

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОМЕРОВ  
И ДИМЕРОВ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРАХ

Т. Б. Бабаев и Л. И. Альперович

Измерены спектры оптических характеристик мономеров и димеров родаминов 6G, B и эозина Na.

Мономерно-димерное равновесие в концентрированных растворах красителей исследовалось по спектрам поглощения в целом ряде работ [1, 2]. Де-Воем [3] развита классическая теория электронных спектров молекулярных агрегатов, в частности димеров, позволяющая рассчитать поглощение и дисперсию димеризованных молекул по спектрам поглощения и дисперсии мономеров. В этой теории изменение спектра при объединении молекул в димер обусловлено не изменением комплексной поляризуемости мономеров, а лишь изменением локального поля световой волны, действующего на каждую мономерную единицу димера, за счет вклада, вносимого в это поле колеблющимся диполем соседнего мономера.

Этот теоретический подход в сущности аналогичен использованному ранее в работах [4] и, естественно, что для применения обеих теорий требуется знать не только спектр поглощения, но и спектр показателя преломления внутри полос поглощения (точнее, спектр разности показателей преломления раствора  $n$  и растворителя  $n_0$ ). В литературе имеется весьма ограниченное количество данных по спектру показателей преломления разбавленных растворов красителей [5, 6], но и они относятся к смеси мономеров и димеров. (Степень димеризации при концентрациях водных растворов, использованных в работе [6], около 10%). Данные по дисперсии димеров вообще отсутствуют. Заметим, что использование кривых дисперсии, рассчитанных по дисперсионным соотношениям, как это сделано в работе [3], некорректно из-за значительного вертикального сдвига экспериментальных кривых дисперсии по сравнению с расчетными [6], обусловленного влиянием коротковолновых полос, недоступных прямым измерениям. Таким образом, задача измерения спектров показателей поглощения и преломления мономеров и димеров красителей является актуальной. Такие измерения проведены нами для водных растворов трех красителей: эозина Na, родамина 6G и родамина B в интервале концентраций  $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>. Методика измерений аналогична использованной в работах [5, 6], однако точность измерений абсолютных значений  $\Delta n = n - n_0$  значительно повышена по сравнению с данными работ [5, 6] за счет лучшего термостатирования и увеличения толщины двухкамерных кювет.

Степени ассоциации и спектры поглощения мономеров и димеров этих красителей были получены ранее в работах [1, 2]. Однако, имея в виду что в [2] использовалась фотографическая методика измерений, а результаты расчета по формулам теории [3] сильно зависят от исходных данных по спектрам оптических характеристик, мы сочли целесообразным повторить измерения спектров поглощения в указанном выше интервале концентраций для семи—восьми концентраций каждого красителя. В соответствии с результатами прежних работ [1, 2] мы получили строгое выполнение изо-

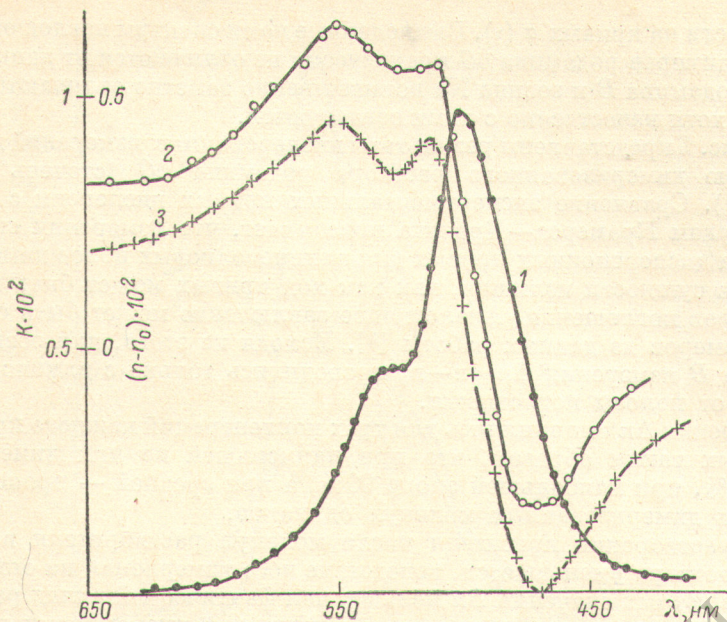


Рис. 1. Оптические постоянные раствора родамина 6G в воде при  $c=2.2 \cdot 10^{-2}$  М/л.

