

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА»  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ  
«ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ  
ЛЮМИНОФОР - ОБРАТНАЯ МИЦЕЛЛА»

Выполнила студентка  
205 группы  
Волкова Оксана Игоревна

---

Научный руководитель:  
к.ф.-м.н., Баранов А.Н.

---

Допущена к защите 25 мая 2017

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_

МОСКВА

2017

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....  | 4  |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....   | 5  |
| 1.1 Обращенные мицеллы поверхностно активных веществ.....  | 5  |
| 1.2 Люминесценция и ее основные закономерности.....  | 7  |
| 1.3 Двухкомпонентная смесь молекул одного и того же красителя.....   | 9  |
| <br>   |    |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....  | 13 |
| 2.1 Объекты исследования.....  | 13 |
| 2.2 Приготовление растворов и точность работы.....   | 15 |
| 2.3 Метод измерения размера частиц.....  | 16 |
| 2.4 Приборы.....   | 17 |
| <br>   |    |
| ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.....   | 26 |
| 3.1 Степень гидратации системы АОТ в гептане с водным раствором R6G<br>.....   | 26 |
| 3.2 Зависимость $I(t)$ системы АОТ в гептане с водным раствором R6G<br>.....   | 27 |
| 3.3 Зависимость $R(t)$ системы АОТ в гептане с водным раствором R6G<br>.....   | 30 |
| 3.4 Зависимость спектров поглощения от температуры системы АОТ в<br>гептане с водным раствором R6G .....                   | 36 |
| 3.5 Степень гидратации системы АОТ в гептане с водным раствором эозина<br>.....  | 38 |
| 3.6 Зависимость $I(t)$ системы АОТ в гептане с водным раствором эозина К<br>.....  | 40 |
| 3.7 Зависимость $R(t)$ системы АОТ в гептане с водным раствором эозина К и<br>количество молекул эозина К в растворе... .. | 42 |

|  |    |
|--|----|
| 3.8 Зависимость спектров поглощения от температуры системы АОТ в гептане с водным раствором эозина К .....         | 46 |
| 3.9 Доля ассоциации и энергия связи в ассоциате системы АОТ в гептане с водным раствором эозина К .....            | 50 |
| 3.10 Угол $\gamma$ между молекулами красителей в ассоциате системы АОТ в гептане с водным раствором эозина К ..... | 56 |
| ВЫВОДЫ.....  | 58 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....   | 59 |

## ВВЕДЕНИЕ

Анализ фотофизических процессов, происходящих в сложных соединениях (например, в мицеллярных), является одной из основных задач современной молекулярной физики, оптики и спектроскопии. Это объясняется практическим применением таких систем в науке и технологиях в качестве нанореакторов для производства наночастиц [1], а также в нефтедобыче [2].

Как правило, сложные молекулы, находящиеся в растворителе, оказывают значительное влияние на фотофизические процессы. При изучении таких процессов в мицеллярных системах, не учитывается влияние конфигурации растворенных молекул на механизм их протекания.

Особый интерес представляет изучение водных обращенных мицеллярных систем, а именно, влияние температуры на размер мицелл в зависимости от степени гидратации  $w$  (молярного соотношения  $[H_2O]/[AOT]$ ) и изменение фотофизических процессов в таких системах.

Цель работы заключалась в исследовании водных обращенных мицелл методом динамического рассеяния света, спектральном - люминесцентном анализе фотофизических процессов между молекулами сложных веществ и влияния структуры этих веществ на поведение мицеллярной системы.

В частности в задачу исследования входило:

- определение радиусов водных мицеллярных систем с красителем и без него;
- определение агрегатного состояния ионных красителей в водных обращенных мицеллах АОТ в гептане;
- определение доли ассоциации ионных красителей в водных обращенных мицеллах АОТ в гептане в зависимости от температуры;
- определение угла между ассоциатами ионных красителей в водных обращенных мицеллах АОТ в гептане в зависимости от температуры;
- определение энергии связи ассоциатов в димере.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Обращенные мицеллы поверхностно активных веществ.

*Поверхностно Активными Веществами* (ПАВ), называют вещества, введение которых в систему приводит к уменьшению поверхностного натяжения на межфазных границах. Термин «межфазная граница» принято относить к границе между двумя несмешивающимися фазами, термин «поверхность» указывает на то, что одной из фаз является газ, как правило, воздух. Молекула ПАВ состоит из гидрофобной (не взаимодействующей с водой) и гидрофильной (взаимодействующая с водой) части (см. рис.1а) [3].

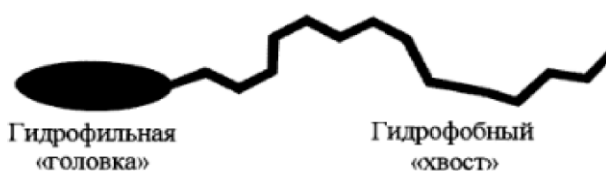


Рис.1а Молекула ПАВ [3].

ПАВ имеют свойство не только уменьшать поверхностное натяжение, но и образовывать агрегаты при критической концентрации. Подробное описание этого явления описано в работе [3].

Агрегаты, образующиеся в полярных растворителях, например, вода, называются прямыми мицеллами. В неполярных растворителях, например, гептан, гексан, ацетон, бензол, молекулы ПАВ образуют обращенные или обратные мицеллы, пример на рис.1б.



Рис.1б Обращенная мицелла.

В работах [4], [5] и [6] были исследованы фотофизические свойства нильского голубого в прямых (додецилсульфат натрия) и обращенных мицеллах (АОТ). Изучены фотофизические свойства метилового оранжевого и кристаллического фиолетового в неионном ПАВ (тритон X-114) и катионный ПАВ (додецилсульфат натрия), конго красного в обращенных мицеллах (гексадецил триметиламмоний бромид и цетил триметиламмоний бромид). Были определены размеры систем с помощью рассеяния света и сняты спектры поглощения и люминесценции.

В работе [7] был определен размер обращенной мицеллы (от 2 нм до 16 нм) в системе АОТ/декан/родамин В методом динамического рассеяния света. Исследованы спектры люминесценции, поглощения при комнатной температуре при различных концентрациях родамина В. Наблюдалось смещение максимумов в длинноволновую область при изменении концентрации родамина В в мицеллярном растворе.

В работе [8] в мицеллярных системах АОТ/октан/рбж или метиленовый голубой с увеличением количества воды в полостях обращенных мицелл обнаружено увеличение внешнего радиуса мицеллы. Было обнаружено разрушение ассоциатов молекул красителей в растворе  $H_2O+D_2O$  при увеличении температуры.

В работе [9] был определен размер обращенной мицеллы (от 1,8 нм до 7 нм) в системе АОТ/n-гексан/родамин В и исследованы спектры люминесценции и поглощения при комнатной температуре при различных концентрациях родамина В. Наблюдалось смещение максимумов спектров поглощения в длинноволновую область, аналогично работе [7].

В данной работе исследовались водные обращенные мицеллярные системы АОТ в гептане.

## 1.2 Люминесценция и ее основные закономерности.

Люминесценция – один из широко распространённых в природе видов излучения. Она возникает в результате поглощения веществом энергии возбуждения и перехода его частиц из нормального в возбужденное электронное состояние. Люминофор - вещество, способное преобразовывать поглощаемую им энергию в световое излучение.

Интенсивность поглощенного вещества связана с экспериментально измеряемыми величинами законом Бугера-Ламберта-Бера (1 или 2), который может быть определен следующим образом. Пусть на прямоугольную кювету толщиной  $l$  с исследуемым веществом падает параллельный пучок света интенсивности  $I_0$  (рис.2а), тогда интенсивность света прошедшего через кювету  $I_{пр}$  можно записать (случай, когда один краситель в растворе):

$$\frac{I_{пр}}{I_0} = \exp(-\alpha Cl) = \exp(-D) \quad (1)$$

или

$$Lg\left(\frac{I_0}{I_{пр}}\right) = \alpha Cl = D = Lg\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

где  $D$  – показатель поглощения, равный  $D=\alpha Cl$ ,  $\alpha$  – коэффициент экстинкции,  $l$  – толщина исследуемого раствора,  $T=I_{пр}/I_0$  – пропускание слоя толщиной  $l$  и оптическая плотность слоя выражается как [10].

Все характеристики поглощения, в том числе коэффициент экстинкции  $\alpha$  и оптическая плотность  $D$ , используются для представления *спектров поглощения* в виде графиков. Численные значения их с указанием размерности откладываются по оси ординат. По оси абсцисс откладываются либо длина световой волны  $\lambda$ , выраженная в нанометрах, либо волновое число в обратных сантиметрах  $\nu$ . Методика измерения спектров поглощения описана в работе [10].

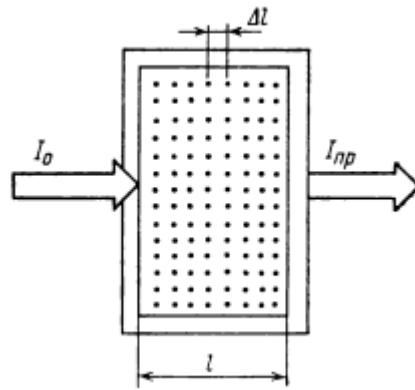


Рис.2а Поглощение света в слое вещества [10].

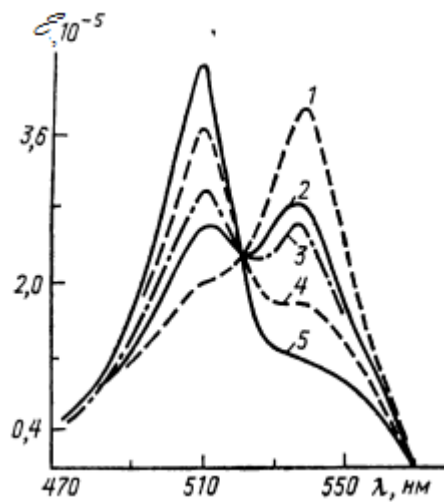


Рис.2б Спектры поглощения РБЖ в системе пропиловый спирт 10%/90%  $\text{CCl}_4$  при различных концентрациях красителя: 1 -  $10^{-6}$ , 2 -  $10^{-5}$ , 3 -  $5 \cdot 10^{-5}$ , 4 -  $10^{-4}$ , 5 -  $5 \cdot 10^{-4}$  г/мл [10].

В работе в качестве люминофора использовались родамин 6Ж и эозин К.



### 1.3 Двухкомпонентная смесь молекул одного и того же красителя.

Когда в растворе присутствует один краситель, то его молекулы могут ассоциировать между собой, образуя вторую (димер) или третью (тример) компоненты в растворе. *Ассоциация красителей* – это процесс объединения молекул многих красителей (например, родамин 6Ж). Причиной образования ассоциатов в растворе может быть водородная связь (Н-связь). Она может образовываться между двумя электроотрицательными атомами. Эти связи проявляются в растворах красителей при больших концентрациях красителя, когда атом водорода близко расположен к электроотрицательному атому (например, O,N). А так же в водных растворах, когда возникают добавочные водородные связи. Наиболее энергетически устойчивыми ассоциатами являются димеры, а высшие ассоциаты менее устойчивы, поэтому раствор красителя в обычных условиях считают двухкомпонентным. В качестве одной компоненты выступают мономерные молекулы красителя, распределенные между молекулами растворителя. В качестве второй компоненты – ассоциаты мономеров, димеры. Каждая компонента вносит вклад в спектр поглощения [11]. Например, (см. рис. 2б) спектром поглощения мономеров для родамина 6Ж можно считать кривую 1, а спектр поглощения димеров – 5.

Концентрацию молекул красителя, идущих на создание ассоциатов можно записать, как:

$$n_a = n - n_m \quad (3)$$

где  $n$  – концентрация молекул красителя,  $n_m$  – концентрация мономерных молекул красителя.

Соотношение между концентрацией димеров, мономеров и ассоциатов:

$$n_d = \frac{n_a}{2} = \frac{n - n_m}{2} \quad (4)$$

Долей мономеров обозначается:

$$X = \frac{n_m}{n} \quad (5)$$

*Степень ассоциации* – это доля ассоциированных молекул красителя, идущих на образование димеров и обозначается:

$$1-X = \frac{n_a}{n} \quad (6)$$

Молекулярная  $n$  и молярная  $C$  концентрации связаны соотношением:

$$n = Na * C \quad (7)$$

Следовательно, можно записать молекулярные концентрации мономеров и димеров в виде:

$$n_m = n * X \quad \text{и} \quad n_d = \frac{n * (1-X)}{2} \quad (8)$$

Запишем молярные концентрации димеров и мономеров через степень ассоциации и долю мономеров в растворе:

$$C_m = CX \quad \text{и} \quad C_d = \frac{C * (1-X)}{2} \quad (9)$$

В случае мономерно - димерного раствора закон Бугера – Ламберта - Бера записывается как:

$$D_{\Sigma} = \alpha_{\Sigma} Cl = \alpha_m C_m l + \alpha_d C_d l \quad (10)$$

где  $\alpha_m$  и  $\alpha_d$  - коэффициенты экстинкции для чисто мономеров и димеров,  $\alpha_{\Sigma}$  - коэффициент, характеризующий общее поглощение в растворе.

Разделив выражение (11) на  $Cl$  используя (10) получаем уравнение для димерно – мономерной смеси:

$$\alpha_{\Sigma} = X \alpha_m + (1-X) \frac{\alpha_d}{2} = X \alpha_m + (1-X) \varepsilon_a, \quad \text{где} \quad \varepsilon_a = \frac{\alpha_d}{2} \quad (11)$$

Закон действующих масс для реакции между мономерами и димерами имеет вид:

$$\frac{[\text{мон}]^2}{[\text{дим}]} = K_c, \quad \text{где} \quad K_c - \text{константа равновесия} \quad (12)$$

Молярные концентрации в (13) имеют вид:  $[\text{мон}] = C_m = CX$ ;  $[\text{дим}] = C(1-X)/2$ , тогда соотношение (13) примет вид:

$$\frac{2CX^2}{1-X} = K_c \quad (13)$$

Другими словами  $K_c$  можно охарактеризовать как молярную концентрацию, при которой половина всех молекул красителя остаются в мономерном виде,

а другая половина пошла на образование димеров. Константа равновесия зависит от температуры и от энергии связи между объединившимися в ассоциат молекулами красителя. Зависимость  $K_c$  от температуры имеет вид:

$$K_c = \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{E_{\text{связи}}}{RT}} \quad (14)$$

В формуле (15)  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $E_{\text{связи}}$  – энергия связи молекул в ассоциате (энергия диссоциации) и  $[E_{\text{связи}}] = \text{кДж/моль}$ ,  $T$  – температура.

Приравнявая (14) и (15):

$$\frac{2CX^2}{1-X} = \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{E_{\text{связи}}}{RT}} \quad (15)$$

Логарифмируя уравнение (16), получается уравнение прямой:

$$\text{Log}\left(\frac{2CX^2}{1-X} \sqrt{T}\right) = \frac{E_{\text{связи}}}{RT} \text{Log}(e) \quad (16)$$

Для определения  $E_{\text{связи}}$  строится график (17) при различных температурах. По оси ординат откладываются величины, стоящие в левой части уравнения, а по оси абсцисс – в правой. Тангенсом угла наклона этой прямой и является энергия связи [11].

Введем обозначение:

$$\frac{X^2}{1-X} = \frac{D}{C}, \text{ где } D = \frac{K_c}{2} \quad (17)$$

Решая (12) относительно  $X$ :

$$\frac{\alpha - \varepsilon_a}{\alpha_M - \varepsilon_a} = X \quad (18)$$

Подставляя (19) в (18), получается выражение:

$$\frac{(\alpha - \varepsilon_a)^2}{\alpha_M - \alpha} = \frac{D}{C} (\alpha_M - \varepsilon_a) \quad (19)$$

Применяя (20) к двум растворам с экстинкциями  $\alpha_1, \alpha_2$  и концентрациями  $C_1, C_2$  и поделив одно на другое:

$$\frac{\alpha_1 - \varepsilon_a}{\alpha_2 - \varepsilon_a} = \sqrt{\frac{C_2 (\alpha_M - \alpha_1)}{C_1 (\alpha_M - \alpha_2)}} \quad (20)$$

Пусть слагаемое в правой части выражения (21) обозначается как  $B$ , некоторая экспериментальная константа, зависящая от длины волны и выбранных концентраций.

Выражая  $\varepsilon_a$  из (21) с учетом константы  $B$ :

$$\varepsilon_a = \frac{\alpha_1 - B\alpha_2}{1 - B} \quad (21)$$

Подставляя (22) в выражение (19) можно определить относительную концентрацию мономеров  $X_i$  для любого раствора:

$$X_i = \frac{\alpha_i - \varepsilon_a}{\alpha_M - \varepsilon_a} \quad (22)$$

И соответственно степень ассоциации для того же раствора:

$$1 - X_i = \frac{\alpha_M - \alpha_i}{\alpha_M - \varepsilon_a} \quad (23)$$

Применяя формулы (21), (22), (23) и (24) к трем разным растворам с концентрациями  $C_m, C_1, C_2$  и экстинкциями  $\alpha_m, \alpha_1, \alpha_2$ , можно определить степень ассоциации и долю мономеров для любого раствора [11].

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования.

А) ПАВ: *АОТ*-анионактивное ПАВ (натриевая соль бис (2-этилгексил) сульфосукцинат натрия). Химическая формула:  $C_{20}H_{37}NaO_7S$ . Молярная масса:  $M=444,55$  г/моль. Внешний вид - молочного цвета гранулы. ККМ:  $C=0,5-2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л [12]. Размер молекулы  $r=1,1$  нм [12,13].

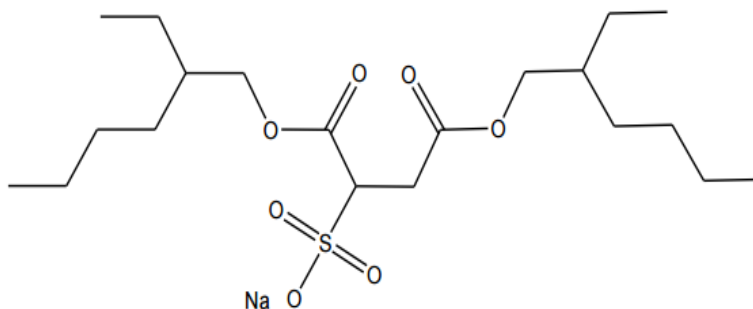


Рис.3 Структурная формула молекулы Аэрозоля ОТ [4].

Б) Красители:

- *Родамин 6Ж*-катионный краситель, представляет собой красно фиолетовые кристаллы, растворимые в воде, этаноле, ацетоне. Химическая формула:  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$  Молярная масса:  $M=479,01$  г/моль. Размер молекулы  $r=1,2$  нм [14].

