

В.Я. ГОЦУЛЬСЬКИЙ,^{1,2} В.Є. ЧЕЧКО,² Ю.А. МЕЛЬНІК²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кафедра молекулярної фізики
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03022)

² Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, фізичний факультет
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: vygot@onu.edu.ua)

ПРИРОДА РОЗСІЯННЯ СВІТЛА ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ СПИРТІВ В ОКОЛІ ЇХ ОСОБЛИВИХ ТОЧОК

УДК 538.9

Робота присвячена дослідженню фізичної природи аномального піка молекулярного розсіяння світла, який спостерігається в околі особливої точки розбавлених водних розчинів спиртів. Зазначено, що особлива точка відповідає нестійкому стану розчину, в якому молекули води розподілені у моношарах навколо молекул спирту. Показано, що в околі особливої точки розчин стає мікронеоднорідним на нано- та мезомасштабах. Просторові неоднорідності утворюються двома близькими за властивостями фазами, переходи між якими мають флуктуаційний характер. Процес повільного встановлення рівноважного стану водно-спиртових розчинів (доба та більше) пояснюється близькістю термодинамічних властивостей цих фаз. За допомогою динамічного розсіяння світла показано, що при механічному збудженні рівноважного стану характер релаксації має періодичну складову, яка відповідає переходам між зазначеними фазами. Складання двох піків, які відповідають незалежному розсіянню світла на обох мезомасштабних фазах, призводить до асиметрії аномального піка розсіяння світла.

Ключові слова: водні розчини спиртів, особлива точка, рівноважний стан, флуктуації.

1. Вступ

Молекулярне розсіяння світла застосовується для дослідження речовини вже впродовж більше ста років. Тим не менше, спостереження п'ятдесятирічної давності аномального зростання інтегральної інтенсивності молекулярного розсіяння світла у розведених водно-спиртових розчинах було повною несподіванкою, див. рис. 1. Такий характер сприйняття був зумовлений тим, що у розведених розчинах не очікувалось ніяких несподіваних властивостей, а, по-друге, що з'ясувалося згодом, результат суттєво залежить від низки обставин, які сприймалися дослідниками як випадкові. Це проявлялося у тому, що експерименти з одними і тими самими розчинами у різних лабораторіях приводили до суттєво різних результатів.

Так, у Вукса [1–3] інтегральна інтенсивність у водному розчині третичного бутилового спирту зростала на порядок відносно розрахованої у рам-

ках термодинамічного підходу. А у роботі Біра та Джолі [4] для тих же розчинів і умов експерименту вона зростала вже на два-три порядки.

У 90-ті роки причини такого стану речей стали з'ясуватись. В роботах [5, 6] було показано, що характер молекулярного розсіяння світла водними розчинами гліцерину та етиленгліколю залежить від часу, який відділяє момент вимірювання від моменту приготування розчину. Більше того, стійке відтворення експериментальних результатів спостерігалось тільки після кількох діб після приготування розчину. Ця обставина сприяла висуненню припущення про те, що розбіжність результатів багатьох авторів пов'язана з тим, що в їх експериментах використовувались розчини, які знаходились у нерівноважному стані.

Підкреслимо, що особливими точками ми називаємо такі точки на фазовій діаграмі (x, T), в яких 1) спостерігається абсолютний максимум інтенсивності молекулярного розсіяння світла при $x < 0,1$ і 2) концентраційні залежності контракції розчинів при різних температурах перетинаються. Додамо, що існування особливих точок проявляється

© В.Я. ГОЦУЛЬСЬКИЙ, В.Є. ЧЕЧКО,
Ю.А. МЕЛЬНІК, 2015

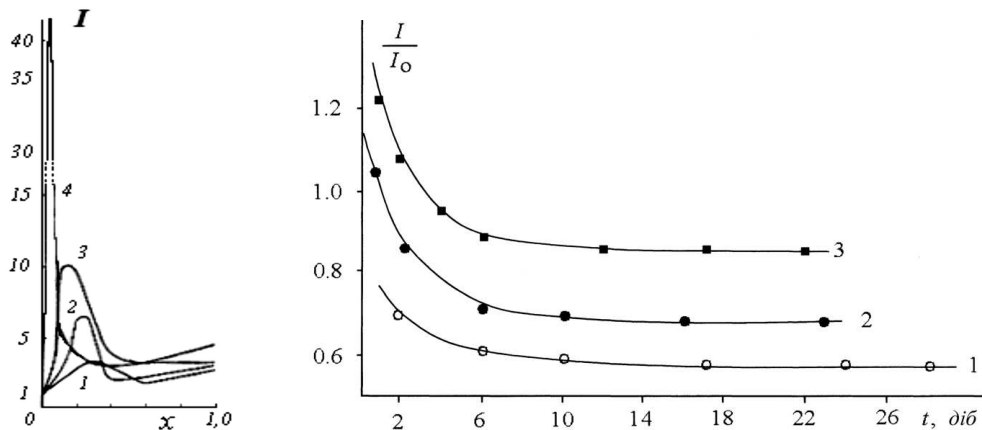


Рис. 1. Залежність інтенсивності розсіяння світла при 20 °С від концентрації водного розчину за [1]: 1 – метанолу; 2 – етанолу; 3 – н-пропанолу; 4 – трет-бутанолу

Рис. 2. Залежності інтенсивності ізотропного молекулярного розсіяння світла від часу в розчинах солей у метанолі: 1 – 0,15 ваг.% NaCl, 2 – 13,8 ваг.% NaBr, 3 – 25 ваг.% NaJ [18]

також у поведінці теплоємності [7–9], стисливості [10–12], коефіцієнта заломлення світла [13–15], поведінці некогерентного розсіяння теплових нейтронів та коливальних спектрів комбінаційного розсіяння [16, 17] і таке ін.

В цій роботі ми хочемо, по-перше, навести експериментальні докази необхідності дослідження водних розчинів лише у рівноважному стані і, по-друге, ретельно обговорити тільки ті аспекти молекулярного розсіяння світла, які спостерігаються у рівноважному стані розчинів. Паралельно ми будемо використовувати результати, які отримані методами динамічного розсіяння світла, а також обговоримо зв'язок отриманих результатів із поведінкою показника заломлення досліджених розчинів.

2. Особливості встановлення рівноваги у водно-спиртових розчинах

Першою, хто звернув увагу на довготривалість встановлення рівноважного стану у спиртових розчинах, яке сягає кількох тижнів, була Г.П. Роціна. У роботі [18] було досліджено залежність інтегральної інтенсивності молекулярного розсіяння світла у метанолових та етанолових розчинах електролітів, які згідно з класифікацією Л.А. Булавіна [19, 20] належать до іонних розчинів, від часу, що розділяв моменти приготування розчину і виконання вимірювання, див. рис. 2.

Неявно цю саму обставину спостерігав також Ескін з Нестеровим [21]. В цій роботі досліджувалось аномальне розсіяння світла у розбавленому розчині вода – трет-бутанол. Було показано, що температурні залежності інтегральної інтенсивності молекулярного розсіяння світла під час нагрівання до певної температури, а потім охолодження до початкової температури не збігаються між собою, тобто існує явище гістерезису. Більше того, при подальших циклічних нагріваннях і охолодженнях ці залежності відрізняються не тільки між собою, а й від попередніх залежностей. Лише після достатньо тривалого проміжку часу ці залежності починали відтворюватись, рис. 3, б, і явище гістерезису зникало.

Причина невідтворюваності результатів у експериментах по молекулярному розсіянню світла в [7] гіпотетично пов'язується з вимірюванням у нерівноважних станах розчинів.

Цілеспрямованому вивченню процесів встановлення рівноважних станів у водних розчинах гліцерину та етиленгліколю присвячені роботи [6, 22].