1, 2 — экспериментальные кривые дисперсии и поглощения, 3 — расчет по дисперсионным соотношениям.

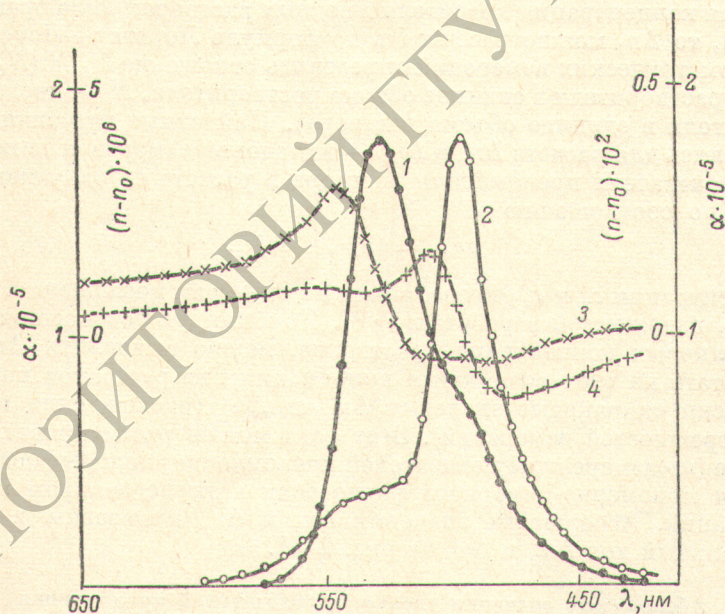


Рис. 2. Спектр  $\alpha(\nu)$  мономеров родамина 6G в воде (в л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  см $^{-1}$ )  $\alpha=2.3 D/cd$  (1); то же для димеров (2); спектр  $n-n_0$  мономеров,  $c_m=4 \cdot 10^{-6}$  моль/л (3), то же для димеров  $c_d=0.29 \cdot 10^{-2}$  моль/л (4).

бестичности на кривых  $\alpha$  ( $\nu$ ). Вычисленные нами спектры поглощения мономеров и димеров родамина 6G практически не отличаются от данных [1, 2], но для родамина B и эозина Na количественно заметно отличаются от данных [2], хотя качественно с ними согласуются.

На рис. 1 представлены результаты дисперсионных измерений для почти полностью димеризованного раствора родамина 6G (степень ассоциации 94%). Сравнение экспериментальных кривых дисперсии с расчетом по формулам Крамерса—Кронига показывает, что измерения спектрального хода дисперсионных кривых для длинноволновых полос димеров красителей в сущности излишни, так как ход кривых может быть вычислен из спектров поглощения. Аналогичное заключение может быть сделано и для мономеров из данных работы [5]. Исходя из этого, для эозина Na и родамина B измерения  $\Delta n = n - n_0$  проводились только с длинноволновой стороны от полосы поглощения.

Измерения  $\Delta n$  выполнялись для трех концентраций каждого красителя, выбранных таким образом, что при наименьшей из них димеризовано около 10%, при наибольшей около 90%, а при средней — процент мономерных и димеризованных молекул одинаков.

