

больше, чем для Ge_1 (рис. 2) *. При этом максимум n_{H_2} смещается в область низких температур. Следовательно, фторирование приводит к росту протонодонорных свойств молекул воды, что является дополнительным подтверждением донорно-акцепторного механизма адсорбции [7].

Освещение образцов Ge_3 , на поверхности которых отсутствовала сплошная фаза GeO_2 (поскольку образцы сразу после диспергирования помещались в вакуумную систему), приводило к значительному выделению H_2 (рис. 1, б). Так же, как и в случае монокристаллов, дегидратация уменьшала n_{H_2} , а адсорбция паров H_2O частично восстанавливала сигнал H_2 . Окисление сопровождалось уменьшением n_{H_2} . При освещении чистой двуокиси германия, обработанной в парах HF , сигнал H_2 практически отсутствовал (рис. 1, б). Таким образом, за выделение H_2 ответственны неравновесные носители заряда полупроводника.

Из приведенных данных также следует, что наиболее сильными протонодонорными свойствами обладают молекулы H_2O , адсорбированные на координационно-ненасыщенных атомах Ge.

Авторы благодарны В. Ф. Киселеву за обсуждение результатов данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорович Ю. В., Фогель В. А. Электронно-ионное равновесие на реальной поверхности полупроводников.— Физ. и техн. полупроводников, 1969, 3, № 6, 840—846.
2. Литовченко В. Г., Горбань А. П. Основы физики микроэлектронных систем металл—диэлектрик—полупроводник. Киев, 1978, с. 24.
3. Kiselev V. F., Matveev V. A., Prudnikov R. V. The proton mechanism of neutralization of surface recombination and fast capture centers of Germanium.— Phys. Stat. Sol. (a), 1978, 50, 739—744.
4. Тягай В. А., Снитко О. В. и др. Влияние сильных электрических полей на распределение зарядов в окисле в системе электролит— SiO_2 —Si.— Микроэлектроника, 1974, 3, № 6, 514—519.
5. Nicollan E. H., Berglund C. N., Schmidt P. F., Andrews J. M.— Electrochemical charging of thermal SiO_2 films by injected electron current.— J. Appl. Phys., 1971, 42, N 13, 5654—5664.
6. Голованова Г. Ф., Квливидзе В. И., Киселев В. Ф. О природе протон-содержащих центров на поверхности окислов кремния и алюминия.— В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. М., 1977, № 4, 178—191.
7. Киселев В. Ф., Прудников Р. В., Федоров Г. Г. Эффект стимулирования каталитических реакций на поверхности p-n-перехода.— ДАН СССР, 1973, 208, № 2, 387—390.
8. Low M. J., Madison N., Ramamurthy P. Infrared spectra of hydrogen and water on germania gel surfaces.— Surf. Sci., 1969, 13, N 1, 238—250.

Поступила в редакцию
01.02.79

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1980, Т. 21, № 3

УДК 535.34

М. Г. РЕВА, Б. Д. РЫЖИКОВ, Н. Р. СЕНАТОРОВА

О ПРИЧИНАХ УМЕНЬШЕНИЯ ПОГЛОЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ИХ АССОЦИАЦИИ

Известно, что увеличение концентрации молекул красителей в растворах, как правило, сопровождается значительными деформациями их электронных спектров поглощения. Величина и характер этих дефор-

* В масс-спектрах регистрируется суммарное количество H_2 . В области высоких температур, по-видимому, присутствует составляющая, обусловленная выделением H_2 из объема образцов, количество которого одинаково для Ge_1 и Ge_2 .

маций определяются природой как молекул красителей, так и молекул растворителей. Обычно с увеличением концентрации красителей происходит постепенное уменьшение интенсивности длинноволнового максимума поглощения с одновременным ростом коротковолнового максимума. В работах [1, 2] показано, что такие деформации связаны с ассоциацией молекул растворенного вещества. Возможны и другие типы спектральных изменений [3]. Наиболее распространенным и в то же время наименее изученным является случай концентрационного уменьшения поглотительной способности молекул красителей [4—6].

