

нии спектров, и, следовательно, данные работ [3, 4] не подтвердились. Было замечено, что не существует корреляции между поведением спектров поглощения и флуоресценции для данного типа РОВ, что согласуется с данными других авторов [8]. Это позволяет предположить, что доля РОВ, обладающая люминесцентной способностью, вносит незначительный вклад в полосу поглощения всего РОВ.

4. УФ-излучение приводит к изменениям всех спектральных характеристик РОВ, которые в дальнейшем (при наблюдении в течение трех суток) не исчезали.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сафронова Н. С. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1989.
[2] Smart P. L., Finlayson B. L., Rylands W. D., Ball C. M. // Water Research. 1976. 10. P. 805. [3] Самохина И. А., Тибилев А. С. // Изв. АН СССР, ФАО. 1989. 25, № 3. С. 221. [4] Самохина И. А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1990. [5] Пацаева С. В., Филиппова Е. М., Чубаров В. В., Южаков В. И. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1991. 32, № 4. С. 76. [6] Goldberg M. C., Negomir P. M. // Luminescence Applications in Biological, Chemical, Environmental, and Hydrological Sciences/Ed. by M. C. Goldberg, ACS Symposium Series 383, 1990. [7] Столяров К. П., Григорьев Н. Н. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Л., 1967. [8] Шифрин К. С. Введение в оптику океана. Л., 1983.

Поступила в редакцию
01.04.91

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1991. Т. 32, № 6

УДК 532.77; 535.372

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭТИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДАМИ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА

М. В. Березин, Л. А. Дергачева, Л. В. Левшин, А. М. Салецкий, А. В. Червяков

(кафедра общей физики для физического факультета)

Методами корреляционной спектроскопии рассеянного света и люминесцентного зонда проведено исследование водных растворов этилового спирта. Показано, что при добавлении в воду C_2H_5OH до концентраций, меньших 10% по объему, происходит адсорбция молекул спирта на поверхности кластеров, за счет чего их объем увеличивается. Дальнейшее увеличение количества спирта приводит к разрушению кластеров. Из анализа поляризационных и кинетических характеристик люминесценции эозина установлено, что в водном растворе этанола в области концентраций 20—80% происходит микрорасплавление. Из корреляционных характеристик рассеянного света определен объем одной из микрофаз раствора.

Для водных растворов неэлектролитов характерно резкое изменение физико-химических характеристик в области их малых концентраций. Это касается свойств, зависящих как от плотности упаковки молекул, так и от их смещения из положения равновесия. Например, исследования растворимости газов в водно-спиртовых растворах [1] показали, что при низкой температуре и концентрации спирта $x < 0,03$ (x — мольная доля спирта) газ и спирт стабилизируют структуру воды. При $0,03 < x < 0,20$ газ стабилизирует, а спирт разрушает ее структуру. В области больших концентраций оба вещества обладают разрушающим действием.

В работе [2] на основе исследования растворов неэлектролитов при их малой концентрации показано, что стабилизация структуры воды сопровождается разрывом водородных связей вода—вода и за-

меной их на более слабые связи вода—неэлектролит. В области же концентраций электролита $x=0,3-0,7$ предположено наличие процесса разделения раствора на микрофазы (микрорасслаивание) [3]. На основе этого предположения создана модель богатых водой микрофаз (глобул), которая позволяет определить их состав и размеры. Показано, что водородные связи между молекулами воды в глобуле слабее, чем в чистой воде.

Все описанные изменения свойств водно-спиртовых растворов не удается объяснить лишь образованием связей между молекулами H_2O и неэлектролита. Для их истолкования приходится учитывать влияние растворенных молекул на структуру воды.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию структуры водных растворов этилового спирта с помощью корреляционной спектроскопии рассеянного света, а также флуоресцентной и фосфоресцентной спектроскопии.

Объектами исследования служили бидистиллированная вода (с проводимостью $\kappa=1,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и этиловый спирт, который очищался и осушался по стандартным методикам [4]. Контроль за его чистотой осуществлялся по УФ-спектрам поглощения, которые сравнивались со стандартными спектрами [4]. В качестве люминесцентного зонда использовалась анионный краситель эозин с концентрацией $C=10^{-5}$ моль/л.