При растворении красителя число молекул растворителя в единице объема раствора уменьшается, вследствие чего измеряемая на опыте величина абсолютных значений  $\Delta n$  меньше, чем фактический вклад растворенных молекул красителя в величину показателя преломления раствора, т. е.

$$\Delta n = \Delta n_{\text{кр.}} - \Delta n_1. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta n_{\text{кр.}}$  — вклад растворенных молекул красителя в величину показателя преломления раствора,  $\Delta n_1$  — изменение показателя преломления, даваемого молекулами растворителя, при растворении красителя. Так как общая концентрация красителя в водных растворах была сравнительно невелика, то  $\Delta n_1$  можно рассчитать по формуле Лорентц—Лоренца, если из пикнометрических измерений определить отношение  $N_0/N$  ( $N_0$  — число молекул растворителя в единице объема растворителя,  $N$  — число молекул красителя в единице объема раствора). Найденные значения  $\Delta n_{\text{кр.}}$  использовались для расчета  $\Delta n_{\text{м}}^0$  и  $\Delta n_{\text{д}}^0$  — вкладов мономеров и димеров в величину показателя преломления раствора в расчете на одну мономерную единицу по соотношению

$$\Delta n_{\text{кр.}} = \Delta n_{\text{м}}^0 c_{\text{м}} + \Delta n_{\text{д}}^0 c_{\text{д}}. \quad (2)$$

Концентрации  $c_{\text{м}}$  и  $c_{\text{д}}$  определялись по спектрам поглощения, согласно методике, изложенной в работах [1, 2]. Комбинируя соотношения (2) для двух различных концентраций растворов, можно вычислить  $\Delta n_{\text{м}}^0$  и  $\Delta n_{\text{д}}^0$ . В результате из трех возможных комбинаций пар растворов получаются практически одинаковые значения  $\Delta n_{\text{м}}^0$  и  $\Delta n_{\text{д}}^0$  (расхождения не превышают погрешностей измерений). Этот факт можно рассматривать как независимое (по измерениям показателей преломления) подтверждение существования мономерно-димерного равновесия в исследованном интервале концентраций. Абсолютные значения  $\Delta n_{\text{м}}^0$  и  $\Delta n_{\text{д}}^0$  приведены в таблице, а спектральный ход  $\Delta n_{\text{м}}^0$  и  $\Delta n_{\text{д}}^0$  на рис. 2—4.

Абсолютные значения удельных показателей преломления  
(в л/моль)

Краситель	$\lambda$ , нм	Измерено		По Крамерсу—Кронигу	
		$\Delta n_{\text{м}}^0$	$\Delta n_{\text{д}}^0$	$\Delta n_{\text{м}}^0$	$\Delta n_{\text{д}}^0$
Родамин 6G . . . . .	650	$0.27 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.005$	0.12	0.10
Родамин B . . . . .	664	$0.30 \pm 0.01$	$0.33 \pm 0.02$	0.14	0.17
Эозин . . . . .	664	$0.16 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.006$	0.10	0.12

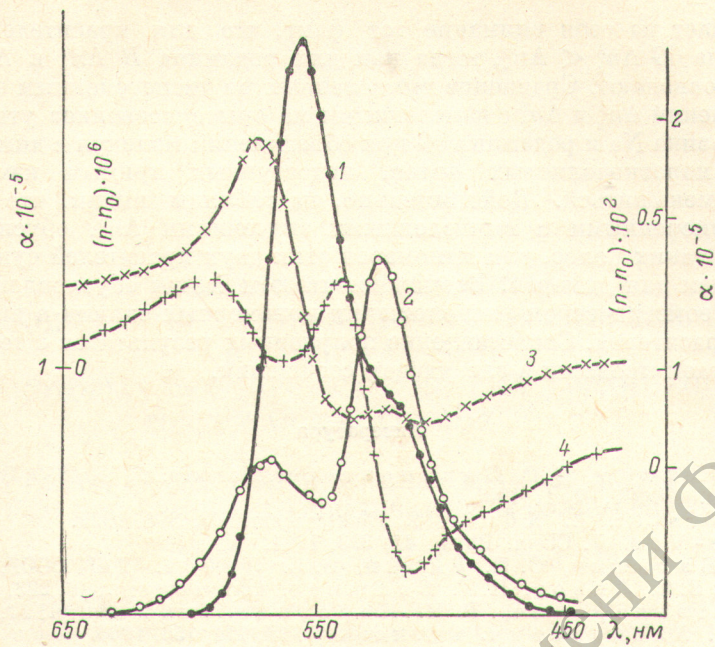


Рис. 3. То же, что на рис. 2 для родаминов *Be* ( $c_m = 5.01 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $c_d = 0.7 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