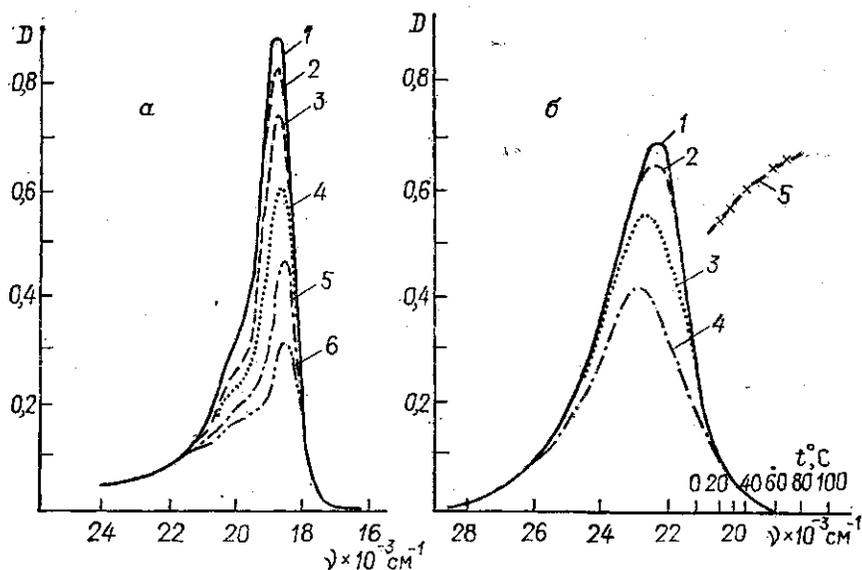


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения эритрозина в этаноле (а) и трифлафина в водных буферных растворах $pH=6$ (б) от концентрации и спектра поглощения концентрированного ($C=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) раствора трифлафина от температуры (б, кривая 5):
 а: $C=10^{-6}$ (1); 10^{-5} (2); $2 \cdot 10^{-5}$ (3); $5 \cdot 10^{-5}$ (4); 10^{-4} (5); 10^{-3} (6) моль/л ($Cd=10^{-6}$ моль·см/л);
 б: $C=2 \cdot 10^{-5}$ (1); $2 \cdot 10^{-4}$ (2); $2 \cdot 10^{-3}$ (3); $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4) ($Cd=2 \cdot 10^{-5}$ моль·см/л); 5 — $d=100$ мкм

Настоящая работа была поставлена с целью выяснения причин концентрационного падения поглотительной способности для ряда красителей, имеющих широкое практическое применение.

Изменение спектров поглощения молекул красителей может происходить при образовании их бесцветных форм. Примером этого служат молекулы ксантеновых и трифенилметановых красителей [7—11]. В протонодонорных растворителях, где невозможно образование лактонной формы молекул родаминов, обесцвечивание их растворов полностью отсутствует.

Вместе с тем наши опыты показали, что в ряде случаев наблюдается падение поглотительной способности молекул при увеличении их концентрации не только в протонакцепторных, но и в протонодонорных растворителях, что не может быть связано с их переходом в лактонную форму.

На рис. 1, а приведена концентрационная зависимость спектров поглощения эритрозина в протонодонорном растворителе (этанол). Из

рисунка видно, что с увеличением концентрации раствора происходит уменьшение поглотительной способности молекул эритрозина, сопровождающееся небольшим смещением максимума полосы поглощения в длинноволновую сторону. Концентрационное уменьшение поглотительной способности наблюдается также у спиртовых и водных растворов малахитового зеленого, бриллиантового зеленого, хлорфенолового красного и других красителей. В качестве примера на рис. 1, б приведены спектры поглощения триафлавина в водном буферном растворе ($pH=6$).

Естественно предположить, что описанные выше концентрационные деформации спектров поглощения связаны с ассоциацией молекул

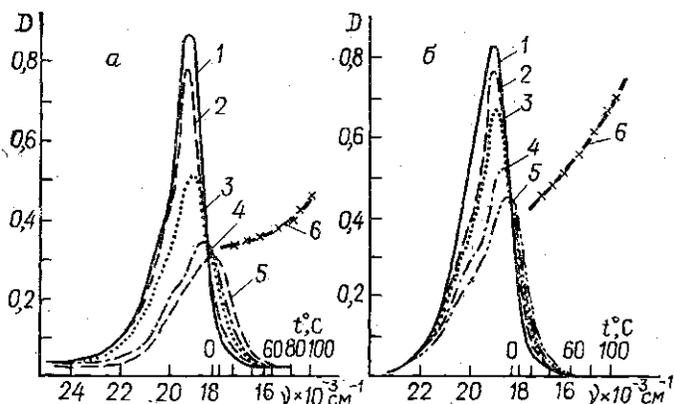


Рис. 2. Изменения спектра поглощения родамина 6Ж ($C=1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $d=1$ см) в водном буферном растворе ($pH=6$) при увеличении концентрации бензопурпурина 4Б (а) и трипанового красного (б) и зависимость спектра поглощения родамина 6Ж ($C=1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $d=1$ см) в присутствии бензопурпурина 4Б (а, кривая б) и трипанового красного (б, кривая б) от температуры:

