

УДК 535.324, 539.2

Гоцунський В.Я.^{1,2}, к.ф.-м.н., доц.,
Свечнікова О.С.¹, к.ф.-м.н.,
Стиранець М.В.², аспірант

Тонка структура низькоконцентраційного піку розсіяння світла водними розчинами етанолу

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13,
e-mail: svechnikova@univ.kiev.ua

²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, фізичний факультет, вул. Пастера 42, Одеса, Україна e-mail: ²vygot@onu.edu.ua

V.Ya.Gotsulskiy^{1,2}, PhD, Asoc. Prof.,
O.S. Svechnikova¹ PhD,
M.V. Stiranets², CPhD stud.

The fine structure of low concentration peak light scattering aqueous solutions of ethanol

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Volodymyrska str., 64/13,
e-mail: svechnikova@univ.kiev.ua

²I.I.Mechnikov National University of Odessa, Faculty of physics, 42, Pastera Str., Odesa 65001, Ukraine
e-mail: ²vygot@onu.edu.ua

Робота присвячена експериментальному дослідженню концентраційної залежності низькоконцентраційного піку інтенсивності розсіяного світла у водних розчинах етанолу в околі особливої точки $0.05 < x < 0.1$ (x - мольна частка етанолу у розчині). Увага приділяється околу особливої точки, яка визначається як точка перетину кривих концентраційних залежностей контракції при різних температурах або як точка, в якій спостерігається аномальний максимум інтенсивності молекулярного розсіяння світла. Показано, що рівноважні властивості розчинів встановлюються на протязі тривалого часу (тиждень та більше), при цьому аномальний максимум розпадається на два. Положення цих піків корелює з даними аналізу контракції водних розчинів етанолу таким чином, що вони розташовуються симетричне відносно границі області де суттєві квазікристалічні властивості води. Локальна в'язкість розчинів з максимальним розсіянням визначалась динамічним розсіянням світла на завісі у розчинах латексних частинок розміром 60 нм. Поведінка концентраційної залежності локальної в'язкості суттєво відрізняється для піків тонкої структури аномального розсіяння світла.

Ключові слова: водні розчини етанолу, низькоконцентраційне розсіяння світла, динамічне розсіяння світла, особлива точка.

This paper is concerned with experimental study of the concentration dependence of the scattered light's low-concentration intensity peak in water-ethanol solutions in the neighborhood of the peculiar point $0.05 < x < 0.1$ (x is a mole fraction of ethanol in solution). We pay attention to the neighborhood of the peculiar point defined as intersection point of the contraction's concentration dependence curves taken at different temperatures. Also peculiar point can be defined as the point of an anomalous maximum intensity of molecular light scattering. It is shown that the equilibrium properties of solutions are established for a long time (a week or more), while the maximum anomalous splits into two. The position of these peaks correlated with the contraction to the analysis of aqueous solutions of ethanol. They are arranged symmetrically with respect to border areas where significant quasicrystal properties of water. Local viscosity of solutions with maximum scattering defined by dynamic light scattering on suspension of latex particles 60 nm differs markedly for these peaks.

Key Words: aqueous solutions of ethanol, low concentration of light scattering, dynamic light scattering, a singular point.

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л. А.

Молекулярне розсіяння світла стало одним з основних засобів вивчення властивостей розчинів ще в 50-ті роки минулого сторіччя і залишалося таким протягом усіх наступних 60-ти

років. Це пов'язано з тим, що розсіяння світла визначається мікроскопічними оптичними неоднорідностями різного масштабу, які можуть вимірюватися шляхом зміни кутів розсіяння, а

характер їх часової залежності - шляхом вимірювання частоти розсіяного світла [1-5].

В [1,6] було показано, що у водно-спиртових розчинах залежність повної інтенсивності молекулярного розсіяння світла від концентрації має два максимуми: один з них - основний при концентрації спирту $x \sim 0,2 \div 0,5$ і другий, більш різкий максимум, при концентрації спиртів $x \sim 0,01 \div 0,1$ (рис.1).

