

Из рис. 3 видно, что триплетное состояние молекул красителей при образовании разнородных ассоциатов испытывает незначительные изменения. Так, положение максимума полосы ФОС однородных ассоциатов (кривая 3) мало отличается от положения максимума спектра ФОС мономеров, а у разнородных ассоциатов (кривая 4) наблюдается длинноволновый сдвиг спектра ФОС на 20 нм. Величина же энергии, на которую изменяется положение уровня флуоресцентного состояния мономеров Р6Ж в процессе ассоциации, в пять раз превышает смещение триплетного состояния их молекул (кривая 1). В результате происходит уменьшение величины энергетической щели между уровнями  $S_1$  и  $T_1$  при однородной ассоциации на  $1400 \text{ см}^{-1}$  и на  $1800 \text{ см}^{-1}$  при разнородной ассоциации. Естественно, что сужение энергетической  $S_1-T_1$ -щели приводит к усилению внутримолекулярной интеркомбинационной конверсии. Данное обстоятельство и обуславливает тушение флуоресценции и эффективную ЗФ ассоциатов.

Таким образом, благодаря объединению молекул красителей единой сольватной оболочкой обеспечивается образование разнородных ассоциатов. При этом в молекулах происходит перераспределение вероятностей излучательных и безызлучательных переходов, за счет которого флуоресцентная способность у ассоциатов разнородных красителей в значительной степени утрачивается.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Салецкий А. М., Южаков В. И. // Квант. электроника. 1985. 12, № 2: С. 294. [2] Левшин Л. В., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения. М., 1989. [3] Южаков В. И., Салецкий А. М. // Журн. прикл. спектр. 1985. 42, № 5. С. 762. [4] Левшин Л. В., Салецкий А. М., Южаков В. И. // Журн. структ. химии. 1985. 26, № 6. С. 95. [5] Aliski R., Aliski M., Kawski A. // Z. Naturforsch. 1981. 36, N 11. P. 1158. [6] Перри Д. Г. Справочник инженера-химика. Л., 1969. Т. 1. [7] Игнатьева Л. А., Левшин Л. В., Осипова Т. Д., Полухин Ю. М. // Опт. и спектр. 1962. 13, № 3. С. 396. [8] Левшин Л. В., Акбарова Д. М. // Журн. прикл. спектр. 1965. 3, № 5. С. 441. [9] Брюханов В. В., Кеделе Г. А., Левшин Л. В. // Там же. 1978. 28, № 4. С. 741.

Поступила в редакцию  
22.01.90

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990. Т. 31. № 4

## АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 534.222.2

### ШИРОКОПОЛОСНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОЛЛОИДНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ТЕРМООПТИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА ЗВУКА

А. А. Карабутов, М. П. Магросов, Н. Б. Подымова, В. А. Пыж

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Предлагается схема широкополосного акустического спектрометра для изучения динамических свойств конденсированных сред. В качестве источника звуковых импульсов используется оптико-акустический генератор с термооптическим механизмом возбуждения звука. Получены частотные зависимости коэффициента поглощения звука в водных суспензиях бентонитовых глин в диапазоне 1–14 МГц, а также вычислены релаксационные параметры этих суспензий.

Как известно [1], основными трудностями широкополосной акустической спектроскопии является обеспечение эффективности возбуждения звука в широком частотном диапазоне, равномерности частотной

характеристики приемника и равномерности коэффициента пропуска-ния слоев склейки в широкой полосе частот.

В качестве источника широкополосных акустических сигналов це-лесообразно использовать термооптический генератор [2, 3], позволяю-щий получать короткие и мощные акустические импульсы. При термо-оптическом возбуждении звука спектр акустического возмущения

$$S(f) = K(f)F(f),$$

где  $f$  — частота,  $F(f)$  — спектр интенсивности поглощенного оптиче-ского излучения, а передаточная функция  $K(f)$  определяется физичес-кими параметрами поглощающей среды (в основном коэффициентом поглощения света  $\alpha_L$ ) и акустической нагрузкой ее границы [4, 5]. В нетеплопроводящих средах ( $\alpha_L \chi / C_0 \ll 1$ , где  $\chi$  — температуропровод-ность среды,  $C_0$  — скорость звука) передаточные функции имеют вид [6]

$$K_{\text{тр}}(f) = \frac{\beta C_0^2}{C_p} \frac{-i\Omega}{1 + \Omega^2}; \quad K_r(f) = \frac{\beta C_0^2}{C_p} \frac{1}{1 + \Omega^2} \quad (1)$$