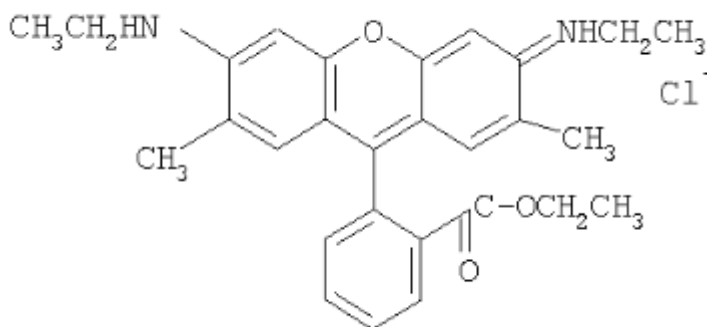


Рис.4 Структурная формула Родами 6Ж [7].

- *Эозин К* – анионный краситель, растворимый в воде, интенсивно-розового цвета. Химическая формула:  $C_{20}H_6Br_4K_2O_5$ . Размер молекулы  $r=1,2$ нм [14].

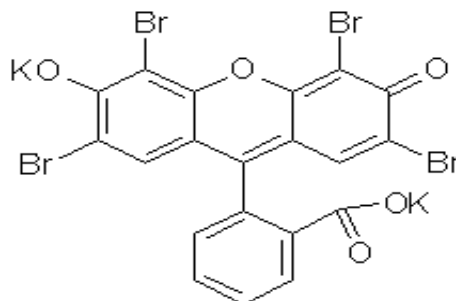


Рис.5 Структурная формула *Эозина К* [11].

В) Углеводороды:

Гептан–класс алканов. Молярная масса:  $M=100,21$  г/моль. Химическая формула:  $C_7H_{16}$ ;

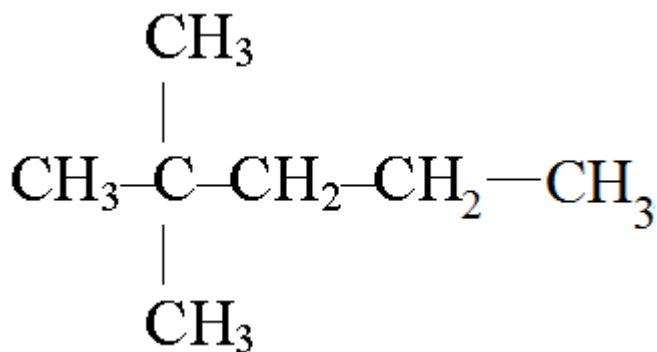


Рис.6 Структурная формула гептана.

## 2.2 Приготовление растворов и точность работы.

Все растворы приготавливались из сухих реактивов АОТ и красителя и гептана. Сначала создавался 10% по массе раствор АОТ в гептане: взвешивались 1г АОТ и 9г гептана. Затем в 2 мл АОТ в гептане добавлялись красители разведенные в воде в количестве 100-500 мкл (число гидратации  $w$  варьировалось от 0 до 100) родамин 6Ж концентрацией Р6Ж  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и эозин К концентрациями  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C=10^{-2}$  моль/л и  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л. При приготовлении использовались электронные весы с точностью до 0,001г и дозаторы фирмы ВЮНИТ, имеющие точность дозирования около 1%.

Серия растворов АОТ/гептан/водный раствор красителя обрабатывались в ультразвуковой ванне с мощностью ультразвука 50 Вт в течение 5 минут и выстаивались при комнатной температуре более суток.

Точность работы:

1) точность приготовления растворов определяется точностью взвешивания составляющих раствор компонентов (лучше 0,1%), точность дозирования жидкостей дозаторами Biohit (1%), точность концентраций растворов красителей высоких концентраций лучше 1%, низких концентраций порядка 3%.

2) точность определения радиусов мицелл зависит от точности измерения корреляционных функций (определяется временем накопления). Чем, меньше размер мицелл, тем время накопления должно быть больше, для той же точности (1-5%);

3) спектры поглощения измерялись с точностью 1-3%, температура задавалась и поддерживалась термостатом с точностью 0,5 градуса.

### 2.3 Метод измерения размера частиц.

В данной работе использовался метод динамического рассеяния света, используемый в работе [3]. Этот метод заключается в определении временной корреляционной функции рассеянного света на частицах:

$$G(\tau) = \langle I(\tau) * I(t-\tau) \rangle \quad (24)$$

где  $\tau$  - время корреляции,  $t$  - текущее время.

Из корреляционной функции можно получить информацию о радиусе частиц, которые рассеивают свет:

$$R = \frac{k_b T}{6\pi\eta D_\tau} \quad (25)$$

где  $k_b$  - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура и  $\eta$  - сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиуса  $R$  [3].



## 2.4 Приборы.

### 1) корреляционный спектрометр Photocor Compact:

Размеры обратных мицелл определялись методом корреляционной спектроскопии рассеянного света, на корреляционном спектрометре Photocor Compact, а далее обрабатывалась с помощью программного обеспечения DynaLS [3].

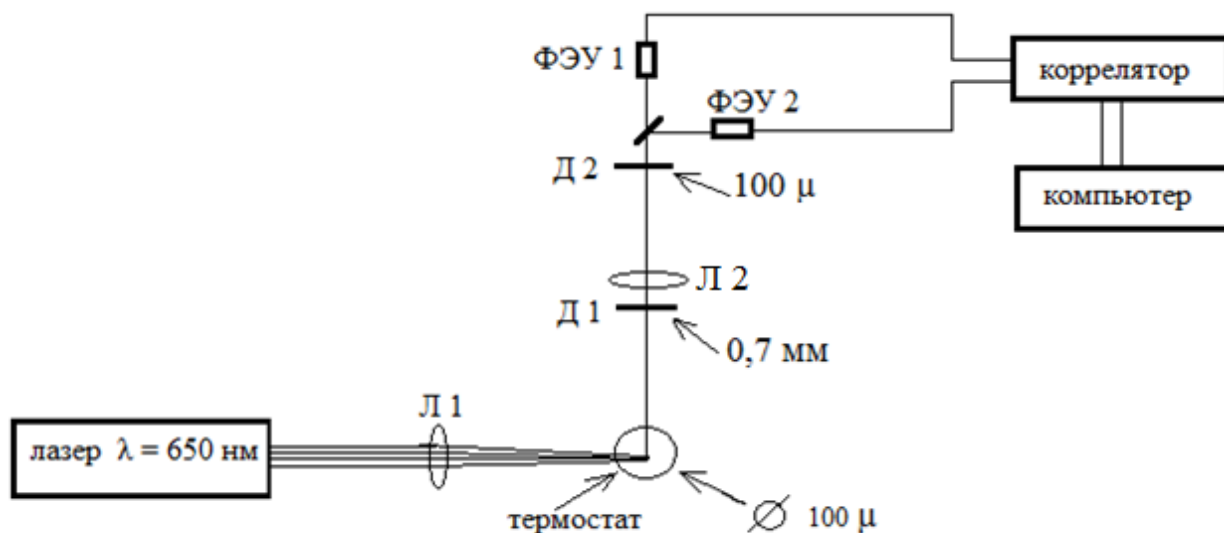


Рис.7а Схема спектрометра Photocor Compact [3].

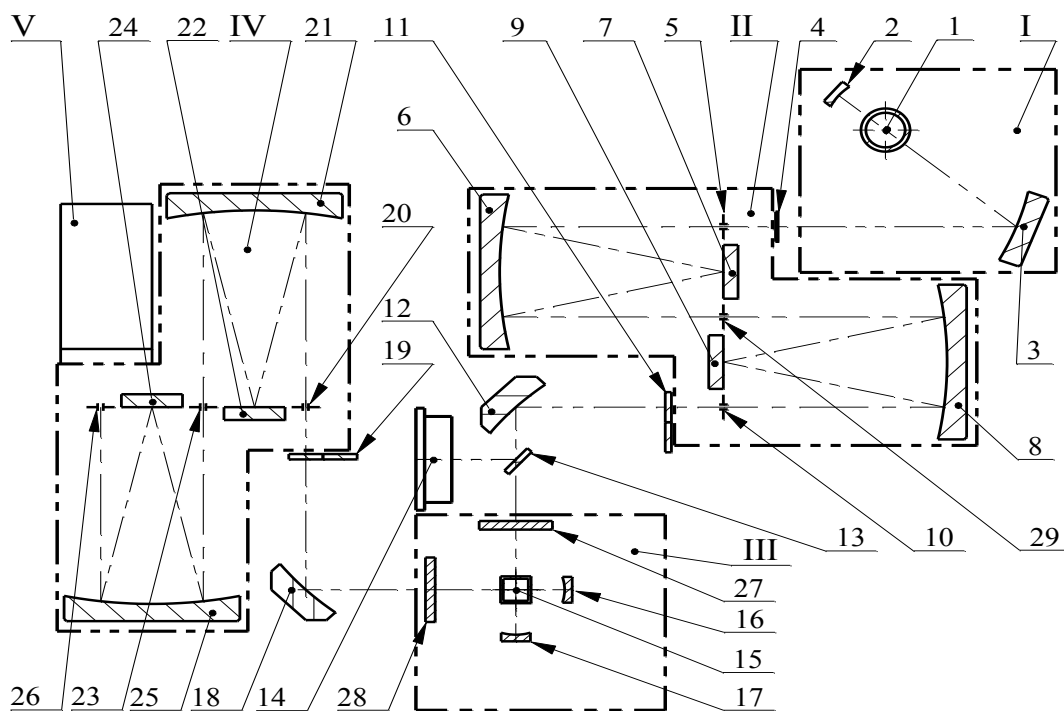


Рис.7б Установка спектрометра Photocor Compact [3].

На нем были измерены при различных температурах растворы АОТ/гептан/водный раствор эозина или родамина 6G при различных концентрациях красителей.

2) установка для измерения спектров при постоянной температуре:

А) Спектрофлуориметр Solar CM 2203:



I – осветитель;

II – монохроматор возбуждения  $E_x$ ;

III – кюветное отделение;

IV – монохроматор регистрации  $E_M$ ;

V – фотоприемное устройство

Рис.8а Схема спектрофлуориметра Solar CM 2203 [15].



Рис.86 Установка спектрофлуориметра Solar CM 2203 [15].

Осветитель I включает в себя источник излучения 1 (ксеноновая коротко дуговая лампа типа XBO 150W/1, имеющая почти непрерывный спектр излучения в области 220-1000 нм), контротражатель 2 и эллипсоидное фокусирующее зеркало 3.

Излучение от лампы 1 фокусируется зеркалом 3 на входную щель 5 монохроматора II. С помощью коллиматорного объектива 6 свет в виде параллельного пучка направляется на дифракционную решетку 7. Лучи, дифрагированные от решетки 7, фокусируются объективом 6 на промежуточную щель 29. Промежуточной щелью выделяется спектральный интервал длин волн во второй монохроматор, где осуществляется вторая дифракция. Дисперсии обеих частей двойного монохроматора складываются и через выходную щель 10 выделяется определенный, в зависимости от угла поворота решеток 7 и 9, спектральный интервал длин волн. Тороидальное зеркало 12 фокусирует излучение, прошедшее монохроматор II в центр кюветы 15 с исследуемым образцом. Излучение люминесценции собирается тороидальным зеркалом 18 и фокусируется на входную щель 20 монохроматора IV. Контротражатели 16 и 17 позволяют повысить интенсивность сигнала люминесценции в 2,5 – 3 раза. После выхода из монохроматора IV анализируемое излучение люминесценции регистрируется фотоприемным устройством [15].

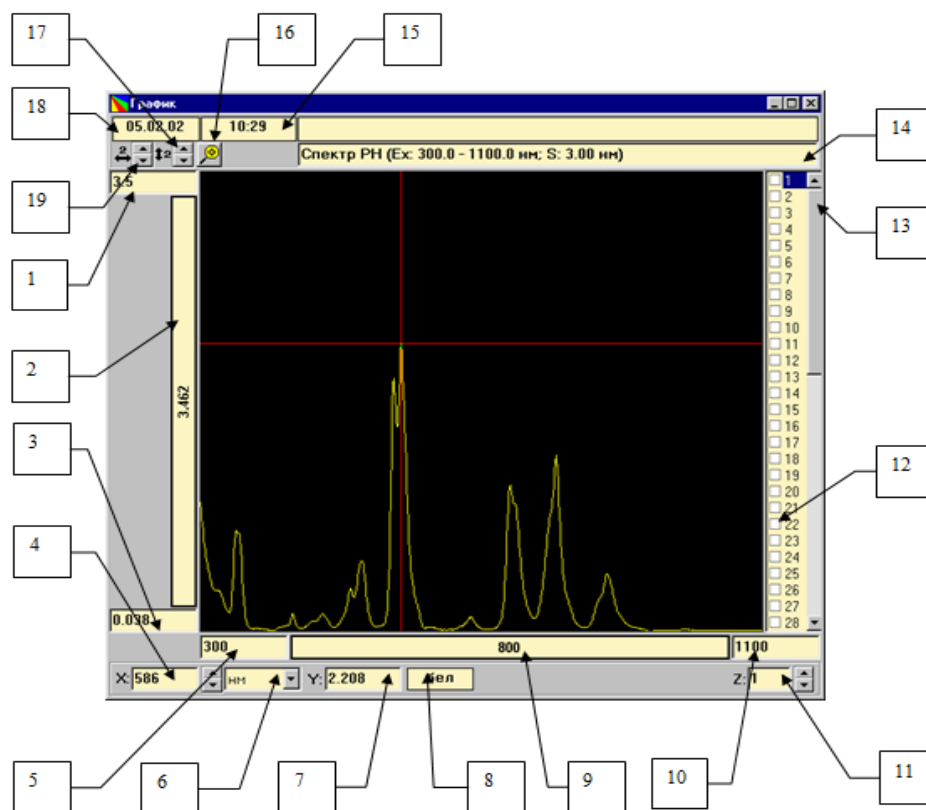


Рис.8в Программное обеспечение спектрофлуориметра Solar CM 2203 [15].

| Элемент |   |
|---------|---|
| 1       | Поле ввода и отображения максимальных значений графического окна по оси Y |
| 2       | Полоса прокрутки по оси Y   |
| 3       | Поле ввода и отображения минимальных значений графического окна по оси Y  |
| 4       | Счетчик X   |
| 5       | Поле ввода и отображения левой границы графического окна по оси X         |
| 6       | Список Единицы измерения X  |
| 7       | Окно Y  |

|    |  |
|----|--|
| 8  | Список Единицы измерения Y   |
| 9  | Полоса прокрутки по оси X  |
| 10 | Поле ввода и отображения правой границы графического окна по оси X |
| 11 | Счетчик массивов Z   |
| 12 | Флажок видимости   |
| 13 | Вертикальная полоса прокрутки                                      |
| 14 | Поле ввода/вывода Инфо   |
| 15 | Окно Время   |
| 16 | Кнопка Линза   |
| 17 | Счетчик Уменьшить / Увеличить по оси Y                             |
| 18 | Счетчик Уменьшить / Увеличить по оси X                             |
| 19 | Окно Дата  |

Прибор позволяет измерять спектр возбуждения, спектр испускания, синхронный спектр, спектр поглощения при комнатной температуре и высчитывать квантовый выход, не позволяет исследовать температурные измерения [15].

*3) установка для измерения спектров от температуры:*

Спектры поглощения растворов от температуры были промерены на схеме, приложенной рядом с помощью спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама», волоконной - оптической связи (ВОЛС) и выносного термостата. Время установления термостата составляет 5-7 минут.

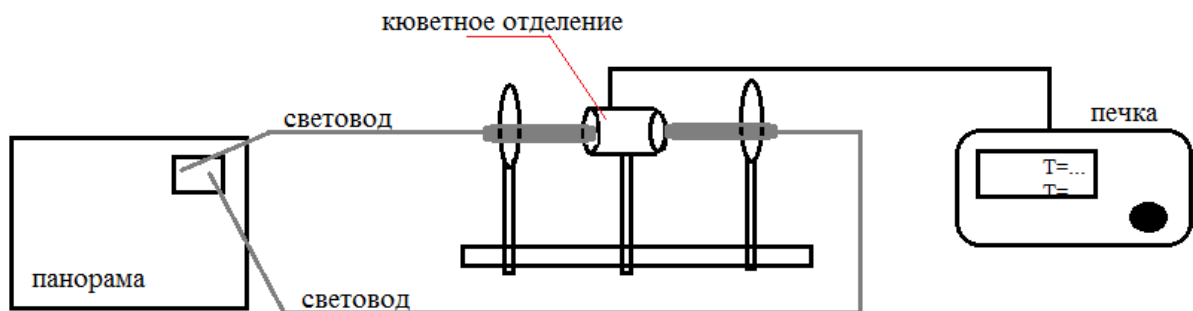


Рис.9 Схема установки для измерения спектров от температуры.

Включение анализатора осуществляется сетевым выключателем (1) рис.10а слева, рядом с которым расположен светодиодный индикатор включения (2). На лицевой панели размещены цифровая клавиатура (3), клавиши установки параметров и выполнения операций (4, 5). Над цифровой клавиатурой расположено табло индикации результатов (6). Ещё две функциональные зоны относятся к пошаговому управлению и отображению текущих настроек монохроматоров возбуждения (7) и регистрации (8).

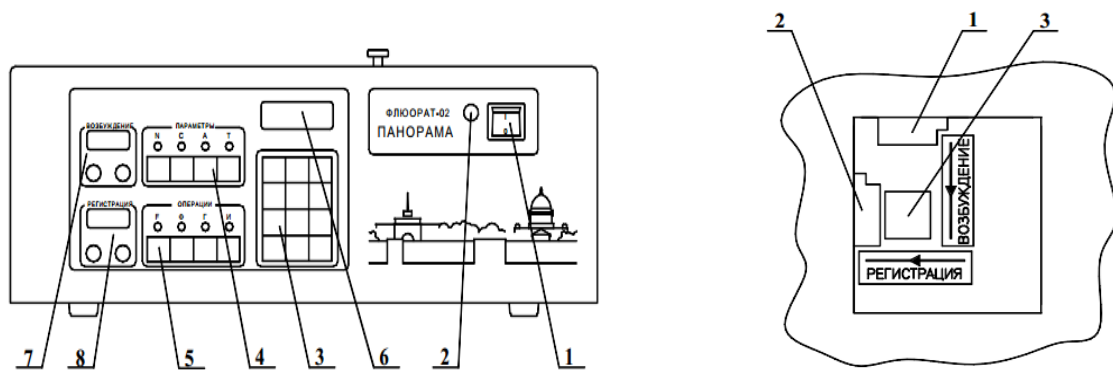


Рис.10а Лицевая панель спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама» и схема кюветного отделения [16].

Кюветы с растворами и оптические разъемы, и дополнительные светофильтры помещаются в кюветное отделение, изображенное на рис.9а.

