УДК 535. 36

Г.И. Зайцев

СПЕКТР РАССЕЯННОГО СВЕТА СЛАБЫМ РАСТВОРОМ ВОДА – ИЗОПРОПАНОЛ

В водных растворах спиртов наблюдаются аномальные отклонения многих физических свойств. Так, при рассеянии света обнаруживаются отклонения от закона Релея и нарушение симметричности индикатрисы рассеяния, в концентрационной зависимости наблюдается максимум коэффициента рассеяния [2]. Сжимаемость, коэффициент теплового расширения, теплоемкость и понижение растворимости третьего компонента - это все аномально изменяется при малых концентрациях спиртов.

В прежней нашей работе [3] было исследовано рассеяние света и распространение гиперзвука в водном растворе третичного бутилового спирта, где также обнаружены аномалии оптических и акустических свойств.

В этой работе изучался раствор вода – изопропиловый спирт (ИПС). Он привлекателен тем, что в нем вклад флуктуаций концентрации в рассеяние света очень мал [2], хотя в концентрационной зависимости интенсивности света наблюдается максимум при содержании ИПС 0,06 м. д. В связи с этим есть предположение, что это связано со структурным фазовым переходом (СФП) второго рода, когда возрастают флуктуации структуры. Веским аргументом этому служат измерения изобарной теплоемкости при температуре 2°С [1].

При выполнении работы ставилась задача – методом Мандельштам - Бриллюэновской спектроскопии выявить в растворе с концентрацией ИПС 0,06 м. д. температурную область СФП.

Низкочастотный спектр рассеянного света в жидкостях состоит из релеевского триплета – несмещенной (центральной) линии и двух смещенных по частоте симметричных компонент Мандельштама – Бриллюэна (КМБ).

Исследование спектра выполнялось на установке, в которой в качестве источника возбуждающего света служил одномодовый гелий – неоновый лазер, мощностью излучения 30 мВт на длине волны λ=633 нм. В эксперименте электрические вектора возбуждающего и рассеянного света колебались перпендикулярно плоскости рассеяния.

Спектральное разложение света, рассеянного под углом θ=90⁰, осуществлялось интерферометром Фабри – Перо, сканируемым давлением. Спектр рассеянного света регистрировался охлаждаемым фотоэлектронным умножителем ФЭУ - 79, работающим в одноэлектронном режиме, и счетчиком фотонов. Аппаратная функция установки хорошо аппроксимировалась функцией Гаусса, и ее влияние учитывалось при нахождении истинной ширины Γ компонент Мандельштама – Бриллюэна.

Скорость V и коэффициент поглощения α гиперзвуковой волны определялись из смещения Δν и ширины Γ КМБ по формулам [5]:

$$V = \frac{c\lambda}{2n\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}\Delta\nu\,, \qquad \alpha = \frac{\Gamma}{V}\,.$$

Здесь c - скорость света, n - показатель преломления. По смещению определялась также ча-

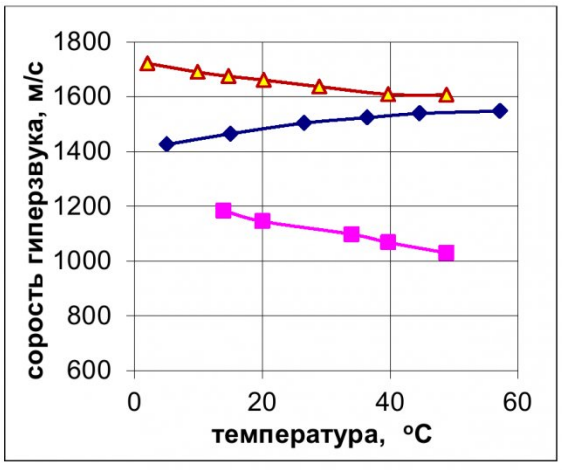

Рис.1. Температурная зависимость скорости гиперзвука

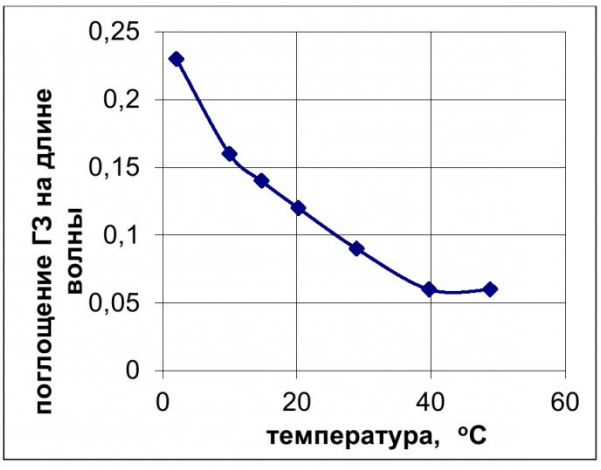

Рис.2 .Температурная зависимость поглощения гиперзвука на длине волны

Таблица 1.

