

АКУСТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНОГО РАСТВОРА γ -КОЛЛИДИНА

В.Ю. Федорович, В.Ф. Китаева, К.Ф. Шипилов

Методом мандельштам-бриллюэновского рассеяния света исследованы свойства обогащенной γ -коллоидом фазы раствора вода — γ -коллоидин. На основе теории перколяции дана интерпретация полученных экспериментальных результатов.

Обогащенная γ -коллоидом фаза расслаивающегося раствора вода — γ -коллоидин проявляет ряд аномальных свойств вблизи температуры 45°C , далеко отстоящей от критической температуры расслоения раствора $T_c = 5,7^\circ\text{C}$ [1,2]. Настоящая работа посвящена исследованию свойств указанной фазы водного раствора γ -коллоидина методом мандельштам-бриллюэновского (МБ) рассеяния света.

Экспериментальная установка и методика измерений подробно описаны в [3]. Возбуждающее излучение аргонового лазера ($\lambda = 514,5$ нм, мощность ~ 150 мВт), поляризованное перпендикулярно плоскости рассеяния, фокусировалось в кювету с раствором. Анализировался свет, рассеянный под углом 90° . Для этого использовалась система, состоящая из трехпроходного интерферометра Фабри — Перо, ФЭУ и многоканального спектроанализатора с накоплением ДАС-1 (фирма Берли, США).

Исследуемый раствор не критической концентрации ($C_{\text{H}_2\text{O}} = 77$ мол.%) был приготовлен из бидистиллированной воды и γ -коллоидина фирмы "Марк". Температура расслоения такого раствора составляла $34,5^\circ\text{C}$. В рабочем диапазоне температур ($35 \div 55^\circ\text{C}$) раствор расслаивался на две фазы, концентрации которых определялись температурой раствора [2]. Исследовалась менее плотная (обогащенная γ -коллоидом) фаза раствора.

Особое внимание уделялось методике получения равновесной для заданной температуры концентрации компонент раствора в исследуемой фазе. Перед каждым измерением кювета с раствором незначительно перегревалась и затем охлаждалась до нужной температуры. Это ускоряло процесс термализации и позволяло избавиться от помутнения раствора (опалесценции), которое возникает в момент расслоения при его нагревании. В одной из серий измерений перед началом охлаждения раствор тщательно перемешивался. Это ускоряло установление равновесной концентрации во всем объеме. Другая серия измерений была выполнена без перемешивания. После того как в растворе устанавливалась заданная температура, он выдерживался еще в течение 3 — 6 часов.

В спектрах МБ рассеяния света измерялись относительные интенсивности и ширины несмещенных компонент J_R , $\delta\nu_R$ и компонент МБ $J_{\text{МБ}}$, $\delta\nu_{\text{МБ}}$, а также величины сдвигов компонент МБ $\Delta\nu$. Исключение ширины аппаратного контура $\delta\nu_a$ ($\delta\nu_a \approx \delta\nu_R$) из ширин компонент МБ производилось по стандартной методике [4]. Из измеренных значений $\Delta\nu$ и $\delta\nu_{\text{МБ}}$ были найдены скорость распространения $V = c\Delta\nu\lambda/\sqrt{2}\pi$ (π — показатель преломления, c — скорость света в вакууме) и коэффициент поглощения $a = \pi\delta\nu_{\text{МБ}}c/V$ гиперзвуковых волн в растворе. По известным значениям V и ρ [2] вычислялась величина адиабатической сжимаемости $\beta_s^h = (\rho V^2)^{-1}$ раствора на гиперзвуковых частотах. Сопоставление β_s^h с адиабатической сжимаемостью раствора на ультразвуковых частотах β_s^u [5] позволило определить частотную дисперсию адиабатической сжимаемости $\kappa = (\beta_s^u - \beta_s^h)/\beta_s^h$. Из измеренных значений J_R и $J_{\text{МБ}}$ определялось значение соотношения Ландау — Плачека $\gamma = J_R\delta\nu_R/2J_{\text{МБ}}\delta\nu_{\text{МБ}}$.

Температурные (концентрационные) зависимости V , a , β_s^h , κ и γ представлены на рис. 1–3. Они свидетельствуют о некоторых особенностях свойств исследованного раствора.

Из рис. 1 видно, что величина скорости распространения гиперзвука в растворе линейно растет с увеличением концентрации воды (с уменьшением температуры) и при $T \lesssim 45^\circ\text{C}$ становится больше скорости звука в воде.