а: бензопурпурин 4Б; $C=0$ (1); $2 \cdot 10^{-5}$ (2); 10^{-4} (3); $2,4 \cdot 10^{-4}$ (4); $3,2 \cdot 10^{-4}$ (5) моль/л
 б: трипановый красный; $C=0$ (1); $4 \cdot 10^{-6}$ (2); $2 \cdot 10^{-5}$ (3); $2,4 \cdot 10^{-4}$ (4); $3,2 \cdot 10^{-4}$ (5) моль/л

растворенного вещества. Для проверки этого предположения нами была изучена температурная зависимость спектров поглощения концентрированных растворов красителей. При наличии в растворе ассоциатов повышение температуры должно приводить к их разрушению и к восстановлению мономерной полосы поглощения. На рис. 1, б (кривая 5) приведена температурная зависимость коэффициента экстинкции в максимуме спектра поглощения концентрированного раствора ($C=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) триафлавина. Возрастание поглощения этого красителя по мере повышения температуры свидетельствует о разрушении ассоциированных молекул. Такой же вывод можно сделать и при анализе температурной зависимости спектра поглощения концентрированного раствора эритрозина.

Правильность сделанных выше предположений об ассоциации молекул красителей подтверждается также тушением свечения растворов триафлавина и эритрозина, наблюдающимся при увеличении концентрации их молекул. Таким образом, ассоциация молекул красителей может приводить не только к появлению новой полосы поглощения, но и к падению их поглотительной способности.

Интересно отметить, что подобный характер изменений спектров поглощения наблюдается и при образовании разнородных ассоциатов молекул родамина 6Ж и трипанового красного, а также родамина 6Ж и бензопурпурина 4Б. В этом случае для исключения возможности образования однородных ассоциатов родамина 6Ж его концентрации выбиралась небольшой ($C=1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л), а концентрации трипанового красного и бензопурпурина 4Б изменялись в широких пределах. Следует отметить, что спектры поглощения трипанового красного и бензопурпурина 4Б не зависят от концентрации. Измерения проводились в водных буферных растворах ($pH=6$). Для исключения поглощения трипанового красного и бензопурпурина 4Б в кювету сравнения помещался их раствор такой же концентрации, как и в рабочей кювете.

Полученные спектры поглощения приведены на рис. 2, а, б. Видно, что с увеличением концентрации трипанового красного происходит падение поглощательной способности молекул родамина 6Ж с одновременным небольшим смещением максимума его полосы поглощения в длинноволновую область. Отсутствие при этом новой полосы поглощения, характерной для ассоциатов родамина 6Ж, свидетельствует об образовании разнородных ассоциатов этих веществ, состоящих из мономеров родамина 6Ж и трипанового красного. Аналогичные изменения спектров поглощения родамина 6Ж наблюдаются и в присутствии бензопурпурина 4Б.

Образование разнородных ассоциатов подтверждается и температурными опытами (рис. 2, а, б, кривые б). При повышении температуры растворов, содержащих родамин 6Ж и второй краситель, при больших концентрациях наблюдается рост полосы поглощения родамина 6Ж, сопровождающийся небольшим смещением ее максимума в коротковолновую область. При увеличении концентрации трипанового красного или бензопурпурина 4Б форма спектра люминесценции родамина 6Ж остается неизменной. Однако при этом наблюдается тушение свечения молекул родамина 6Ж, что также свидетельствует об образовании их разнородных ассоциатов.

