

В.Є. ЧЕЧКО,^{1,2} В.Я. ГОЦУЛЬСКИЙ³

¹ ОНУ ім. І.І. Мечникова, кафедра теоретичної фізики та астрономії
(Вул. Пастера, 42, Одеса 65082; e-mail: AstandPPWT@ukr.net)

² ОНУ ім. І.І. Мечникова, НДІ фізики
(Вул. Пастера, 27, Одеса 65082; e-mail: AstandPPWT@ukr.net)

³ ОНУ ім. І.І. Мечникова, кафедра загальної та хімічної фізики
(Вул. Дворянська, 2, Одеса, Одеська область, 65000; e-mail: vygot@onu.edu.ua)

АНОМАЛЬНЕ (ДОДАТКОВЕ) РОЗСІЯННЯ СВІТЛА У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ КСІ

УДК 539

В роботі вивчається молекулярне розсіяння світла в розведених водних розчинах хлориду калію. Експериментально показано наявність аномального (додаткового) молекулярного розсіяння світла в інтервалі від 0,001 до 0,004 мольних часток електроліту. Проведено зіставлення отриманих даних з літературними даними по розсіянню світла в водних і неводних розчинах хлориду калію. Обґрунтовано відсутність додаткового розсіяння в опублікованих раніше роботах.

Ключові слова: розсіяння світла, розчини електролітів.

1. Вступ

Вивчення молекулярного розсіяння світла (МРС) в розбавлених водно-спиртових розчинах (мольна концентрація яких не перевищує 0,1) понад півстоліття тому дозволило встановити існування особливих точок розчинів [1–3]. В околі цих точок інтегральна інтенсивність МРС зростає на порядок і більше [1–3], а напівширина спектрів МРС виявляється на декілька порядків вужче в порівнянні з напівшириною спектрів, що відповідають концентраційному розсіянню світла [4]. У циклі робіт [5–11] показано, що особливі точки такого роду практично точно збігаються з точками перетину концентраційних кривих контракції розчинів за різних температур. Це означає, що фізична природа цих точок є однією і тією самою, чи, точніше, зумовлена контракцією (ущільненням) – виникненням від’ємного надлишкового об’єму розчинів під дією електростатичних полів, створених домішковими молекулами спиртів. Головним чином, це зумовлено дипольними моментами молекул.

Аналогічна контракція систем буде спостерігатися у водних розчинах електролітів. У цьому випадку, вочевидь, ефект контракції буде виражений значно сильніше і тому особливі точки можуть спостерігатися за концентрацій, менших у порівнянні з відповідними концентраціями для водних розчинів спиртів приблизно на порядок.

У цій роботі досліджувалась концентраційна поведінка інтегральної інтенсивності молекулярного розсіяння світла у водному розчині хлористого калію. Особлива увага звертається на концентраційну залежність інтенсивності МРС за концентрацій (0–0,004) мольних часток спирту.

2. Умови проведення та результати експерименту

Для приготування зразків використовувалися сіль КСІ класу ЧДА і двічі дистильована вода. З урахуванням досвіду інших дослідників [12, 13] та попередніх наших робіт з водними розчинами спиртів [10, 14–16], зразки, що були отримані після розчинення солі, відстоювалися впродовж кількох діб. За температур вимірювання зразки витримували-

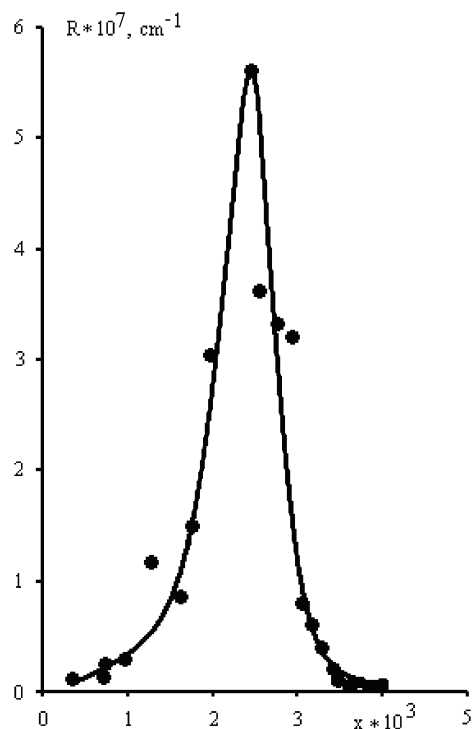
ся протягом декількох годин до досягнення сталої інтенсивності МРС.

