

**ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА**

СЛИНЧАК ОЛЕНА ЛЕОНІДІВНА

УДК 541.8

**ОСОБЛИВОСТІ ФЛУКТУАЦІЙ КОНЦЕНТРАЦІЇ В РОЗБАВЛЕНИХ
ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНАХ**

01.04.02 – теоретична фізика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Одеса – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
МАЛОМУЖ Микола Петрович,
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова,
професор кафедри теоретичної фізики

Офіційні опоненти: академік Національної академії наук України,
доктор фізико-математичних наук, професор
БУЛАВІН Леонід Анатолійович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
завідувач кафедри молекулярної фізики

доктор фізико-математичних наук, професор
РОГАНКОВ Віталій Борисович,
Одеська державна академія холоду,
завідувач кафедри фізики

Захист відбудеться ***10 червня 2011 р. о 14 годині*** на засіданні спеціалізованої вченої ради К 41.051.04 у Великій Фізичній аудиторії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова (65082, вул. Дворянська, 2)

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Одеського національного університету імені І.І. Мечникова (вул. Преображенська, 24)

Автореферат розісланий "_____" квітня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради К 41.051.04,
кандидат фізико-математичних наук

С.М.Удовіченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Аномальне зростання інтенсивності молекулярного розсіювання світла у розбавлених водно-спиртових розчинах вперше спостерігалось М.Ф. Вуксом наприкінці 60-х років минулого сторіччя. Було виявлено, що при мольних концентраціях $x \sim 0.05$ третично-бутилового спирту інтенсивність молекулярного розсіювання світла зростала майже на два порядки. Нетривіальність ситуації полягала в тому, що при таких малих концентраціях вказаний розчин розглядався як ідеальний. Тому таке зростання інтенсивності виявилось вельми несподіваним. У типічних молекулярних розчинах зростання інтенсивності очікується при мольних концентраціях $x \sim 0.5$, які відповідають розшаруванню розчинів (цей пік будемо надалі називати нормальним піком). Додамо, що для аномального піку молекулярного розсіювання світла його напівширина, $\Delta x \sim 0.01$, більше ніж на порядок є меншою від напівширини нормального піку.

В подальшому цей результат був неодноразово підкріплений в інших експериментальних роботах. Було встановлено, що аномальний пік молекулярного розсіювання світла спостерігається у всіх водно-спиртових розчинах, а також у водних розчинах метилпіридинів, кетонів. Заслуговує бути відміченим і той факт, що в частині водно-спиртових розчинів інтегральна інтенсивність аномального піку зростає при підвищенні температури, а в інших – зменшується. Точку з координатами (x_p, T_p) , в якій інтенсивність молекулярного розсіювання світла набуває максимального значення прийнято називати особливою точкою розчину. Ця точка проявляється також і у поведінці співвідношення Ландау-Плачека, теплоємності, адіабатичної стисливості, швидкості звуку, перерізу квазіпружного некогерентного розсіювання повільних нейтронів.

Аномальне зростання інтенсивності молекулярного розсіювання світла біля особливої точки послужило підставою для пояснення властивостей системи на основі уявлень, розвинутих для опису її поведінки в околі критичної точки. Але подібні тлумачення поведінки системи є багато в чому протирічними. Більш перспективним є підхід, сформульований в роботах В.Я.Гоцульського і Т.В.Локотош зі співавторами. Він спирається на уявлення про ключову роль процесів кластеризації. Підставою для них є утворення водневих зв'язків між молекулами води та спирту, які є більш міцними по відношенню до водневих зв'язків у чистій воді чи спиртах. Подальша розробка цього підходу є вельми актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі теоретичної фізики фізичного факультету Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Зміст

роботи був узгоджений з планами наукових досліджень кафедри та планами роботи по держбюджетним темам "Дослідження рівноважних станів і явищ переносу у сильнозв'язаних та низьковимірних системах" (2006-2008, реєстраційний номер № 0106U001673), "Дослідження оптичних та електрофізичних властивостей нанотрубок і неметалічних наноструктур та їх сольватів" (2009, реєстраційний номер № 0109U000929), з виконанням робіт згідно грантів ДФФД України «Вода в екстремальних умовах», який виконувався сумісно з Київським національним університетом імені Тараса Шевченка (2003-2004, реєстраційний номер № 121), «Роль сітки водневих зв'язків у формуванні життєтворчих властивостей води» (2008-2009, № Ф25.2/111, реєстраційний номер № 0107U011059) та «Роль водневих зв'язків у формуванні властивостей води та біорозчинів. Зміна властивостей сітки водневих зв'язків під впливом солей та протеїнів» (2008-2010, 25-й конкурс ДФФД N 186, реєстраційний номер № 0108U007555).