Спектры поглощения регистрировались на спектрометре «Specord-M40», спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре «Hitachi MPF-4». Погрешность определения положения максимума спектра поглощения составляла $\pm 0,05$ нм, а флуоресценции $\pm 0,5$ нм. Полуширина электронных спектров определялась с точностью $\pm 0,5$ нм. Кинетики затухания флуоресценции снимались на пикосекундном флуориметре, описанном в работе [5]. Временное разрешение прибора составило $\sim 10^{-11}$ с. Степень поляризации флуоресценции измерялась на спектрофлуориметре «MPF-4», снабженном дополнительным устройством, поляризующим свет. Измерения температурной зависимости анизотропии флуоресценции проводились при помощи приставки, описанной в работе [6].

Кинетические характеристики долгоживущей люминесценции эозина изучались на импульсном спектрофлуориметре с лазерным возбуждением. В качестве импульсного источника возбуждения применялся лазер на YAG:Nd³⁺ с модулированной добротностью (длительность импульса 20 нс). Для возбуждения образцов использовалась вторая гармоника излучения с длиной волны $\lambda=532$ нм, спектр люминесценции выделялся с помощью монохроматора МДР-6. Сигнал регистрировался фотоэлектронным умножителем ФЭУ-84 и осциллографом С8-17.

В работе использовался также монодинный спектрометр рассеянного света. Источником света являлся гелий-неоновый лазер ($\lambda=632,8$ нм). Луч лазера падал на боковую поверхность кюветы с размерами 10×10 мм, в которой находилась исследуемая жидкость. Интенсивность рассеянного света регистрировалась в режиме счета фотонов под углом 90° фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79.

Обработка данных по рассеянию света проводилась корреляционно-спектральным методом, заключающимся в вычислении корреляционной функции $G(\tau)$ [7]:

$$G(\tau) = \int_0^{\infty} E(t) E(t + \tau) dt, \quad (1)$$

где $E(t)$ — набор данных, измеряемых с некоторым шагом τ , и вычислении фурье-спектра функции $G(\tau)$ (спектр мощности случайной величины)

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp\{i\omega\tau\} d\tau. \quad (2)$$

При любом спектральном методе минимальное расстояние по частоте $\Delta\nu$ между спектральными линиями, которые могут быть разделены, связано со временем наблюдения t соотношением $\Delta\nu t > 1$. С учетом этого в работе было выбрано время наблюдения измерения $t = 5120$ с, что обеспечивало спектральное разрешение $\Delta\omega = 10^{-4}$ Гц.

Если выборка содержит M значений выходного сигнала, следующего через время t , то погрешность (среднеквадратичное отклонение) будет определяться как $1/\sqrt{M}$. В наших измерениях относительная погрешность составляла 10%.

Долгое время считалось, что по своей структурной однородности вода близка к идеальному кристаллу. Однако в работах [8, 9] были зарегистрированы периодические колебания интенсивности рассеянного света и ее растворами света с амплитудой, отклоняющейся на 10—40% от максимального значения интенсивности. Периоды таких колебаний составляют от десятков секунд до десятков минут. Эти результаты указывают на структурную неоднородность водных систем.

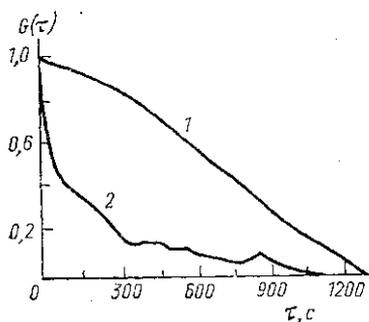


Рис. 1. Корреляционная функция $G(\tau)$ при рассеянии света водными растворами этанола концентрации (в объемных долях) 3% (1) и 8% (2)

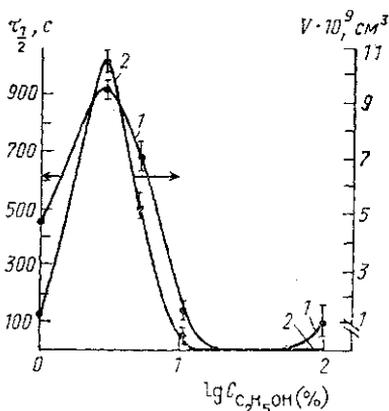


Рис. 2. Зависимость $\tau_{1/2}$ (1) и объемов рассеивателей (2) водного раствора этанола от концентрации C_2H_5OH