( $K_{\text{тр}}$  — для свободной,  $K_r$  — для жесткой границы). Здесь  $\Omega = = 2\pi f / (\alpha_L C_0)$  — нормированная частота,  $\beta$  — коэффициент теплового расширения,  $C_p$  — теплоемкость среды. Из (1) следует, что при  $\Omega < 1$  возбуждение звука идет более эффективно при жесткой границе, а в области  $\Omega > 1$  — при свободной границе. Частоте  $\Omega = 1$  соответствует максимум эффективности возбуждения звука при свободной границе. Как видно из (1), при свободной границе возбуждение звука происхо-дит в более широкой полосе частот. Поэтому для спектроскопии в об-ласти частот до заданной  $f_{\text{max}}$  при свободной границе необходимо брать среды с коэффициентом поглощения  $\alpha_L > 2,3 f_{\text{max}} / C_0$ , а при жесткой —  $\alpha_L > 6,3 f_{\text{max}} / C_0$  (снижение эффективности в два раза).

Для термооптического возбуждения звука в широкой полосе частот необходимо использовать достаточно короткие лазерные импульсы, что-бы спектр интенсивности света простирался до частоты  $f \gtrsim f_{\text{max}}$ . По-этому характерная длительность лазерного импульса  $\tau_L < f_{\text{max}}^{-1}$ . Для типичных режимов модуляции добротности твердотельных лазеров возможна акустическая спектроскопия с термооптическим генератором в полосе частот до 60–100 МГц. Это требует коэффициентов погло-щения света  $\alpha_L > 4 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$  для твердых генераторных сред и в 3–4 раза больше — для жидких.

Существенным требованием к свойствам генератора акустического импульса является линейная зависимость его сигнала от энергии лазер-ного импульса (независимость спектра возбуждаемой волны от погло-щенной энергии). Для этого необходимо выбирать среды с возможно более слабой зависимостью теплофизических параметров от темпера-туры. Одновременно необходимо учитывать, что при высокой эффек-тивности термооптического возбуждения звука в данной среде требо-вания к лазеру не будут чрезмерно сильными. Поэтому в качестве термооптического генератора акустических импульсов использовалось стекло СЗС-22 (свободная граница) и ртуть (зажатая граница). В пер-вом из них максимум в спектре сигнала приходится на частоту  $f \approx 10$  МГц, полоса эффективно возбуждаемых частот составляла 2–27 МГц (при снижении точности возможны измерения и в более широкой полосе). Для ртутного генератора передаточная функция пос-тоянна в полосе частот вплоть до гигагерц [6], поэтому спектр звука повторял спектр лазерного импульса. В области низких частот

$f \approx 2 \div 4$  МГц была заметной дифракция, что связано с ограниченностью поперечных размеров луча или кюветы.

Прием акустических сигналов проводился специально изготовленными во ВНИИОПиКе [7] текстурированными пьезопленками с резонансными частотами в диапазоне 120–160 МГц. Пленка напылялась на кварцевый звукопровод и помещалась в дюралевый корпус с плоскопараллельным фланцем, служившим входной гранью пьезоприемника. Типичное значение чувствительности приемников составляло  $(2,0 \div 4,0) \cdot 10^{-7}$  В/Па.

