

- [3] А. М. Ратнер. Спектральные, пространственные и временные характеристики лазера. Изд. «Наукова Думка», Киев, 1968.  
 [4] В. Н. Циклинов. ЖЭТФ, 53, 1646, 1970.  
 [5] И. Г. Малкин. Некоторые задачи теории нелинейных колебаний. Гостехиздат, М., 1956.

Поступило в Редакцию 9 декабря 1970 г.

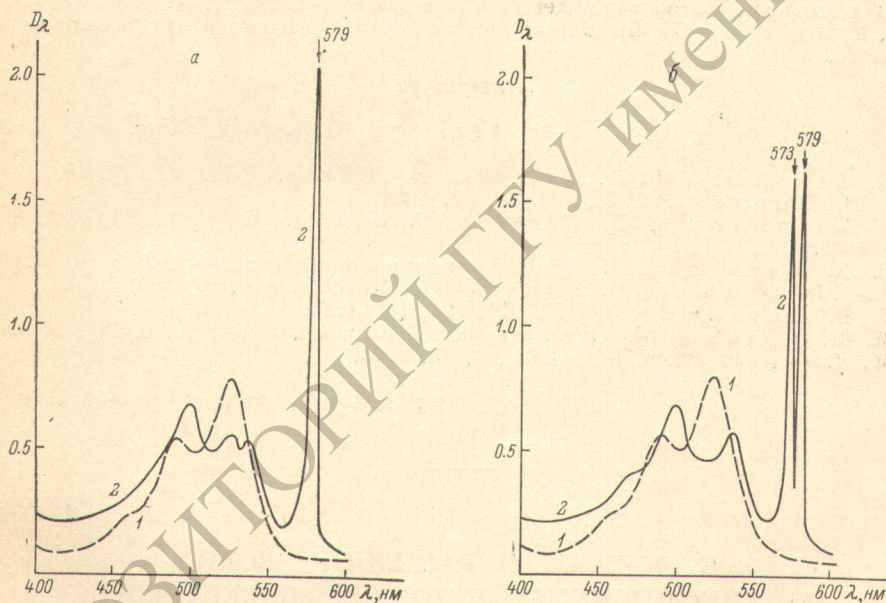
УДК 535.34+539.194

## К ВОПРОСУ О ВЫСОКОАГРЕГИРОВАННОЙ J-ФОРМЕ ПСЕВДОИЗОЦИАНИНА В РАСТВОРЕ

Т. А. Шахвердов

В последнее время вновь возрос интерес [1] к изучению сильноагрегированных J-форм цианиновых красителей, в частности псевдоизоцианинов, детально исследованных Шайбе с сотрудниками [2].

Интенсивно поглощающая полимерная J-форма этих красителей образуется чаще всего в концентрированных ( $c > 10^{-2}$  М) водных растворах при комнатной температуре. Мы использовали другую методику получения таких агрегатов, что позволило выявить ряд их новых особенностей. 1,1'-Диэтил-2,2'-хиноцианиниидид растворялся в смеси этилового спирта и воды (1 : 1.2) и замораживался до 77° К. При концентрации  $> 10^{-3}$  М в спектре поглощения такого раствора наряду с изменениями исход-



Спектры поглощения 1,1'-диэтил-2,2'-хиноцианинидида ( $c = 2 \cdot 10^{-3}$  М) в воде + этиловый спирт (1.2 : 1).

а — без электролита: 1 — 293, 2 — 77° К; б — при добавлении  $GdCl_3$  ( $c \sim 9 \cdot 10^{-2}$  М): 1 — 293, 2 — 77° К. Толщина слоя — 0.015 мм.

ного поглощения наблюдается интенсивная узкая J-полоса с  $\lambda_{max} = 579$  нм (см. рисунок, а). Незначительное повышение относительного содержания этилового спирта приводит к ее исчезновению, повышение содержания воды — к ухудшению оптических характеристик (прозрачности) образца.

Как известно, введение некоторых электролитов в растворы цианиновых красителей повышает их способность к обратимой полимеризации [3, 4]. Нами было исследовано действие ряда электролитов в наших условиях. Как оказалось, даже незначительное количество ( $\sim 10^{-2}$  М) некоторых солей достаточно для изменения спектра поглощения псевдоизоцианина при 77° К. Так, например, прибавление  $GdCl_3$  приводит к возникновению еще одной J-полосы ( $\lambda_{max} = 573$  нм), сдвинутой относительно исходной на 6 нм (см. рисунок, б); спектр поглощения при 293° К при этом остается без изменения. Увеличение концентрации примеси в пределах  $[Cl^-] = (1 \div 5) \cdot 10^{-1}$  М приво-

дит к повышению интенсивности новой  $J$ -полосы и падению исходной (с  $\lambda_{\max} = 579$  нм), т. е. к их перераспределению. Одновременно наблюдается уменьшение поглощения в мономерной части красителя ( $\lambda_{\max} = 525$  нм).