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є теоретичне дослідження характеру флуктуацій у розбавлених водно-спиртових розчинах в околі особливих точок, аналіз температурної і концентраційної залежностей інтенсивності молекулярного розсіювання світла та двічі диференціального перерізу квазіпружного некогерентного розсіювання повільних нейтронів.

У зв'язку з цим передбачається:

- дослідити природу і особливості процесу кластеризації у водно-спиртових розчинах, структуру і властивості елементарних кластерів у них;
- описати взаємодію між елементарними кластерами у розбавленому розчині вода-гліцерин;
- визначити осмотичний тиск у розбавлених водно-спиртових розчинах;
- побудувати фазову діаграму водно-спиртового розчину, визначити положення псевдоспінодалі та особливих точок розчину;
- знайти перколяційний поріг стійкості елементарних кластерів;
- описати флуктуації концентрації при наближенні до псевдоспінодалі водно-гліцеринових розчинів і аномальне зростання інтенсивності молекулярного розсіювання світла в них;
- дослідити особливості кластеризації у розбавлених розчинах вода- γ -піколін;
- визначити концентраційну залежність відношення Ландау-Плачека в околі особливих точок розчинів вода-гліцерин та вода – γ -піколін;
- відтворити аномальну температурну залежність швидкості звуку в розчині вода- γ -піколін;
- описати поведінку коефіцієнту самодифузії молекул води та його колективної складової у розбавленому розчині вода-етанол,

проаналізувати їх узгодженість з результатами, які відповідають експериментам з квазіпружного некогерентного розсіювання повільних нейтронів.

Об'єкт дослідження – особливості кластеризації і поведінка флуктуацій концентрації у розбавлених водно-спиртових розчинах.

Предмет дослідження – структура кластерів у водно-спиртових розчинах, рівняння стану і фазова діаграма розчинів, аномальне зростання флуктуацій концентрації в околі особливих точок, температурна і концентраційна залежності інтенсивності молекулярного розсіювання світла, специфіка самодифузії молекул води у розчинах.

Методи дослідження – теорія асоціатоутворення, теорія перколяції, методи побудови рівняння стану, теорія термодинамічних флуктуацій у розчинах, теорія молекулярного розсіювання світла, теорія квазіпружного некогерентного розсіювання повільних нейтронів, Лагранжева теорія теплових гідродинамічних флуктуацій і колективного переносу у рідинах.

Наукова новизна отриманих результатів:

- показано, що характер міжмолекулярної взаємодії стимулює утворення просторово-структурованих кластерів у водно-спиртових розчинах. Побудовано модель елементарних кластерів у розчинах вода-гліцерин, вода- γ -піколін та вода-етанол;
- кластеризований водно-спиртовий розчин трактується як суміш, утворена елементарними кластерами і водою. На основі такого уявлення будується ван-дер-Ваальсівське рівняння стану системи;
- встановлено, що фазові стани кластеризованого і молекулярного розчинів розділяються псевдоспінодаллю системи. Недосяжна критична точка на псевдоспінодалі ототожнюється з особливою точкою водно-спиртових розчинів;
- недосяжність критичної точки виникає внаслідок того, що елементарні кластери при зростанні їх густини починають об'єднуватись у перколяційний кластер. За перколяційною межею застосування кластерних уявлень стає неможливим;
- в рамках кластерного підходу повністю пояснюються всі характерні особливості поведінки термодинамічних величин, а також аномальне зростання флуктуацій концентрації спирту, і, як наслідок, аномальне зростання інтенсивності молекулярного розсіювання світла;
- кластерні уявлення є цілком придатними і для опису концентраційної та температурної залежностей співвідношення Ландау-Плачека та швидкості розповсюдження звуку. Встановлено, що утворення кластерів приводить до формування вузького інтенсивного внеску в центральну компоненту спектру Мандельштама-Бріллюена;

- специфічна концентраційна залежність коефіцієнту самодифузії молекул води виникає внаслідок утворення кластерів у системі вода-етанол. У такий спосіб пояснюються всі суттєві закономірності квазіпружного некогерентного розсіювання повільних нейтронів.

Практичне значення отриманих результатів. Результати роботи мають суттєве значення для проблеми очистки води і спиртів. Згідно з отриманими результатами слід очікувати, що очистка буде максимально ефективною при тих температурах і концентраціях, які відповідають аномальному зростанню інтенсивності молекулярного розсіювання світла. В цій області кластери стають нестійкими і видалення домішок з системи очікується найбільш простим. Отримані результати стосовно фазової діаграми розбавлених розчинів мають пряме відношення і до тих проблем біофізики, в яких суттєву роль відіграє зміна біологічної активності внутріклітинної води при додаванні до неї гліцерину у невеликій кількості. Результати дисертації поглиблюють існуючі уявлення про характер кластеризації у водно-спиртових розчинах, виникнення точок нестійкості розчинів при малих концентраціях домішок, показують яку саме інформацію про властивості кластерів можна отримати з аналізу поведінки інтенсивності молекулярного розсіювання світла і перерізу квазіпружного некогерентного розсіювання повільних нейтронів.