Вимірювання інтенсивності розсіяного світла виконувалися за класичними методиками [17]. Джерелом випромінювання був лазер ЛГН-215 з довжиною хвилі $\lambda = 633$ нм, потужністю 60 мВт і вертикальним напрямком вектора поляризації. Кут розсіяння дорівнював 90° з точністю, не меншою від 20° . Таку точність забезпечував гоніометр Г-1,5.

Для вимірювання інтенсивності розсіяння світла застосовувався відносний диференціальний метод. Випромінювання лазера за допомогою напівпрозорої пластини розділялося на два промені (зонduючий та опорний). Лазерне випромінювання розділялось у такий спосіб, щоб інтенсивність зонduючого променя була значно більшою інтенсивності опорного. Інтенсивність розсіяного світла реєструвалась фотоелектронним помножувачем (ФЕП) ФЭУ-79, який працював у режимі лічильника фотонів. Лінійність чутливості реєстраційної частини установки перевірялась нейтральними оптичними фільтрами з кратністю від “ $\times 2$ ” до “ $\times 100$ ”. Стабільність інтенсивності випромінювання лазера встановлювалась за спостереженням відношення інтенсивностей розсіяного та опорного променів, зареєстрованих поспідовно одним і тим самим ФЕП. Коефіцієнт розсіяння зразків визначався відносно зразка бензолу, для якого цей параметр добре відомий $R_b = 8,2 \cdot 10^{-6}$ см $^{-1}$ [17], а геометрія розсіяння для тестового та досліджуваного зразків була однаковою. Після заміни кювети з бензолом на кювету з досліджуваним зразком коефіцієнт розсіяння препарату, що досліджувався, визначався як $R = R_b \frac{I}{I_b}$, де R_b – коефіцієнт розсіяння світла бензолом, а I і I_b є інтенсивностями розсіяння відповідно розчину та бензолу.

Температура зразків підтримувалась двоконтурною системою термостатування, де внутрішній контур було реалізовано на елементах Пельтьє. Перший контур підтримував температуру 25°C , а температура зразка визначалась внутрішнім контуром і становила $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Вимірювання коефіцієнта розсіяння МРС у водному розчині КСІ проводилося з кроком 0,001 в інтервалі концентрацій від $5 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ мольних часток солі у водному розчині. Значення коефіцієнта розсіяння R [17], що були виміряні під час експериментів, наведено на рисунку точками. Су-



Концентраційна залежність коефіцієнта розсіяння світла у водних розчинах КСІ за температури 20°C при довжині хвилі $\lambda = 682,8$ нм

цільну криву проведено по експериментальних точках за допомогою методу найменших квадратів, ліва і права гілки кривої підбиралися незалежно.

Як бачимо, коефіцієнт МРС у водному розчині електроліту зростає в максимумі приблизно на два порядки. Максимум МРС знаходиться при $x \sim 0,0024$ мольної частки, а напівширина піка становить по порядку величини $\sim 0,001$. Таке значне зростання коефіцієнта розсіяння є абсолютно нехарактерним для звичайного розсіяння на флуктуаціях густини і концентрації. Те саме можна сказати і про значення напівширини піка. Ці факти змушують нас припустити, що у дуже розбавленому водному розчині електроліту формуються мікронеоднорідності, розмір яких можна порівняти з довжиною хвилі світла.

3. Можливі причини появи аномального піка

Наявність піка коефіцієнта розсіяння можна пояснити такими якісними міркуваннями: 1) кожний іон утворює навколо себе гідратну оболонку

[18] (або так званий елементарний кластер); 2) за певної концентрації елементарні кластери можуть утворювати макроскопічні структури типу перколяційного кластера і 3) з рівняння стану ансамблю елементарних кластерів випливає, що за певних концентрацій та температур може виникати нестабільність системи і, як наслідок, різке зростання інтенсивності крупно-масштабних флуктуацій (див. [19]).