Для выяснения природы эффекта мы добавляли в раствор различные соли, отличающиеся как анионами, так и катионами. Были использованы соли щелочных металлов (Na, K), металлов (Cd) и редкоземельных элементов (Eu, Gd). Оказалось, что изменение катиона не оказывает никакого влияния на процесс образования новой  $J$ -полосы. Анионами, стимулирующими ее образование, являются:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Анионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  не вызывают изменения спектра поглощения  $J$ -формы псевдоцианина.

Ионы, вызывающие появление новой  $J$ -полосы, известны как коагуляторы коллоидных частиц. Возможно, действие таких анионов заключается в изменении степени агрегации псевдоизоцианина, т. е. в укрупнении его полимеров. Действительно, новая (стимулированная электролитами)  $J$ -полоса совпадает с  $J$ -полосой, обычно наблюдаемой для концентрированных водных растворов этого красителя [2], а  $J$ -полоса с  $\lambda_{\max} = 579$  нм близка к полученной в этанольном растворе [5] и приписанной красителю с небольшой степенью его агрегации. Возможно также что новая  $J$ -полоса соответствует агрегату псевдоизоцианина с другой пространственной структурой молекул красителя или с измененным (электролитом) межплоскостным расстоянием его составляющих. Образование нескольких  $J$ -состояний тиокарбоданинов в фотографических эмульсиях при адсорбции на поверхности галогенидов серебра отмечалось Натансон [6] и связывается с наличием в эмульсиях определенного количества роданидов [7].

Во время выполнения нашей работы появилась статья Купера [8], в которой было получено аналогичное «расщепление»  $J$ -полосы псевдоизоцианина в аналогичных условиях ( $77^\circ\text{K}$ ), однако без добавления электролитов. В качестве растворителя им использовалась смесь этиленгликоля и воды (1 : 1). Нам не удалось воспроизвести эти результаты. В этой системе мы всегда получали одну  $J$ -полосу с  $\lambda_{\max} = 579$  нм. Добавление электролитов в такой раствор вызывало образование второй  $J$ -полосы ( $\lambda_{\max} = 573$  нм). По-видимому, эффект, обнаруженный в работе [8], обусловлен избытком свободных анионов ( $\text{Br}^-$ ) красителя или наличием примесей (хлоридов) в этиленгликоле.

В заключение автор выражает глубокую благодарность М. В. Савостьяновой, В. Л. Ермолаеву и Э. Б. Лившиц за интерес к работе и полезное обсуждение ее результатов.

#### Литература

- [1] V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn. Chem. Phys. Lett., 6, 11, 1970.
- [2] G. Scheibe. Koll. Z., 82, 4, 1938; H. Ecker. Koll. Z., 92, 35, 1940; W. Horpe. Koll. Z., 109, 21, 27, 1944.
- [3] J. Leermakers, B. Carroll, C. Staud. J. Chem. Phys., 5, 878, 1937.
- [4] С. В. Натансон, Н. И. Сенникова. Кинотехника, 2, 56, 1963.
- [5] H. Zimmermann, G. Scheibe. Z. Elektrochem., 60, 566, 1956.
- [6] С. В. Натансон. ДАН СССР, 106, 497, 1956.
- [7] М. К. Гречко. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 8, 137, 1963.
- [8] W. Cooper. Chem. Phys. Lett., 7, 73, 1970.

Поступило в Редакцию 16 декабря 1970 г.

УДК 535.36

## К ВОПРОСУ О РАССЕЯНИИ ВОЛН НА СТАТИСТИЧЕСКИ НЕРОВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

С. М. Козел и Г. Р. Локиин

В настоящей работе с помощью метода Кирхгофа получено выражение для рассеянного поля, которое справедливо (в отличие от вывода, данного Исаковичем [1, 2]) как в ближней, так и в дальней зонах рассеивающей площадки и учитывает вид диаграммы излучения источника. Это выражение оказывается достаточно простым и удобным для решения некоторых задач рассеяния, в частности при определении пространственно-временных корреляционных свойств когерентного излучения, рассеянного движущейся диффузной поверхностью.

Как известно, скалярное волновое уравнение имеет единственное решение  $\Psi(P)$  внутри некоторой области, если на ее границе заданы значение поля  $\Psi(s)$  и его производной  $\frac{\partial \Psi}{\partial n}(s)$ . Это решение дается известной теоремой Грина

$$\Psi(P) = \frac{1}{4\pi} \iint \left[ \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial n}(s) - \Psi(s) \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{e^{-ikr}}{r} \right) \right] ds. \quad (1)$$