Особистий внесок здобувача. Дисертант брав участь у всіх основних складових наукового дослідження: детальному аналізі літературних джерел, постановці конкретних задач та відбору методів їхнього розв'язання, виконанні розрахунків та обговоренні отриманих результатів, написанні текстів статей та редакційній коректурі. В [1] здобувачем був проаналізований механізм взаємодії між елементарними кластерами у розбавленому розчині вода-гліцерин, побудоване відповідне рівняння стану та встановлене положення критичної точки. Зокрема, визначено розташування тієї частини спінодалі, на якій елементарні кластери залишаються стабільними. В роботі [2] було досліджено концентраційну залежність співвідношення Ландау-Плачека у розбавлених водних розчинах гліцерину та γ -піколіну та встановлено склад елементарного кластеру для цих розчинів. В [3] здобувачем встановлена концентраційна залежність повного коефіцієнту самодифузії молекул води у розчині вода-етанол, а також запропонована модель елементарного водно-етанолового кластеру. В статті [4] була досліджена температурна залежність швидкості звуку у розбавленому розчині вода- γ -піколін.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації доповідалися на семінарах кафедри теоретичної фізики Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, кафедри фундаментальної підготовки Одеського національного політехнічного університету, а також на міжнародних конференціях:

- "17th International School-seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (20-26 вересня 2005 року, Берегове, АР Крим);
- "Дисперсные системы" (22-26 вересня 2008 року, Одеса);
- "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (21-24 травня 2010 року, Київ).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 4 статтях, надрукованих у фахових виданнях, а також додатково висвітлені в матеріалах та тезах 3 міжнародних наукових конференцій. Всього за темою дисертації опубліковано 7 робіт, перелік яких наведений у заключній частині автореферату.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з переліку умовних позначень, вступу, чотирьох розділів основної частини, загальних висновків, списку використаних джерел з 80 найменувань, містить 22 рисунки та 9 таблиць. Повний обсяг дисертації містить – 97 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, визначено мету та задачі дослідження, аргументовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, описано особистий внесок автора та зв'язок дисертаційної роботи з науковими темами.

У **першому розділі** наведено літературний огляд основних результатів, отриманих при дослідженні флуктуацій концентрації водно-спиртових розчинів. Розглянуто експериментальні методи, що висвітлюють різноманітні прояви зростання флуктуацій концентрації в околі особливої точки водно-спиртових розчинів в поведінці їх термодинамічних величин.

У **другому розділі** дисертаційної роботи досліджується природа аномального зростання флуктуацій концентрації в околі особливих точок розбавленого розчину вода-гліцерин. Детально досліджується аномалії концентраційної і температурної залежностей інтегральної інтенсивності молекулярного розсіювання світла.

Фізико-хімічні властивості розчину вода-гліцерин викладено в **підрозділі 2.1**. У **підрозділі 2.2** сформульовані основні припущення, які приводять до виникнення аномалій у поведінці молекулярного розсіювання світла у водно-гліцеринових розчинах.

Вважається, що низькоконцентраційний максимум є наслідком кластеризації розчину, ініційований утворенням сильних водневих зв'язків між молекулами спирту і води [1]. Передумовою кластеризації є те, що енергія водневих зв'язків між молекулами води та гліцерину (> 0.32 еВ [2]) є більшою ніж енергія водневих зв'язків між молекулами чистої води (~ 0.14 еВ [2]) і чистого гліцерину ($(0.22 - 0.29)$ еВ [3]). В певній області температур і

концентрацій елементарний кластер можна розглядати як псевдочастинку. Утворення елементарних кластерів у розчині буде можливим до того моменту, поки їх об'ємна частина не буде перевищувати значення перколяційного порогу для сферичних частинок: $\varphi_p \approx 0.2$ [4]. При $x > x_p$, де $x_p = \frac{\varphi_p}{\nu_{cl} n_w}$ і ν_{cl} – об'єм елементарного кластеру, n_w – густина молекул води, елементарні кластери починають сильно взаємодіяти між собою і характер кластеризації у розчині змінюється.