Відзначимо, що гідратна оболонка може включати в себе декілька молекулярних шарів. При концентраціях солі порядку $x \sim 2 \cdot 10^{-3}$ на один йон припадає приблизно 250–300 молекул води. Розмір R_{cl} такого гідратного комплексу становить приблизно 1–1,2 нм, тобто число молекулярних шарів досягає 3–4, що здається цілком припустимим [20]. В цьому випадку елементарні кластери можуть, дійсно, утворювати перколяційний кластер, питомий об'єм якого дорівнює

$$\varphi \approx \left(\frac{4\pi}{3} R_{cl}^3 n_w \right) x_M \approx 0,23,$$

де n_w – густина води, а x_M – концентрація максимуму інтенсивності МРС. Характерна величина розподілу розміру таких кластерів стає співрозмірною з довжиною хвилі зондуючого світла, оскільки за [17] у такому ж випадку інтенсивність розсіяного світла пропорційна не λ^{-4} , а $\lambda^{-1,5}$. Утворення перколяційного кластера із сукупності елементарних кластерів (тобто, іонів з їх гідратними оболонками) є подібним до утворення сніжинок з кристаликів льоду, що є типовою ілюстрацією виникнення фрактальних структур. Подібний механізм формування максимуму інтенсивності МРС для водних розчинів спиртів було розглянуто в роботах [20–22]. З такою самою ситуацією ми стикаємось і поблизу критичної точки, де рівняння стану системи зі вкрапленнями спряженої фази моделюється рівнянням Ван-дер-Ваальса [23, 24].

Не виключено, що виникнення макроскопічних структур наведеного типу вимагає значного часу. Встановлення незмінної за величиною інтенсивності розсіяння світла в наших експериментах спостерігалось через декілька годин після приготування розчину. Для порівняння, такий самий процес встановлення рівноважного розсіяння світла в водних розчинах гліцерину займає близько доби [25]. Такі самі та більші часи спостерігаються у нево-

дних розчинах спиртів [13], а також у водних розчинах більш складних речовин [26].

Створення гідратаційних комплексів супроводжується зростанням локальної густини системи і витісненням розчинених у воді газів, перш за все, вуглекислого газу. Цей факт, дійсно, спостерігається і стає найбільш вираженим за концентрації розчину, відповідній максимуму інтенсивності МРС. У зв'язку з цим, можна було б пов'язати причину появи піка МРС з наявністю в об'ємі розчину різних за розміром бульбашок газу. Ці бульбашки повинні були б з часом покинути розчин, а інтенсивність розсіяння світла зменшитися. Однак, інтенсивність МРС змінюється з часом немонотонно і досягає максимального значення, після чого залишається незмінною.

4. Обговорення

Зробимо порівняння з результатами дослідження інтенсивності поляризованого і деполаризованого розсіяння світла у водних і спиртових розчинах електролітів.

Згідно з експериментальними даними Г.П. Рошиною [13] концентраційна залежність інтенсивності ізотропного МРС в системах LiCl – метанол, LiCl – етанол, LiCl – пропанол, має немонотонний характер, утворюючи мінімум за $x \approx 0,1$ мольної частки солі. Експериментальні точки, що представлені, починаються з концентрації розчину в 0,005 мольних часток солі.

В роботі [27] вивчалось ізотропне МРС у системі KCl–вода. Було встановлено монотонне зростання інтенсивності зі збільшенням концентрації розчину. Експериментальні точки, що представлені, починаються з концентрацій розчину 0,0055 мольної частки солі.

Наші вимірювання інтенсивності МРС показують, що пік аномального розсіяння в розчинах вода спостерігається за концентрації $x \approx 0,0022$ мольної частки солі, а його напівширина не перевищує $\Delta x \approx 0,001$.