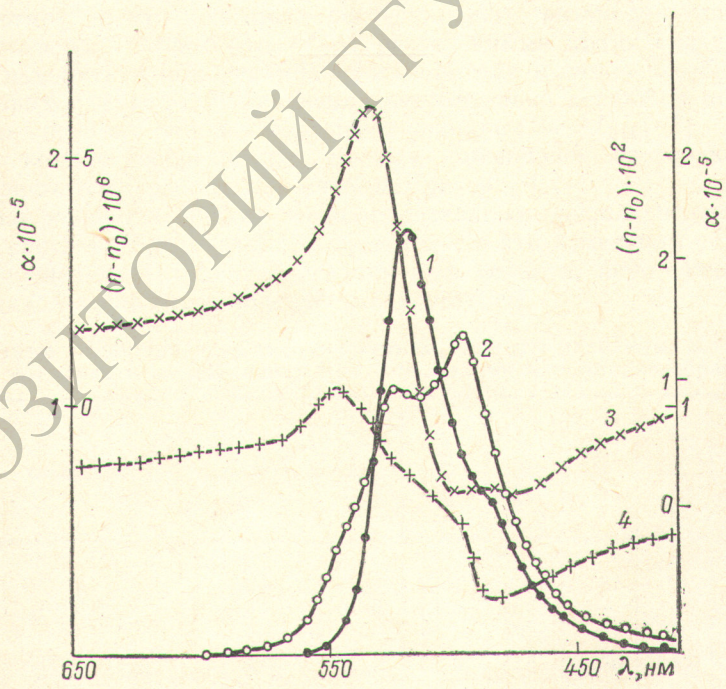


Рис. 4. То же, что на рис. 2 для эозина *Na* ( $c_m = 1.005 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $c_d = 2.31 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

Обращает на себя внимание тот факт, что для красителей эозина и родамина  $6G \Delta n_{\text{д}}^0 < \Delta n_{\text{м}}^0$ , тогда как для родамина  $B \Delta n_{\text{д}}^0$  и  $\Delta n_{\text{д}}^0$  практически совпадают. Сравнение вычисленных по дисперсионным соотношениям значений  $\Delta n_{\text{м}}^0$  и  $\Delta n_{\text{д}}^0$  с измеренными на опыте позволяет утверждать, что для эозина  $Na$  и родамина  $6G$  при объединении молекул в димер интенсивность коротковолновых полос, недоступных прямым измерениям, должна уменьшиться. Действительно, из таблицы видим, что разность между измеренными и вычисленными значениями  $\Delta n^0$ , обусловленная влиянием таких полос, для мономеров этих двух красителей существенно больше, чем для димеров. Возможно, что эти факты обусловлены различиями в геометрическом расположении мономерных единиц в димере для разных красителей. Сопоставление полученных результатов с теорией мы предполагаем провести в следующем сообщении.

#### Литература

- [1] В. Л. Левшин, Е. Г. Баранова. *Опт. и спектр.*, 7, 55, 1959; В. Л. Левшин. *ЖФХ*, 6, 1, 1935.
- [2] Th. Förster, E. König. *Z. Elektrochem.*, 61, 344, 1957.
- [3] H. De-Voe. *J. Chem. Phys.*, 41, 393, 1964.
- [4] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. *ДАН СССР*, 145, 1025, 1962; В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 16, 223, 1964.
- [5] Л. И. Альперович, В. М. Коровина. *Опт. и спектр.*, 13, 880, 1962; Л. И. Альперович. *Опт. и спектр.*, 14, 751, 756, 1963.
- [6] Л. И. Альперович, Н. Г. Бахшиев, В. М. Коровина. *Сб. «Оптические исследования жидкостей и растворов»*, 187. Изд. «Наука», Ташкент, 1965.

Поступило в Редакцию 1 апреля 1970 г.