У роботі [22] досліджено поведінку інтегральних інтенсивностей поляризованого та деполаризованого розсіяння світла у розчинах вода–гліцерин, термодинамічні властивості яких досліджені у роботі [23]. На рис. 4 наведено характерну поведінку інтенсивностей деполаризованого ($I_V^H(t)$) і поляризованого (I_V^V) розсіяння світла на початкових етапах встановлення рівноважного стану у водно-

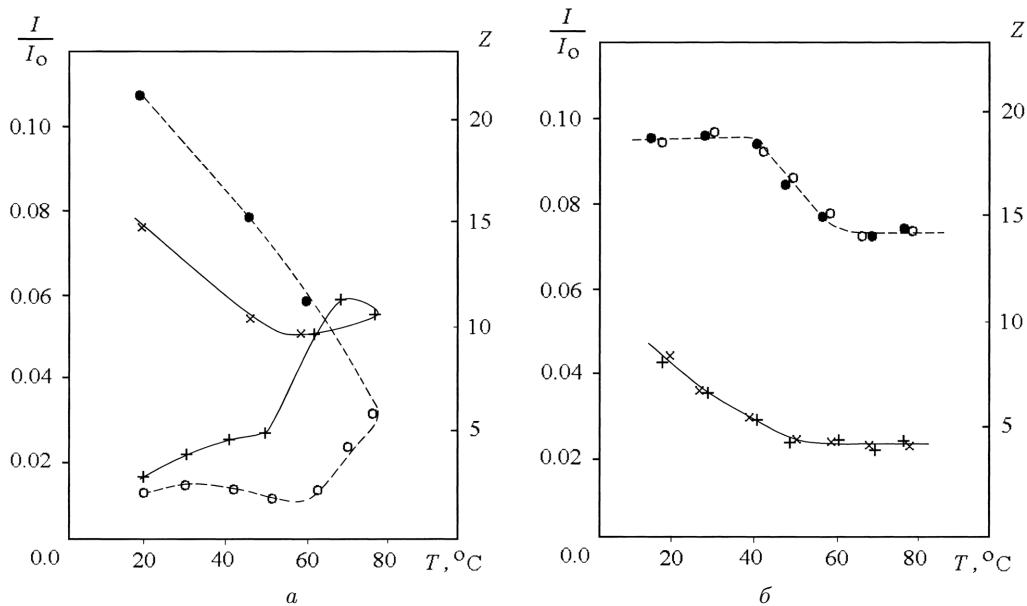


Рис. 3. Температурні залежності інтенсивності $I_{90^{\circ}}$ (суцільна крива) та параметра $Z = \frac{I_{45^{\circ}}}{I_{135^{\circ}}}$ (пунктир) кутової асиметрії розсіяння у водному розчині трет-бутанолу (3 мол. % спирту) при нагріванні (\circ , Δ) та охолодженні (\bullet , \blacktriangle) [21] (а); та сама інформація, що і на рис. 3, а, але після декількох циклів нагрівання та охолодження. По-різному позначені точки відповідають різним серіям вимірів [21] (б)

гліцеринових розчинах з концентрацією, яка відповідає аномальному розсіянню світла $x^{(p)}(gl) = 0,046$ при 10 $^{\circ}\text{C}$. Як і в експериментах Роціної для метанолових розчинів електролітів [18], у водних розчинах гліцерину [22] поляризоване (ізотропне) розсіяння світла змінюється більш суттєво. Відзначається, що 1) можна говорити про формування певних закономірностей в поведінці інтенсивностей поляризованого і деполаризованого розсіяння світла лише за 20–30 хвилин після приготування розчинів та 2) стає значення інтенсивності розсіяння встановлюється через проміжок часу порядку доби. Вочевидь, відсутність початкового етапу близько 2-х годин на графіках з роботи [18] викликано аналогічними причинами.

Значне відхилення значень інтенсивності молекулярного розсіяння світла на початковому етапі, не є зовсім хаотичним [22]. Було зазначено, на що також вказує крива 2 на рис. 4, що відхилення від усереднених значень інтенсивності має осциляційний характер.

Додаткову інформацію про встановлення стаціонарного стану розчину в околі особливої точки можна отримати шляхом дослідження кутової анізо-

тропії інтенсивності молекулярного розсіяння світла. За означенням, міра анізотропії визначається співвідношенням: $Z = I_{45^{\circ}}/I_{135^{\circ}}$, де $I_{45^{\circ}}$ і $I_{135^{\circ}}$ – інтенсивності світла, що розсіяне відповідно, під кутами 45 $^{\circ}$ та 135 $^{\circ}$. Залежність Z від часу для розчинів вода–гліцерин наведена на рис. 5.

Відзначимо, що якби розсіяння у водних розчинах спиртів було б релеевським, то Z дорівнювало б одиниці. Як бачимо, ступінь анізотропії є близьким до одиниці лише для свіжовиготовлених розчинів. В подальшому анізотропія зростає, потім осцилює і після встановлення рівноваги залишається відмінною від релеевського значення $Z = 1$. Виникнення подібної анізотропії є характерним для околів критичної точки розшарування, де формується мікронеоднорідна структура внаслідок великомасштабних флуктуацій концентрації [24], або густини в однокомпонентних системах. З цього випливає, що водно-спиртові розчини з концентраціями спирту, що відповідають околу особливої точки, недовзі після приготування стають мікронеоднорідними і залишаються такими навіть після встановлення в них рівноважного стану. Якщо концентрація спирту помітно відрізняється від $x^{(p)}$,

то ступінь анізотропії інтенсивності розсіяного світла є близьким до одиниці, тобто крупномасштабна мікронеоднорідна структура не виникає, а встановлення рівноваги відбувається значно швидше. Більш детально характер неоднорідностей буде обговорюватись у розділі 4. Додамо, що вперше параметр Z для дослідження властивостей системи вода-трет-бутанол було використано у [21, 25].

Підводячи підсумок, можна стверджувати, встановлення рівноважного стану у водно-спиртових розчинах відбувається за час, який змінюється від однієї доби до тижня залежно від типу спирту (в розчині вода-гліцерин цей час є близьким до однієї доби [6], а в розчині вода-етанол – тиждень і більше).

Якщо вихідний стан розчину є рівноважним, то його механічні та теплові збурення релаксують вже за іншими законами.

3. Релаксація рівноважних станів розчинів

Нами було досліджено характер релаксації збурених станів у водних розчинах вода-етанол. Дослідження таких станів відбувалось протягом тижня після приготування розчину. Структури таких розчинів розраховувались раніше в роботах [26, 27]. Збурені стани можуть виникати шляхом механічного або калоричного збурення рівноважного стану розчину. Ми припускаємо, що характер релаксації таких станів не залежить від способу збудження, що є природним з точки зору теорії теплових гідродинамічних флуктуацій [28, 29] і знаходить використання в теорії молекулярного розсіяння світла [30, 31].

Для дослідження подальшої релаксації збудженого розчину використовувався метод лазерної кореляційної спектроскопії. Специфіка використаного нами корелометра описана в [32]. На рис. 6 жирною лінією показана залежність часу кореляції інтенсивності розсіяного світла τ_c від часу, що пройшов після приготування розчину. Вона отримана методом найменших квадратів з використанням поліному шостого степеня. Як бачимо, в першу добу τ_c осцилює з характерним часом 5 годин. Відхилення часу кореляції від середнього значення $\langle \tau_c \rangle = 25$ мс становить 5 мс.