Адиабатическая сжимаемость раствора β_s^h меньше адиабатической сжимаемости чистого γ -коллоидина; β_s^h монотонно уменьшается с увеличением концентрации воды (с уменьшением температуры) и при $T \lesssim 45^\circ\text{C}$ становится также меньше адиабатической сжимаемости воды (рис. 2).

Температурная зависимость дисперсии адиабатической сжимаемости раствора κ имеет излом при $T \cong 45^\circ\text{C}$ (рис. 2).

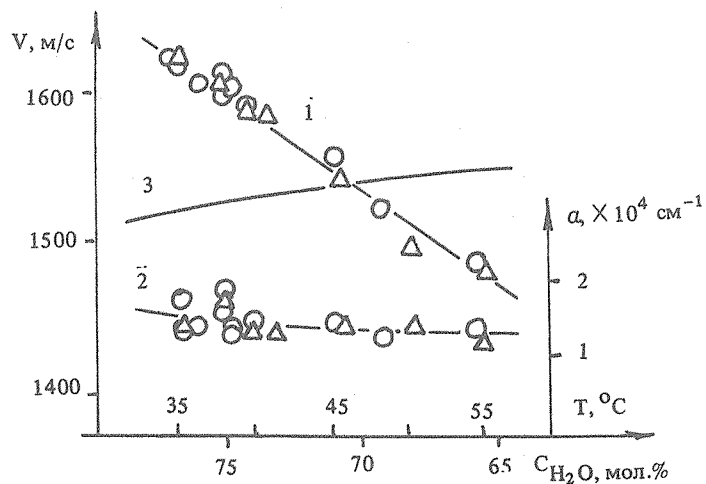


Рис. 1. Температурные (концентрационные) зависимости скорости распространения гиперзвука (1) и поглощения гиперзвука (2) в исследуемой фазе раствора и скорости распространения звука в воде (3) [5]. Кружками здесь и на других рисунках обозначены экспериментальные точки, полученные с применением методики термализации с перемешиванием, треугольниками – без перемешивания раствора.

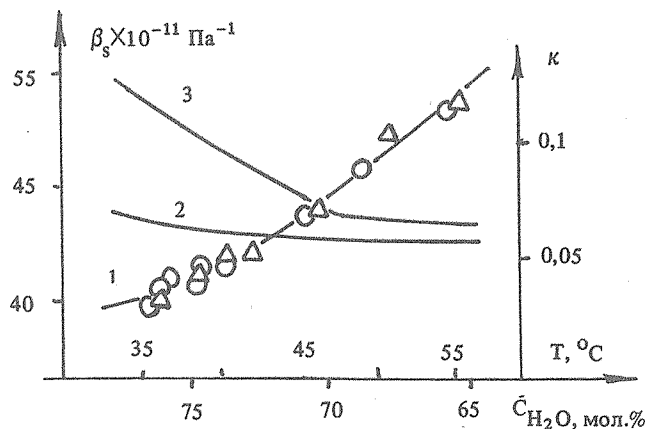


Рис. 2. Температурные (концентрационные) зависимости адиабатической сжимаемости исследуемой фазы раствора (1), воды (2) и дисперсии адиабатической сжимаемости (3).

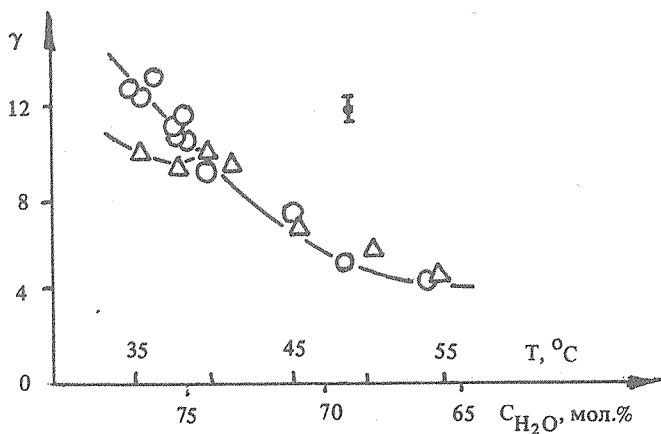


Рис. 3. Температурная (концентрационная) зависимость соотношения Ландау-Плачека.

Из рис. 3 видно, что зависимость $\gamma(T)$ при $T \cong 40^\circ\text{C}$ испытывает ветвление, причем при $T \lesssim 40^\circ\text{C}$ величина γ зависит от того, было ли осуществлено предварительное перемешивание раствора. Перемешивание увеличивает величину γ при $T \lesssim 40^\circ\text{C}$ и никак не сказывается при $T \gtrsim 40^\circ\text{C}$.