Направление распространения света возбуждения и регистрации указано стрелками

На рис. 10а справа: 1 - гнездо светофильтра канала возбуждения люминесценции; 2 - гнездо светофильтра канала регистрации люминесценции; 3 - кюветный отсек.

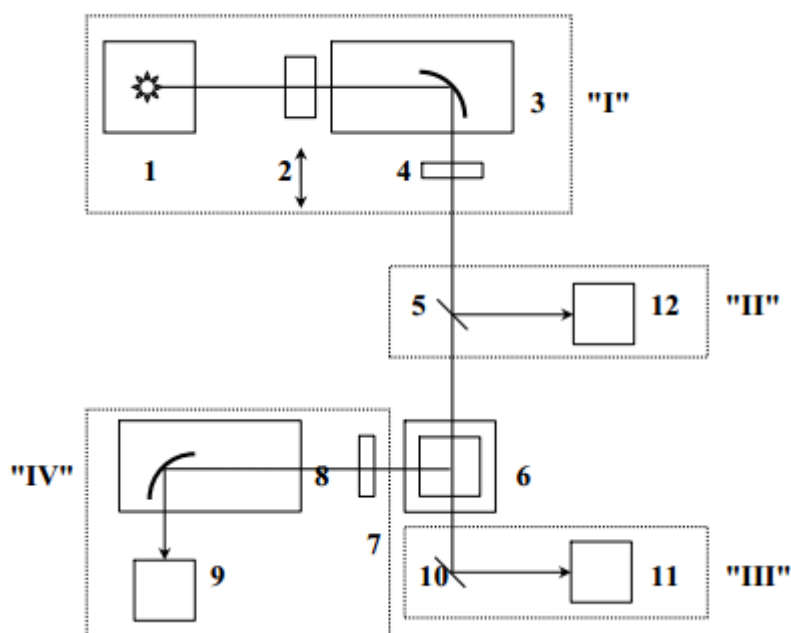


Рис.10б Схема спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама» [16].

На рис. 9б1-источник излучения; 2-устройство отсечки второго порядка дифракции; 3-монохроматор осветительного канала (возбуждения); 4 и 7 - светофильтры каналов возбуждения и регистрации люминесценции; 5 и 10 –светоделительные пластины; 6 - кювета с анализируемой пробой; 8 - монохроматор флуориметрического канала; 9 - фотоприёмник флуориметрического канала (ФЭУ); 11 - фотоприёмник канала пропускания (фотометрического); 12 - фотоприёмник опорного канала.

Для проведения спектрально-временных измерений оптических характеристик объектов, расположенных вне кюветного отделения,

используются приставка, соединяемая с анализатором с помощью волоконно-оптических линий связи.

Волоконно-оптическая линия состоит из жгута оптических волокон, вклеенных с одного конца в объединительную втулку, а с другого – во втулки (рис.9в). В качестве адаптера между прибором и ВОЛС используется оптический разъем. ВОЛС служит как для передачи возбуждающего света на поверхность объекта, так и для передачи рассеянного света (или излучения люминесценции) от объекта в канал регистрации анализатора.

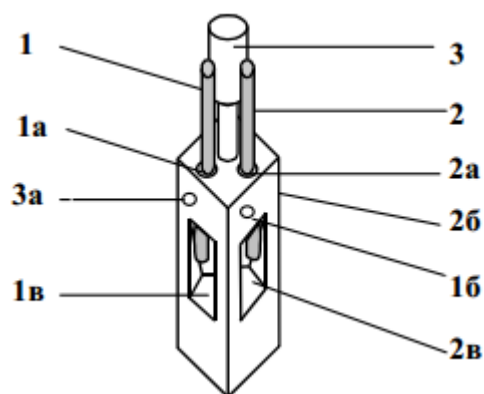


Рис.10в Оптический разъем [16].

На рис. 10в: втулка (1) развернута таким образом, чтобы вклеенное в нее волокно, образующее входную щель, располагалось вертикально, а втулка (2) развернута таким образом, чтобы выходная щель располагалась горизонтально. Оптический разъем с подсоединенным через втулки (1) и (2) жгутом помещается в кюветное отделение прибора таким образом, чтобы зеркала 1в и 2в были ориентированы в направлении возбуждающего и регистрирующего каналов соответственно, где 1б и/или 2б, 3а стопорные винты, 1в и 2в зеркала, 3 ручка, 1а и 2а гнезда.

Измерение и обработка спектров происходит в программе *PanoramaPro*. Для измерения спектров с помощью ВОЛС используется вкладка



«спектральные», в которой выставляется сканирование «синхронное», канал «флюориметрия», режим коррекции на опорный канал. При синхронном сканировании одновременно изменяется и длина волны возбуждения, и длина волны регистрации. При этом поддерживается постоянное смещение монохроматора регистрации относительно настройки монохроматора возбуждения [16].

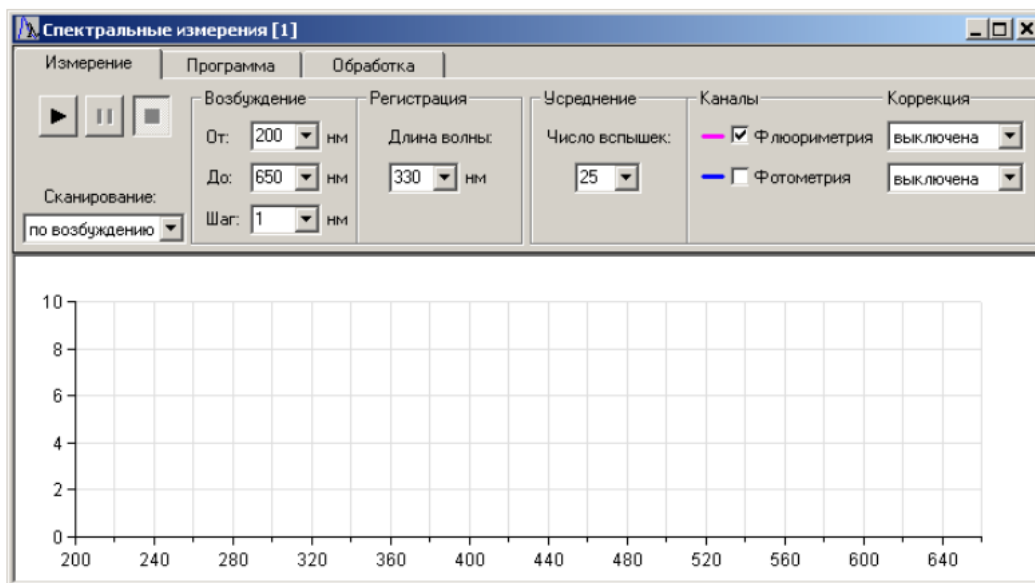


Рис. 10г Программное обеспечение спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама» [16].

Во вкладке «измерение» (рис. 10г) были сняты спектры испускания нулевых растворов (растворитель) и образцов. Во вкладке «обработка», с помощью функции  $\text{density}(A,B)$  по закону Бугера-Ламберта-Бера [10] строится спектр поглощения раствора:

$$D = \log \frac{I_0}{I_{\text{обр}}} \quad (26)$$

Где,  $I_0$  –интенсивность света прошедшего через растворитель,  $I_{\text{р-ра}}$  – интенсивность света прошедшего через образец.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

### 3.1 Степень гидратации системы АОТ в гептане с водным раствором.

Для серии растворов АОТ/гептан/водный раствор R6G была построена зависимость радиуса обратной мицеллы от степени гидратации при концентрации R6G  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Из зависимости (рис. 11) виден рост обращенных мицелл от степени гидратации как и в работе [8]. Радиус мицеллы в растворе АОТ/гептан/100 мкл воды составляет 1,5 нм, в случае АОТ/гептан/100мкл водного раствора Р6Ж размер составляет 5 нм. Это говорит о том, что молекулы красителя (1,2 нм) встраиваются в поверхность мицеллы, тем самым увеличивая ее размер до 5 нм. Причиной этого может быть взаимодействие положительно заряженных ионов родамина 6G с отрицательными ионами АОТ на внутренней поверхности оболочки мицеллы.

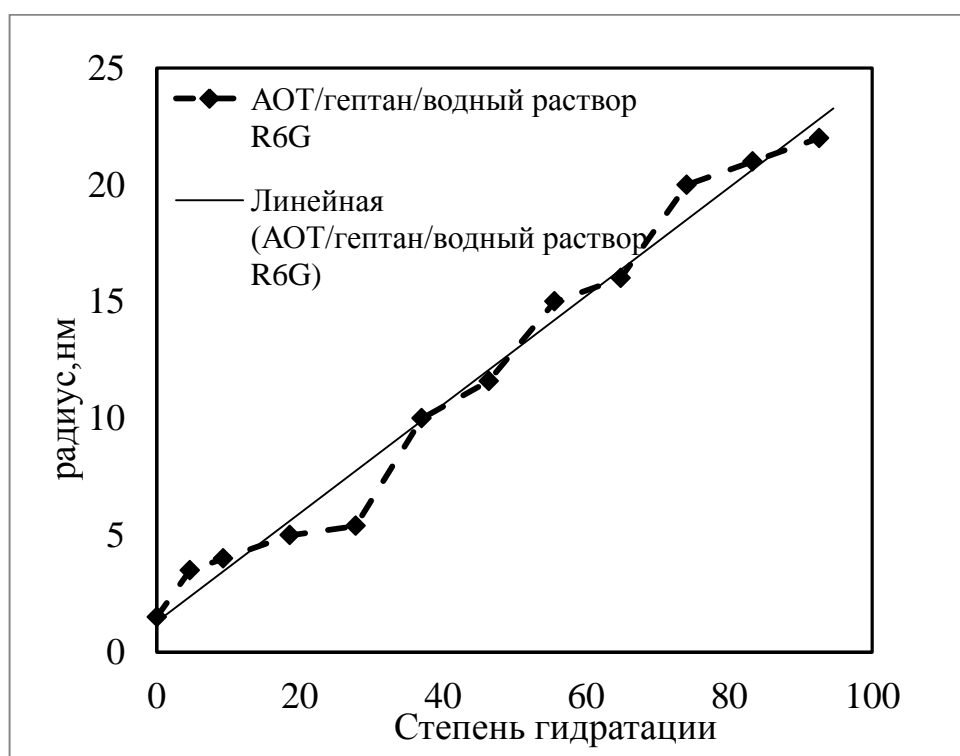


Рис.11 Зависимость радиуса обращенных мицелл системы АОТ/гептан/ R6G от степени гидратации при концентрации красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

### 3.2 Зависимость $I(t)$ системы АОТ в гептане с водным раствором R6G.

Для серии растворов АОТ/гептан/R6G при различной степени гидратации  $w$  были сняты температурные зависимости интенсивности рассеянного света  $I(t)$ . Эти зависимости представлены на рисунках 12 - 17.

При не высоких температурах (в данном случае при  $t < 10 - 22^{\circ}\text{C}$ ) во всех растворах не образуются мицеллы. Температура, при которой происходит мицеллообразование, называется температурой Крафта или «точкой» Крафта [1]. Для системы АОТ/гептан/200мкл водного раствора Р6Ж «точка» Крафта при температуре  $16^{\circ}\text{C}$  (рис. 13). Системы АОТ/гептан/300мкл водного раствора Р6Ж, АОТ/гептан/400мкл водного раствора Р6Ж и АОТ/гептан/500мкл водного раствора Р6Ж существуют «точки» Крафта при температурах  $16^{\circ}\text{C}$ ,  $16^{\circ}\text{C}$ ,  $18^{\circ}\text{C}$  (рис. 14 - 16).

В небольшом диапазоне температур (в данном случае при  $t = 20 - 40^{\circ}\text{C}$ ) во всех растворах происходит увеличение размера мицелл (следовательно, и увеличение значения интенсивности рассеянного света), но уменьшается их количество в растворе (рис. 14 - 16).

При более высоких температурах (в данном случае  $t > 40^{\circ}\text{C}$ ) во всех растворах происходит сильное увеличение размера мицелл и интенсивности рассеянного света до тех пор, пока мицеллы не начнут выпадать в осадок (раствор становится мутным). Далее происходит уменьшение размера мицелл и интенсивности рассеянного света из-за фазового расслоения растворов на две части: одна часть это АОТ в воде (прямые мицеллы), другая – АОТ в гептане (обратные мицеллы). Температура, при которой происходит помутнение раствора, называется «точкой помутнения» [1]. Для системы АОТ/гептан/100мкл водного раствора Р6Ж точка «помутнения» при  $52^{\circ}\text{C}$  (рис. 12). Система АОТ/гептан/200мкл водного раствора Р6Ж имеет точку «помутнения» при  $68^{\circ}\text{C}$  (рис. 13). Для растворов АОТ/гептан/300мкл водного раствора Р6Ж, АОТ/гептан/400мкл водного раствора Р6Ж и

АОТ/гептан/500мл водного раствора Р6Ж существуют точки помутнения - 62<sup>0</sup>С, 46<sup>0</sup>С, 44<sup>0</sup>С (рис. 14 - 16).

Из зависимостей I(t) для каждой системы был определен диапазон температур, в котором расслоение растворов не происходит и в котором происходит линейный рост мицелл при увеличении температуры. Вне этих диапазонов температур мицеллярные системы не пригодны для исследования.

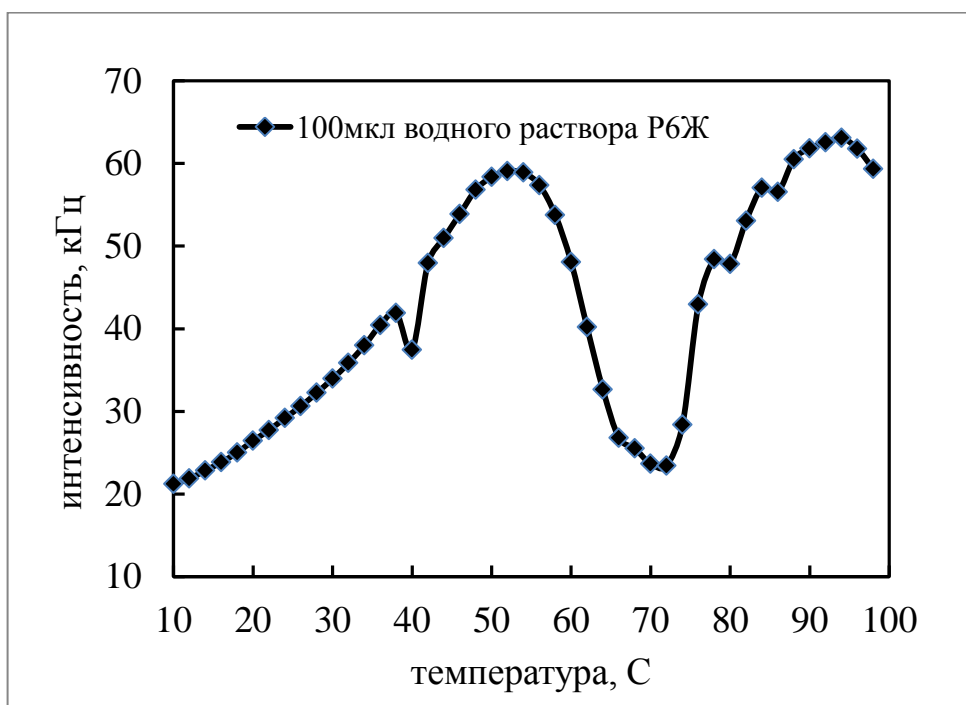


Рис.12 Зависимость интенсивности рассеянного света от температуры АОТ/гептан/100мл водного раствора Р6Ж при концентрации красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

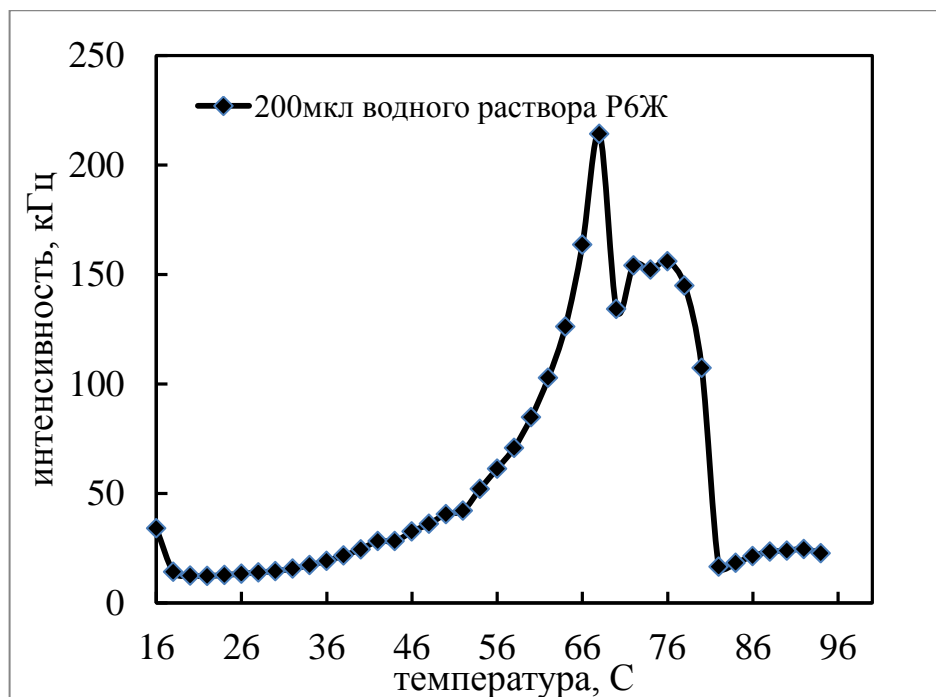


Рис.13 Зависимость интенсивности рассеянного света от температуры АОТ/гептан/200мл водного раствора Р6Ж при концентрации красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

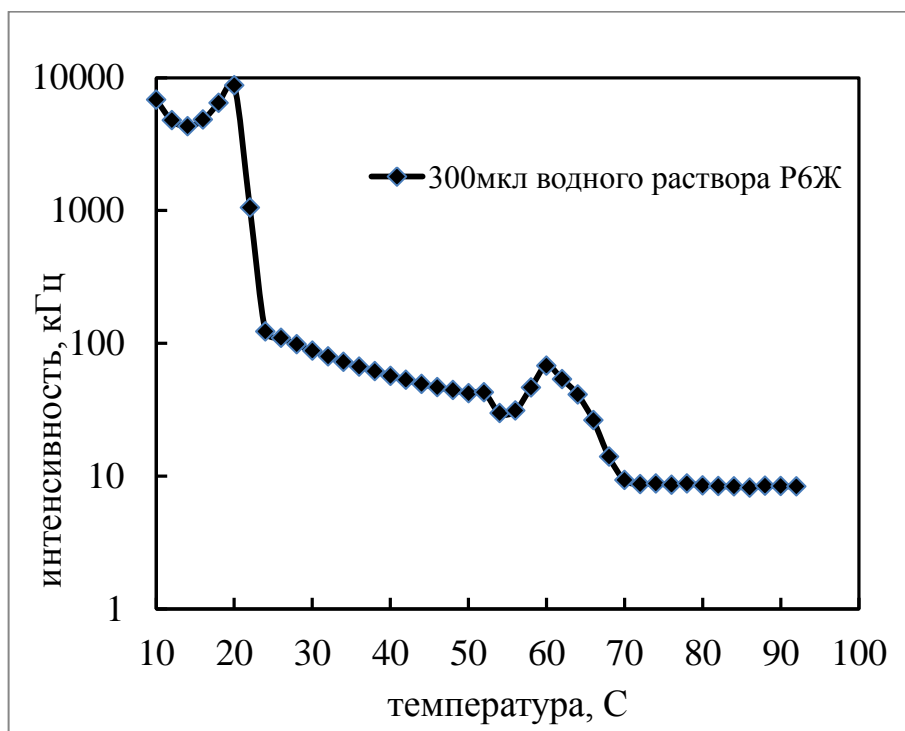


Рис.14 Зависимость интенсивности рассеянного света от температуры АОТ/гептан/300мл водного раствора Р6Ж при концентрации красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