Через добу період осциляцій збільшується вдвічі, а через тиждень амплітуда відхилень співро-

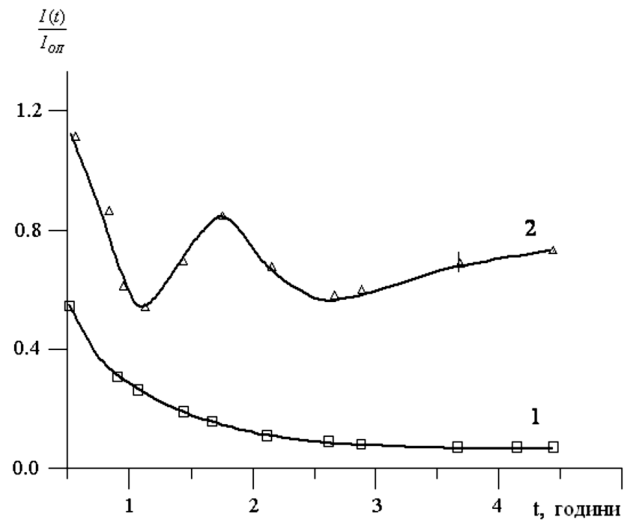


Рис. 4. Інтенсивності розсіяння світла водними розчинами гліцерину [22]: 1 – анізотропне розсіяння I_V^H ; 2 – ізотропне розсіяння I_V^V . Концентрації розчинів відповідають околу точки, в якій спостерігається максимум інтенсивності аномального розсіяння світла 0,046 мольної частки при 10 °С

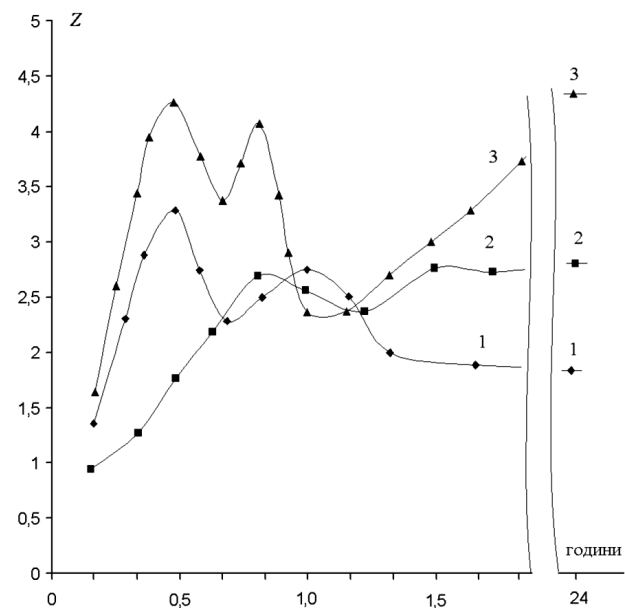


Рис. 5. Кутова асиметрія інтенсивності розсіяного світла в залежності від часу, що пройшов після виготовлення шляхом ультразвукового перемішування водних розчинів гліцерину з різною мольною часткою [22] $x =$: 1 – 0,047; 2 – 0,035; 3 – 0,056). Температура 10 °С

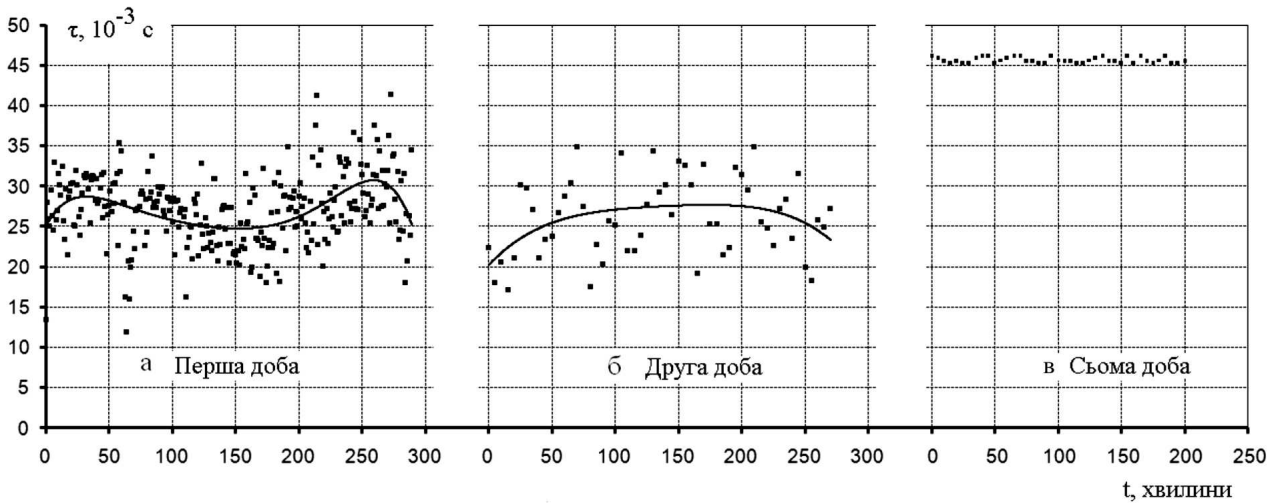


Рис. 6. Залежність часів кореляції інтенсивності розсіяного світла від часу, який пройшов після виготовлення водного розчину етанолу. Концентрація етанолу (0,095 мольної частки) відповідає аномальному розсіянню світла при 22 °С. Експозиція кожної точки графіка становить 15 с

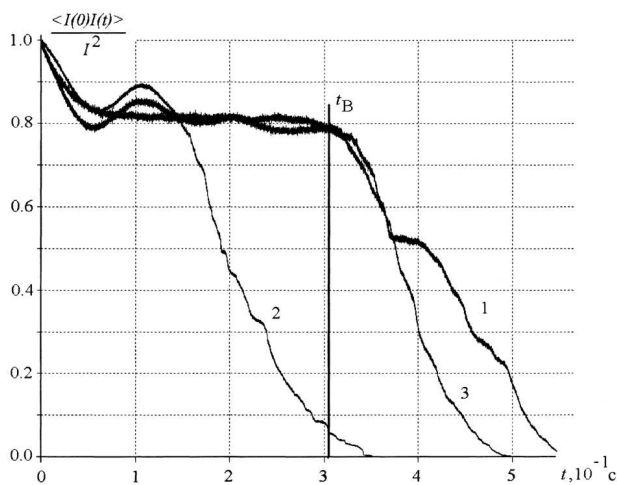


Рис. 7. Часова залежність кореляційних функцій інтенсивності розсіяного світла для механічно збуреного розчину вода-етанол з концентрацією 0,095 мольної долі спирту: 1 – рівноважний стан, 2 – через 5 хвилину після збурення, 3 – через 5 хвилин після збурення

змінна з похибкою вимірювань. Це відповідає досягненню рівноважного стану в розчині. Додатково зазначимо, що середнє значення часу кореляції $\langle \tau_c \rangle$ в рівноважному стані поступово зростає від 25 мс до 45 мс.

Встановлення рівноваги супроводжується процесами, які призводять до відхилень отриманих часів кореляції відносно апроксимаційної залежно-

сті, які сприймаються як випадкові. З часом ці відхилення значно зменшуються. Так, для даних на рис. 6, а при середньому значенні $\tau_c = 25$ мс середньоквадратичне відхилення дорівнює $\sigma = \sqrt{D(\tau_c)} = 4,3$ мс, або 17%. За добу, див. рис. 6, б, ці значення становили $\tau_c = 27$ мс, $\sigma = \sqrt{D(\tau_c)} = 3,8$ мс, що становить 14%. За тиждень, рис. 6, с, випадкові відхилення від середнього значення практично відсутні: $\tau_c = 45$ мс, $\sigma = \sqrt{D(\tau_c)} = 0,33$ мс, тобто відхилення становило 0,7%.