Тільки при $x < x_p$ систему можна розглядати як розчин псевдочастинок (елементарних кластерів) у воді. Рівняння стану такого розчину моделюється рівнянням Ван-дер-Ваальса:

$$\tilde{p}_{osm}(x) = \frac{x\tilde{T}}{1 - \tilde{b}x} - \tilde{a}x^2. \quad (1)$$

де $\tilde{T} = \frac{T}{T_m}$, $\tilde{p}_{osm}(x) = \frac{p_{osm}(x)z_g}{n_w k_B T_m}$, $\tilde{a} = \frac{a}{a_0}$, $\tilde{b} = \frac{4\nu_{cl} n_w}{z_g}$, $a_0 = \frac{k_B T_m z_g}{n_w}$,

T_m – температура кристалізації води; ν_{cl} – власний об'єм елементарного кластера; n_{cl} , n_w – густина кластерів та молекул води, $n_{cl} \approx \frac{x n_w}{z_g}$, z_g – число молекул гліцерину в елементарному кластері. Очевидно, що область застосування формули (1) визначається нерівністю $x < \frac{z_g}{4\nu_{cl} n_w}$. При певних

концентраціях і температурах рівняння (1) приводить до втрати стабільності розчину. Границі стійкості розчину ототожнюються з положенням тієї гілки псевдоспінодалі, яка прилягає до газоподібної фази розчину. (Псевдоспінодаллю називаємо криву, ліва гілка якої співпадає зі спінодаллю, що визначається рівнянням Ван-дер-Ваальса, а права частина цієї кривої – відсутня). Виникнення другої гілки псевдоспінодалі подавляється тим, що відповідна концентрація розчину псевдочастинок перевищує значення концентрації перколяційного порогу x_p . Оскільки значення концентрації x_c в псевдокритичній точці розшарування є більшим від x_p , то фазове розшарування в системі виявляється неможливим.

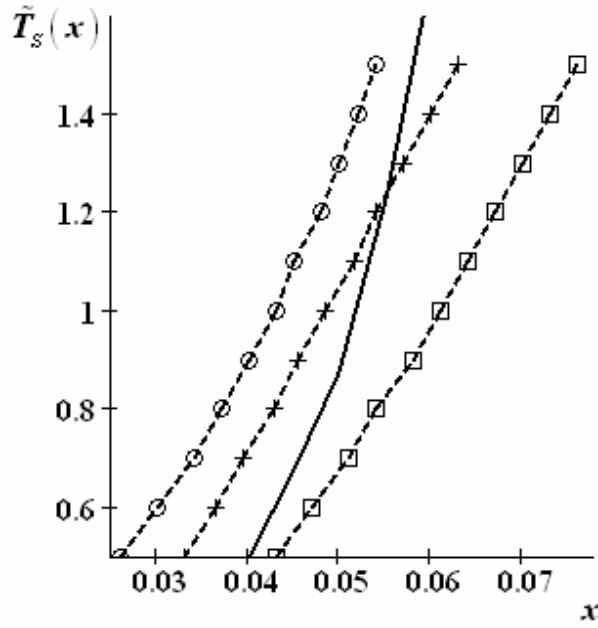


Рис. 1. Концентраційна залежність максимумів температури (суцільна лінія) та положення псевдоспінодалі для кластерів різного розміру у розчині вода-гліцерин: \square – 5 Å; \times – 6 Å; \circ – 7 Å.

Криві $\tilde{T}_s(x)$, побудовані згідно рівняння (2), представлені на рис. 1.

При наближенні до газоподібної гілки спінодалі флуктуації концентрації елементарних кластерів суттєво зростають. Ця обставина і обумовлює виникнення всіх важливих аномалій в розбавлених водно-спиртових розчинах.

Концентраційна залежність стисливості $A = \frac{\partial P_{osm}(v)}{\partial v}$ в околі особливої точки має вигляд:

$$A = 2 \left[\frac{\tilde{b}}{(1 - \tilde{b}x_s(\tilde{T}))^3} - \tilde{a}_1 \right] (x - x_s(\tilde{T})) + \frac{3\tilde{b}^2}{(1 - \tilde{b}x_s(\tilde{T}))^4} (x - x_s(\tilde{T}))^2 + \dots \quad (3)$$

де $\tilde{a}_1 = \frac{\tilde{a}}{k_B T_s(x)}$, $\tau_s(x) = \frac{T - T_s(x)}{T_s(x)}$, а $T_s(x)$ і $x_s(\tilde{T})$ описують положення псевдоспінодалі.

У **підрозділі 2.3** отримано конкретний вигляд для інтегральної інтенсивності МРС і проаналізовано її залежність від концентрацій та температур. Інтегральна інтенсивність МРС в розбавленому водно-спиртовому розчині описується співвідношенням:

$$I_{cl} \approx \frac{T}{A}, \quad (4)$$

З рівняння Ван-дер-Ваальса випливає, що положення критичної точки визначається рівнянням:

$$\frac{\tilde{a}(\tilde{T}_c)}{\tilde{T}_c} = 1.$$

Корені, для яких $\left(\frac{\tilde{a}(\tilde{T}_c)}{\tilde{T}_c} \right)'_{\tilde{T}} > 0$,

відповідають нижній недосяжній критичній точці, в проти-

лежному випадку $\left(\frac{\tilde{a}(\tilde{T}_c)}{\tilde{T}_c} \right)'_{\tilde{T}} < 0$ –

верхній.