Известно [9], что корреляционная функция $G(\tau)$ рассеянного света описывает временные изменения характеристик рассеивателей. Поэтому в работе были исследованы корреляционные функции $G(\tau)$ водных растворов этанола. Из рис. 1, где представлены значения $G(\tau)$ для водных растворов этилового спирта различной концентрации, видно, что изменение содержания спирта в воде вызывает резкое изменение зависимости $G(\tau)$, причем время корреляции $\tau_{1/2}$ (равное промежутку времени, за которое $G(\tau)$ уменьшается до значения 0,5) в зависимости от концентрации C_2H_5OH имеет немонотонный характер. Кривая 1 на рис. 2 представляет собой зависимость $\tau_{1/2}$ от $C_{C_2H_5OH}$.

Для того чтобы определить искомые динамические характеристики исследуемого объекта, необходимо на основе той или иной его модели построить выражение для спектра мощности, а затем, путем сравнения экспериментального и теоретического спектров, определить параметры этого объекта.

К сожалению, несмотря на большое число предложенных в литературе моделей, ни одна из них не подходит для описания нашей системы. Во-первых, все они основаны на предположении, что рассеиватели имеют размеры меньшие, чем длина световой волны. Во-вторых, в основном эти модели рассматривают невзаимодействующие одинаковые сферические частицы, в то время как для нашей системы характерно наличие сильных межмолекулярных взаимодействий.

Для качественного анализа полученных результатов будем считать, что рассеиватели являются сферическими образованиями, находящимися только в трансляционном движении. Тогда для времени корреляции можно записать [10]

$$1/\tau_{1/2} = kTg^2/(6\pi R\eta), \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, η — вязкость раствора, R — радиус рассеивающей частицы, $g = (4\pi l \sin \theta/2)/\lambda$ (угол рассеяния $\theta = 90^\circ$, $\lambda = 632,8$ нм — длина волны света, n — показатель преломления среды).

С помощью выражения (3) был определен радиус рассеивающих частиц, а затем и их объем, зависимость которого от концентрации спирта изображена на рис. 2 (кривая 2). Из рисунка следует, что в чистой воде наблюдается существование рассеивающих объектов большого объема (кластеров), резкое же изменение динамических характеристик исследуемого объекта происходит в основном в водных растворах этанола малой концентрации (до 10% C_2H_5OH). При добавлении спирта увеличивается объем рассеивателей (по всей вероятности, происходит адсорбция молекул неэлектролита на поверхности кластера), максимальное значение объема достигается при $C_{C_2H_5OH} = 3\%$. Дальнейшее увеличение концентрации спирта приводит к уменьшению объема кластеров, и при $C_{C_2H_5OH} = 10\%$ они разрушаются. Как уже отмечалось, в области концентраций спирта больших 10% наступает процесс микрорасплаивания, в растворе присутствуют глобулы, состоящие из 300 молекул воды и 80 молекул спирта [3]. Объем таких глобул, определенный по нашей методике, составляет $3 \cdot 10^{-12}$ см³.

Для дальнейшего более детального исследования структуры водных растворов этилового спирта в работе был применен метод люминесцентного зонда, в качестве которого были использованы молекулы красителя эозина. Известно, что смещение спектров поглощения и люминесценции молекул красителей, происходящее при переходе от одного растворителя к другому, обусловлено изменением величины энергии стабилизации их основного и возбужденного состояний, вызванным различным характером взаимодействия молекул красителя с молекулами окружающей среды.

В работе были измерены спектры поглощения и флуоресценции молекул эозина при различных содержаниях спирта в водно-спиртовых смесях. Зависимости положений максимумов спектров поглощения (кривая 1) и флуоресценции (кривая 2) от концентрации спирта в смеси изображены на рис. 3, откуда следует, что положение максимумов спектров и их полуширины (кривые 3, 4) сильно зависят от состава смеси растворителей. При этом наиболее сильное изменение этих характеристик происходит при концентрации спирта менее 10%. В ин-

тервале концентраций от 10% до 80% спектральные характеристики зонда практически остаются постоянными, что указывает на неизменность структуры водно-спиртовой смеси (в этой области происходит микрорасплаивание). При малых концентрациях H_2O в смеси растворителей также наблюдается изменение спектров поглощения и флуоресценции эозина.