Аналіз рис. 7 вказує на те, що при збуренні рівноважного стану з'являються нові складові процесу релаксації. Крива 1 відповідає розсіянню світла на незбуреному розчині. Криві 2 і 3 відповідають кореляційним функціям інтенсивності розсіяного світла на розчинах через 5 хвилину (крива 2) і 5 хвилин після їх збурення. З [33–35] відомо, що кореляційна функція інтенсивності розсіяного світла, яка змінюється за гармонійним законом з випадковим відхиленням частот в околі основної гармоніки, виглядає як

$$g^{(2)}(\tau) = a + c \exp(-\gamma\tau) \cos(2\pi\nu\tau), \quad (1)$$

де параметр γ визначається набором частот, a і c – константи. Основна гармоніка пов'язана з домінуючим коливальним процесом, який відбувається в системі. Далі буде показано, що в системі відбуваються переходи між двома близькими станами, кластерне впорядкування яких дещо відрізняється

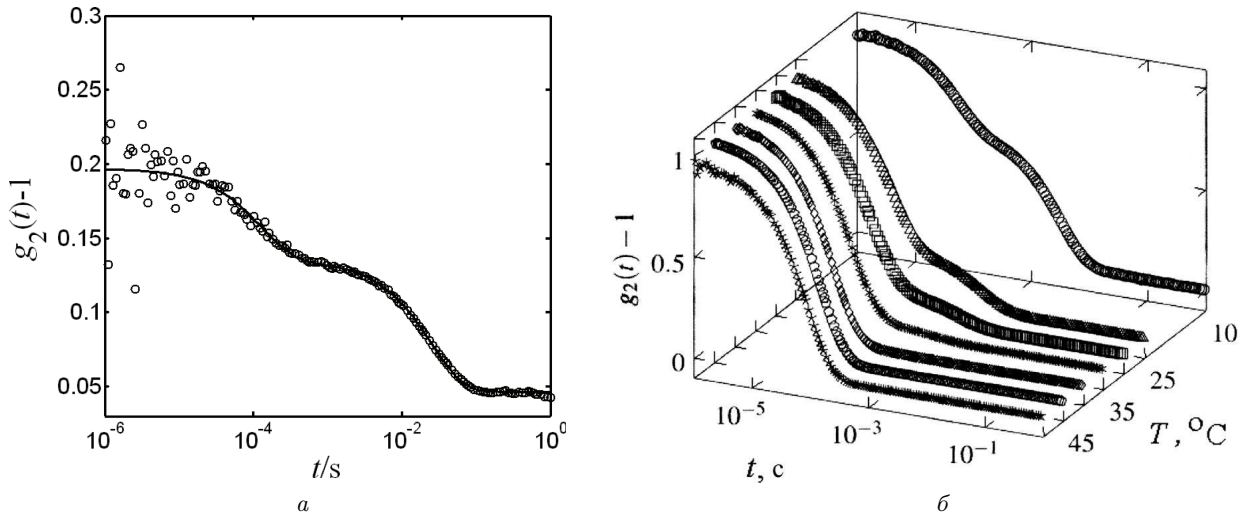


Рис. 8. Часова кореляційна функція інтенсивності розсіяного світла під кутом $\theta = 30^\circ$ (світлі кружечки) для водного розчину трет-бутанолу з концентрацією 0,083 мольної частки при $T = 22,8^\circ\text{C}$. Суцільна крива є апроксимацією даних за допомогою (3). Експоненціальні внески відповідають молекулярній дифузії $D = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ та мезо-дифузії $D = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ відповідно [36] (а); нормовані автокореляційні функції інтенсивності розсіяного світла, що отримані для потрійного розчину 3МР- D_2O - NaBPh_4 при куті розсіяння 90° . Концентрація 3-метилпіридину становить 0,0755 мольної частки, а концентрація солі $\text{NaBPh}_4 - 7,07 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ [38] (б)

одне від одного. Значення основної частоти в обох випадках дорівнює $\nu \sim 10$ Гц.

Зазначимо, що після збурення розчину, інтенсивність розсіяного світла змінюється внаслідок 1) розсіяння на теплових флуктуаціях рівноважного стану, яким відповідають характерні часи кореляції інтенсивності порядку 10 мс і 2) розсіяння на просторових неоднорідностях, які утворюються внаслідок механічного або теплового збурення розчину, характерні часи яких визначаються $1/\nu \sim 0,1$ с. Одночасна дія вказаних факторів призводить до кореляційної функції:

$$g^{(2)}(\tau) = a + \left[b \exp\left(-2\frac{\tau}{\tau_c}\right) + c \exp(-\gamma\tau) \cos(2\pi\nu\tau) \right]. \quad (2)$$

Перший внесок у квадратних дужках (2) відповідає тепловим флуктуаціям.

Така сама структура кореляційної функції $g^{(2)}(t)$ спостерігалась в [36–39], які присвячені дослідженню динамічного розсіяння світла у розчині вода–трет-бутанол, див. рис. 8, при $x = 0,083$. Зазначимо, що аномальний пік розсіяння світла у розчинах вода–трет-бутанол спостерігається при іншій концентрації: $x^{(p)} = 0,03$ [2–4].

Основним результатом роботи [38] є те, що часова залежність функції $g^{(2)}(t)$ для $T > 35^\circ\text{C}$ має просту експоненціальну залежність, а при $T < 35^\circ\text{C}$ спостерігається два експоненціальних внески:

$$g^{(2)}(\tau) = a + \left[b \exp\left(-2\frac{\tau}{\tau_1}\right) + c \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_2}\right) \right]. \quad (3)$$

Чисельні значення часів релаксації розрізняються між собою на три порядки: $\tau_1 \sim 10^{-5}$ с і $\tau_2 \sim 10^{-2}$ с. Ця формула практично не відрізняється від (2), якщо основна частота є близькою до нуля.

4. Основні властивості параметрів піків аномального розсіяння світла

Недоліком більшості робіт з молекулярного розсіяння світла в околі особливої точки водно-спиртових розчинів, а також подібних до них, є те, що досліджувався лише один з параметрів молекулярного розсіяння світла. На відміну від цього, в роботі [40] для водних розчинів етиленгліколю та гліцерину було досліджено такі суттєві параметри: інтегральна інтенсивність МРС як функція температури та концентрації, кутова залежність інтенсивності, поляризація, часи кореляції довготривалих та короткочасних процесів релаксації.

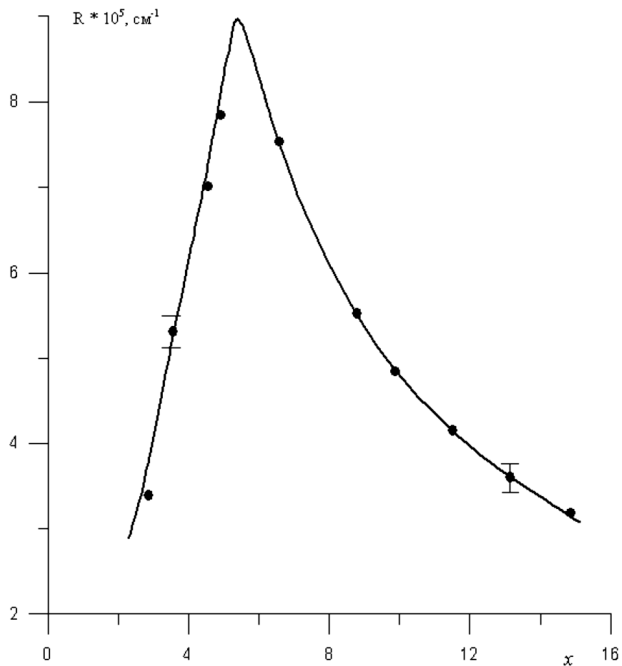


Рис. 9. Коефіцієнт розсіяння світла R_{90} у водному розчині етиленгліколю при $T = 20$ °С залежно від x – мольної частки розчиненого компонента [5]