Положення псевдоспінодалі $\tilde{T}_s(x)$, що відповідає рівнянню Ван-дер-Ваальса (1), описується рівнянням:

$$\tilde{T}_s = 2x\tilde{a}(\tilde{T}_s)(1 - \tilde{b}x)^2. \quad (2)$$

Аналіз інтегральної інтенсивності МРС дозволяє визначити концентраційну і температурну залежність параметрів a і b , які входять до рівняння Ван-дер-Ваальсу. Далі, моделюючи певним чином a і b , можна знайти і оптимальний розмір елементарного кластеру.

В пункті 2.3.2 аналізується взаємодія між кластерами, яка спричинюється: 1) Ван-дер-Ваальсівськими силами, обумовленими високочастотними флуктуаціями електронної густини та 2) диполь-дипольними силами, що виникають внаслідок флуктуацій дипольних моментів кластерів. Флуктуації дипольного моменту пов'язані зі зміною числа водневих зв'язків у поверхневому шарі елементарного водно-гліцеринового кластеру.

Константа b пов'язана з розміром елементарного кластеру стандартним чином: $b = \frac{16\pi}{3} r_0^3$ (де r_0 – радіус елементарного кластеру). Константа a , що характеризує міжкластерну взаємодію, має структуру :

$$a = 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} U_{cl}(r) r^2 dr = a_w + a_{dd} + a_{did}, \quad (5)$$

де складова $a_w = \frac{\pi C_6}{12 \varepsilon_{el}^{3/4}} \cdot \frac{1}{r_0^3}$ описує дисперсійну взаємодію між кластерами,

$$a_{dd} = \frac{\pi}{18 k_B T} \cdot \frac{\langle \vec{d}_w^2 \rangle^2 \cdot \xi^4(T)}{\varepsilon_{or}^2 r_0^3} - \text{диполь-дипольну взаємодію,}$$

$$a_{did} = \frac{3}{4} \cdot \frac{(\tilde{\varepsilon} - 1)}{(\tilde{\varepsilon} + 2)} \cdot \langle \vec{d}_w^2 \rangle \cdot \xi^2(T) - \text{міжкластерну взаємодію типу диполь-індукований диполь. Тут } C_6 = \frac{3}{4} \alpha_{cl}^{3/2} N_e^{1/2} - \text{відомий коефіцієнт пропорційності; } N_e -$$

число валентних електронів молекул, що входять до складу кластера, α_{cl} – статична поляризуємість кластера; ε_{or} – діелектрична проникність води на орієнтаційних частотах, ε_{el} – електронні внески в діелектричну проникність води; d_w – дипольний момент молекул води; $\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{cl}}{\varepsilon_{or}}$ – відносне значення діелектричної проникності «речовини» кластерів (ε_{cl} – діелектрична проникність «речовини» кластерів на орієнтаційних частотах).

Характер температурної залежності $\xi^2(T)$ обумовлений зміною властивостей сітки водневих зв'язків. У розчині вода-гліцерин значення параметру $\xi(T)$ змінюється з радіусом елементарного кластера пропорційно $\sqrt{r_0}$ і наближається до 10.

Показано, що в розбавлених розчинах вода-гліцерин реалізується верхня псевдокритична точка. Найбільш ймовірним є утворення кластерів з радіусом

$(5 \div 7) \text{ \AA}$, яким відповідає значення псевдокритичної точки з інтервалу $\tilde{T}_c \sim (279 - 158) \text{ K}$, що своїм лівим краєм примикає до точки кристалізації.

У **пункті 2.3.3** детально обговорюється положення псевдоспінодалі розшарування кластерів. Значення \tilde{b} найбільш оптимальним чином узгоджуються з допустимими для них значеннями при $z_g \approx 3$. З рис. 1 випливає, що поблизу $\tilde{T} \sim 1$ та $x \sim 0.05$ найбільш прийнятними є кластери розміром $(5 \div 6) \text{ \AA}$. Таким чином, елементарний кластер включає три молекули гліцерину та близько десяти молекул води.

У **розділі 3** досліджується поведінка співвідношення Ландау-Плачека у розбавлених водних розчинах гліцерину та γ -піколіну. Аналізується кластерні внески в центральну компоненту поляризованого спектру молекулярного розсіювання світла. Встановлено, що елементарний кластер утворюється з двох-трьох молекул γ -піколіну та шістьох молекул води. Показано, що в інтервалі $x \sim (0.02; 0.09)$ система може розглядатись як розчин елементарних кластерів (псевдочастинок), стан яких, як і раніше, моделюється рівнянням Ван-дер-Ваальса. Цим розчинам відповідають верхня (вода-гліцерин) та нижня (вода- γ -піколін) недосяжні критичні точки.