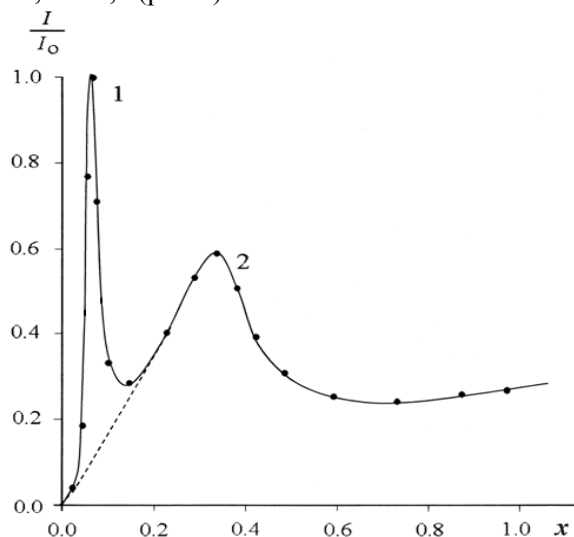


Рис. 1. Характерна концентраційна залежність інтегральної інтенсивності молекулярного розсіяння світла у водних розчинах спиртів [1-4, 6]: 1 – низькоконцентраційний максимум, 2 – основний максимум.

Основний максимум зумовлений розсіюванням світла на флуктуаціях концентрації. Його положення і амплітуда чітко корелюють з розрахунками, проведеними в рамках термодинамічної теорії флуктуацій, а поведінка низькоконцентраційного максимуму є аномальною: він зменшується зі збільшенням температури і зміщується при цьому в область великих концентрацій. При цьому для водних розчинів етанолу і метанолу основний максимум концентраційного розсіювання світла практично відсутній, оскільки показники заломлення води і спирту близькі [7]. Експерименти по дослідженню концентраційної залежності теплоємності водно-спиртових розчинів показали наявність максимуму там же, де знаходиться додатковий максимум молекулярного розсіяння світла. Вважається, що це свідчить про наявність структурних змін в розглянутих системах [1, 6].

Підкреслимо, що для отримання відтворених результатів, необхідно тривале витримування розчину після його приготування [8,9].

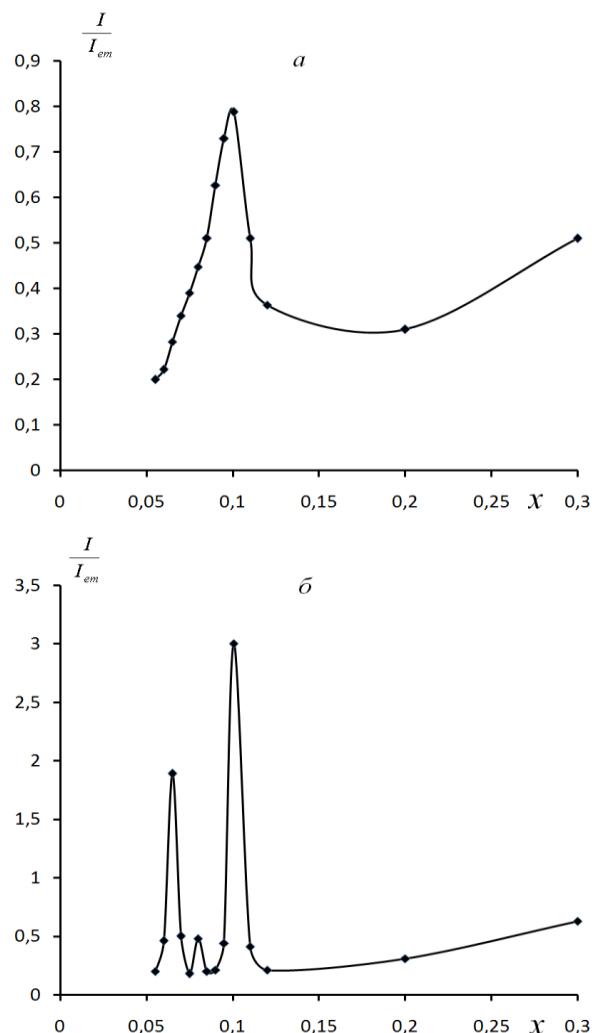


Рис. 2. Залежність мутності (turbidity) I/I_{em} водних розчинів етанолу від його мольної частки, яка отримана відносним методом: а) в першу добу після змішання розчину, б) через тиждень після приготування розчину. Суцільна лінія – результат згладжування. I, I_{em} – інтенсивності розсіяного світла на розчинах вода-етанол і на еталонному завісі латекса відповідно.

У цих роботах було показано, що рівноважний стан у водно-спиртових розчинах досягається протягом тривалого часу (від доби до декількох тижнів) після їх приготування. Ця обставина також вказує на те, що перерозподіл молекул спирту в розчині зумовлений не простим дифузійним механізмом, а має більш складний характер, який пов'язаний з виникненням і руйнуванням зародків метастабільної фази.