Таким образом, причины гипохромного эффекта в растворах красителей могут быть различными, и для их выяснения в каждом конкретном случае требуется изучение концентрационных и температурных зависимостей спектров поглощения красителей в различных растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левшин В. Л., Баранова Е. Г., Деркачева Л. Д., Левшин Л. В. Исследование ассоциации в концентрированных растворах красителей по спектрам абсорбции и люминесценции.— В кн.: Термодинамика и строение растворов. М., 1959, 275—285.
2. Левшин Л. В., Акбарова Д. М. Спектроскопическое изучение ассоциации родамина 6Ж в смесях пропилового спирта с различными неполярными растворителями.— Журн. прикл. спектроскопии, 1965, 2, 69—77.
3. Деркачева Л. Д. Концентрационные эффекты в растворах красителей диазинового ряда.— Изв. АН СССР. Сер. физич., 1956, 20, 410—418.
4. Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д., Савельев В. П. Спектральные свойства ассоциатов разнородных молекул красителей.— Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон., 1974, 15, № 2, 156—161.
5. Pugh D., Giles C. H., Duff D. G. Determination of the aggregation number of anionic dyes by studies of deviation from Beer's law.— Trans. Faraday Soc., 1971, 67, 563—573.
6. Förster Th. Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen, 1951, s. 237.
7. Митцель Ю. А., Левшин Л. В., Головина А. П., Бобровская Е. А. Спектроскопическое изучение состояния молекул родамина 6Ж в неполярных растворителях.— Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон., 1968, № 1, 74—79.

8. Левшин Л. В., Митцель Ю. А., Низамов Н. Особенности ассоциации молекул родаминовых красителей в неполярных растворителях.—Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон., 1968, № 6, 65—71.
9. Головина А. П., Митцель Ю. А., Левшин Л. В., Бобровская Е. А. Спектроскопическое изучение бесцветных форм молекул трифенилметановых и родаминовых красителей.—Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон., 1969, № 4, 36—41.
10. Низамов Н., Левшин Л. В., Джумадинов Р. Х., Атаходжаев А. К. Межмолекулярные взаимодействия в растворах родамина С и их спектроскопические проявления.—Журн. прикл. спектроскопии, 1975, 24, 271—275.
11. Джумадинов Р. Х. Спектроскопическое исследование межмолекулярных взаимодействий в растворах родаминовых красителей и некоторых других соединений. Автореф. канд. дис. Л., 1977, 19 с.

Поступила в редакцию
08.06.79

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1980, Т. 21, № 3

УДК 532.517.3

Е. В. АСТАШКИНА, Ю. М. ХОФ (ГДР)

О РОЛИ ТЕПЛОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ КОНВЕКЦИИ К ТУРБУЛЕНТНОСТИ

Известно, что с увеличением градиента температуры в подогреваемом снизу горизонтальном слое жидкости происходит переход от линейного режима теплопроводности к конвективному движению в виде роликов. При дальнейшем увеличении градиента после ряда бифуркаций возникает турбулентность. Классически [1] гидродинамическая турбулентность трактуется как существенное проявление бесконечного числа степеней свободы системы, что приводит к необходимости учета огромного числа (вообще говоря, некратных) мод как во времени, так и в пространстве (см., например, обзор [2]). Изучая процесс перехода от роликовой конвекции к турбулентности, можно, оставив в центре внимания лишь конвективные пространственные моды, получить при больших градиентах температуры довольно широкий спектр колебаний амплитуд этих мод во времени. В настоящей работе уделено внимание роли тепловых флуктуаций в эволюции временного спектра.

Исходная система уравнений (1) содержит уравнения Навье—Стокса, теплопроводности и непрерывности, в которых присутствуют гидродинамические флуктуации в форме, предложенной Ландау и Лифшицем [3]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = (\mathbf{v}\nabla)u + \frac{\partial P}{\partial x} / \rho - \nu \Delta u = \left(\frac{\partial S_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial S_{xz}}{\partial z} \right) / \rho, \quad (1)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = (\mathbf{v}\nabla)w + \frac{\partial P}{\partial z} / \rho - \nu \Delta w + g = \left(\frac{\partial S_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial S_{zz}}{\partial z} \right) / \rho,$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla)T - \chi \Delta T = - \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) / \rho c_p,$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

$$\langle S_{ij} S_{kl} \rangle_{r,r';t,t'} = 2\nu \rho k \bar{T} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \left(\delta_{ij} \delta_{ik} + \delta_{ik} \delta_{jl} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right),$$

$$\langle q_i q_j \rangle_{r,r';t,t'} = 2\chi c_p \rho k \bar{T}^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \delta_{ij} \quad (i, j, k, l = x, z),$$