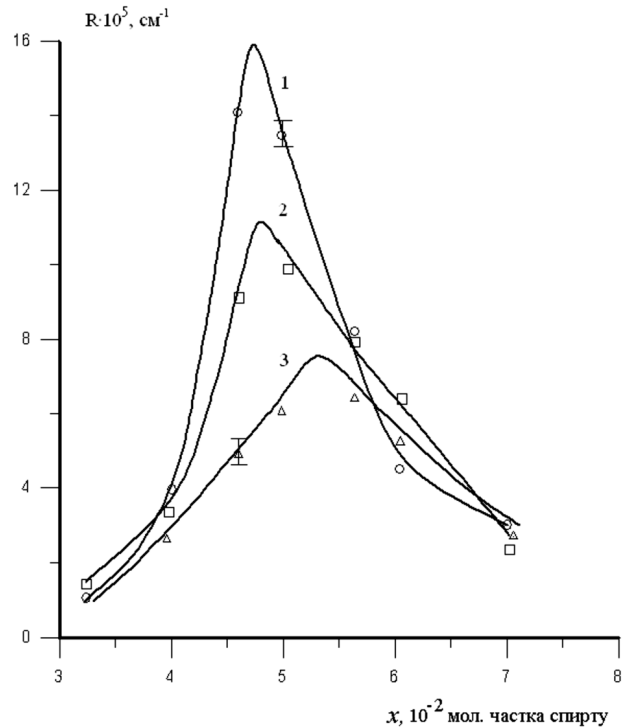


Рис. 11. Концентраційні залежності коефіцієнта розсіяння світла $R(x)$ для водно-гліцеринових розчинів при різних температурах: 1 – 3 °С; 2 – 5 °С; 3 – 10 °С [45]

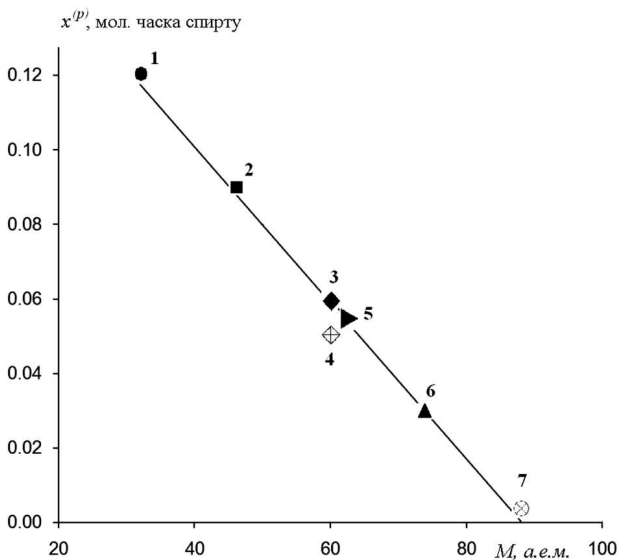


Рис. 10. Залежність координати особливої точки розчинів спиртів $x^{(p)}$ від молекулярної маси розчинених спиртів: 1 – метанол [18]; 2 – етанол [30, 42]; 3 – ізопропанол [43]; 4 – n-пропанол [3]; 5 – етиленгліколь [5]; 6 – трет-бутанол [3, 4]; 7 – пентанол

На рис. 9 наведені значення коефіцієнта розсіяння світла R для розчинів вода – етиленгліколь при $T = 20$ °С залежно від мольної частки розчиненого компонента [5].

В [5] вперше було зазначено те, що форма аномального піка розсіяння світла у водних розчинах є суттєво асиметричною. На жаль, в попередніх роботах на цю важливу обставину увага не зверталась.

Цікавий результат було встановлено в роботі [41] стосовно залежності, положення аномальних піків розсіяння світла від молекулярної маси спиртів у водному розчині. Відповідна залежність наведена на рис. 10. Експериментальні дані різних авторів відповідають одній температурі і при цьому добре вкладаються на пряму лінію. Методом найменших квадратів встановлено, що з похибкою, меншою від 2%, цю залежність можна описати емпіричною формулою:

$$x^{(p)} = 0,002(88 - M), \tag{4}$$

де M – молекулярна маса відповідного спирту.

Існування такої залежності свідчить про те, що виникнення аномального піка розсіяння світла не є пов'язаним ні з домішками [7, 30], ні з впливом нанобульбашок [44], які повинні породжувати нерегулярну поведінку положення піків.

На рис. 11 наведено концентраційні залежності коефіцієнта розсіяння світла $R(x)$ для водно-гліцеринових розчинів при різних температурах (1 – $T = 3$ °C; 2 – $T = 5$ °C; 3 – $T = 10$ °C).

Як бачимо, з підвищенням температури висота піка зменшується, а сам він зміщується у бік більших концентрацій. Такий самий характер поведінки є характерним і для водних розчинів трет-бутанолу [30]. Якщо б розсіяння відбувалось на флуктуаціях концентрації, то висота піка розсіяного світла зростала б з температурою. Це є підставою для того, аби це називати піком аномального розсіяння світла.

На рис. 12 наведено коефіцієнти розсіяння світла залежно від температури розчинів за різних концентрацій [40]. У цій роботі зразки охолоджувались до температури кристалізації.

Максимальне значення коефіцієнта R спостерігалось для розчину з мольною часткою гліцерину $x^{(p)} = 0,046$ при температурі 3 °C (крива 4). Для розчинів з іншими концентраціями положення максимумів розсіяння світла зсувається в область більших температур (криві 5 і 6), а значення R в максимумі зменшується.

Таким чином, по відношенню до водних розчинів гліцерину можна стверджувати, що положення максимумів інтенсивності аномального розсіяння світла залежить від температури і таке розсіяння спостерігається лише у вузькому інтервалі мольних концентрацій спирту $0,03 < x < 0,06$. За межами цього інтервалу властивості розчинів описуються стандартною теорією флуктуацій.

Важливою обставиною, на яку довгий час не зверталось уваги, є асиметрія аномальних піків розсіяння світла, див. рис. 1. Параметри цих піків, а саме їх висота та ширина, а також ступінь асиметрії як функції молекулярної маси спиртів наведені на рис. 13. Ступінь асиметрії A визначається як: $A = \Delta x_r / \Delta x_l$, де Δx_r і Δx_l – плечі ширини піка Δx_p , які відкладаються від його висоти H_p . Зауважимо, що відношення $A/\Delta x_p$ відтворює залежність H_p від молекулярної маси спиртів.