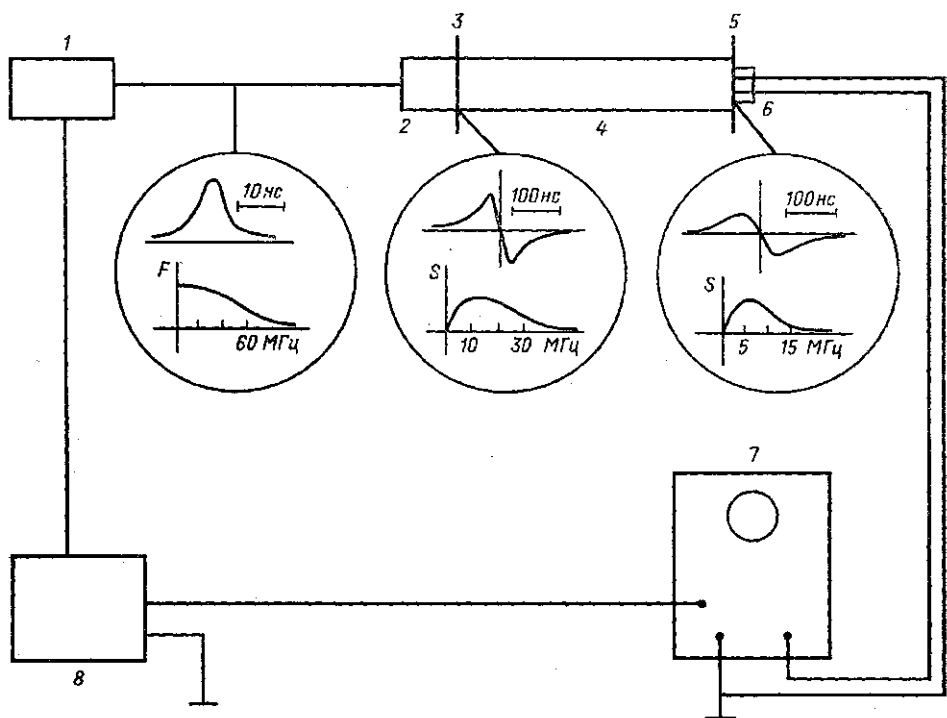


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — излучатель ЛТИПЧ—5; 2 — оптико-акустический генератор; 3, 5 — фланцы, 4 — исследуемая среда, 6 — пьезоприемник, 7 — осциллограф, 8 — синхронизатор

Термооптические генераторы видеоимпульсов позволяют использовать в акустических спектрометрах «толстые» жидкие слои склейки между генератором, исследуемым веществом и приемником. Толщина слоя склейки определяется нижней граничной частотой и в нашем случае ( $f_{\min} \approx 1$  МГц) может составлять 1–3 мм. В экспериментах по акустической спектроскопии твердых тел целесообразно использовать в качестве иммерсионной среды ртуть ввиду большой величины ее акустического импеданса.

Калибровка акустического тракта приемника проводилась с помощью ртутного термооптического генератора. Сравнение спектра электрического сигнала со спектром лазерного импульса показало, что чувствительность приемника практически постоянна в полосе частот вплоть до 40 МГц. С использованием эталонной среды спектроскопия возможна и в более широкой полосе частот (до 60 МГц, что определялось длительностью лазерного импульса).

Точность измерения коэффициента поглощения звука  $\Delta\alpha_s$  определяется толщиной исследуемой среды  $h$  и относительной точностью измерения амплитуд спектральных гармоник  $\delta$ :  $\Delta\alpha_s \approx \delta h^{-1}$ . В нашем случае она оценивается величиной  $\Delta\alpha_s \approx 0,1 h^{-1}$ . Поэтому относительная точность измерения коэффициента поглощения звука мала в области низких частот (мала сама величина  $\alpha_s$ ) и в области высоких частот (большая величина  $\delta$ ).

Использованная схема акустического спектрометра представлена на рис. 1. Для возбуждения звука использовались импульсы YAG—Nd<sup>3+</sup>-лазера на длине волны 1,06 мкм длительностью 12÷15 нс, диаметр пятна 4 мм (распределение интенсивности по сечению близко к гауссовому) и энергией 5÷35 мДж. Форма импульса и его спектр изображены на рис. 1 в круге. Часть излучения делительной пластиной (не показана) отводилась на схему контроля энергии импульса. Генератор на стекле СЗС-22 возбуждал акустический импульс с длительностью порядка  $10^{-7}$  с (см. рис. 1). Форма акустического импульса, прошедшего исследуемую среду, регистрировалась на осциллографе С9-4А, синхронизованном с лазером через блок управления модулятором СУМ-7. Спектральный анализ сигналов проводился на ЭВМ СМ-4. Форма и спектр выходного сигнала также изображены на рис. 1.

Коэффициент поглощения звука определялся делением спектра акустического сигнала, прошедшего исследуемую среду, на спектр сигнала, прошедшего слой эталонной среды такой же толщины. В нашем случае в качестве эталонной среды применялась дистиллированная вода. Вносились поправки на коэффициенты отражения звука на каждой из границ раздела, а также на дифракцию.