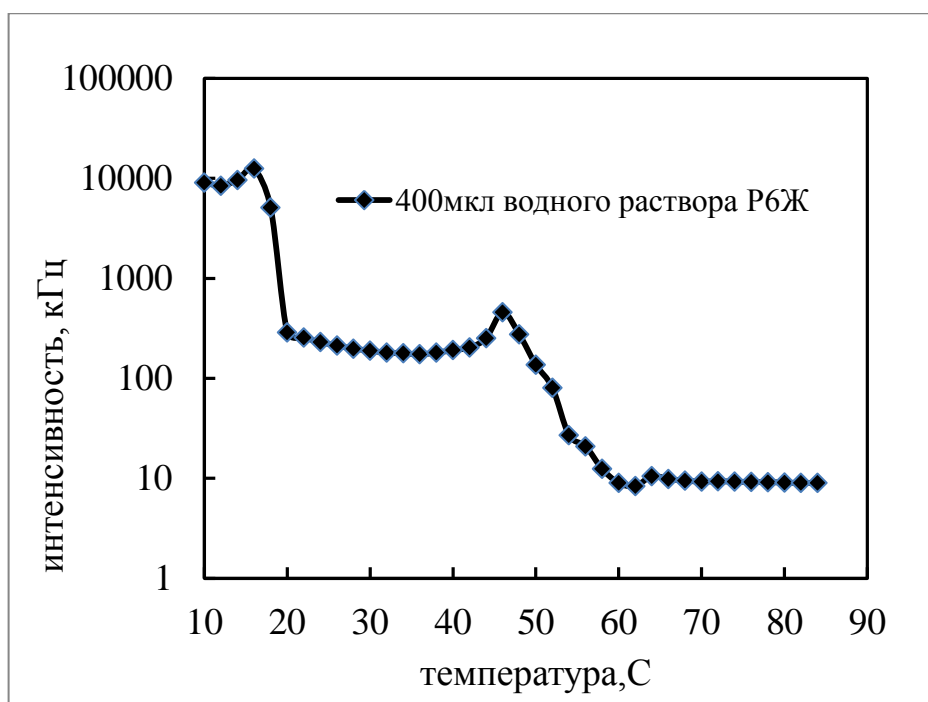


Рис.15 Зависимость интенсивности рассеянного света от температуры р АОТ/гептан/400мл водного раствора Р6Ж при концентрации красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

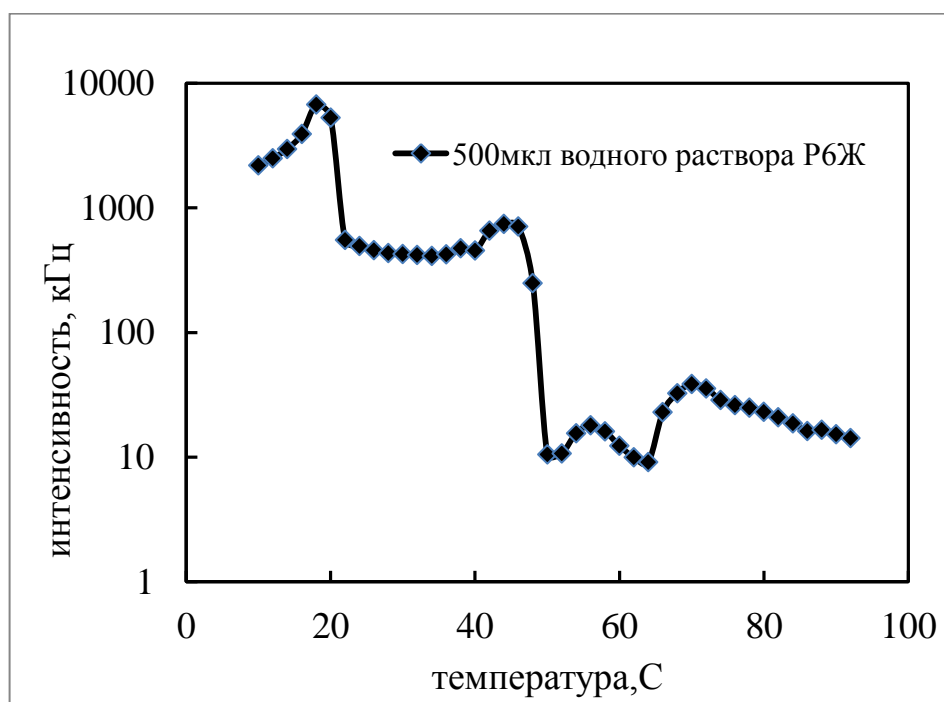


Рис.16 Зависимость интенсивности рассеянного света от температуры р АОТ/гептан/500мл водного раствора Р6Ж при концентрации красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

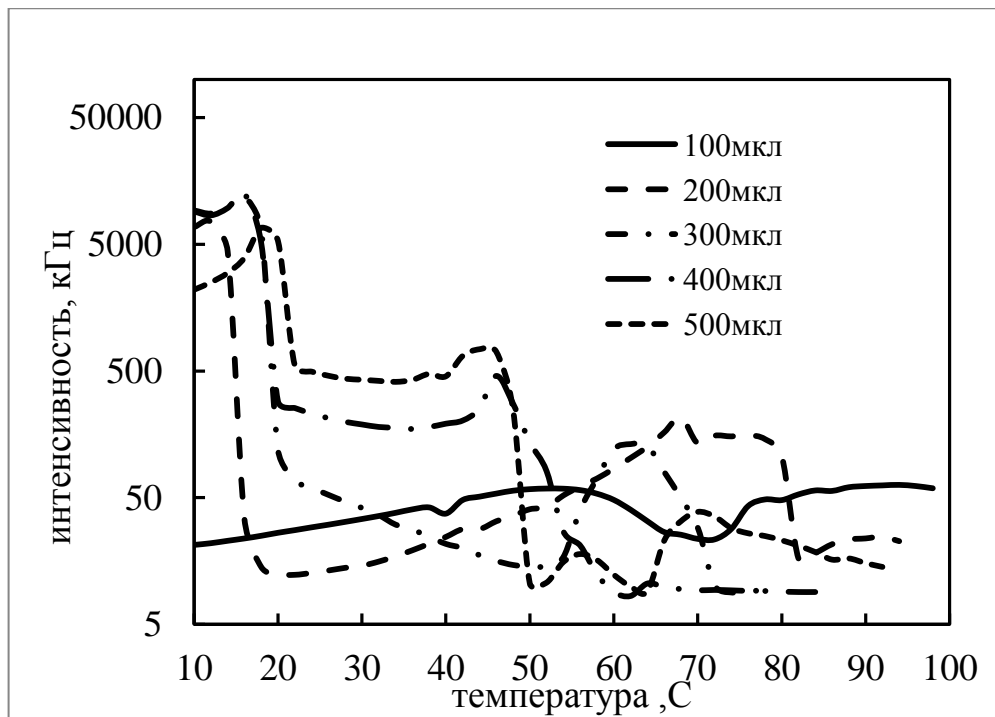


Рис.17 Зависимость интенсивности рассеянного света от температуры АОТ/гептан/водный раствор Р6Ж при концентрации красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

### 3.3 Зависимость $R(t)$ системы АОТ в гептане с водным раствором R6G.

Были построены температурные зависимости радиусов обращенных мицелл для систем АОТ/гептан/R6G при различной степени гидратации  $w$  в диапазоне температур от  $10^{\circ}\text{C}$  и до  $52^{\circ}\text{C}$ , в котором наблюдался линейный рост радиусов мицелл (см. 3.1.2 второе состояние системы).

Поведение систем АОТ/гептан/R6G при различной степени гидратации  $w$  в зависимости от температуры раствора хорошо описывается молекулярно-кинетической теорией и потенциальной энергией раствора. Для каждого значения температуры и степени гидратации  $w$ , потенциальная энергия имеет разное значение так, как зависит от объема мицеллы (от радиуса мицеллы). Когда потенциальная энергия намного меньше энергии теплового движения молекул, происходит медленный рост обращенных мицелл и система находится в стабильном состоянии. А когда потенциальная энергия становится больше кинетической энергии молекул, происходит резкий рост размеров мицелл и постепенное выпадение их в осадок до тех пор, пока вся система не перейдет в потенциально выгодное состояние.



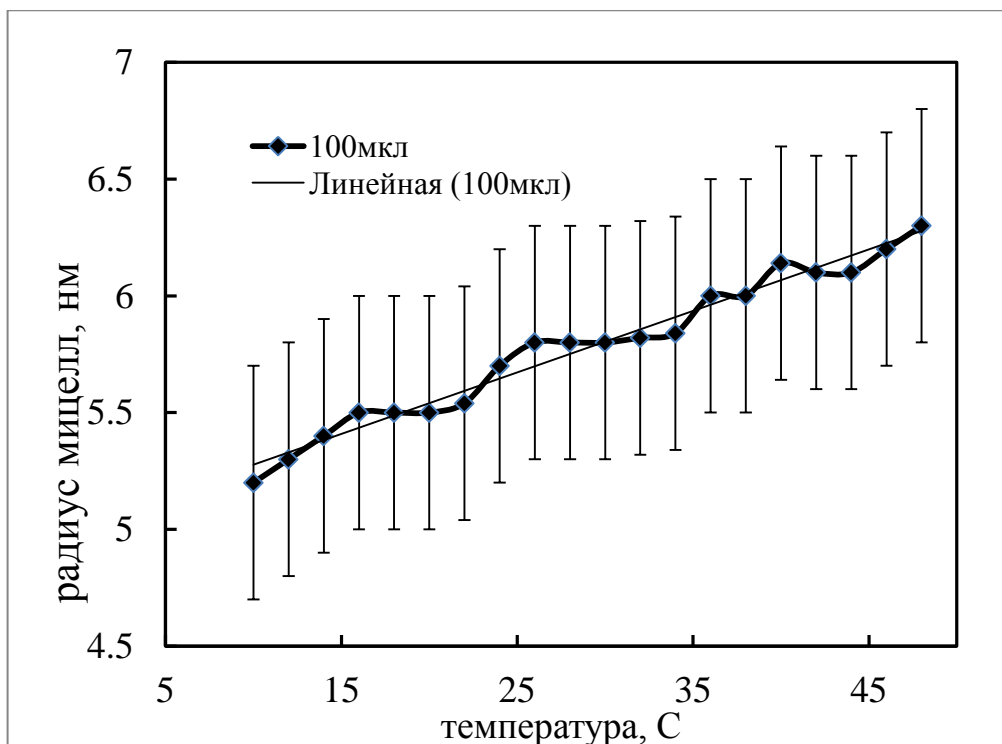


Рис.18 Зависимость радиуса мицелл от температуры в растворе АОТ/гептан/100мкл водного раствора Р6Ж концентрацией  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

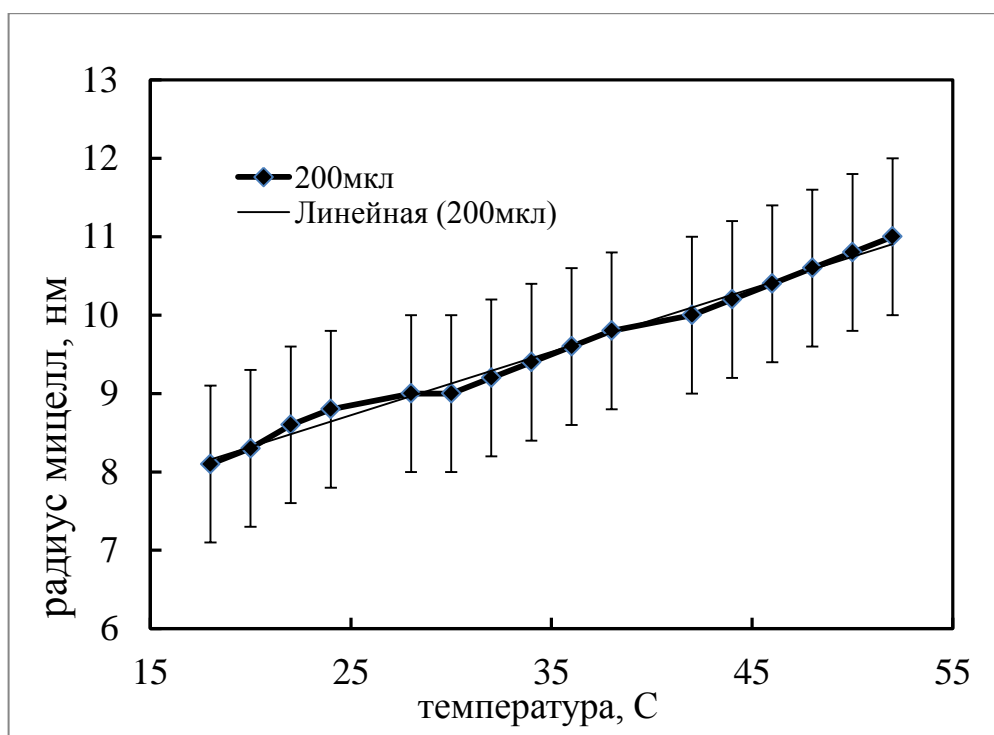


Рис.19 Зависимость радиуса мицелл от температуры в растворе АОТ/гептан/200мкл водного раствора Р6Ж концентрацией  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

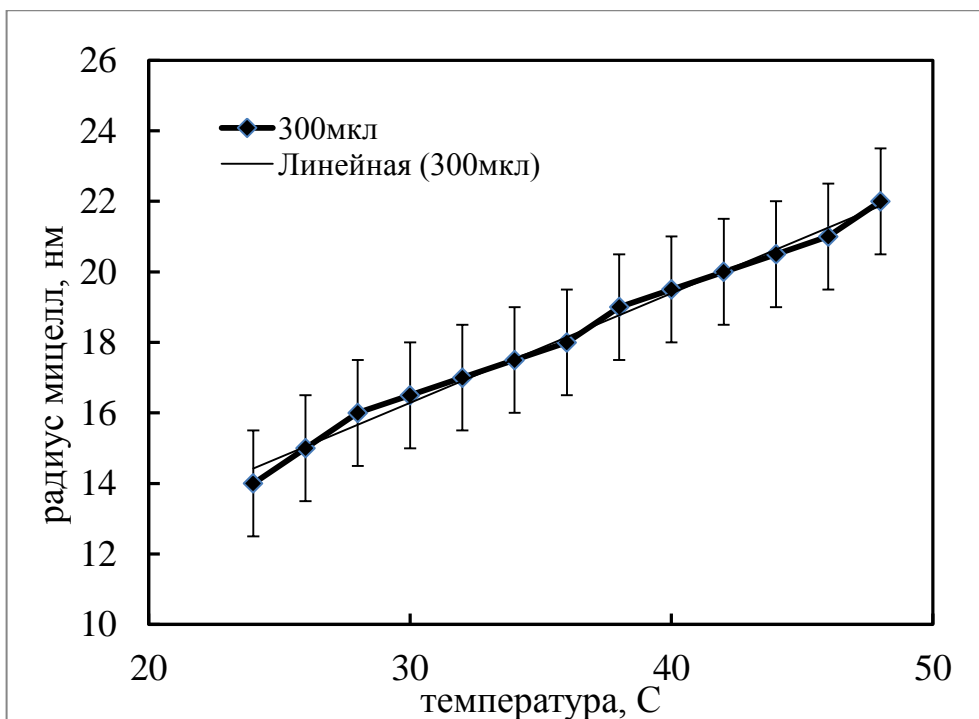


Рис.20 Зависимость радиуса мицелл от температуры в растворе АОТ/гептан/300мл водного раствора Р6Ж концентрацией  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

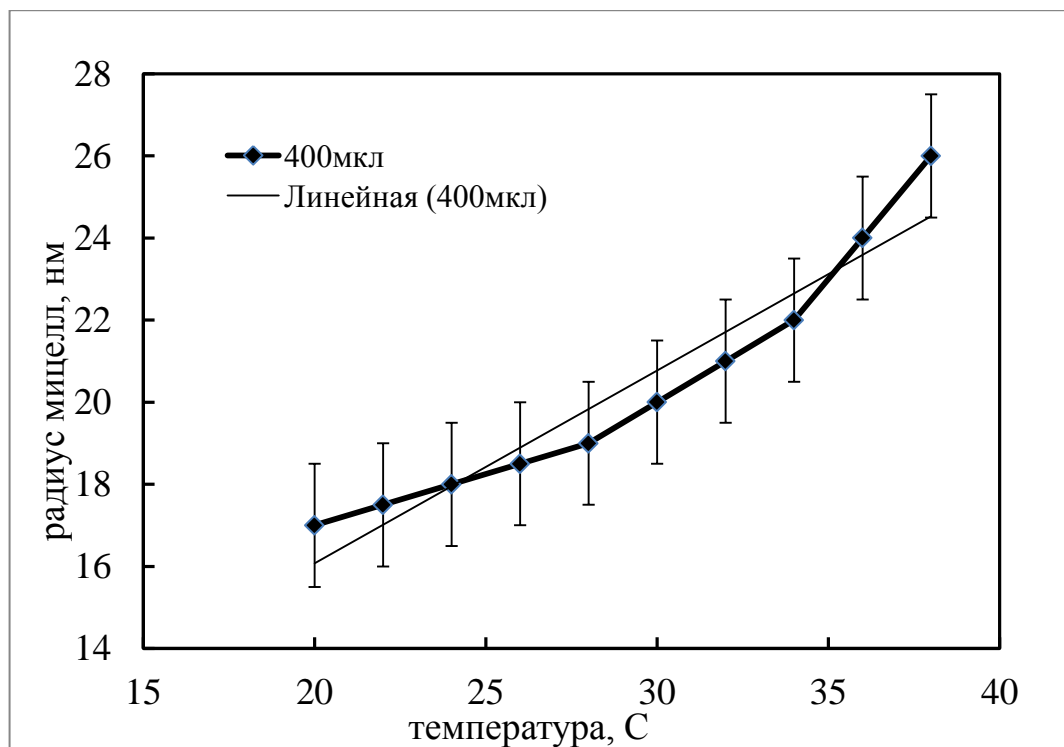


Рис.21 Зависимость радиуса мицелл от температуры в растворе АОТ/гептан/400мл водного раствора Р6Ж концентрацией  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