У **підрозділі 3.1** викладено термодинамічний підхід до побудови співвідношення Ландау-Плачека у розчинах. Показано, що відношення Ландау-Плачека для розбавлених кластеризованих розчинів має наступний вигляд:

$$R_{LP} = \frac{I_c}{2I_{MB}} = R_{LP}^{(0)} + \frac{I_{cl}}{2I_{MB}}, \quad (6)$$

де $R_{LP}^{(0)}$ – внесок у відношення Ландау-Плачека, обумовлений тепловими флуктуаціями; I_{MB} – інтегральна інтенсивність однієї з компонент Мандельштама-Брілюена, I_{cl} – кластерний внесок у центральну компоненту інтегральної інтенсивності.

У **підрозділі 3.2** розглянута специфіка кластеризації у водних розчинах γ -піколіну. Основою молекули піколіну ($CH_3 - C_5H_4N$) є бензольне кільце, в якому один із атомів вуглецю заміщується атомом азоту. Вид ізомеру (α -, β -, γ -піколін) залежить від місця розміщення метильних груп ($-CH_3$) на бензольному кільці. Неподілена електронна пара атома азоту при зближенні взаємодіє з іоном водню і може утворювати водневий зв'язок $N - H \dots O$. Передумовою кластероутворення у розчині вода-піколін є той факт, що енергія водневого зв'язку між молекулами води та піколіну є більшою ніж енергія водневого зв'язку для чистих молекул води та піколіну і знаходиться в межах $E_H^{w-p} \sim (0.20 \div 0.22) \text{ eV}$ [2].

Підрозділ 3.3 присвячений аналізу температурної та концентраційної залежностей співвідношення Ландау-Плачека у водних розчинах гліцерину та γ - піколіну.

Концентраційні залежності відношення Ландау-Плачека R_{LP} для розчину вода-гліцерин при температурах $T = 276, 278, 283 \text{ K}$, розраховані за формулою (6) і представлені на рис. 2. Зі зниженням температури слід чекати збільшення максимумів R_{LP} та їх зміщення в область концентрацій $x \approx (0.045 \div 0.09)$.

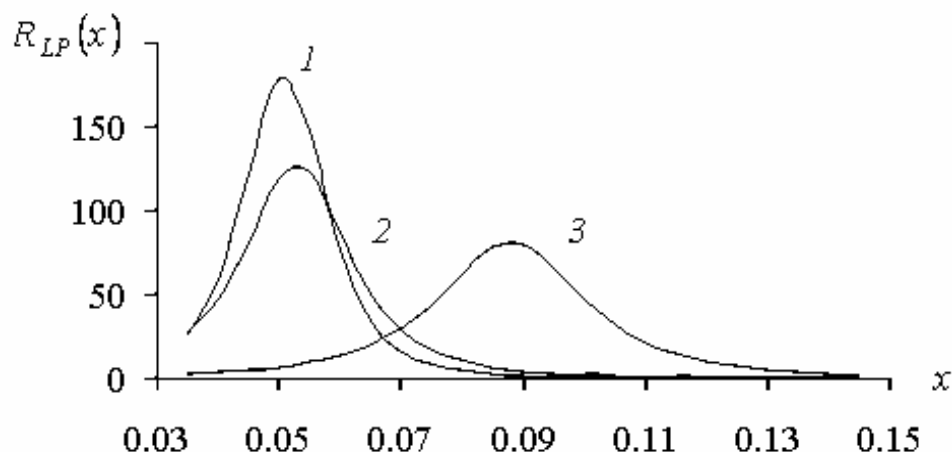


Рис. 2. Концентраційна залежність $R_{LP}(x)$ у розчині вода-гліцерин при різних температурах: 1 – 276 K; 2 – 278 K; 3 – 283 K

Концентраційна залежність R_{LP} у розчинах вода- γ -піколін експериментально досліджувалась в [5]. За отриманими в [5] значенням R_{LP} встановлена поведінка I_{cl} як функції концентрації при температурах (293, 313, 333) K. На відміну від розчину вода-гліцерин, максимальне значення інтенсивності кластерного внеску I_{cl} на кожній з ізотерм зменшується зі зниженням температури.

Така різна поведінка інтегральних інтенсивностей I_{cl} є наслідком того, що в розчині вода-гліцерин положення псевдоспінодалі відповідає недосяжній верхній псевдокритичній точці, а в розчині вода- γ -піколін – недосяжній нижній псевдокритичній точці. Ліві гілки псевдоспінодалей у розчині вода – γ -піколін представлені на рис. 3.