Описанная методика была использована для измерения поглощения звука в коллоидных растворах. Исследовались модифицированные (тип «А») и немодифицированные (тип «Б») водные суспензии бентонитовой глины различной концентрации (10%, 13 и 16%). Ранее [8] изучалось распространение ударных волн в этих растворах и было обнаружено аномальное увеличение давления за фронтом волны (в 5÷10 раз). Эти эксперименты проводились в диапазоне частот до 100 кГц. Поскольку в непрерывном режиме такой эффект невозможен, то представляет интерес исследование свойств коллоидных растворов в импульсном режиме.

Зависимость  $\alpha_s(f)$  для суспензий двух типов различной концентрации представлена на рис. 2. Измерения проводились при толщине слоев 10 мм. Ввиду большого затухания коэффициент поглощения звука определен с достаточной точностью только в диапазоне частот до 14÷15 МГц. Общая закономерность в характере этой зависимости соответствует релаксационной модели Мандельштама—Леонтовича с одним временем релаксации, в которой коэффициент поглощения звука, обусловленный объемной вязкостью, определяется по формуле

$$\alpha_s(f) = \frac{m}{2C_0} \frac{(2\pi f)^2 \tau_R}{1 + (2\pi f \tau_R)^2},$$

где  $\tau_R$  — время релаксации среды,  $C_0$ ,  $C_\infty$  — скорости звука: равновесная и при  $f \rightarrow \infty$ ,  $m = (C_\infty/C_0)^2 - 1$ . Частота, на которой происходит насыщение коэффициента поглощения звука, имеет порядок  $\tau_R^{-1}$ .

На основании экспериментальных данных было получено, что для суспензий различной концентрации величина  $f^2/\alpha_s$  зависела от квадрата частоты линейно (рис. 3). Такая зависимость подтверждает предположение о наличии одного времени релаксации в водных суспензиях

бентонитовых глин и оправдывает возможность применения релаксационной модели для описания их динамических свойств в диапазоне частот 1—14 МГц.

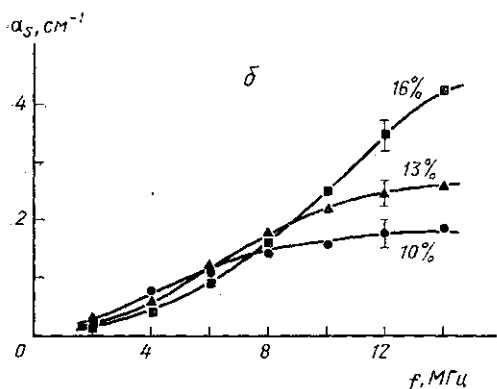
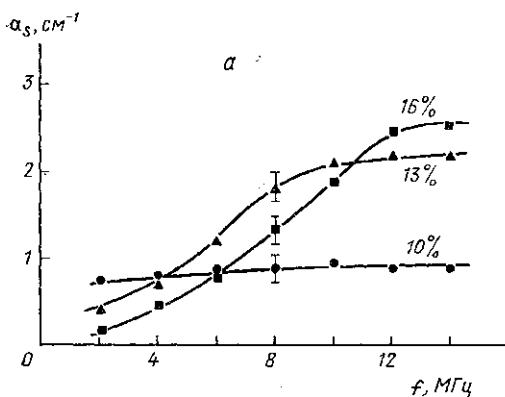


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения звука от частоты для водных суспензий бентонитовых глин типа «А» (а) и типа «Б» (б) различных концентраций

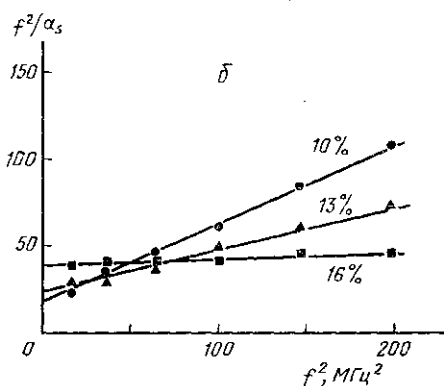
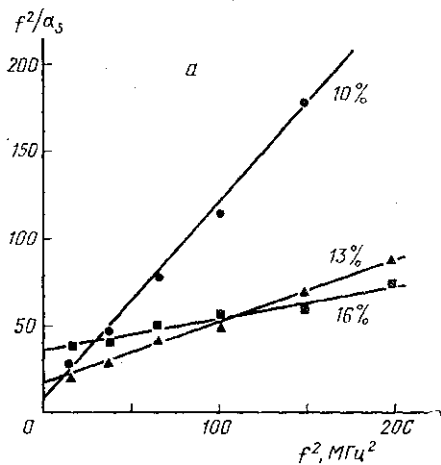