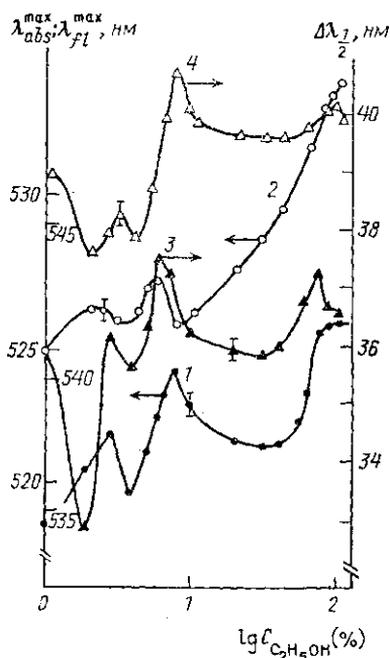


Рис. 3. Зависимости положения максимума спектра поглощения (1) и флуоресценции (2), а также полуширины полосы поглощения (3) и флуоресценции (4) эозина ($C=10^{-5}$ моль/л) от состава смеси воды с пропиловым спиртом

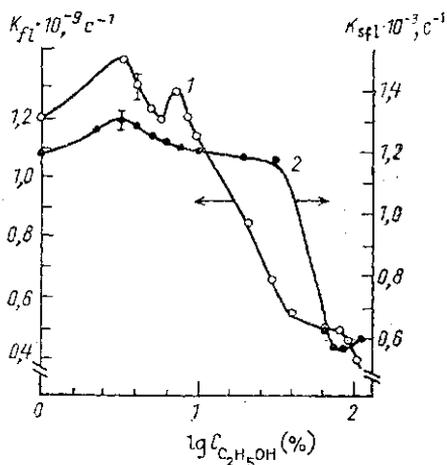


Рис. 4. Зависимости констант скоростей затухания флуоресценции (1) и замедленной флуоресценции (2) эозина ($C=10^{-5}$ моль/л) от содержания C_2H_5OH в водно-спиртовой смеси

Приведенные спектральные изменения, а также подобные данные, полученные ранее для других органолюминофоров [11, 12], можно рассматривать как результат влияния изменения состава сольватной оболочки (СО) молекул красителя на положение максимумов спектра поглощения и люминесценции эозина. Это влияние должно также проявляться и в кинетике дезактивации как синглетных, так и триплетных состояний молекул красителя. Действительно, исследования показали, что кинетика затухания флуоресценции растворов эозина в H_2O с C_2H_5OH сильно зависит от состава бинарного растворителя (рис. 4). При этом состав бинарного растворителя существенно влияет не только на константу затухания флуоресценции эозина K_{fl} (рис. 4, кривая 1), но и на константу скорости затухания его замедленной флуоресценции K_{sfl} (рис. 4, кривая 2).

В связи с тем что замедленная флуоресценция определяется диффузией молекул, по зависимости $K_{sfl}(C_{C_2H_5OH})$ можно судить о структуре водно-спиртовых растворов. При концентрации спирта до 20% константа K_{sfl} практически не меняется (рис. 4, кривая 2), что указывает

на то, что константа диффузии молекул постоянна. В то же время в этой области концентраций C_2H_5OH растет объем кластера (рис. 2, кривая 2). Это означает, что увеличение кластеров происходит за счет адсорбции молекул C_2H_5OH на их поверхности. При концентрациях спирта больших 30% константа K_{qfl} достигает минимума. Водно-спиртовые смеси, которым соответствует минимум константы дезактивации триплетного состояния молекул красителя, также отличаются меньшей величиной коэффициента взаимодиффузии молекул смеси. На этом участке изменения состава смеси наступает разрушение кластеров и возникает микрогетерогенное строение жидкости. Состав СО у молекул красителя в таких растворах не изменяется.

При дальнейшем увеличении содержания спирта происходит разрушение микрогетерогенной структуры смеси, вязкость ее уменьшается. В СО молекул эозина осуществляется полная замена молекул воды на молекулы спирта. Это приводит к некоторому возрастанию константы скорости дезактивации триплетных состояний молекул эозина (рис. 4, кривая 2).