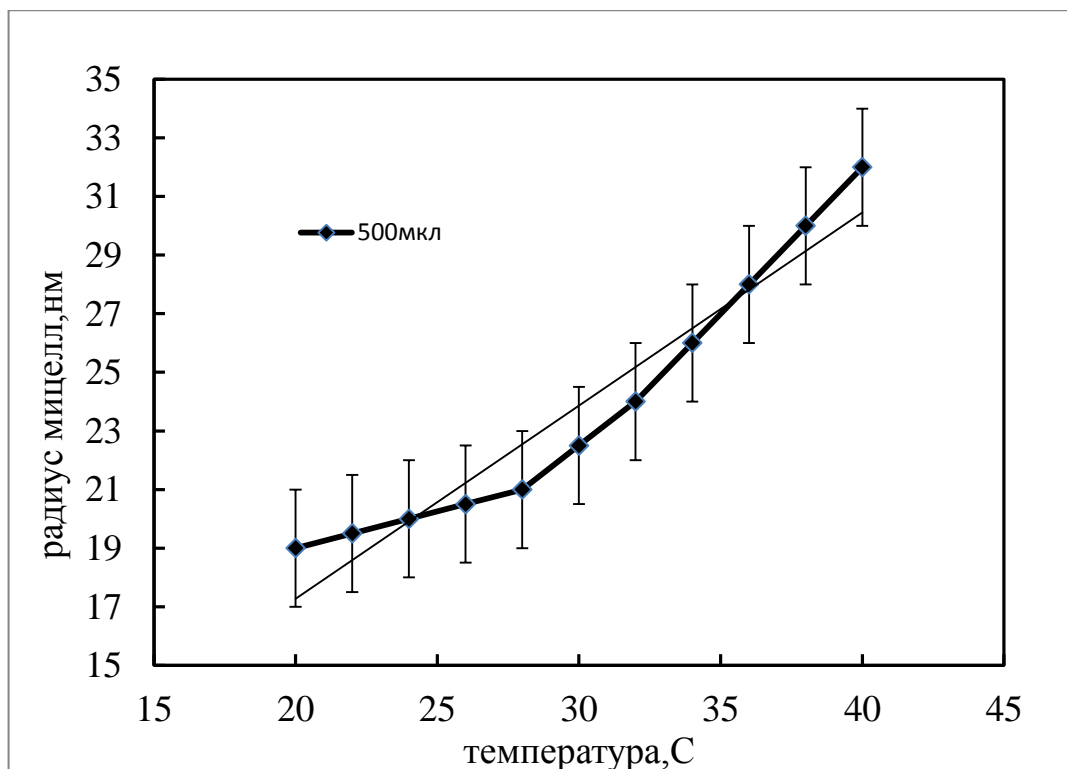


Рис.22 Зависимость радиуса мицелл от температуры в растворе АОТ/гептан/500мл водного раствора Р6Ж концентрацией  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

### 3.4 Зависимость спектров поглощения от температуры системы АОТ в гептане с водным раствором R6G.

Были измерены спектры поглощения водного раствора R6G концентрацией  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л в мицеллярном растворе и водного раствора R6G той же концентрации (рис. 23). Спектры поглощения регистрировались в диапазоне длин волн - 300 – 600 нм, использовались кварцевые кюветы толщиной 100-500 мкм.

В спектре водного раствора родамина 6G присутствуют полосы димеров и мономеров, содержащие большое количество димерных молекул и небольшое количество мономерных молекул. Спектр поглощения димеров имеет максимум на длине волны 500 нм.

В мицеллярном растворе АОТ в гептане спектр поглощения водного раствора R6G изменяется, полностью пропадает полоса поглощения димеров и увеличивается полоса поглощения мономеров с максимумом на длине волны 540 нм. Это означает, что степень ассоциации родамина 6G резко уменьшается. Причиной этого является, по-видимому, электростатическое притяжение положительно заряженного иона родамина и отрицательно заряженных ионов АОТ на внутренней поверхности мицелл, приводящее к разрушению димеров родамина 6G.

Были измерены температурные зависимости спектров поглощения систем АОТ/гептан/100-500мкл водного раствора R6G при концентрации красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Изменение формы спектров поглощения от температуры не было обнаружено так, как спектр при комнатной температуре содержит только мономерную полосу и не содержит димерную (см. рис.24), поэтому, не происходят изменения в спектре при увеличении температуры.

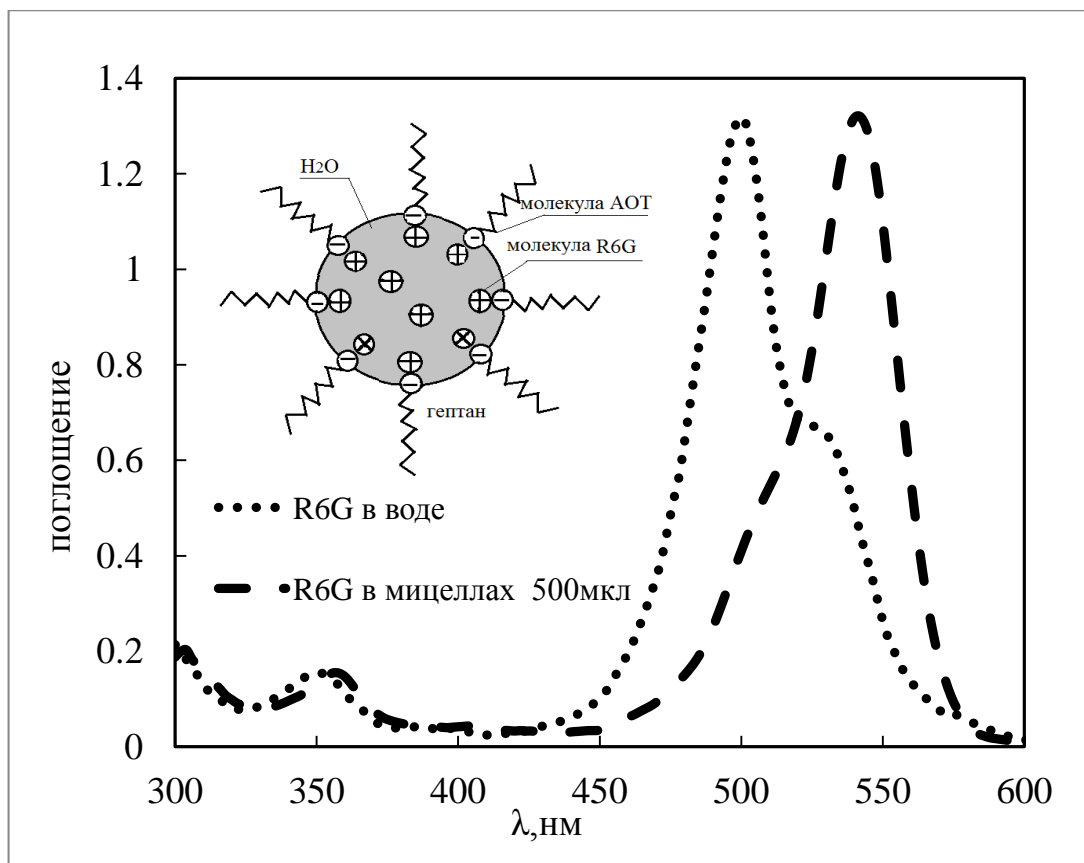


Рис.23 Спектры поглощения водного раствора R6G концентрацией  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и того же раствора помещенного в обратные мицеллы. На врезке схема обращенной мицеллы с водным раствором R6G

### 3.5 Степень гидратации системы АОТ в гептане с водным раствором эозина.

Для серии растворов АОТ/гептан/водный раствор эозина К были построены зависимости радиуса обратной мицеллы от степени гидратации  $w = 0 - 100$  при концентрациях красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C=10^{-2}$  моль/л и  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л (рис.24). Из этих зависимостей виден рост обращенных мицелл от степени гидратации так же, как и в случае системы АОТ/гептан/водный раствор R6G (см. 3.1.1. рис. 12). Размер мицеллы в растворе АОТ/гептан/вода составляет 1,5 нм, в случае АОТ/гептан/100мкл водного раствора эозина К размер составляет 3,3-3,7 нм, в зависимости от концентрации (чем больше концентрация эозина, тем больше размер мицеллы). Радиус мицелл меньше, чем для системы АОТ/гептан/100мкл водного раствора R6G. По - видимому, это связано с тем, что молекулы эозина К ( $r = 1,2$  нм) не встраиваются в поверхность мицеллы так, как заряд ионов эозина К отрицательный, и они отталкиваются от поверхности мицелл, что приводит к концентрированию ионов красителя внутри мицеллы.

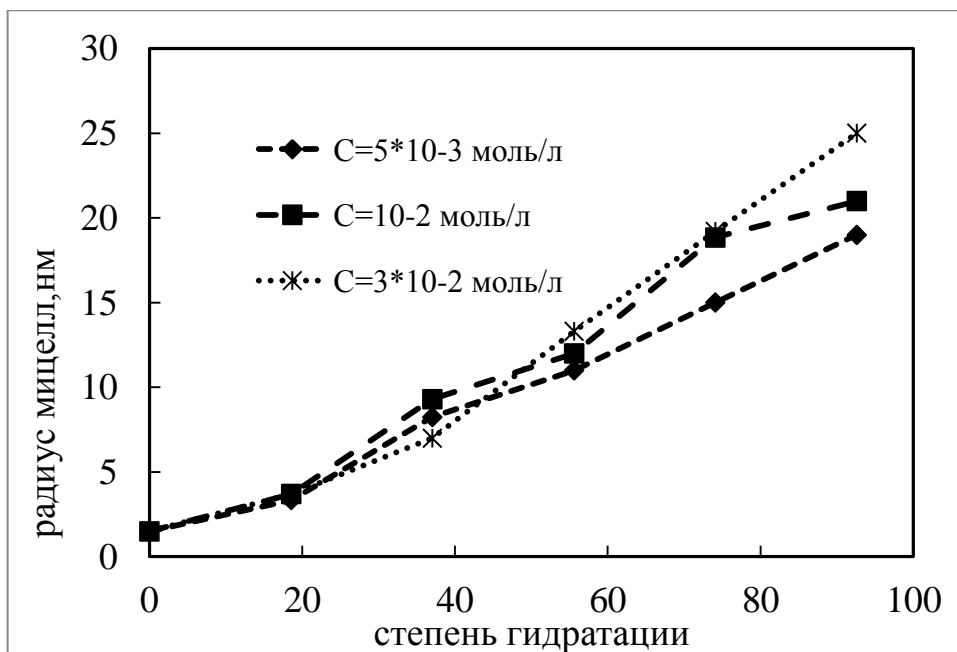


Рис.24 Зависимости радиуса обращенных мицелл системы АОТ/гептан/эозина К от степени гидратации при концентрациях красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C=10^{-2}$  моль/л и  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

### 3.6 Зависимость $I(t)$ системы АОТ в гептане с водным раствором эозина К.

Аналогично системам АОТ/гептан/R6G были сняты температурные зависимости интенсивности рассеянного света  $I(t)$  для систем АОТ/гептан/эозин К при различной степени гидратации  $w$  и при различных концентрациях эозина К, представленные на рисунках 25 - 27. (см. пункты 3.1.2 и 3.1.3)

Растворы АОТ/гептан/100-300мкл водного раствора эозина К имеют «точки помутнения» при температур  $50^{\circ}\text{C}$ , а растворы АОТ/гептан/400-500мкл водного раствора эозина К –  $40^{\circ}\text{C}$ . Для всех систем АОТ/гептан/100-500мкл водного раствора эозина К существует температура Крафта равная  $25^{\circ}\text{C}$ .

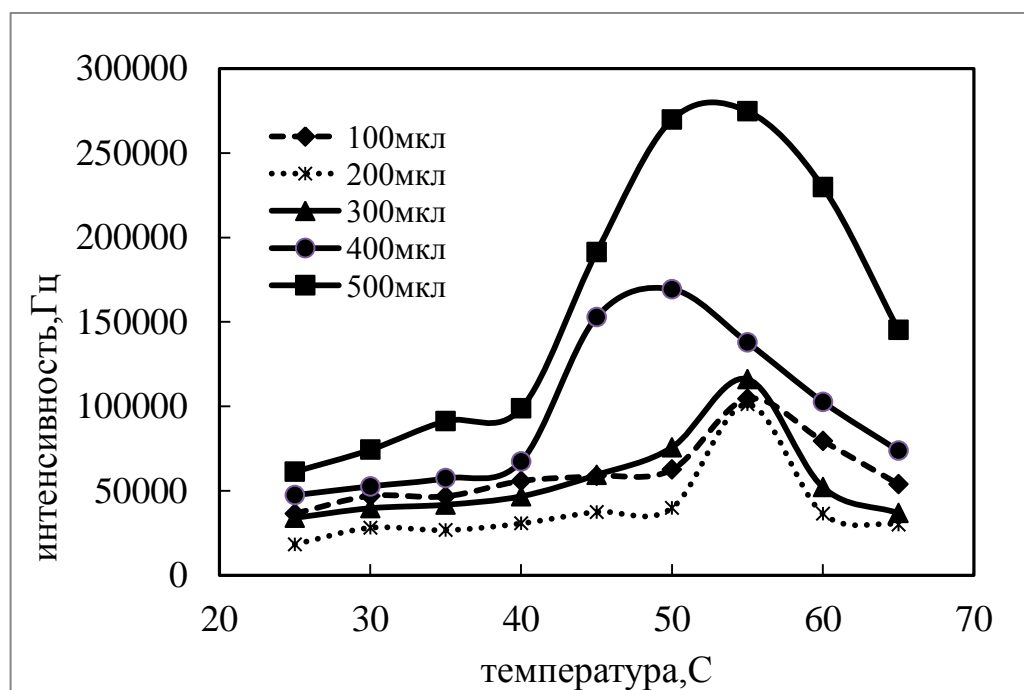


Рис.25 Зависимости интенсивности рассеянного света от температуры АОТ/гептан/100мкл водного раствора эозина К при концентрации красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.



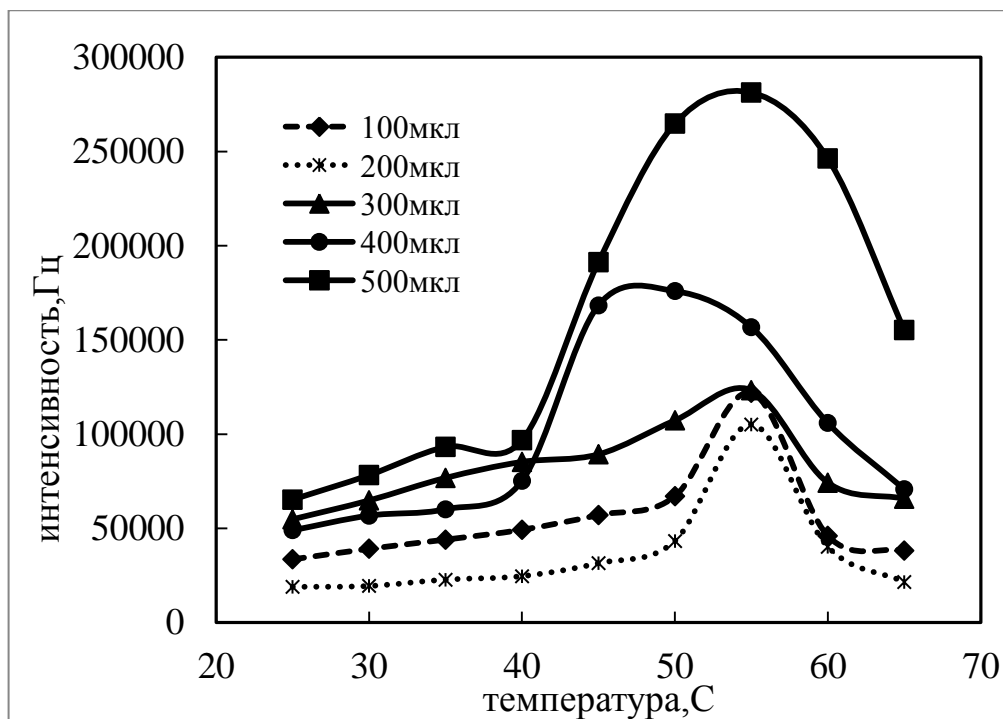


Рис.26 Зависимости интенсивности рассеянного света от температуры АОТ/гептан/100мкл водного раствора эозина К при концентрации красителя  $C=10^{-2}$  моль/л.

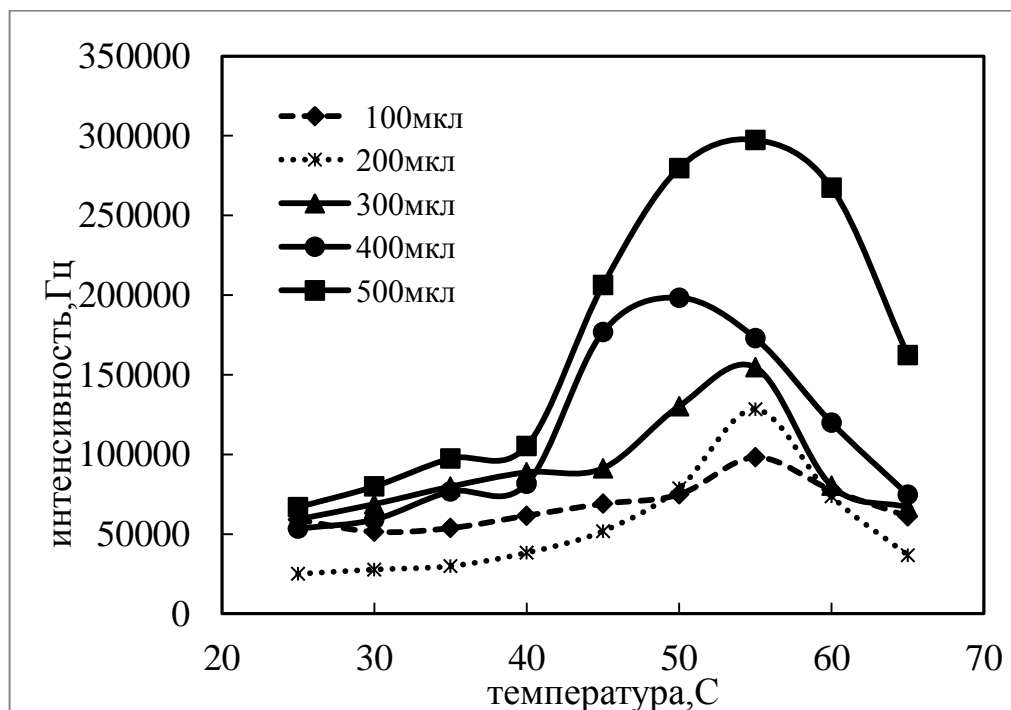


Рис.27 Зависимости интенсивности рассеянного света от температуры АОТ/гептан/100мкл водного раствора эозина К при концентрации красителя  $C=3*10^{-2}$  моль/л.