Порівняння умов проведення експериментів дозволяє нам припустити, що в роботах [13, 28] відсутність аномального піка МРС пояснюється відсутністю вимірювань з більш дрібним кроком, ніж $\Delta x \approx 0,001$. Деяким зазначенням можливості існування піка МРС за настільки малих концентрацій розчинів можуть служити початкові ділянки кон-

центраційних залежностей інтенсивності розсіяння світла у спиртових розчинах електролітів [13]. На них інтенсивність розсіяння світла зменшується, проходячи мінімум, що може трактуватися як права частина додаткового піка МРС.

М.Ф. Вуксом [3] у водних розчинах етанолу спостерігається максимум додаткового МРС за концентрації $\sim 0,1$ мольної частки спирту. На підставі термодинамічних даних авторами було розраховано концентраційну залежність коефіцієнта розсіяння в цих розчинах. Отримана залежність показує монотонний характер і не містить будь-яких особливостей. Цей факт свідчить, що в розчинах вода-етанол не повинно спостерігатися будь-якого істотного концентраційного розсіяння. На цій підставі автори вказують, що максимум додаткового МРС не має прямого відношення до флуктуацій концентрацій.

В роботі [28] Г.П. Роциної 1960 року показаний максимум МРС області концентрацій $\sim 0,2$ мольної частки спирту. На підставі даних, наведених у [3], для цих самих розчинів можна припустити, що положення максимуму МРС в [28] зазначено з помилкою. Дійсно, на підставі матеріалів статті [28], можна зробити припущення, що концентрація, за якої спостерігається додаткове розсіяння, вказана в масових відсотках, при цьому на осі ординат вказані мольні відсотки. Заснований на цьому припущенні перерахунок повністю усуває непорозуміння з концентраційним положенням максимуму додаткового МРС в роботах [3] та [28].

Слід зауважити, що М.Ф. Вукс вказує, що додатковий максимум МРС вперше був виявлений Г.П. Роциною [28], який приписувався нею концентраційному МРС. Однак помилки або будь-яка інша причина не дозволили їй віднести пік МРС, що спостерігався, до нового явища.

Таким же непрямим підтвердженням нашого припущення можливої відсутності у літературних даних аномального піка МРС в розбавлених розчинах внаслідок помилок або недовіри до даних є робота [29]. Вигляд МРС тут аналогічний концентраційній залежності МРС, яку розраховано у [3]. При цьому в інтервалі концентрацій розчинів, відповідному інтервалу спостереження додаткового МРС, дані по розсіюванню відсутні за наявності даних ліворуч та праворуч від нього. Можна припустити, що результати, які отримано в даному концентраційному інтервалі, авторами були відне-

сені до помилкових або недостовірних. Дійсно, таке велике зростання інтенсивності розсіяння світла (див. рисунок) у такому малому діапазоні концентрацій є дивовижним.

Додаткове МРС так само спостерігається і в твердих тілах, наприклад, в кварці при переході між $\alpha \leftrightarrow \beta$ модифікаціями [30, 31]. В [4] І.Л. Фабелінський зауважує, що дане явище "... могло бути виявлено майже зразу після того, як взагалі в кристалах було виявлено молекулярне розсіювання світла ... Але, як часто це буває, так не сталося" [4]. І дійсно, дане явище відбувається за температури 846 К у інтервалі $\sim 0,1$ К і може бути виявлено тільки при цілеспрямованому експерименті. Це ж можна сказати і про додаткове МРС в розчинах. У кристалах визначальним параметром фазового переходу є температура, а у розчинах – концентрація розчину. Так, виявлений нами додатковий пік МРС у водних розчинах спостерігається у досить вузькому концентраційному інтервалі (0–0,004) мольних часток солі. Для водних розчинів спиртів цей інтервал порядку (0,03–0,1) мольних часток алкоголю [17, 32, 33].