Наши измерения показали, что состав смеси растворителей влияет не только на излучательные, но и на безизлучательные переходы в молекулах эозина. В таблице представлены значения квантового выхода флуоресценции B_{qfl} и константы внутренней конверсии K_{ic} эозина в различных бинарных смесях H_2O с C_2H_5OH .

Значения квантового выхода флуоресценции B_{qfl} и констант внутренней конверсии K_{ic} молекул эозина в смесях H_2O с C_2H_5OH

Концентрация C_2H_5OH , %	B_{qfl}	$K_{ic} \cdot 10^{-8}$, с
0	0,15	5,7
10	0,18	4,2
30	0,3	2,5
70	0,45	1,7
80	0,48	1,5
100	0,60	1,1

Из таблицы видно, что с ростом концентрации спирта происходит уменьшение константы внутренней конверсии K_{ic} и одновременное возрастание квантового выхода флуоресценции B_{qfl} эозина. Это свидетельствует о том, что водородные связи не являются определяющими в изменении констант скоростей излучательных и безизлучательных переходов, которые вызываются сильным изменением взаимодействия между молекулами СО и молекулами растворенного вещества. Поэтому представляло интерес исследование формы и состава СО молекул эозина. Это можно сделать, изучая поляризационные характеристики свечения его растворов в водно-спиртовых смесях, так как изменение состава СО красителя влияет на степень анизотропии их флуоресценции r .

Качественный анализ СО молекул эозина можно провести на основании соотношения, полученного в [13]:

$$r = r_0 \frac{1 + AkT/V\eta}{1 + [(1 + A)k\tau T/V\eta]} \quad (4)$$

где r , r_0 — коэффициенты анизотропии и предельной анизотропии испускания; V — объем молекул эозина вместе с СО; τ — среднее время жизни их возбужденного состояния; η — динамическая вязкость раствора; T — его температура; $A = 1/6kT$ — параметр, характеризующий отклонение формы СО от сферической; k — постоянная Больцмана; I — момент инерции молекулы красителя вместе с СО.

Значения r и r_0 определялись из зависимости $r^{-1}(T/\eta)$, которая в интервале температур от +20 до -20°C приближалась к линейной.

Вязкость водно-спиртовой смеси η_m определялась из соотношения [14]

$$\eta_m^{1/3} = x_1 \eta_1^{1/3} + x_2 \eta_2^{1/3}, \quad (5)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли компонентов смеси; η_1 и η_2 — их динамические коэффициенты вязкости.

На рис. 5 представлены рассчитанные таким образом зависимости V и A от концентрации спирта в водном растворе. На этом же рисунке схематично изображены формы СО эозина в растворах с различным содержанием C_2H_5OH .

Из рис. 5 видно, что для концентраций спирта, при которых происходит увеличение размеров кластеров, СО эозина остается неизменной. Отсюда следует, что молекулы спирта адсорбируются на поверхности кластеров и не влияют на люминесцентные зонды, находящиеся внутри них. В области концентраций спирта, где происходит микрорасплаивание (кластеры там уже отсутствуют), молекулы спирта, внедряясь в СО эозина, приводят к тому, что она увеличивается и принимает при этом эллипсоидальную форму. При больших концентрациях спирта в СО молекул эозина происходит полная замена молекул воды на молекулы спирта, объем ее уменьшается, а форма вновь приближается к сферической.

Проведенные эксперименты позволяют предложить следующую картину физических процессов, происходящих в водно-спиртовых растворах. В воде существуют образования (кластеры), размеры которых достигают десятков микрометров. При добавлении к ней C_2H_5OH происходит адсорбция молекул спирта на их поверхности, за счет чего объем кластеров увеличивается. Дальнейший рост концентрации спирта приводит к разрушению кластеров. В области концентрации спирта ~ 20 — 80% в растворе существуют две фазы (микрорасплаивание). При больших концентрациях C_2H_5OH происходит разрушение микрогетерогенной структуры смеси растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ven-Naim A. // J. Phys. Chem. 1967. 71. P. 4002. [2] Горбунов Б. З., Козлов В. С., Наберухин Ю. И. // Журн. структ. химии. 1975. 16, № 5. С. 808. [3] Горбунов Б. З., Наберухин Ю. И. // Журн. структ. химии. 1975. 16, № 5. С. 816. [4] Гордон А., Форд Ф. Спутник химика. М., 1976. [5] Pashenko V. Z., Protasov S. P., Rubin A. W. et al. // Biochim. et Biophys. Acta. 1976. 408. P. 143. [6] Левшин Л. В., Наумов А. В., Салецкий А. М., Южаков В. И. // Приб. и