Нами була поставлена задача по дослідженню зміни характеристик аномального піку розсіяння світла у водних розчинах етанолу з часом. Для цього забезпечувалось одночасне

приготування у однакових умовах 20 зразків у концентраційному діапазоні $0,05 < x < 0,1$ мольної частки етанолу у водному розчині. Як правило, при дослідженні аномального максимуму розсіяння світла автори обмежувались констатуванням його наявності і на його концентраційний діапазон приходилось не більше 5 точок.

Навіть візуальне спостереження всього ряду зразків при сталій температурі 22°C дозволило виявити те, що протягом тижня лише у двох зразках з концентраціями $x = 0,065$ і $x = 0,095$ мольної частки утворювався стан з розсіянням світла по інтенсивності близький до опалесценції. Результати нефелометрії, які наведені на рис. 2, показують, що концентраційна залежність мутності розчину (turbidity), що визначена в початковий момент часу (рис. 2 а) і має один максимум, через два тижні трансформується у сукупність піків (рис. 2 б). Їх положення повністю узгоджується з тим, що при цій температурі гранична концентрація області, де суттєві квазікристалічні властивості води у розчині, приходить на концентрацію $x = 0,08$, яка була отримана аналізом залежностей контракції [10,11].

На рис. 3 представлено результати вимірювань часів кореляції світла, розсіяного на латексних частинках з паспортним розміром 60 нм, які були зважені в тих же водних розчинах етанолу, що були використані при попередніх експериментах.

Автокореляційна функція інтенсивності розсіяного світла $I(t)$ на рухомих неоднорідностях має вигляд [3-5]

$$G^2(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = a + b \cdot e^{-\frac{2\tau}{\tau_c}} \quad (1)$$

де τ_c – характерний час флуктуацій інтенсивності розсіяного світла, a, b – константи. У разі, якщо неоднорідності в розчині є броунівськими частинками, використовуючи формулу Ейнштейна, можна пов'язати характерний час τ_c з коефіцієнтом дифузії D та хвильовим вектором розсіяння q виразами

$$\tau_c = \frac{1}{Dq^2}, \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\Theta/2) \quad (2)$$

n – показник заломлення, λ – довжина хвилі зондувального випромінювання, Θ – кут розсіяння.

На рис. 3 в концентраційній залежності часів кореляції видно присутність двох піків. Їх концентраційне положення збігається з піками інтенсивності розсіяння (рис. 2).

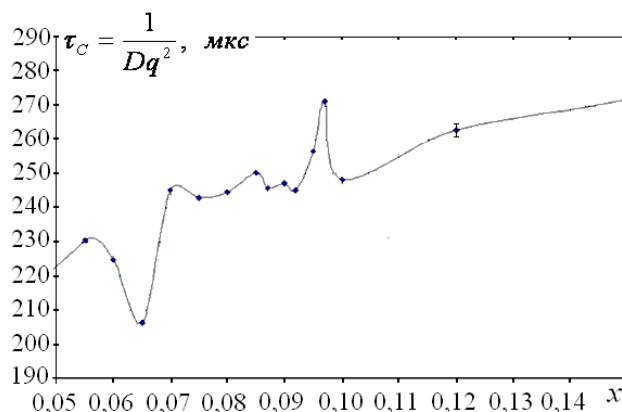


Рис. 3. Залежність від мольної частки етанолу часів кореляції інтенсивності світла, що розсіяне на завісі частинок латексу розміром 60 нм у розчинах вода-етанол. Температура 22°C .

Особливість їх в тому, що в околі одного при $x = 0,065$ помітно зменшення часу кореляції, тобто збільшення рухливості частинок латексу, а при $x = 0,095$ мольної частки - зменшення рухливості. Це можна трактувати як зменшення або збільшення локальної в'язкості на наномасштабах, які визначають рух броунівський частинки розміром десятки нанометрів. Раніше розмір неоднорідностей в області аномального розсіювання світла оцінювався як мезомасштабний: 100-1000 нм [9,12].