Результаты определения скорости V, поглощения на длине волны $\alpha\lambda$ гиперзвука и отношения Ландау – Плачека $I_C / I_{МБ}$ в растворе

t ,°C	ν, ГГц	V, м/с	$\alpha\lambda$	$I_C/2I_{МБ}$
2,0	5,163	1722	0,23	31,0
9,9	5,079	1687	0,16	23,6
14,7	5,078	1687	0,14	21,4
20,2	4,998	1661	0,12	19,5
28,9	4,876	1637	0,09	16,7
39,7	4,832	1609	0,06	15,0
48,8	4,672	1607	0,06	14,5

стота ν упругих волн. В нашем случае $\nu \sim 5$ ГГц (гиперзвук) и немного снижалась при нагревании раствора. Скорость и коэффициент поглощения определялись в интервале температур от 2 до 48,8°С. Погрешность измерения скорости составляла 0,6 %, коэффициента поглощения и отношения Ландау – Плачека (ЛП) – 7%, температура термостатировалась с точностью 0,1°С. Значения показателя преломления n при разных температурах были измерены нами с помощью рефрактометра ИРФ-23 на длине волны 633 нм.

Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1 – 3.

На рис.1 приведена температурная зависимость скорости гиперзвука в растворе (верхняя линия). Она представляет собой наклонную прямую линию, понижающуюся с температурным коэффициентом dV/dt = - 2,5 м· с$^{-1}$ ·град $^{-1}$. Для сравнения здесь же показано, как изменяется скорость гиперзвука в чистых компонентах раствора – ИПС (нижняя линия) и воде, взятая из работы [3] (средняя линия). Скорость в ИПС тоже линейно уменьшается, но с другим коэффициентом dV/dt = - *3,3* м· с$^{-1}$ ·град $^{-1}$. В воде зависимость $V(t)$ – возрастающая нелинейная кривая с переменным значением dV/dt.

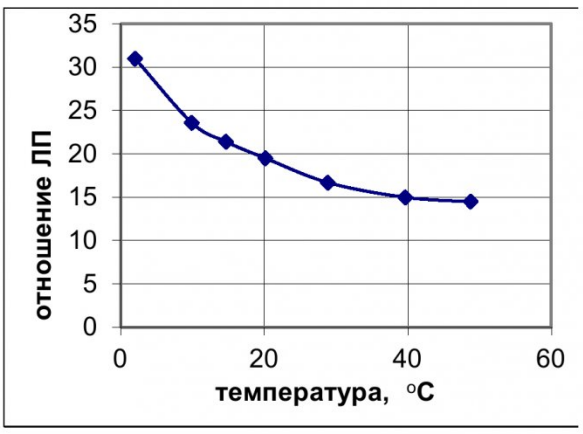

Рис.3.Температурная зависимость отношения Ландау - Плачека

Из этих результатов следует, что гиперзвук в растворе распространяется быстрее, чем в его компонентах. Это значит, что адиабатная сжимаемость β_s, связанная со скоростью V и плотностью среды ρ как $\beta_s = 1/(\rho V^2)$, у раствора меньше, чем у воды и ИПС. По-видимому, при малой концентрации ИПС его молекулы внедряются в льдоподобную решетку воды, не вызывая ее разрушение. При этом полярные группы ОН вытесняют молекулы воды из решетки, а более протяженные атомные группы входят в междоузловые полости. Но так как молекулы ИПС не могут уместиться в междоузлиях льдоподобной решетки, то с внедрением спирта происходит перестройка воды, состоящая в том, что льдоподобная решетка переходит в додекаэдрическую с более крупными междоузлиями.

Ясно, что внедрение молекул ИПС без разрушения структуры воды может продолжаться только до определенной концентрации (при данной температуре), а затем начнется ее перестройка.