Зробимо декілька зауважень про фізичну природу МРС у розведених розчинах електролітів у воді і спиртах. Покажемо, що складова інтенсивності МРС, якщо вона зумовлена флуктуаціями густини або концентрації, не узгоджується з експериментальними даними. Дійсно, ставлення інтенсивності МРС такого типу має бути пропорційним відношенню квадратів ізотропних складових поляризованості молекул:

$$\frac{I_{VV}^{(e)}}{I_{VV}^{(m)}} \sim \left(\frac{\alpha_0^{(e)}}{\alpha_0^{(m)}} \right)^2.$$

Оскільки ізотропні складові поляризованості молекул пропорційні їх об'єму, то це ж співвідношення можна переписати у вигляді:

$$\frac{I_{VV}^{(e)}}{I_{VV}^{(m)}} \sim \left(\frac{v_{\text{eff}}^{(e)}}{v_{\text{eff}}^{(m)}} \right)^2.$$

З даних Роциної [13] випливає, що,

$$\frac{I_{VV}^{(e)}}{I_{VV}^{(m)}} \approx 0,7$$

в той час як квадрат відношення їх об'ємів становить

$$\left(\frac{v_{\text{eff}}^{(e)}}{v_{\text{eff}}^{(m)}}\right)^2 \approx 1,9.$$

Це означає, що внесок анізотропного МРС є домінуючим. На жаль, ми не маємо дані про ступінь анізотропії поляризованості молекул метанолу і етанолу.

На першому етапі виконання цієї роботи великий стимулюючий вплив мала В.Г. Заремба. Авторам роботи також приємно подякувати академіку Леоніду Булавіну за підтримку виконання робіт цього напрямку та детальне обговорення результатів цієї роботи. Ми дякуємо професору Миколі Маломузжу за увагу до нашої роботи.

1. M.F. Vuks, L.V. Shurupova. The scattering of light and phase transition in solutions of tertiary butyl alcohol in water. *Opt. Commun.* **5**, 277 (1972).
2. G.W. Beer, D.J. Jolly. Comments on "The scattering of light and phase transition in solution of tertiary butyl alcohol in water". *Optics Comm.* **11**, 150 (1974).
3. М.Ф. Вукс, Л.В. Шурупова. Рассеяние света и фазовые переходы в водных растворах простых спиртов. *Оптика и спектроскопия* **40(1)**, 154 (1976).
4. И.Л. Фабелинский. *Молекулярное рассеяние света* (Высшая школа, 1965).
5. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Features of the temperature and concentration dependencies of the contract of aqueous solutions of ethanol. *Russ. J. Phys. Chem. A* **87**, 1638 (2013).
6. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsul'skiy, M.P. Malomuzh. Peculiar points in the phase diagram of the water-alcohol solutions. *Condens. Matter Phys.* **16**, 23006 (2013).
7. L.A. Bulavin, V.Ya. Gotsul'skiy, V.E. Chechko. Light scattering by aqueous solution of alcohols near their singular points. *Ukr. J. Phys.* **59**, 881 (2014).
8. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, M.V. Timofeev, V.E. Chechko. Contraction of aqueous solutions of monoatomic alcohols. *Russ. J. Phys. Chem. A* **89**, 51 (2015).
9. V.Ya. Gotsul'skiy, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Particular points of water-alcohol solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A* **89**, 207 (2015).
10. V.Ya. Gotsul'skiy, V.E. Chechko, Yu.A. Melnik. The origin of light scattering by aqueous solutions of alcohols in vicinities of their singular points. *Ukr. J. Phys.* **60**, 780 (2015).
11. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. The role of two-particle effects in the behavior of refraction of single-component liquids and two-component solutions of

water-alcohol solutions. *Opt. Spektrosk.* **120**, 615 (2016) (in Russian).