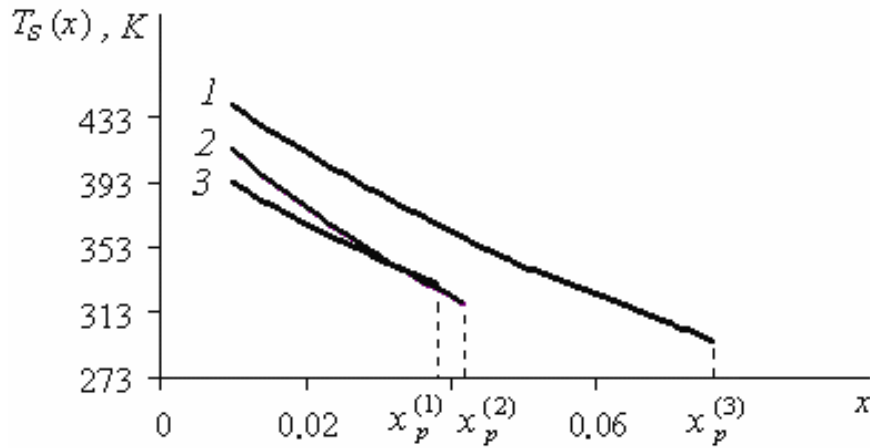


Рис. 3. Положення псевдоспінодалей $T_s(x)$ у розчині вода – γ -піколін для кластерів різних радіусів: 1 – 5.21 Å, 2 – 6.36 Å, 3 – 6.57 Å

В усіх випадках нижні критичні точки є недосяжними, оскільки відповідні значення концентрацій перевищують перколяційні пороги для кластерів різного розміру. Значення концентрації x_p перколяційного порогу знаходяться в межах $x_p \approx 0.075, 0.042, 0.038$ при $r_0 \approx 5.2, 6.4, 6.6$ Å відповідно.

Елементарний кластер у розчині вода– γ -піколін містить меншу кількість молекул води на відміну від водного розчину гліцерину. Це пояснюється тим, що в γ -піколіні водневі зв'язки утворюються тільки завдяки одному атомові азоту. У гліцерині ж таку можливість мають три гідроксильні групи ($-OH$), що приводить до збільшення кількості водневих зв'язків між молекулами води та гліцерину. Показано, що у розчині вода– γ -піколін найбільш ймовірним є утворення кластерів з радіусом $(5 \div 7)$ Å.

У **підрозділі 3.4** досліджується температурна залежність швидкості звуку у розчині вода– γ -піколін. Приймається, що швидкість звуку у розбавленому розчині має вигляд:

$$c = c_w + \frac{1}{2} \frac{\Delta c_{osm}^2}{c_w}, \quad (7)$$

де c_w – швидкість звуку у чистій воді, $\Delta c_{osm}^2 = \left(\frac{\partial p_{osm}}{\partial \rho} \right)_T$ – складова швидкості,

обумовлена осмотичним тиском. Звернення до рівняння Ван-дер-Ваальсу дозволяє отримати наступний вираз:

$$\Delta c_{osm}^2 = \frac{k_B T}{m_w} \cdot \frac{x^2}{z_p} \cdot \frac{\tau_s(x)}{(1 - \tilde{b}x)^2}, \quad (8)$$

де всі величини мають той самий смисл, що і раніше.

Порівняння температурної залежності швидкості звуку у розчині вода– γ -піколін з її експериментальними значеннями наведено на рис. 4.

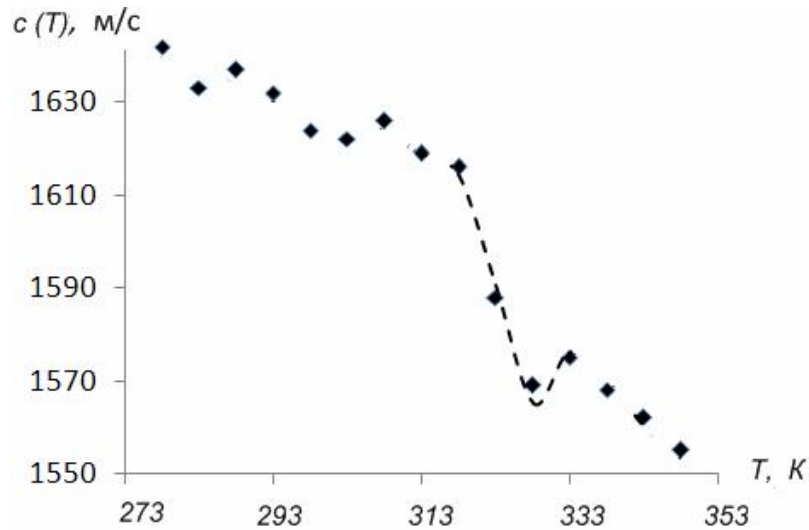


Рис. 4. Температурна залежність швидкості звуку у розчині вода- γ -піколін:
 ◆ – експериментальні значення;
 пунктирна лінія – швидкість звуку, розрахована за формулою (7)

Швидкість звуку має мінімум при температурі $T \sim 328 \text{ K}$, яка відповідає положенню псевдоспінодалі. В її околі температурна похідна від швидкості звуку складає $\frac{\partial c}{\partial T} \sim -4.2$. Таким чином, поведінка швидкості звуку доповнює результати дослідження інтенсивності МРС і свідчить про наближення розчину до недосяжної критичної точки розшарування.