### 3.7 Зависимость $R(t)$ системы АОТ в гептане с водным раствором эозина К и количество молекул эозина К в растворе.

Подобно растворам АОТ/гептан/водный раствор R6G, для систем АОТ/гептан/эозин К при различных значениях степени гидратации  $w$  были построены температурные зависимости радиусов обратных мицелл при различных концентрациях эозина К:  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C=10^{-2}$  моль/л и  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л (рис. 28-30). С увеличением концентрации красителя, увеличивается и размер обращенной мицеллы.

Для исследования фотофизических свойств систем АОТ/гептан/водный раствор эозина К был выбран общий диапазон температур –  $t = 25^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$ .

Для определения состояния растворов, при котором концентрации спектра поглощения эозина К в мицеллярном растворе при котором существует только мономерная полоса, было посчитано количество молекул эозина внутри обращенной мицеллы в зависимости от числа гидратации и концентрации красителя в растворе с учетом размера молекулы АОТ (см. таблицу 1) по формулам:

$$N = N_A \cdot C \cdot V \quad (27)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $C$  - концентрация красителя в водном растворе,  $V$  – объем мицеллы.

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot R^3 \quad (28)$$

где  $R$ - радиус мицеллы и считается по формуле:  $R = R_{\text{изм}} - l$ ,  $l$  – длина молекулы АОТ (1 нм),  $R_{\text{изм}}$  – экспериментально измеренный радиус мицелл.

Таблица 1.

| Количество красителя в растворе, мкл | C, моль/л      |  | $3 \cdot 10^{-2}$   | $10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
|--------------------------------------|----------------|--|---|-----------|-------------------|
|                                      | $R_{изм}$ , нм |  | Количество молекул эозина в мицелле (с учетом размера молекулы АОТ) |           |                   |
| 100                                  | 3              |  | 0,6   | 0,2       | 0,1               |
| 200                                  | 5              |  | 4,8   | 1,6       | 0,8               |
| 300                                  | 10             |  | 55  | 18        | 9,2               |
| 400                                  | 15             |  | 208   | 70        | 35                |
| 500                                  | 20             |  | 519   | 173       | 87                |

Из таблицы №1 можно сделать вывод о том, что, по – видимому, системы АОТ/гептан/100мкл водного раствора эозина К концентрацией  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, АОТ/гептан/100-200мкл водного раствора эозина К концентрацией  $C=10^{-2}$  моль/л, АОТ/гептан/100-200мкл водного раствора эозина К концентрацией  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л имеют  $\leq$  одной молекулы красителя внутри каждой мицеллы во всем растворе. Скорее всего, это может означать, что спектр поглощения этих растворов содержит только мономерные молекулы и не содержит димерных молекул.

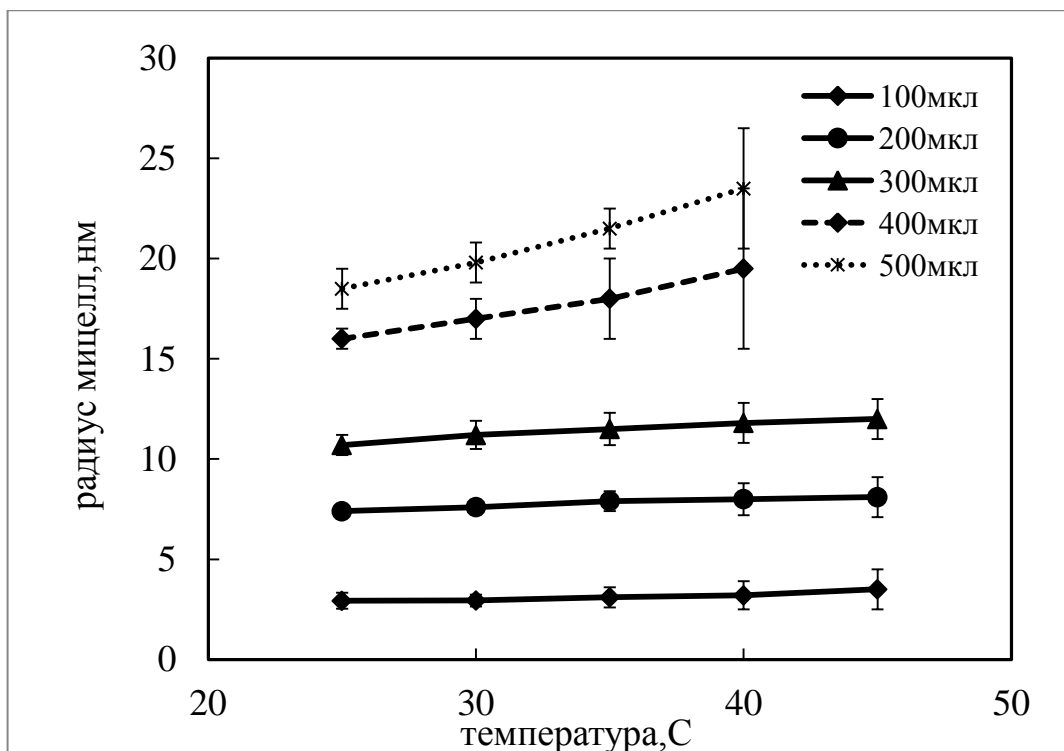


Рис.28 Зависимости радиуса мицелл от температуры для раствора АОТ/гептан/ водный раствор эозина К концентрацией  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

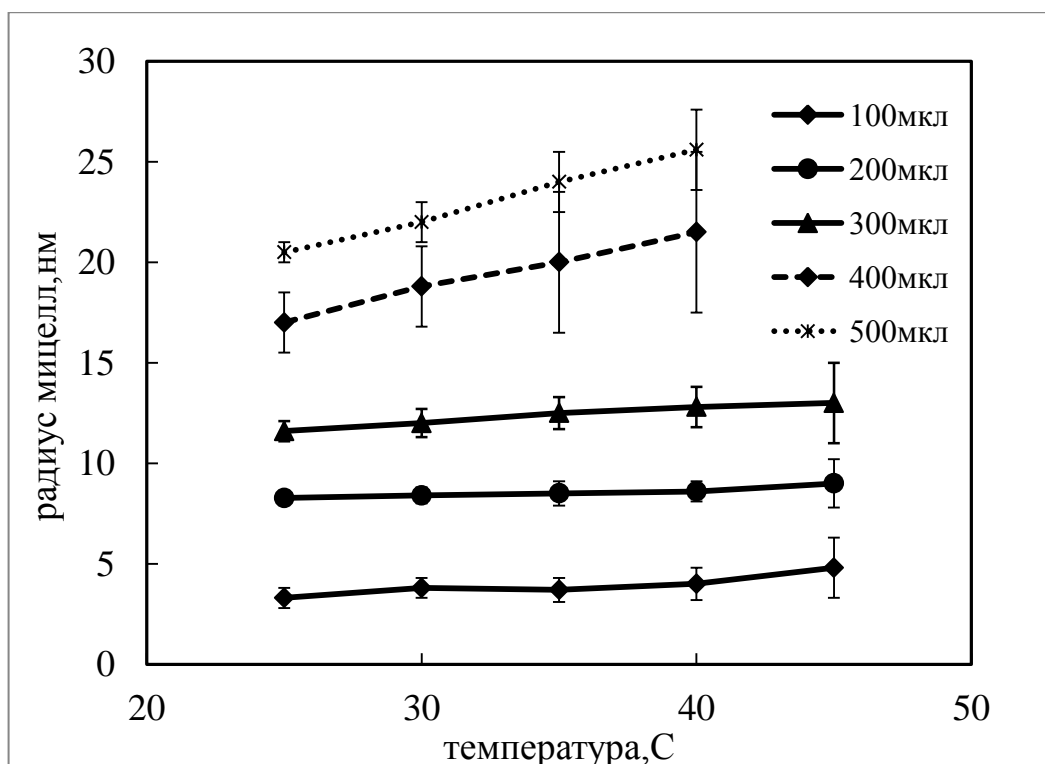


Рис.29 Зависимости радиуса мицелл от температуры для раствора АОТ/гептан/ водный раствор эозина К концентрацией  $C=10^{-2}$  моль/л.

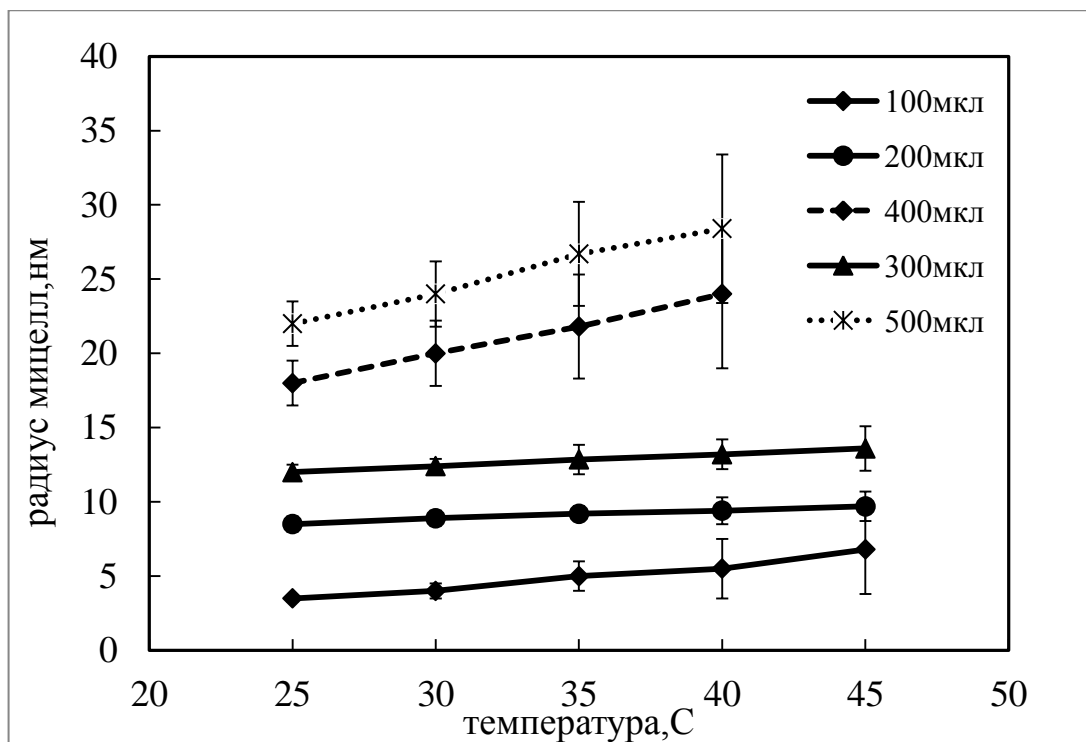


Рис.30 Зависимости радиуса мицелл от температуры для раствора АОТ/гептан/водный раствор эозина К концентрацией  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

### 3.8 Зависимость спектров поглощения от температуры системы АОТ в гептане с водным раствором эозина К.

Были измерены спектры поглощения водного раствора эозина К концентрациями  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C=10^{-2}$  моль/л и  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л и тех же растворов помещенных в обратные мицеллы. Спектры поглощения регистрировались в диапазоне 300 – 600 нм, использовались кварцевые кюветы 10-500 мкм. В случае водного раствора эозина помещенного в мицеллы увеличивается полоса с максимумом 490 нм, соответствующая димерам, см. рис. 31 - 33. Такие изменения в спектрах свидетельствуют об увеличении количества димеров красителя, а значит и степени ассоциации в обратных мицеллах. Причина этого, по-видимому, в электростатическом взаимодействии отрицательных ионов эозина и отрицательных ионов АОТ на внутренней поверхности мицелл, которое приводит к концентрированию ионов красителя в центре мицелл.

Для систем АОТ/гептан/100-500мкл водного раствора эозина К концентрациями  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C=10^{-2}$  моль/л и  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л были измерены спектры поглощения от температуры (например, рис. 34-36). По изменениям, происходящим в спектрах с увеличением температуры можно видеть, что с ростом температуры растет количество мономеров и уменьшается количества димеров. Эти изменения лучше видны при высоких концентрациях красителя.

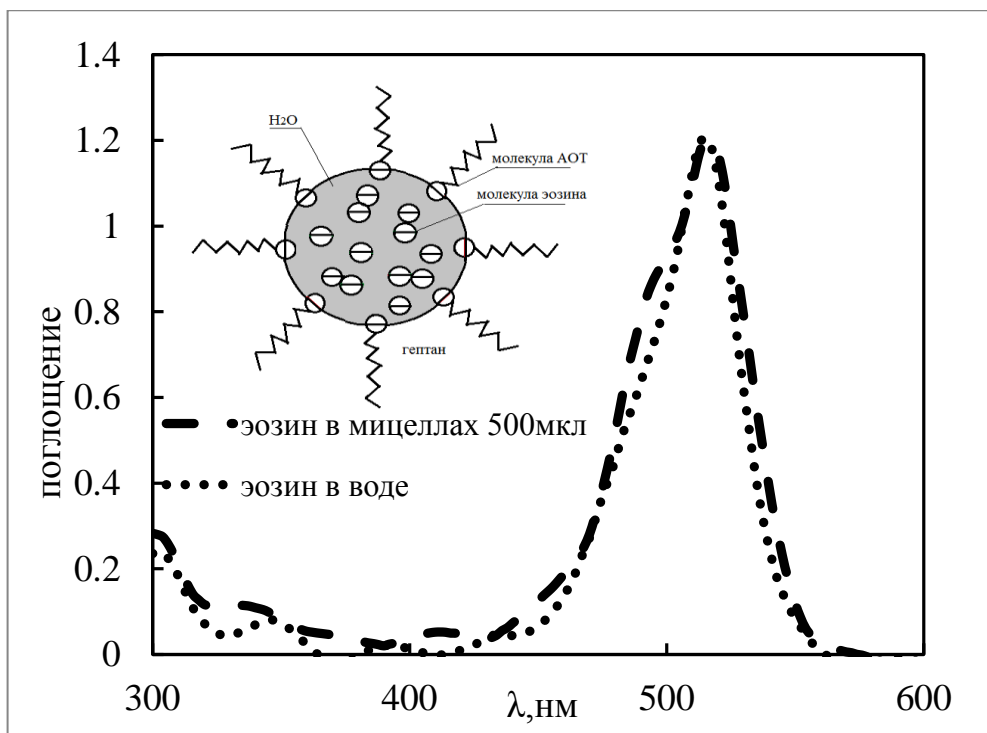


Рис.31 Спектры поглощения водного раствора эозина К концентрацией  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и того же раствора помещенного в обратные мицеллы. На врезке схема обращенной мицеллы с водным раствором эозина К.

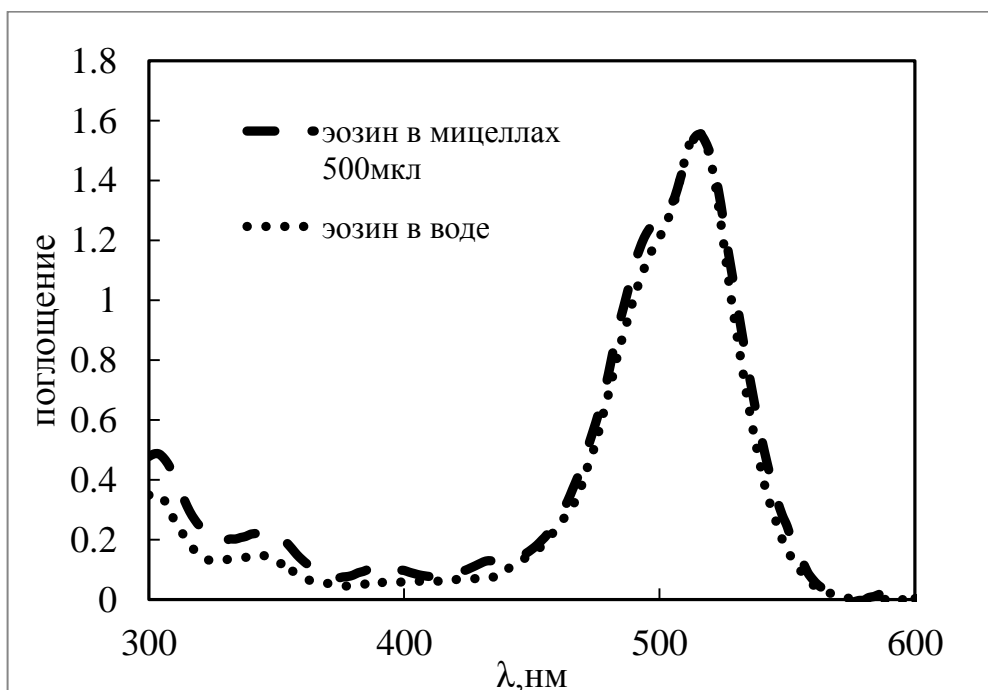


Рис.32 Спектры поглощения водного раствора эозина К концентрацией  $C=10^{-2}$  моль/л и того же раствора помещенного в обратные мицеллы.

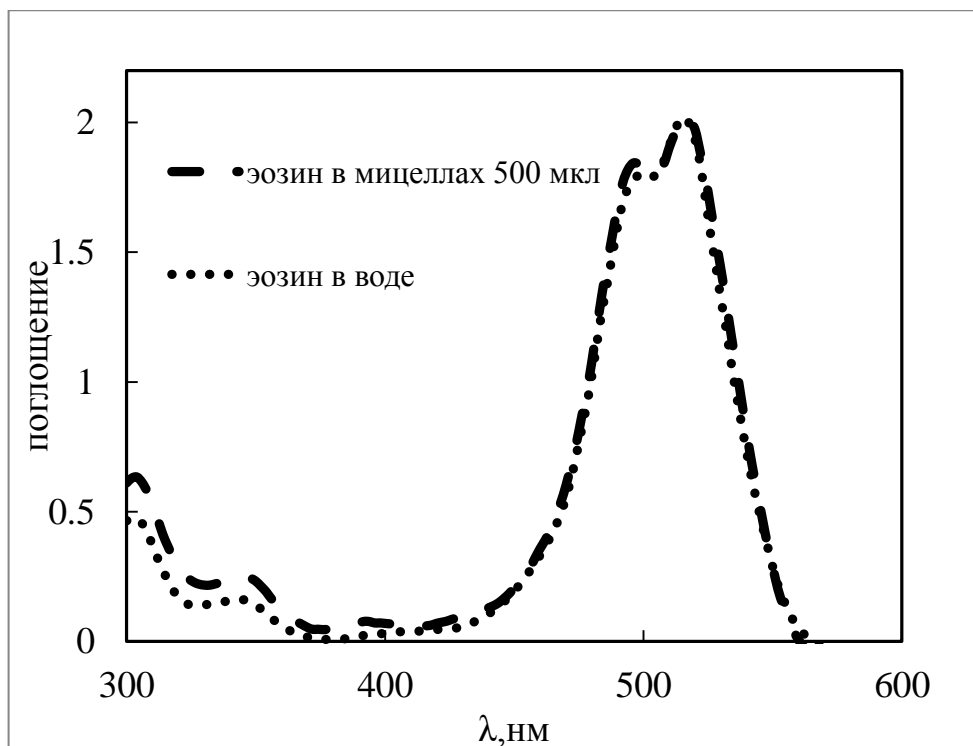


Рис.33 Спектры поглощения водного раствора эозина К концентрацией  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л и того же раствора помещенного в обратные мицеллы.