12. В.Е. Эскин, А.Е. Нестеров. Аномальное рассеяние света в нерасплаивающихся растворах и уровень флуктуаций. *УФЖ* **9(2)**, 540 (1964).
13. Г.П. Рощина, А.С. Каурова. Исследование флуктуаций в неводных растворах электролитов методом светорассеяния. *УФЖ* **9(2)**, 512 (1964).
14. L.A. Bulavin, V.Ya. Gotsul'skiy, V.E. Chechko. Peculiarities in the establishment of equilibrium state in diluted aqueous. *Ukr. J. Phys.* **59**, 689 (2014).
15. A.P. Filippov, A.I. Amirova, A.V. Ten'kovtsev. Establishment of equilibrium in solutions of thermoresponsive polyoxazoline after discrete temperature changes. *Fiber Chem.* **47**, 144 (2015).
16. L.A. Bulavin, V.Y. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Relaxation and equilibrium properties of dilute aqueous solutions of alcohols, *Russ. Chem. Bull.* **65**, 851 (2016).
17. М.Ф. Вукс. *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах* (ЛГУ, 1977).
18. E.A. Masimov, H.F. Abbasov. Hydration numbers of ions in aqueous solutions of KOH, KCl, KI, and KIO according to refractometric data. *Russ. J. Phys. Chem. A* **87**, 1430 (2013).
19. N.P. Malomuzh, E.L. Slinchak, The cluster structure of dilute aqueous-alcoholic solutions and molecular light scattering in them. *Russ. J. Phys. Chem. A* **81**, 1777 (2007).
20. М.А. Казарян, И.В. Ломов, И.В. Шаманин. *Электрофизика структурированных растворов солей в жидких полярных диэлектриках* (Физматлит, 2011).
21. N.P. Malomuzh, E.L. Slinchak, Anomalous increase of the Landau-Placzek ratio near the pseudospinodal in diluted aqueous-alcoholic solutions. *Ukr. J. Phys.* **53**, 966 (2008).
22. N.P. Malomuzh, K.N. Pankratov, E.L. Slinchak. Self-diffusion processes in diluted water-alcohol solutions. *Ukr. J. Phys.* **53**, 1080 (2008).
23. A.D. Alekhin, B.Zh. Abdikarimov, L.A. Bulavin, Yu.L. Ostapchuk, E.G. Rudnikov, Ye.T. Shimanskaya. Equation of state near the critical point on the basis of the Van der Waals model for a wide class of dielectric liquids. *Ukr. J. Phys.* **55**, 897 (2010).
24. A.D. Alekhin, Yu.L. Ostapchuk, E.G. Rudnikov. Equation for the coexistence curve of alkanes near the critical temperature. *Russ. J. Phys. Chem. A* **85**, 537 (2011).
25. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsul'skiy, V.G. Zarembo. On the nature of the relaxation process in dilute water-glycerol solutions. *J. Mol. Liq.* **105**, 211 (2003).
26. A.P. Filippov, A.I. Amirova, A.V. Ten'kovtsev. Establishment of equilibrium in solutions of thermoresponsive polyoxazoline after discrete temperature changes. *Fiber Chem.* **47**, 144 (2015).
27. B.A. Pethica, C. Smart. Light scattering of electrolyte solutions. *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1890 (1966).

28. Г.П. Рощина. Исследование флуктуаций в растворах методом светорассеяния. *Критические явления и флуктуации в растворах* (Изд-во Академии наук СССР, 1960), с. 109.
29. G.D. Parfitt, J.A. Wood. Light scattering from binary mixtures of water, methanol and ethanol. *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2081 (1968).
30. И.А. Яковлев, Т.С. Величина, Л.Ф. Михеева. Молекулярное рассеяние света и $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращение в кварце. *Кристаллография* **1**, 123 (1956).
31. И.А. Яковлев, Т.С. Величина. Два новых явления при фазовых превращениях второго род. *УФН* **63**, 411 (1957).
32. В.Е. Чечко, В.Г. Заремба. Молекулярное взаимодействие в растворах с сильной водородной связью. *Химическая физика* **12**, 1036 (1993).
33. В.Є. Чечко. Розсіяння світла у водних розчинах гліцерину. *УФЖ* **46**, 920 (2001).
Одержано 05.06.18
- V. Ye. Chechko, V. Ya. Gotsulsky*
- ANOMALOUS LIGHT
SCATTERING IN AQUEOUS KCl SOLUTIONS
- S u m m a r y
- Molecular light scattering in dilute aqueous potassium chloride solutions has been studied. Anomalous (additional) molecular scattering of light is experimentally detected in the concentration interval from 0.001 to 0.004 mole fractions of the electrolyte. The obtained data are compared with the literature data on light scattering in aqueous and non-aqueous solutions of potassium chloride. The absence of additional scattering in the previous works was substantiated.