. [4] Hansen W. N., Norton G. A. // J. Anal. Chem. 1964. 36. P. 783. [5] Гринштейн Н. Л., Спаскова Н. П., Гусева Г. Н. // Применение спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в народном хозяйстве. М., 1976. С. 39. [6] Амеличев В. А., Сайдов Г. В., Куцак С. Н. // Журн. физ. химии. 1985. 59, № 1. С. 79. [7] Горбунова Л. Ю., Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1985. 26, № 1. С. 8. [8] Gopidas K. P., Kamat P. V. // J. Phys. Chem. 1989. 93, P. 6428. [9] Garoff S., Stephens R. V., Hanson C. D., Sorenson G. K. // Opt. Commun. 1982. 41, N 4. P. 257. [10] Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р. // Опт. и спектр. 1986. 60, № 5. С. 1078. [11] Южаков В. И. // Успехи химии. 1992. 61, № 6. С. 1114. [12] Левшин В. Л., Баранова Е. Г., Деркачева Л. Д., Левшин Л. В. // Термодинамика и строение растворов. М., 1959. С. 275. [13] Фок М. В. // Тр. ФИАН. 1972. 59. С. 3. [14] Де Бур Я. Х. Динамический характер адсорбции. М., 1962. [15] Сенаторова Н. Р., Рыжиков Б. Д. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1988. 29, № 1. С. 43. [16] Gills C. H., Mac Ewan T. H. // J. Chem. Soc. 1960. N 10. P. 3973. [17] Семенов С. С. К квантовой теории эффекта Фарадея и диамагнитной восприимчивости молекул с сопряженными связями: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1989. [18] Anvir D., Levy D., Reisfeld R. // J. Phys. Chem. 1984. 88, N 24. P. 5956.

- [19] Huston A. L., Reimann C. T.//J. Chem. Phys. 1991. 149, N 3. P. 401.  
[20] Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д., Савельев А. С.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1974. 15, № 5. С. 530.

Поступила в редакцию  
18.10.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1994. Т. 35, № 3

## АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 534.222

### НЕЛИНЕЙНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ШИРОКОПОЛОСНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ В ДИССИПАТИВНОЙ СРЕДЕ

А. А. Сухоруков  
(кафедра акустики).

Исследуется распространение в вязкой нелинейной среде акустических сигналов, содержащих небольшое число осцилляций давления. Найдены точные аналитические решения уравнения Бюргерса, описывающие эволюцию волновых пакетов  $S$ - и  $N$ -типа. Прослежены этапы формирования и рассасывания ударных фронтов с последующей трансформацией волнового пакета в автомоделный биполярный импульс.

#### 1. Введение

В настоящей работе рассматривается эволюция в нелинейной диссипативной среде широкополосных акустических сигналов, представляющих собой волновые пакеты с небольшим числом осцилляций давления. В предельных случаях такие сигналы представляют собой биполярные возмущения. Малопериодные акустические импульсы, возбуждаемые различными способами, например с помощью пьезоэлементов, взрывами или ударами, достаточно часто встречаются на практике, и поэтому исследование их поведения в нелинейной среде представляет значительный интерес. В частности, последовательности биполярных импульсов применяются в акустической микроскопии и ультразвуковой медицине.

Теория нелинейного распространения малопериодных сигналов в вязкой среде строится с помощью решения уравнения Бюргерса [1—4]. Большинство работ, посвященных решению уравнения Бюргерса, относится к исследованию нелинейных искажений синусоидальных (гармонических) волн. Однако очевидно, что поведение малопериодных сигналов должно быть в значительной степени другим. Действительно, на такие возмущения вязкое трение влияет двояко: 1) диссипация высокочастотных спектральных компонент определяет конечную ширину ударного фронта и темпы рассасывания фронта при последующем распространении волны и 2) диссипация низкочастотных компонент, проявляющаяся на больших расстояниях, приводит к расплыванию сигнала как целого.

В настоящей работе выбран путь нахождения точных аналитических решений уравнения Бюргерса для малопериодных сигналов. Такая возможность представляется в связи с существованием замены Хопфа—Коула [5, 6], которая позволяет найти общее решение уравнения Бюргерса через квадратуры при произвольном граничном условии. Можно вычислить квадратуры (интегралы) с помощью метода перевала [1, 3] или в случае подходящего начального профиля представить