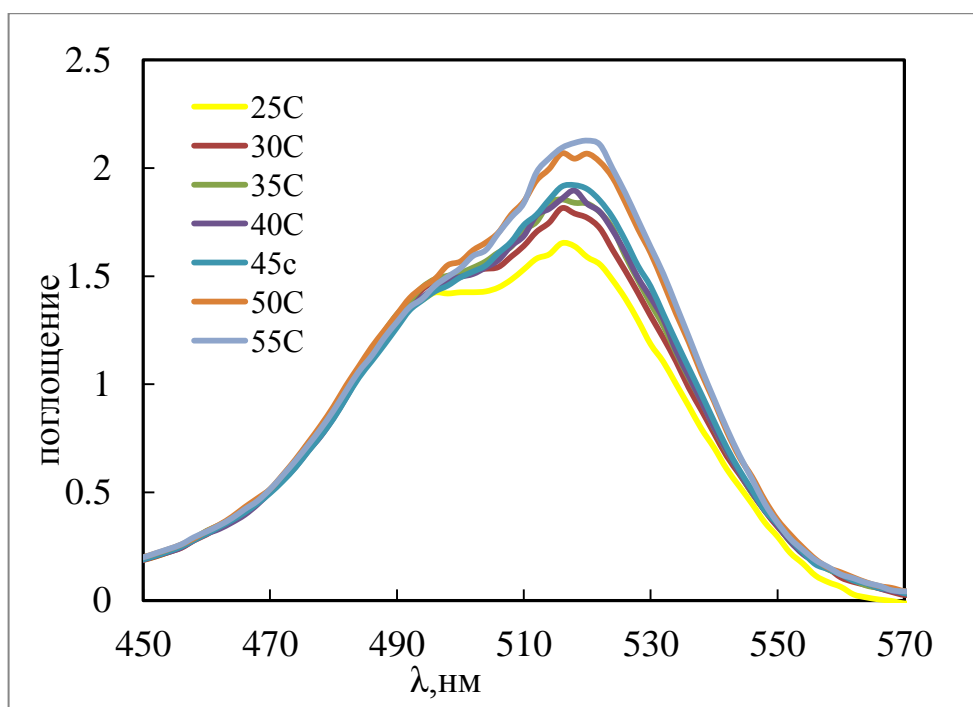


Рис.34 Спектры поглощения системы АОТ/гептан/400мкл водного раствора эозина К при концентрации красителя  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л при увеличении температуры.



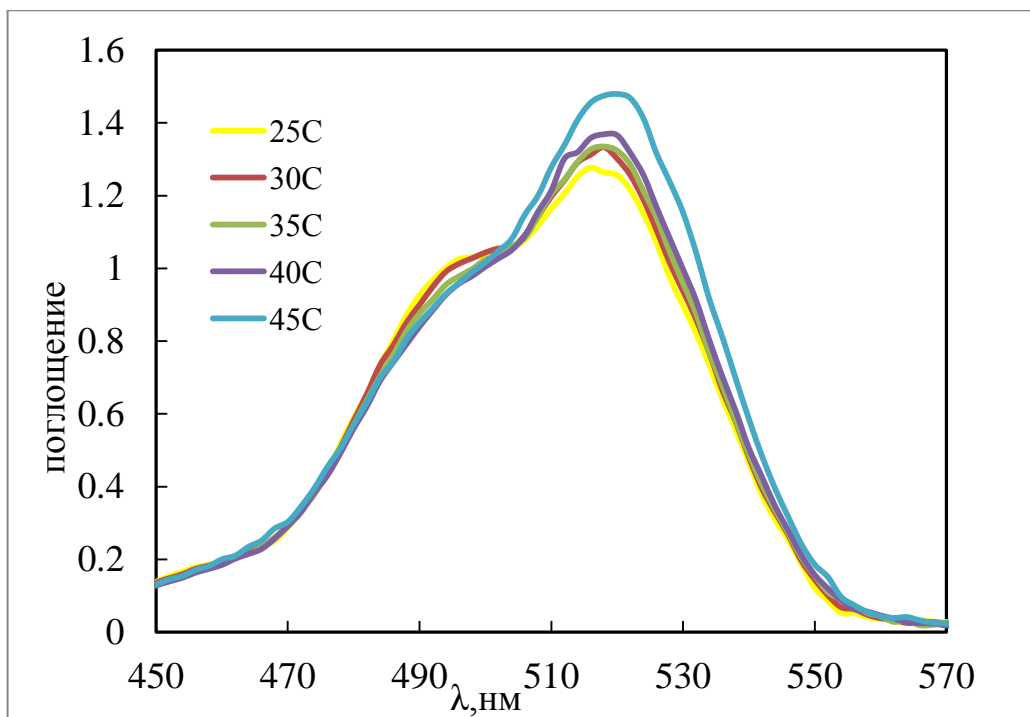


Рис.35 Спектры поглощения системы АОТ/гептан/400мкл водного раствора эозина К при концентрации красителя  $C=10^{-2}$  моль/л при увеличении температуры.

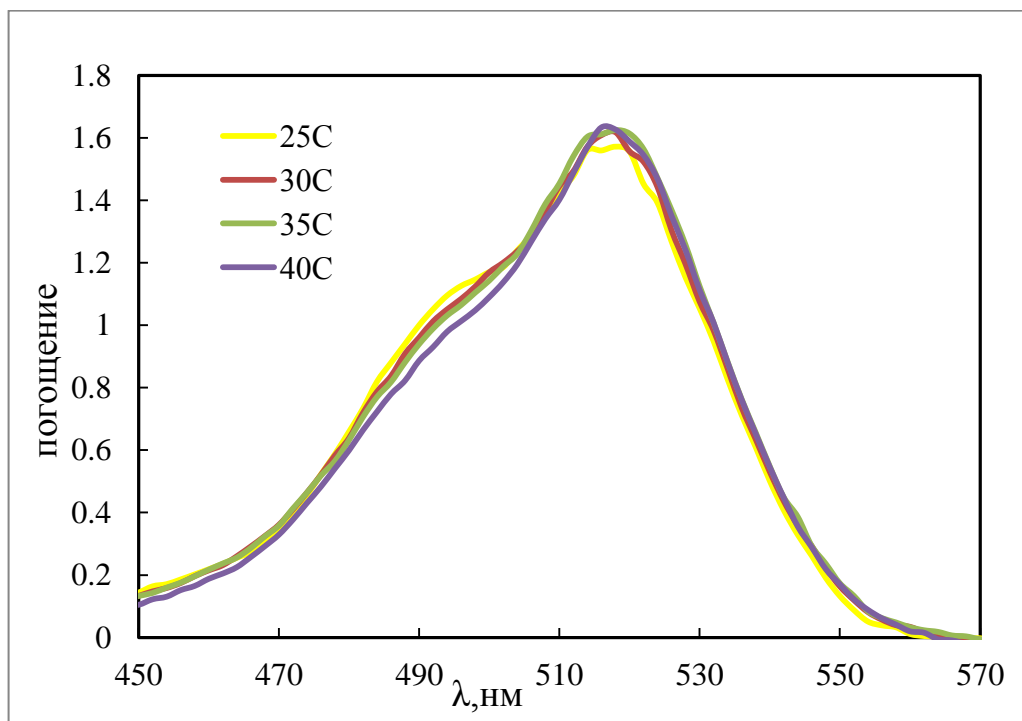


Рис.36 Спектры поглощения системы АОТ/гептан/400мкл водного раствора эозина К при концентрации красителя  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л при увеличении температуры.

### 3.9 Доля ассоциации и энергия связи в ассоциате системы АОТ в гептане с водным раствором эозина К.

Для спектров поглощения систем АОТ/гептан/100-500мкл водного раствора эозина К с концентрациями красителя  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C=10^{-2}$  моль/л,  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л были определены доля мономеров и степень ассоциации при различных температурах (рис. 37 - 40, 42 - 44) и при 25С (рис. 41, таблица №4) и при 40С (таблица №5). По этим данным можно сказать, что доля димеров в мицелле растет с увеличением степени гидратации и уменьшается от температуры, а также уменьшается с уменьшением концентрации эозина К в мицелле. Значения были определены с помощью формул (21 - 24) в пункте 1.3 (см. обзор литературы).

Для систем АОТ/гептан/водный раствор эозина К и водного раствора эозина К при концентрации красителя  $C= 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л были вычислены энергии связи молекул красителя в димере по формуле (16) пункт 1.3 (обзор литературы), значения предоставлены в таблице №3. Значения энергии связи для всех растворов немного увеличиваются при увеличении концентрации красителя в системе. По этим данным, вероятно, можно говорить о увеличении энергии связи в случае, когда эозин К находится в мицеллярном растворе по сравнению с водным раствором эозина К. Причиной этого может быть взаимодействие отрицательных ионов эозина К и отрицательных ионов АОТ и по-видимому ионы красителя концентрируются в центре мицеллы и взаимодействуют сильнее, чем в водном растворе эозина К.

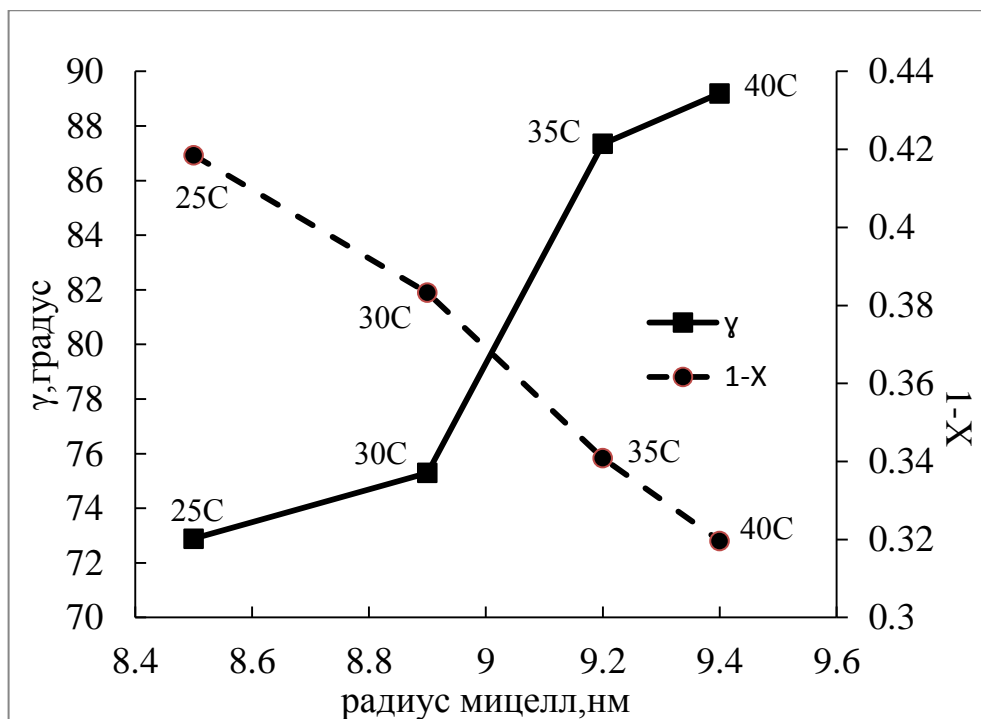


Рис.37 Зависимости угла между молекулами красителя в димере и доли димеров от радиуса мицелл в системе АОТ/гептан/200мкл водного раствора эозина К концентрацией  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

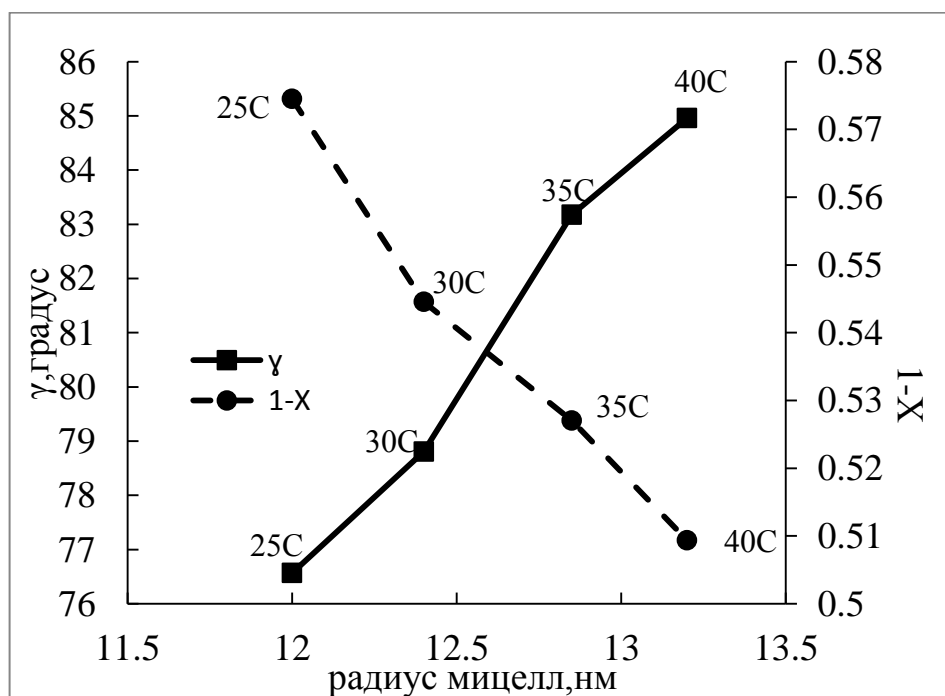


Рис.38 Зависимости угла между молекулами красителя в димере и доли димеров от радиуса мицелл в системе АОТ/гептан/300мкл водного раствора эозина К концентрацией  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

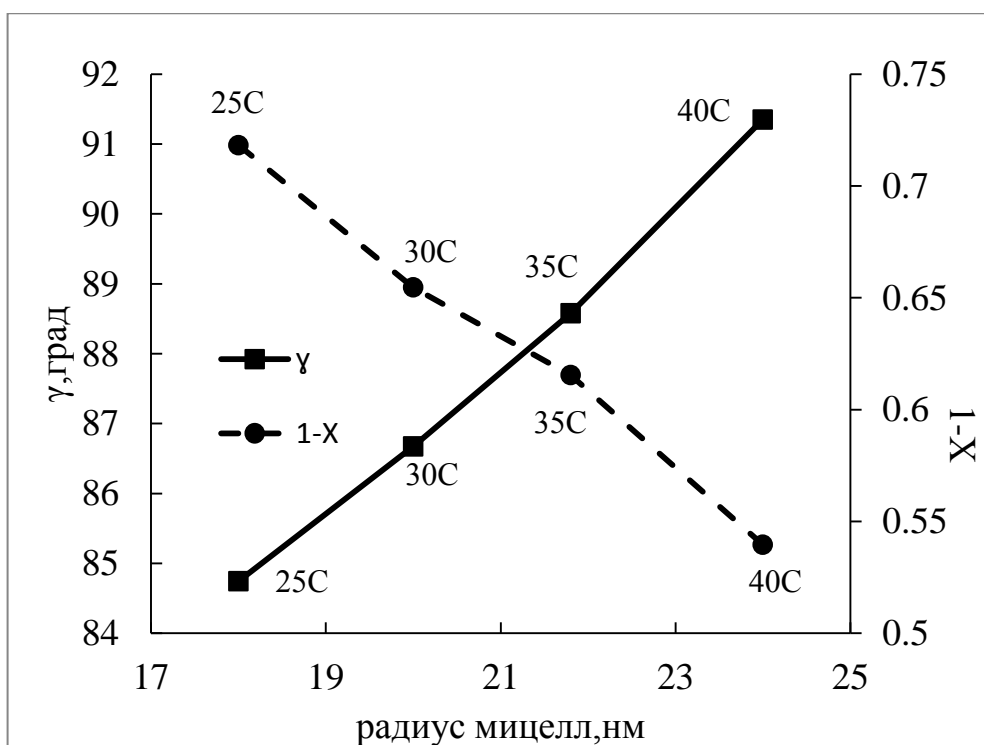


Рис.39 Зависимости угла между молекулами красителя в димере и доли димеров от радиуса мицелл в системе АОТ/гептан/400мл водного раствора эозина К концентрацией  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

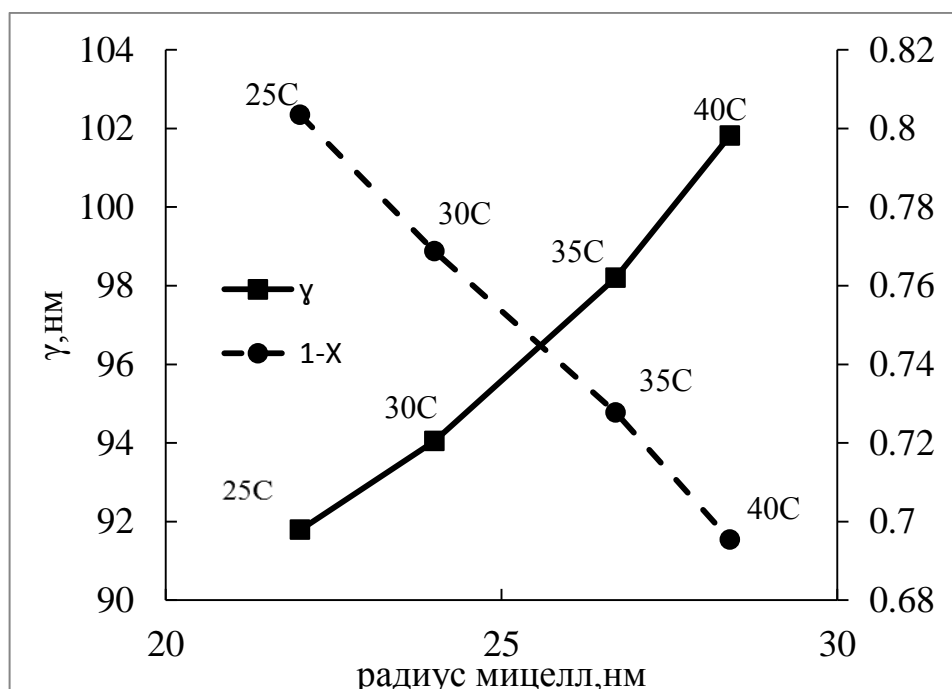


Рис.40 Зависимости угла между молекулами красителя в димере и доли димеров от радиуса мицелл в системе АОТ/гептан/500мл водного раствора эозина К концентрацией  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