5. Якісна модель формування аномального зростання інтенсивності молекулярного світла у розведених розчинах

Отримані нами результати разом з наявними літературними даними дозволяють зробити висновок про мікронеоднорідну структуру водних розчинів спиртів в околі їх особливих точок. Висновок про мікронеоднорідну структуру водно-спиртового розчину базується на таких основних фактах:

1. Поведінці інтегральних інтенсивностей поляризованого і деполаризованого молекулярного розсіяння світла. Так, з рис. 4 випливає, що ці складові молекулярного розсіяння світла мають радикальну відмінність: деполаризоване розсіяння плавно спадає при наближенні розчину до рівноважного стану, а поляризоване складові розсіяння світла зростає і прямує до рівноважного значення інтенсивності шляхом послідовних осциляцій. На нашу думку, це свідчить про виникнення в системі нано- та мезоскопічних просторових нео-

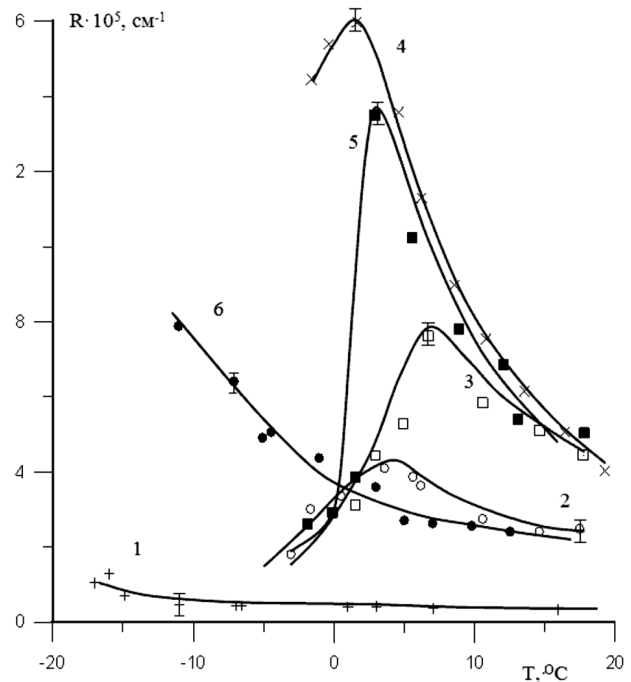


Рис. 12. Температурні залежності коефіцієнта розсіяння світла для водно-гліцеринових розчинів за різних значень мольної частки розчиненого компонента [41]: 1 – 0,032; 2 – 0,037; 3 – 0,040; 4 – 0,046; 5 – 0,052; 6 – 0,070

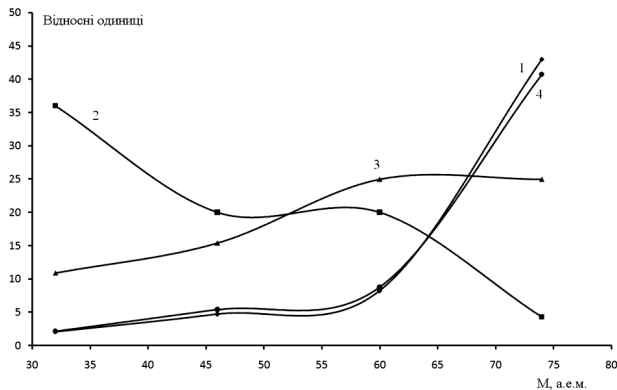


Рис. 13. Залежність від атомної маси спиртів параметрів додаткових низькоконцентраційних піків розсіяння світла у водних розчинів спиртів гомологічного ряду метанолу [1]: 1 – висота піка H_P , 2 – ширина піка Δx_P , 3 – ступінь асиметрії: $A = \Delta x_r / \Delta x_l$, де Δx_r і Δx_l – плечі ширини піка Δx_P , 4 – відношення ступеня асиметрії до ширини

днорідностей, в чомусь подібних до зародків нової фази.

2. Поведінці та чисельних значеннях коефіцієнта кутової анізотропії Z інтегральної інтенсивності молекулярного розсіяння світла, рис. 5. Зразу після приготування розчину Z є близьким до одиниці, що є характерним для просторово однорідної системи. З плином часу Z зростає і також осцилює. Це є можливим лише за умови виникнення просторових неоднорідностей (зародків нової фази) в системі. Середній розмір цих неоднорідностей оцінювався за допомогою формули Дебая [46, 47]:

$$r^2 = \frac{3\lambda^2}{8\pi^2} (Z - 1), \quad (5)$$

де λ – довжина хвилі розсіяного світла, а величина Z апроксимувалась значенням $Z = \frac{I_{45^\circ}}{I_{135^\circ}}$. Концентраційна залежність характерного розміру неоднорідностей, фактично, визначається поведінкою Z , див. рис. 5. З прийнятною точністю можна написати: $r \approx \sqrt{Z/5}\lambda$, тобто розмір неоднорідностей у водному розчині гліцерину досягає половини довжини хвилі розсіяння світла [40]. Згідно з роботою [7, 21] у водному розчині трет-бутанолу розмір неоднорідностей є помітно більшим: $r \approx \lambda$.

3. Поведінці показника заломлення водного розчину етанолу (див. [15]). В роботі показано, що

монотонна концентраційна залежність показника заломлення порушується у вузькому інтервалі концентрацій поблизу особливої точки розчину $x^{(p)} = 0,08$. Більш точно в інтервалах концентрацій $0,06 < x \leq 0,08$ і $0,08 \leq x < 0,1$ ці відхилення мають характер невеликих піків, які вказують на те, що в системі формуються саме два типи неоднорідностей (зародків нової фази) або два близьких стани системи. Переходи між ними відбуваються за рахунок теплових флуктуацій.

4. За рамками вузького інтервалу концентрацій ($0,06 < x < 0,1$ для етанолу) дослідний розчин залишається мікрооднорідним і має поведінку, яка описується у рамках стандартного термодинамічного підходу.

5. Нестійкість системи при концентраціях $x^{(p)}$ пов'язана з характерним розподілом молекул води [48]. В особливій точці розчину молекули води розташовуються моношарми навколо молекул етанолу. Такому розподілу відповідає мінімум ентропії системи і тому вона буде намагатись перейти до іншого стану з більшою ентропією.

6. Утворення двох станів системи знаходить підтвердження також у дослідженнях мутності водного розчину етанолу (див. [15]). Одночасно було приготовлено 16 зразків водних розчинів етанолу з концентраціями, які варіювались в межах: $0,045 < x \leq 0,15$. Було виявлено, що на початку досліду найбільш мутним був розчин з концентрацією $x = 0,1$ мольної частки етанолу. Після тижневого витримування ситуація радикально змінилася: найбільш мутними виявились зразки з концентраціями $x_1 = 0,065$ і $x_2 = 0,95$, які розташовуються симетрично відносно $x^{(p)} = 0,08$. У подальшому перерозподіл мутності не відбувався.

7. Певною мірою подібні висновки були зроблені в роботі [50] для водного розчину n-пропанолу. Використовуючи методи позитронної спектроскопії та поглинання світла сольватованими електронами, автор цієї роботи робить висновок про те, що в інтервалі $0,1 < x < 0,3$ в розчині утворюються нанокраплини спирту. Проте, цей результат важко вважати остаточним, оскільки послідовної теорії для взаємодії позитронів та сольватованих електронів з водою не існує.

Таким чином, в околі особливої точки розчинів, принаймні, водного розчину етанолу виникає два стани, які є більш стійкими у порівнянні з го-

могенним розчином. Близькість властивостей цих станів означає, що в першому стані виникають зародки зі структурою другого стану, і навпаки. Перехід між ними відбувається завдяки тепловим флуктуаціям. Механічне, або теплове збурення такої системи приводить до виникнення затухаючого періодичного процесу, який реєструється методами кореляційної спектроскопії. З огляду на це частоту ν і коефіцієнт затухання γ у формулі (2) слід вважати характеристиками цього періодичного процесу.

Другою обставиною, яка пояснюється на основі такої моделі, є асиметрія піка аномального розсіяння світла. Виникнення асиметрії пов'язується нами з тим, що теплові флуктуації в кожному з цих станів породжують свій пік інтенсивності розсіяного світла. Результируючий пік є сумою парціальних внесків, див. рис. 14.

Зазначимо, що параметри двох станів системи в околі її особливої точки мають близькі між собою значення параметрів, що характеризують ці стани. Тому перехід від одного стану до іншого можна характеризувати як з точки зору згаданої моделі нуклеації, так і за допомогою простого дифузійного механізму, який використовується в роботах [33–36].