Висновки

1. Рівноважний стан у водних розчинах етанолу у околі особливої точки $0,05 < x < 0,1$ мольної частки досягається на протязі тижня.
2. При утворенні рівноважного стану аномальний низькоконцентраційний пік розсіяння світла приймає складну форму – сукупність піків.
3. Положення піків тонкої структури аномального піку розсіяння світла корелює з результатами аналізу контракції водних розчинів етанолу та наявністю області, де суттєві квазікристалічні властивості води.
4. Динамічне розсіяння на частинках латексу у розчинах, що відповідають максимумам тонкої структури піку розсіяння, показує суттєву відмінність локальної в'язкості цих розчинів.

Список використаних джерел

1. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах / М.Ф. Вукс. – Ленинград: ЛГУ, 1977. – 320с.
2. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света / И.Л. Фабелинский.- Москва: Высшая школа, 1965. – 512с.
3. Pecora R. (ed) *Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy* / Ed. R. Pecora. - New York: Plenum Press, 1985. 420p.
4. *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy* / Eds H.Z.Cummins, E.R. Pike. [autor H.Z.Cummins]. - New York: Plenum Press, 1974. - 285-330.
5. Pike E.R. *Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy* // E.R. Pike, J.B. Abbiss. - New York: Kluwer Academic Publishers, 1997. – 470 p.
6. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М.А. Анисимов. – Москва: Наука, 1987. – 271с.
7. Вукс М.Ф. Рассеяние света растворами пропиловых спиртов в воде и тяжелой воде / М.Ф. Вукс, Л.В. Шурупова // Журнал структурной химии. – 1971. Т. 12. – С. 712-713.
8. Булавін Л.А. Особливості встановлення рівноважного стану в розбавлених водних розчинах гліцерину / Л.А. Булавін, В.Я. Гоцульський, В.Є. Чечко // УФЖ. – 2014. – Т. 59. – №7. – С. 689-695.
9. Chechko V.E. On the nature of relaxation processes in dilute water-glycerol solutions /, V.Ya. Gotsulskiy, V.G. Zarembo // *Journal of Molecular Liquids*. - 2003. - V. 105/2-3.- P. 211-214.
10. Gotsulskiy V.Ya. Features of the Temperature and Concentration Dependences of the Contraction of Aqueous Solutions of Ethanol / V.Ya. Gotsulskiy, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – V. 87. – No. 10. – P. 1638-1644.
11. Gotsulskiy V.Ya. Particular Points of Water-Alcohol Solutions / V.Ya. Gotsulskiy, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. - V. 89. - No. 2. - P. 207–213.
12. Subramanian D. Resolving the Mystery of Aqueous Solutions of Tertiary Butyl Alcohol / D. Subramanian, M.A. Anisimov // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – V. 115. – P. 9179-9183.

References

1. VUKS, M. (1977) *Light scattering in gases, liquids and solutions*. Leningrad: LSU.
2. FABELINSKII, I. (1965) *Molecular scattering of light*. Moskva: Vusshaya Shkola.
3. PECORA, R. (ed.) (1985) *Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. New York: Plenum Press.
4. CUMMINS, H. (1974) *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*. New York: Plenum Press.
5. PIKE, E., ABBISS, J. (1997) *Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy* New York: Kluwer Academic Publishers.
6. ANISIMOV, M. (1987) *Critical phenomena in liquids and liquid crystals*. Moskva: Nauka.
7. VUKS, M., SHURUPOVA, L. (1971) Light scattering propyl alcohol solutions in water and heavy water *Zhurnal strukturoy Khimii*. 12 (4). p.712-713.
8. BULAVIN, L., GOTSULSKIY V., CHECHKO V. (2014) Peculiarities in the establishment of equilibrium state in diluted aqueous *Ukrainian Journal of Physics*. 59 (7). p.689-695.
9. CHECHKO, V., GOTSULSKIY, V., ZAREMBA, V. (2003) On the nature of relaxation processes in dilute water-glycerol solutions. *Journal of Molecular Liquids* 105/2-3. p.211-214.
10. GOTSUL'SKII, V., MALOMUZH, N., CHECHKO V. (2013) Features of the Temperature and Concentration Dependences of the Contraction of Aqueous Solutions of Ethanol. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 87 (10). p.1638-1644.
11. GOTSULSKIY, V., MALOMUZH, N., CHECHKO, V. (2015) Particular Points of Water-Alcohol Solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 89 (2). p.207–213.
12. SUBRAMANIAN, D., ANISIMOV, M. (2011) Resolving the Mystery of Aqueous Solutions of Tertiary Butyl Alcohol. *Journal of Physical Chemistry B*. 115. p.9179-9183.

Надійшла до редколегії 26.04.15