В этой критической точке и вблизи нее будут сосуществовать две структуры в виде зародышей или осколков одной из них внутри другой, давая сильно развитые флуктуации параметра порядка. Среда при этом делается сильно неоднородной, что приводит, кроме гидродинамического, еще и к дополнительному поглощению гиперзвука.

На рис.2 и в табл.1 приведена температурная зависимость поглощения гиперзвука на его длине волны $\alpha\lambda$. Действительно, при охлаждении раствора от 48,8 до 2°С эта величина увеличивается в 3,8 раза.

Этот механизм структурного фазового перехода позволяет понять изменение в спектре рассеянного света (отношение Ландау – Плачека). Оно представляет собой отношение интегральных интенсивностей центральной компоненты и обеих КМБ $I_C / I_{МБ}$. В интенсивность центральной компоненты вносят вклад изобарные флуктуации плотности, а в растворе еще и флуктуации концентрации. Если в среде возни-

Таблица 2.

Скорость гиперзвука в воде [4] и изопропиловом спирте при разной температуре

t, °C	5,0	13,9	15,0	20,0	26,5	34,0	36,4	39,7	44,6	57,2
ВОДА V, м/с	1426	-	1465	-	1504	-	1524	-	1539	1548
ИПС V, м/с	-	1184	-	1130	-	1103	-	1068	-	-

кают флуктуации структуры, это тоже повышает интенсивность центральной компоненты. Компоненты Мандельштама – Бриллюэна обусловлены рассеянием света на адиабатных флуктуациях плотности, и их интенсивность слабо зависит от температуры.

Следовательно, отношение ЛП должно быть чувствительным к кинетике изобарных флуктуаций плотности, флуктуаций концентрации и структуры.

На рис.3 представлены результаты измерения отношения ЛП при тех же температурах. Охлаждение раствора до 2°С приводит к увеличению этой величины более чем в 2 раза.

Поскольку в растворе вода – ИПС на рассеяние света слабо отражаются флуктуации плотности и концентрации, то рост отношения ЛП, скорее всего, связан с флуктуациями структуры. При понижении температуры до – 7°С интенсивность центральной компоненты возрастает настолько, что КМБ сливаются с ее фоном и обработать такой спектр, к сожалению, невозможно.

Ширина центральной компоненты не превышает 10^{-5} $см^{-1}$, это означает, что флуктуации структуры, возникая, рассасываются сравнительно медленно – за промежуток времени порядка нескольких микросекунд. Это на 4 – 5 порядков больше, чем характерное время нахождения молекул жидкости в потенциальной яме.

Таким образом, СПФ, делая раствор сильно неоднородным, приводит, по нашему мнению, к резкому поглощению гиперзвука и увеличению интенсивности центральной линии релеевского триплета. То и другое имеет флуктуационную природу.

Однако скорость распространения гиперзвука в исследованном интервале температур не проявляет никаких особенностей, как, например, в нашей работе в другом водном растворе - с третичным бутиловым спиртом [3]. Скорее всего, на графике зависимости *V(t)* произойдет перелом лишь при $t < 2$°С.

В дальнейшем предполагается проведение аналогичных температурных исследований при других концентрациях изопропилового спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анисимов М. А., Есипов В. С., Запрудский В. М., Заугольникова Н. С., Оводов Г. И., Оводова Т. М., Сейфер А. Л.* // *Журн. структ. химии*, 1977. Т. 18, №5. - С. 835-843.

2. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. – Л.: Изд . ЛГУ, 1977. - 320 с.

3. *Зайцев Г.И., Зайцева Т.И.* Распространение гиперзвука в водном растворе третичного бутанола // Физико – техничекие процессы в неорганических материалах: тезисы докладов XI Международной конференции. – Кемерово, 2004. – С. 99 – 100.

4. *Зайцев Г.И.* Температурная зависимость скорости ультра - и гиперзвука в водных растворах электролитов // *Акустич. журн.* – 1995. Т. 41, №2. – С. 339 – 340.

5. *Фабелинский И.Л.* Избранные труды. Т. 1. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 448 с.

Автор статьи:

Зайцев
Геннадий Иванович,
канд. физ.- мат. наук, доц.
каф. физики КузГТУ.
E-mail: geniz2039@gmail.com

Поступило в редакцию 5.03.2015