Способ термализации раствора (с перемешиванием или без перемешивания) существенно влияет на температурные зависимости соотношения Ландау — Плачека, но никак не влияет на величины сдвигов и ширины компонент МБ.

Аномальное поведение полученных температурных зависимостей свойств раствора, на наш взгляд, связано с увеличением количества водородных связей между молекулами воды в растворе /5/, что приводит к его структурным перестройкам /2/.

С увеличением концентрации воды в растворе (при увеличении его температуры) увеличивается число молекул воды, связанных водородной связью. Водородная связь может устанавливаться между любыми двумя молекулами воды, расстояние r между которыми лежит в пределах $R_1 < r \lesssim R_2$ ($R_1 = 1,25 \text{ \AA}$, $R_2 = 3,5 \text{ \AA}$ /6/). Связанные молекулы воды образуют трехмерные сетки — кластеры, размеры которых увеличиваются с увеличением удельного числа молекул воды N . При некотором значении N_c образуется единый кластер, размеры которого сравнимы с размерами кюветы (в пределе — бесконечны). Для определения значения N_c воспользуемся теорией перколяции. Согласно /7/ при $R_1 = 0$ (задача сфер) $N_c = 3V_1/4\pi R_2^3$, где $V_1 \cong 2,7$. При $R_1 = R_2/2$ (задача твердых шаров) $N_c = 3V_2/4\pi R_2^3$, где $V_2 \cong 1,28$. В нашем случае $R_1 \cong 0,357 R_2$. Линейная интерполяция дает: $V = V_1 - (V_1 - V_2)2R_1/R_2 \cong 1,7$. Тогда $N_c = 3V/4\pi R_2^3 \cong \cong 0,94 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, что соответствует значению $C_{\text{H}_2\text{O}} \cong 74 \text{ мол.}\%$ или $T \cong 40^\circ\text{C}$. Это значение температуры близко к тому, при котором наблюдаются особенности в температурных зависимостях свойств исследуемой фазы раствора.

Представление об образовании при $T \lesssim 40^\circ\text{C}$ единого водного кластера позволяет понять температурные зависимости, представленные на рис. 1—3.

Рост размеров кластеров воды при уменьшении температуры раствора объясняет аномальное уменьшение адиабатической сжимаемости раствора и, как следствие, — увеличение скорости распространения гиперзвука. При $T \lesssim 40^\circ\text{C}$, т.е. при образовании единого водного кластера, β_s^{H} раствора становится меньше, чем адиабатические сжимаемости каждого из чистых компонентов, составляющих раствор. Если предположить, что образование единого кластера приводит к появлению нового времени релаксации, можно объяснить изгиб температурной зависимости частотной дисперсии адиабатической сжимаемости κ и ветвление температурной зависимости γ . В случае образования единого кластера воды (при $T = 40^\circ\text{C}$) механические возмущения при перемешивании должны приводить к большим флуктуациям концентрации и большим временам установления равновесной концентрации. Зависимость $\gamma(T)$ отражает температурную зависимость интенсивности релеевского рассеяния света, основной вклад в которое вносит в нашем случае рассеяние на флуктуациях концентрации. Чувствительность γ к флуктуациям концентрации объясняется тем, что пространственные размеры флуктуаций (по порядку величины они сравнимы с размером кластеров) при $T \lesssim 45^\circ\text{C}$ становятся достаточно большими (сравнимыми с длиной волны света) и дают основной вклад в интенсивность рассеянного света.

Таким образом, можно констатировать, что аномальные свойства исследуемой фазы раствора связаны со структурными изменениями, происходящими в нем при изменении концентрации воды. Следует также отметить плодотворность использования теории перколяции для объяснения свойств водных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бункин Ф. В. и др. Письма в ЖЭТФ, 37, вып. 4, 147 (1983).
2. Бункин Ф. В. и др. ЖЭТФ, 86, вып. 3, 963 (1984).
3. Китаева В. Ф. и др. ФТТ, 22, вып. 5, 1379 (1980).
4. Lindsay S. M. et al. Appl. Optics, 16, № 5, 1404 (1977).
5. Гнедой С. А. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 3, 58 (1985).
6. Кауцман В., Эйзенберг Д. Структура и свойства воды. Л., Гидрометеиздат, 1975.
7. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., Наука, 1979.

Поступила в редакцию 19 декабря 1986 г.