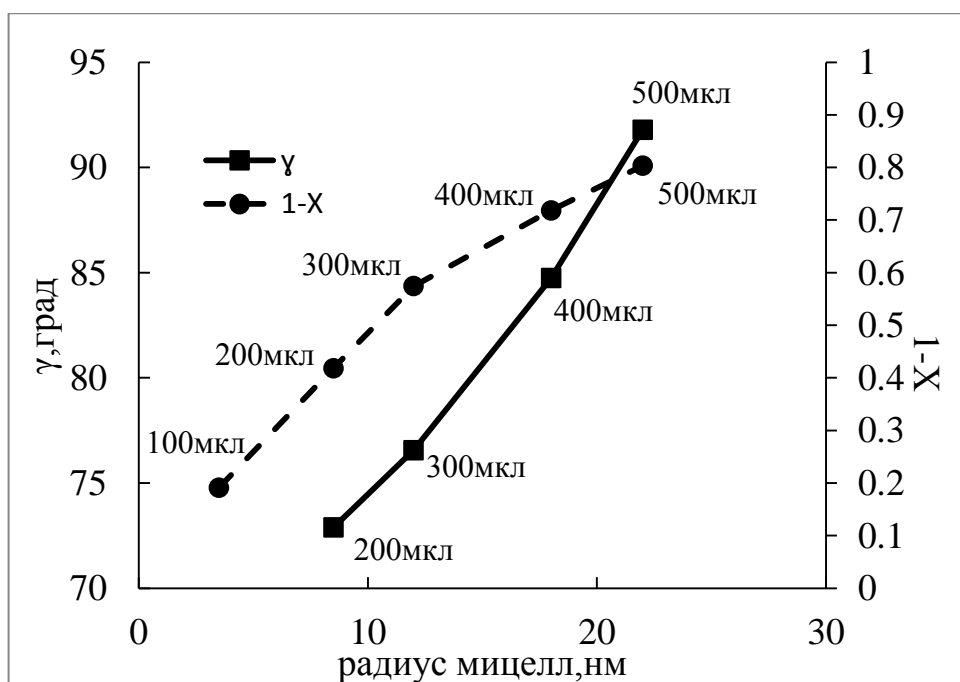


Рис.41 Зависимости угла между молекулами красителя в димере и доли димеров от радиуса мицелл в системе АОТ/гептан/500мкл водного раствора эозина К при  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л при  $25^{\circ}\text{C}$ .

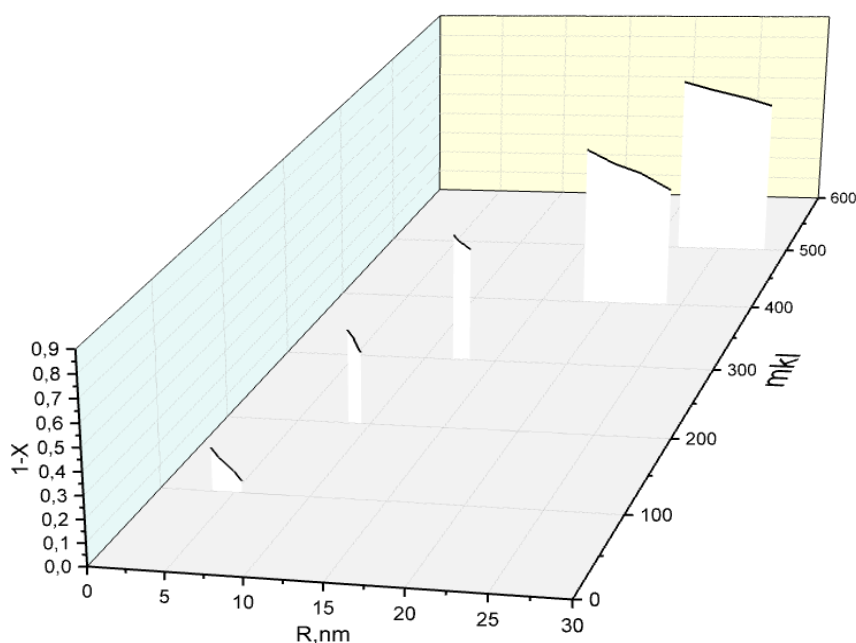


Рис.42 Зависимость радиуса мицелл от доли димеров в системе АОТ/гептан/100-500мкл водный раствор эозина К при  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

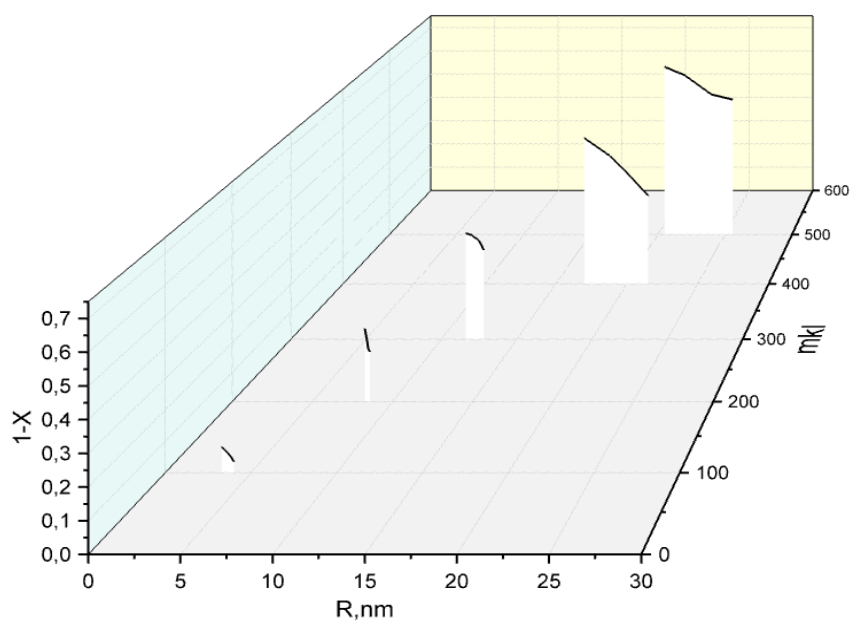


Рис.43 Зависимость радиуса мицелл от доли димеров в системе АОТ/гептан/100-500мкл водный раствор эозина К при  $C=10^{-2}$  моль/л.

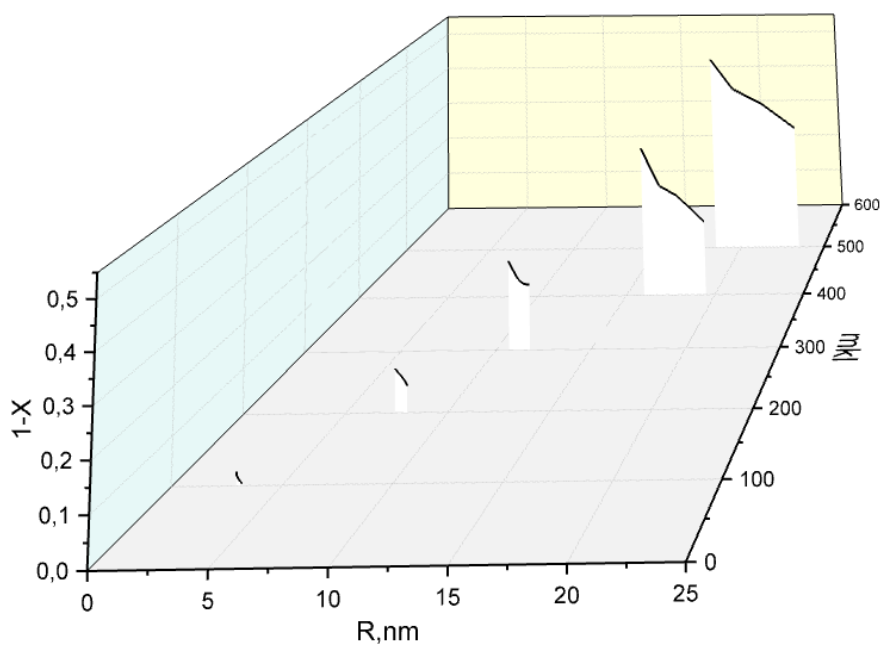


Рис.44 Зависимость радиуса мицелл от доли димеров в системе АОТ/гептан/100-500мкл водный раствор эозина К при  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Таблица №3.

| Есвязи эозина в мицеллярном растворе, кДж/моль | Есвязи эозина в воде, кДж/моль |
|--|--------------------------------|
| 53   | 24                             |

### 3.10 Угол $\gamma$ между молекулами красителей в ассоциате системы АОТ в гептане с водным раствором эозина К.

Для всех растворов (см. пункт 3.2.5) был найден угол  $\gamma$  между молекулами красителей в ассоциате (димере) и построена зависимость  $\gamma(R)$ . Для этого, вычислялся и строился спектр димеров (см. пример рис. 46) по формуле (11) пункт 1.3 (обзор литературы):

$$D_{\text{д}} = \frac{D_{\Sigma} - X \cdot D_{\text{м}}}{1 - X} \quad (29)$$

А угол определялся по формуле:

$$\tan \frac{\gamma^2}{2} = \frac{f_{\text{д}1} \nu_{\text{д}2}}{f_{\text{д}2} \nu_{\text{м}1}} \quad (30)$$

где  $f_{\text{д}1}$  и  $f_{\text{д}2}$  - силы осцилляторов в коротковолновой полосе димера и длинноволновой полосе димера, соответственно, равные площадям соответствующих спектров;  $\nu_{\text{д}1}$  и  $\nu_{\text{д}2}$  - частоты максимумов длинноволновых и коротковолновых спектров димера [17]. Графики  $\gamma(R)$  построены на рисунках 37 - 41 при комнатной и при различных температурах. Значения угла между ассоциатами для концентраций  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C=10^{-2}$  моль/л,  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л для наибольшего количества эозина 300-500 мкл при  $25^{\circ}\text{C}$  и  $40^{\circ}\text{C}$  предоставлены в таблицах №4 и №5. Из таблиц видно, что угол увеличивается с увеличением степени гидратации и температуры, а уменьшается от концентрации эозина К в мицелле.

Таблица № 4.

| С,<br>моль/л      | Количество эозина,<br>мкл | X              | 1-X            | $\gamma$ , град |
|-------------------|---------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| $3 \cdot 10^{-2}$ | 300/400/500               | 0,43/0,28/0,2  | 0,57/0,72/0,8  | 77/85/92        |
| $10^{-2}$         | 300/400/500               | 0,62/0,44/0,32 | 0,38/0,56/0,68 | 66/80,3/89,4    |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 300/400/500               | 0,8/0,63/0,5   | 0,2/0,37/0,5   | 63,3/77/80      |

Таблица № 5.



| C, моль/л         | Количество эозина, мкл | X              | 1-X            | γ, град    |
|-------------------|------------------------|----------------|----------------|------------|
| $3 \cdot 10^{-2}$ | 300/400/500            | 0,46/0,49/0,3  | 0,51/0,54/0,7  | 85/89/91,4 |
| $10^{-2}$         | 300/400/500            | 0,66/0,68/0,45 | 0,32/0,34/0,55 | 80/84/90   |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 300/400/500            | 0,85/0,82/0,68 | 0,15/0,18/0,32 | 78/82/89   |

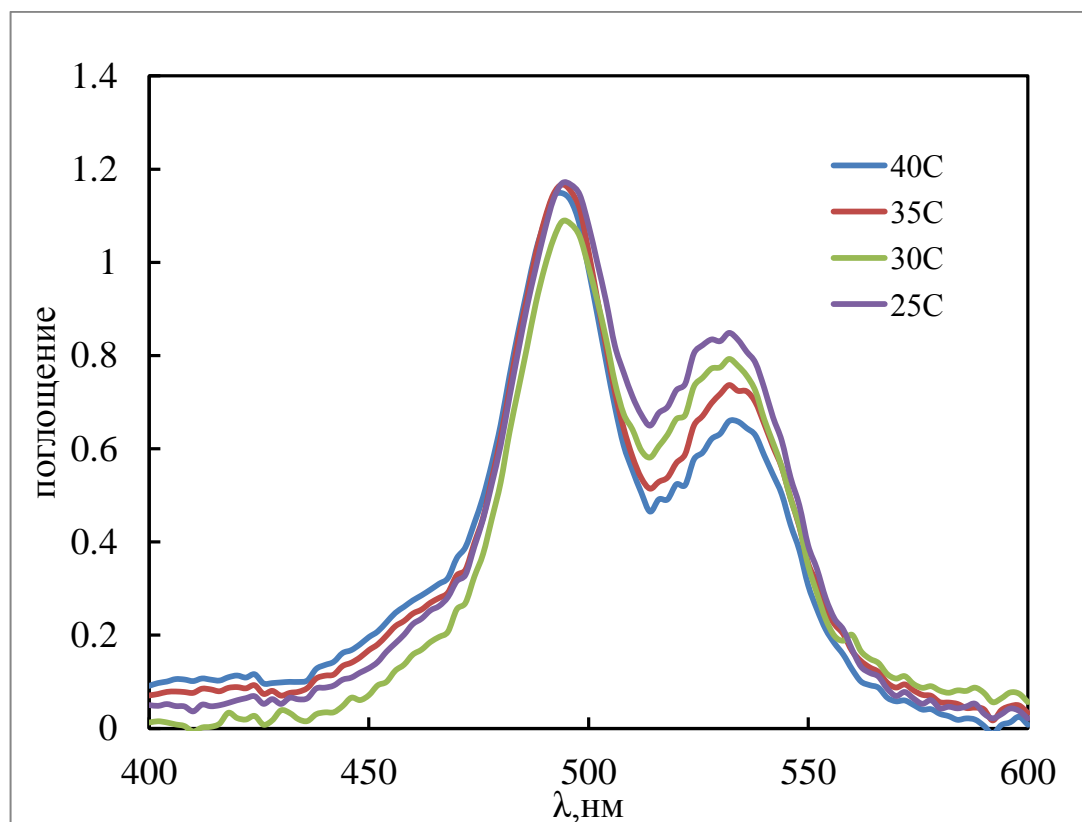


Рис.45 Спектры поглощения от температуры димеров системы АОТ/гептан/300мкл водного раствора эозина К концентрацией  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

## ВЫВОДЫ

В работе впервые было обнаружено:

- 1) изменение степени ассоциации красителей в обратных мицеллах АОТ в гептане, уменьшение для родамина 6G (из-за положительного заряда красителя) и увеличение для эозина К (из-з отрицательного заряда красителя);
- 2) в растворах АОТ/гептан/100-500мкл водного раствора R6G концентрацией  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л не было обнаружено изменений формы спектра при температурной зависимости (так, как спектр содержит только мономерную полосу);
- 3) изменение формы спектра в растворах АОТ/гептан/100-500мкл водного раствора эозина К концентрациями  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C=10^{-2}$  моль/л,  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л при температурной зависимости (так, как спектр содержит мономерную и димерную полосу) – увеличение количества мономеров при увеличении температуры и уменьшение количества димеров;
- 4) увеличение угла между молекулами красителя в ассоциате в растворах АОТ/гептан/100-500мкл водного раствора эозина К концентрациями  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C=10^{-2}$  моль/л,  $C=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л при увеличении температуры.
- 5) увеличение энергии связи между молекулами красителя в димере в мицеллярном растворе АОТ/гептан/водный раствор эозина К по сравнению с водным раствором красителя при различных концентрациях красителя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К.Холмберг, Б.Йенссон, Б.Кронберг, Б.Линлман. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах.//Издательство химического факультета МГУ, 2007.
2. Молчанов В.С., Филиппова О.Е. Влияние концентрации и температуры на вязкоупругие свойства водных растворов олеата калия. // Коллоидный журнал. 2009, том 71, №2, с. 1-7.
3. Волкова О.И. Управление процессами формирования наноструктур в водных растворах. //Дипломная работа физического факультета МГУ 2015г.
4. Rajib Kumar Mitra, Sudarson Sekhar Sinha, Samir KumarPal. Interactions of Nile Blue with Micelles, Reverse Micelles and a Genomic DNA. // J Fluoresc (2008) 18:423–432.
5. Adina Roxana Petcu, Elena Adina Rogozea, CosminaAndreea Lazar, Nicoleta Liliana Olteanu, Aurelia Meghea, Maria Mihaly. Specific interactions within micelle microenvironment in different charged dye/surfactant systems. //Arabian Journal of Chemistry, 2015г.
6. Mohammad Rashidi-Alavijeh, SoheilaJavadian, Hussein Gharibi, Morteza Moradi, Ali Reza Tehrani-Bagha, Afshin Asadzadeh Shahir. Intermolecular interactions between a dye and cationic surfactants: Effects of alkyl chain, head group, and counter ion. //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011г.
7. Abbas Rahdar, Mohammad Almasi-Kashi. Dynamic and spectroscopic studies of nano-micelles comprising dye in water/ dioctyl sodium sulfosuccinate /decane droplet microemulsion at constant water content. //Journal of Molecular Structure, 2017г.
8. Потапов А. В. Исследование фотофизических процессов в растворах молекул красителей в объемной и мицеллярной воде. //Диссертация физического факультета МГУ, 2005г.

9. Abbas Rahdar, Mohammad Almasi-Kashi. Photophysics of Rhodamine B in the nanosized water droplets: A concentration dependence study, 2017г.
10. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция. //Издательство физический факультет МГУ,1989г.
11. Акимов А. И. Фотофизические свойства растворов сложных органических соединений, 2001г.
12. Н. А. Водолазкая. Специфика протекания протолитических реакций в обращенных микрокаплях на основе аэрозоля ОТ. //Вісник Харківського національного університету. 2011. № 976. Хімія. Вип. 20(43).
13. Е. М. Егорова, А. А. Ревина, Т. Н. Ростовщикова, О. И. Киселева. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах. //Вестн. моск. ун-та. сер. 2. химия. 2001. Т. 42. № 5.
14. [http://www.photonics.ru/files/editors/Doc/443-488-pages\\_final.pdf](http://www.photonics.ru/files/editors/Doc/443-488-pages_final.pdf).
15. <http://anchem.ru/catalogs/device/device.aspx?iddev=193>.
16. <http://www.lumex.ru/>.
17. Antonov L., Gergov G., Petrov V., Kubista M., Nygren. J. UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water// Talanta.–1999. – Т.49(1). – С. 99 –106.