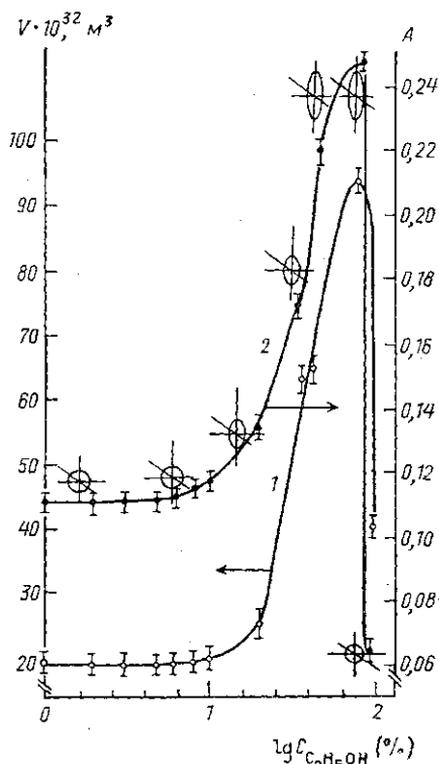


Рис. 5. Зависимости объема молекулы эозина с СО (1) и коэффициента несферичности A (2) от состава смеси растворителей H_2O с C_2H_5OH

техн. эксперимента. 1982. № 2. С. 198. [7] Ваттс Д., Дженкинс А. Введение в спектральный анализ. Т. 1, 2. М., 1971. [8] Черников Ф. Р. // Биофизика. 1986. 31, № 4. С. 234. [9] Кузнецов В. Н., Левшин Л. В., Салецкий А. М., Черников Ф. Р. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1989. 30, № 5. С. 74. [10] Лебедев А. Д., Левчук Ю. Н., Ломакин А. В., Носкин В. А. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. Киев, 1987. [11] Белякова В. М., Вукс М. Ф., Рапорт В. Л. // Журн. структ. химии. 1981. 22, № 4. С. 83. [12] Левшин Л. В., Салецкий А. М., Южаков В. И. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1985. 26, № 4. С. 73. [13] Aliski R., Aliska M., Kawski A. // Z. Naturforsch. 1981. A 36. P. 1158. [14] Перри Д. Г. Справочник инженера-химика. Л., 1969. С. 27—115.

Поступила в редакцию
22.04.91

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1991. Т. 32, № 6

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.4

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ ХРУПКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

К. Л. Зарембо, Л. К. Зарембо

(кафедра акустики)

Определена вероятность повышенной концентрации микродефектов в малом объеме, не зависящая от формы последнего. На основании этого с привлечением представлений типа Гриффитса определена вероятность разрыва в зависимости от приложенного напряжения, анализируется размерный эффект, а также зависимость предела прочности от средней концентрации дефектов.

В данной работе рассматривается следующая модель хрупкого разрушения. В силу случайного характера распределения дефектов по объему тела некоторое их количество может сконцентрироваться в достаточно малой области. В результате этого образуется слабое сечение, которое при определенном внешнем напряжении формирует растущую трещину, что и приводит в конечном счете к разрыву образца. Статистический характер хрупкого разрушения подтверждается разбросом значений предела прочности при испытании одинаковых образцов [1].

Таким образом, задача определения прочности сводится к вычислению вероятности того, что в данном образце имеется слабое сечение, которое становится неустойчивым при заданном напряжении.

Рассмотрим твердое тело объема V , в котором создано однородное поле растягивающих напряжений p . Предположим, что в этом теле случайным образом распределено N одинаковых дефектов; дефекты считаются невзаимодействующими в пределах их эффективного объема, и, следовательно, равновероятно попадание дефекта в любую точку тела. При этом попадание m дефектов в объем Δ приводит при заданной нагрузке p к разрушению образца, т. е. вероятность разрушения W_m есть вероятность попадания m точек из N , случайным образом распределенных по объему V , в объем $\Delta \ll V$. Эта вероятность найдена в приложении (П.11).