Рис. 3. Расчетные кривые для определения релаксационных параметров суспензий типа «А» (а) и типа «Б» (б) различных концентраций

С использованием релаксационной модели Мандельштама—Леонтовича и полученной зависимости  $\alpha_s(f)$  были вычислены релаксационные параметры водных суспензий бентонитовых глин, приведенные в таблице, где  $\alpha_\infty = m / (2\tau_R C_0)$ .

Тип суспензии	Концентрация $n, \%$	$\alpha_\infty, \text{см}^{-1}$	$\tau_R, \text{нс}$	$m$	$\bar{m}$
А	10	$1,0 \pm 0,1$	$50 \pm 6$	0,015	$0,015 \pm 0,003$
А	13	$1,8 \pm 0,2$	$21 \pm 3$	0,011	
А	16	$5,9 \pm 0,5$	$11 \pm 2$	0,019	
Б	10	$2,2 \pm 0,4$	$26 \pm 3$	0,017	$0,022 \pm 0,003$
Б	13	$4,8 \pm 0,9$	$16 \pm 2$	0,023	
Б	16	$9,5 \pm 2,0$	$9 \pm 1$	0,025	

На основании результатов проведенных экспериментов можно сделать выводы.

1. Водные суспензии бентонитовых глин в диапазоне частот 1—14 МГц могут быть описаны релаксационным уравнением состояния с одним временем релаксации.

2. Время релаксации сильно зависит от концентрации и технологии предварительной обработки суспензии (ее типа), и эта зависимость, по-видимому, близка к степенной (рис. 4). Параметр релаксации  $m$  оказывается порядка 1—2% и от концентрации суспензии практически не зависит.

3. Для суспензии типа «А» (модифицированной) в определенном диапазоне концентраций наблюдается тенденция к ее «самопросветлению» — с ростом концентрации суспензии коэффициент поглощения звука уменьшается. Это находится в соответствии с результатами экспериментов по распространению ударных волн в суспензиях бентонитовых глин [8].

Таким образом, предлагаемая методика широкополосной ультразвуковой спектроскопии может быть полезна для оперативного контроля и исследования физико-химических свойств различных веществ, применяемых в биологических, химических, геологических исследованиях и в технологии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М., 1972. [2] Лямшев Л. М., Седов Л. В. //Акуст. журн. 1981. 27. № 1. С. 5. [3] Акхтанов С. А., Гусев В. Е., Карабутов А. А. //Infrared Phys. 1989. 29, № 2—4. Р. 815. [4] Бурмистрова Л. В., Карабутов А. А., Портнягин А. И. и др. //Акуст. журн. 1978. 24, № 5. С. 655. [5] Карабутов А. А., Руденко О. В., Черепецкая Е. Б. //Акуст. журн. 1979. 25, № 3. С. 383. [6] Карабутов А. А., Уваров А. В. //Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1988. 29, № 5. С. 64. [7] Веселовский И. А., Дорожкин Л. М., Лазарев В. В. и др. //Акуст. журн. 1987. 33, № 5. С. 834. [8] Пыж В. А. //Журн. прикл. мех. и техн. физики. 1986, № 3. С. 94.

Поступила в редакцию  
18.12.89

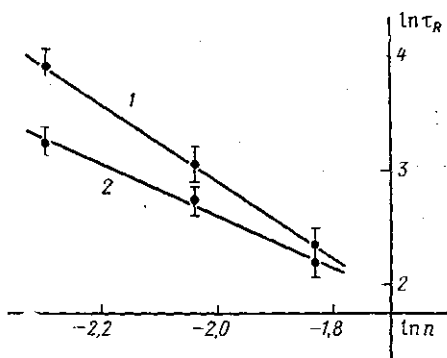


Рис. 4. Зависимость времени релаксации  $\tau_R$  от концентрации суспензии: 1 — тип «А»,  $\tau_R \sim n^{3,0}$ , 2 — тип «Б»,  $\tau_R \sim n^{2,5}$