Зупинимось спочатку на деяких результатах застосування дифузійного підходу до аналізу властивостей водного розчину гліцерину [6]. В ньому кореляційна функція інтенсивності розсіяного світла апроксимується формулою:

$$G^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(0)I(\tau) \rangle}{\langle I^2 \rangle} = a + b \exp(-2Dq^2\tau) = a + b \left| \exp\left(-2\frac{\tau}{\tau_C}\right) \right|^2, \quad (6)$$

де $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$ – модуль хвильового вектора розсіяння, θ – кут розсіяння, n – показник заломлення розчину. Вважається, що коефіцієнт дифузії описується формулою Ейнштейна: $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$. З нього випливає, що величина характерного розміру просторових неоднорідностей задовольняє рівняння [49]:

$$r = \frac{8\pi n^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) k_B T \tau_C}{3\eta \lambda_0^2}, \quad (7)$$

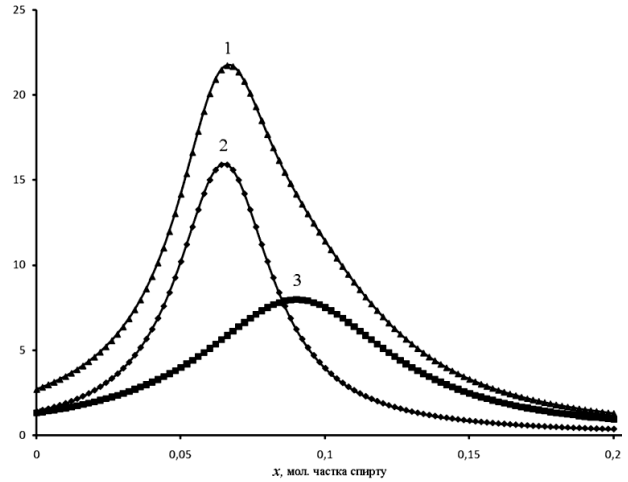


Рис. 14. Розкладання асиметричного піка розсіяння світла на парціальні складові, що відповідають двом різним термодинамічним станам розчину: 1 – результируючий асиметричний пік, 2, 3 – симетричні парціальні внески

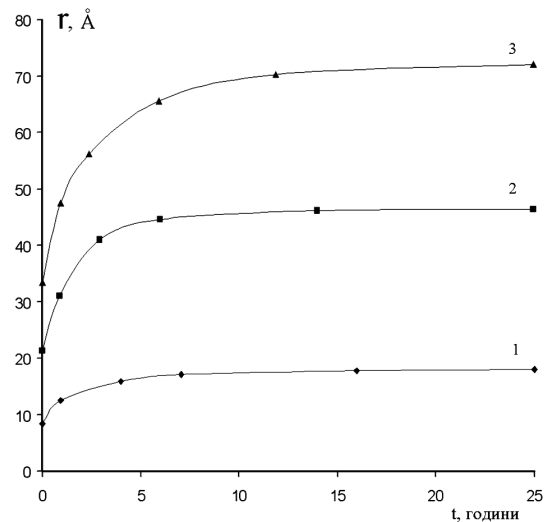


Рис. 15. Залежність розмірів оптичних неоднорідностей в розчинах вода–гліцерин від часу, що пройшов після приготування розчину при температурі 20 °С при різних мольних частках гліцерину: 1 – $x = 0,031$, 2 – $x = 0,055$, 3 – $x = 0,048$. Розміри розраховувалися по (7) [6]

де η – коефіцієнт динамічної в'язкості розчину. Коефіцієнт дифузії пов'язаний з часом релаксації як $D = \frac{1}{\tau_C q^2}$. Часова залежність характерного розміру неоднорідностей наведена на рис. 15. Зазначимо, що наведені на ньому криві відповідають температурі 20 °С, яка є суттєво більшою у порівнянні з температурою 3 °С, яка відповідає абсолютному

максимуму аномального розсіяння світла у водних розчинах гліцерину.

Час встановлення рівноважного стану, який визначається в рамках дифузійного механізму, повністю збігається з тим, що отриманий з поведінки інтегральної інтенсивності розсіяного світла. Разом з тим характерна величина просторових неоднорідностей є на порядок меншою від тієї, що отримана за формулою Дебая. Таку розбіжність можна пояснити тим, що формула Дебая застосовувалась до кривих, які були отримані в температурному інтервалі 3–10 °С, а значення радіуса оптичних неоднорідностей, наведених на рис. 15, відповідають температурі 20 °С. Як бачимо з рис. 15, розміри неоднорідностей з часом поступово зростають від значень, характерних для елементарних кластерів [45], які виникають у щойно виготовленому розчині, до характерного розміру нанозародків у рівноважному стані. Величина розмірів зародків є тим більшою, чим ближче концентрація розчину до концентрації в його особливій точці.

Експериментальні результати з молекулярного розсіяння світла у водному розчині трет-бутанолу, представлені в роботі [38], охоплюють більш широкий інтервал температур. Показано, що для температур $T > T^*$, де $T^* = 30$ °С (вона є близькою до характеристичної температури води [51–53]), кореляційні функції інтенсивності розсіяного світла апроксимуються експоненціальними залежностями типу (1), а при $T < T^*$ – сумою двох експонент. При цьому коефіцієнти дифузії, які відповідають цим експоненціальним внескам, набувають значення:

$$D/(cm^2/c) \sim \begin{cases} 10^{-5}, & T > T^*, \\ 10^{-9}, & T < T^*. \end{cases}$$

Таким чином, при $T > T^*$, розсіяння світла відбувається на слабо кластеризованому середовищі, а при $T < T^*$ – на середовищі з мезонеоднорідностями, що добре узгоджується з картиною виникнення зародків нової фази у водних розчинах трет-бутанолу.

6. Висновки

1. Основним результатом роботи є доведення існування неоднорідної структури водно-спиртових розчинів у їх рівноважних станах. Показано, що

ці нано- та мезонеоднорідності формуються лише при концентраціях, близьких до концентрації спиртів $x^{(p)}$ в особливій точці розчинів.

2. Встановлено, що водно-спиртовий розчин з концентрацією $x^{(p)}$ є термодинамічно нестійким і розпадається на два стани з близькими фізичними властивостями. Просторовий розподіл цих станів пов'язаний з виникненням зародків нової структури розчину. Кожний з цих станів має свій внесок у молекулярне розсіяння світла. Як наслідок, пік аномального розсіяння світла, що є сумою таких внесків, стає асиметричним.

Автори роботи висловлюють сердечну подяку глибокошановному академіку НАН України Леоніду Булавіну за його постійну підтримку наших робіт з молекулярного розсіяння світла у водно-спиртових розчинах. Без мудрих порад Ювіляра ця робота ніколи б не була закінченою. Ми глибоко вдячні також професору М.П. Маломуружу за допомогу в формулюванні основних ідей нашої статті.

1. Л.И. Лиснянский, М. Ф. Вукс, УФЖ **7**, 778 (1962).
2. M.F. Vuks and L.V. Shurapova, Opt. Commun. **5**, 277 (1972).
3. М.Ф. Вукс, Л.В. Шурупова, Журнал структурной химии **12**, 712 (1971).
4. G.W. Beer and D.J. Jolly, Opt. Commun. **11**, 150 (1974).
5. В.Е. Чечко, В.Г. Заремба, Химическая физика **12**, 1036 (1993).
6. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsulskiy, and V.G. Zaremba, J. Mol. Liq. **105**, 211 (2003).
7. М.А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, Москва, 1987).
8. М.А. Анисимов, В.С. Есипов, В.М. Запрудский, Н.С. Заугольникова, Г.И. Оводов и др., Журнал структурной химии **18**, 835 (1977).
9. М.А. Анисимов, Г.И. Оводов, Журнал структурной химии **22**, 183 (1981).
10. C.J. Burton, J. Acoust. Soc. Am. **20**, 186 (1948).
11. Г.М. Дакар, П.А. Хакимов, М.Л. Корицова, ЖФХ **66**, 200 (1992).
12. E. Vercher, A.V. Orchillés, P.J. Miguel, and A. Martínez-Andreu, J. Chem. Eng. Data **52**, 1468 (2007).
13. J.V. Herráez and R. Belda, J. Solut. Chem. **35**, 1315 (2006).
14. R. Belda, J.V. Herraez, and O. Diez, Phys. Chem. Liq. **43**, 91 (2005).
15. Л.А. Булавін, М.П. Маломуж, В.Я. Гоцульський, М.В. Стиранець, УФЖ (в печати).

16. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, К.М. Панкратов, ЖСХ **47**, 54 (2006).
17. N.A. Atamas, A.M. Yaremko, L.A. Bulavin, V.E. Pogorelov, and S. Berski, J. Mol. Liq. **605**, 187 (2002).
18. Г.П. Рощина, А.С. Каурова, УФЖ **9**, 512 (1964).
19. І.І. Адаменко, Л.А. Булавін, *Фізика рідин та рідинних систем* (АСМІ, Київ, 2006).
20. Л.А. Булавін, *Нейтронна діагностика рідкого стану речовини* (Ін-т проблем безпеки АЕС, Чорнобиль, 2012).
21. В.Е. Эскин, А.Е. Нестеров, УФЖ **9**, 540 (1964).
22. L.A. Bulavin, V.Ya. Gotsulskiy, and V.E. Chechko, Ukr. J. Phys. **59**, 689 (2014).
23. I. Adamenko, L. Bulavin V. Ilyin, S. Zelinsky, and K. Moroz, J. Mol. Liq. **127**, 90 (2006).
24. A. Oleinikova, L. Bulavin, and V. Pipich, Chem. Phys. Lett. **278**, 121 (1997).
25. Н.Ю. Голубовский, Г.П. Рощина, УФЖ **9**, 531 (1964).
26. A. Atamas, N. Atamas, and L. Bulavin, Russian Journal of Physical Chemistry A. **79**, 1260 (2005).
27. A. Atamas, N. Atamas, and L. Bulavin, J. Mol. Liq. **120(1-3)**, 15 (2005).
28. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Гидродинамика* (Наука, Москва, 1986).
29. С.М. Рытов. ЖЭТФ **33**, 166 (1957).
30. М.Ф. Вукс, *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах* (ЛГУ, Ленинград, 1977).
31. И.Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света* (Высшая школа, Москва, 1965).
32. В.Я. Гоцульский, В.Е. Чечко, В.Г. Заремба, ПТЭ **2**, 161 (1997).
33. *Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, edited by R. Pecora (Plenum Press, N.Y., 1985).
34. H.Z. Cummins, in *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, edited by H.Z. Cummins and E.R. Pike (Plenum Press, New York, 1974), p. 47.
35. E.R. Pike and J.B. Abbiss, *Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy* (Kluwer Academic Publ., 1997).
36. D. Subramanian and M.A. Anisimov, J. Phys. Chem. B **115**, 9179 (2011).
37. D. Subramanian, J.B. Klauda, J. Leys, and M.A. Anisimov, Herald of St. Petersburg University (Vestnik) **4**, 139 (2013).
38. J. Leys, D. Subramanian, E. Rodezno, B. Hammouda, and M.A. Anisimov, Soft Matter **9**, 9326 (2013).
39. D. Subramanian, С.Т. Boughter, J.B. Klauda, B. Hammouda, and M.A. Anisimov, Faraday Discuss. **167**, 217 (2013).
40. В.Е. Чечко, Дис. канд. физ.-мат. наук (Одесский национальный университет, Одесса, 2011).
41. L.A. Bulavin, V.Ya. Gotsulskiy, and V.E. Chechko, Ukr. J. Phys. **59**, 881 (2014).
42. H. Tonaka, K. Nakanishi, and H. Tonhara, J. Chem. Phys. **81**, 4065 (1983).
43. М.Ф. Вукс, Л.И. Лиснянский, Л.В. Шурупова, *Структура и роль воды в живом организме* (ЛГУ, Ленинград, 1968), Вып. 3, с. 38.
44. N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, I.S. Burkhanov, L.L. Chaikov, and A.K. Lomkova, Quant. Electr. **44**, 1022 (2014).
45. V.E. Chechko, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. V.G. Zarembo, and V.Ya. Gotsul'sky, J. Phys. Stud. **7**, 175 (2003).
46. P. Debye, J. Chem. Phys. **31**, 680 (1959).
47. P. Debye, H. Coll, and D. Woermann, J. Chem. Phys. **33**, 1746 (1960).
48. V.Ya. Gotsulskiy, N.P. Malomuzh, and V.E. Chechko, Russ. J. Phys. Chem. A **89**, 207 (2015).
49. В.М. Бяков, Л.В. Ланшина, О.П. Степанова и С.В. Степанов, ЖФХ **83**, 280 (2009).
50. *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, edited by H.Z. Cummins and E.R. Pike, (Plenum Press, New York, 1974).
51. L.A. Bulavin and N.P. Malomuzh, J. Mol. Liq. **124**, 136 (2006).
52. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, and N.P. Malomuzh, Chem. Phys. Lett. **453**, 183 (2008).
53. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, Фізика живого **18**, 16 (2010).

Одержано 20.05.15

В.Я. Гоцульский, В.Е. Чечко, Ю.А. Мельник

ПРИРОДА РАССЕЯНИЯ СВЕТА
ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СПИРТА
В ОКРЕСТНОСТЯХ ИХ ОСОБЫХ ТОЧЕК

Резюме

Работа посвящена исследованию физической природы аномального пика молекулярного рассеяния света, который наблюдается в окрестности особой точки разбавленных водных растворов спиртов. Отмечено, что особая точка соответствует неустойчивому состоянию раствора, в котором молекулы воды распределены в монослое вокруг молекул спирта. Показано, что в окрестности особой точки раствор становится микрогетерогенным на нано- и мезомасштабах. Пространственные неоднородности образуются двумя близкими по свойствам фазами, переходы между которыми имеют флуктуационный характер. Процесс медленного установления равновесного состояния водно-спиртовых растворов (сутки и более) объясняется близостью термодинамических свойств этих фаз. С помощью динамического рассеяния света показано, что при механическом возбуждении равновесного состояния характер релаксации имеет периодическую составляющую, которая соответствует переходам между указанными фазами. Сложение двух пиков, которые соответствуют независимому рассеянию света на обоих мезомасштабных фазах, приводит к асимметрии аномального пика рассеяния света.

V. Ya. Gotsulskiy, V. E. Chechko, Yu. A. Melnik

THE ORIGIN OF LIGHT SCATTERING
BY AQUEOUS SOLUTIONS OF ALCOHOLS
IN VICINITIES OF THEIR SINGULAR POINTS

S u m m a r y

The physical nature of the anomalous peak observed in a vicinity of the singular point in molecular light scattering spectra of diluted aqueous alcohol solutions is analyzed. The singular point corresponds to an unstable state of the solution, in which water molecules are distributed in monolayers around the alcohol molecules. In a vicinity of the singular point, the

solution is shown to become inhomogeneous on nano- and mesoscales. Spatial inhomogeneities are formed by two phases, which are similar by their properties, and the phases transitions between them have a fluctuation character. The process of slow establishment of the equilibrium state in aqueous alcohol solutions (for days and longer) is explained by the similarity of thermodynamic properties of those phases. Using the dynamic light scattering, it is shown that if the solution in the equilibrium state is mechanically excited, the character of relaxation has a periodic component, which corresponds to the transitions between the indicated phases. The summation of two peaks associated with independent light scattering in two mesophases makes the anomalous peak of light scattering asymmetric.