У **четвертому розділі** аналізується прояв аномальних флуктуацій концентрації у квазіупружному некогерентному розсіюванні повільних нейтронів в розбавленому розчині вода-етанол. В [6] показано, що повний коефіцієнт самодифузії молекул води D_s та його колективна складова D_0 мають мінімуми при тих самих концентраціях, що і МРС ($x \sim (0.05 - 0.06)$). Це є область інтенсивної кластеризації розчину.

У **підрозділі 4.1** враховується, що утворення кластерів супроводжується зменшенням трансляційної рухомості молекул води та розчиненого спирту. Оскільки мольна концентрація молекул води, що входять до кластеру, дорівнює $\frac{z_w}{z_{et}} x$ (z_w – кількість молекул води), то коефіцієнт самодифузії молекул води у розчині буде визначатись співвідношенням:

$$D_s = D_s^{(0)} \cdot \left(1 - \frac{z_w}{z_{et}} x\right) + D_s^{(cl)} \cdot \frac{z_w}{z_{et}} x, \quad (9)$$

де $D_s^{(0)}$ – коефіцієнт самодифузії молекул води у чистій воді; $D_s^{(cl)}$ – коефіцієнт самодифузії молекул води, що містяться у кластері.

При концентраціях $x \ll x_s$ формула (9) для D_s цілком задовільно описує експериментальні значення. В такому разі, коефіцієнт самодифузії молекул

води $D_s^{(cl)}$ є пов'язаним з коефіцієнтом самодифузії у чистій воді $D_s^{(0)}$ співвідношенням:

$$D_s^{(cl)} \approx D_s^{(0)} \frac{r_w}{r_0}, \quad (10)$$

де r_w і r_0 – радіуси молекули води і кластера відповідно.

У випадку, коли система наближається до псевдоспінодалі ($x \approx x_s$), положення і рух елементарних кластерів починають сильно корелювати. З цієї причини, коефіцієнт самодифузії молекул води, що входять до складу елементарних кластерів, визначатиметься співвідношенням:

$$D_s^{(cl)} \approx D_s^{(0)} \cdot \frac{r_0}{r_c}. \quad (1)$$

Оскільки при $x \approx x_s$ величина $\frac{r_0}{r_c}$ суттєво зменшується внаслідок зростання радіусу кореляції [7], то другим внеском у коефіцієнт самодифузії D_s (формула (9)) можна знехтувати. Таким чином, для визначення коефіцієнту самодифузії D_s молекул води у розчині вода-етанол використовується співвідношення:

$$D_s \approx D_s^{(0)} \cdot \left(1 - \frac{z_w}{z_{et}} x\right). \quad (12)$$

Концентраційна залежність повного коефіцієнта самодифузії молекул води у розчині вода-етанол відображена на рис. 5.

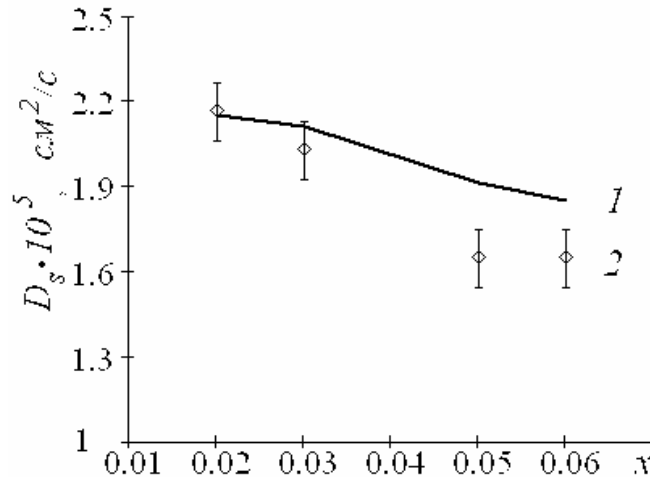


Рис. 5. Концентраційна залежність повного коефіцієнта самодифузії молекул води у розчині вода-етанол:

- 1 – значення, розраховані за формулами (9) і (12);
- 2 – експериментальні значення, наведені в [6]

Незначна розбіжність розрахованих і експериментальних значень коефіцієнту самодифузії води D_s у розчині вода-етанол пояснюється тим, що навколо водно-етанолового кластера утворюється гідратна оболонка. Для узгодження результатів розрахунку з експериментальними даними вважається, що $z_w \approx (8 \div 10)$, тобто число гідратованих молекул повинно складати $(2 \div 4)$.

У **пункті 4.2** виконується комп'ютерне моделювання структури елементарного кластера в розчині вода-етанол. Критерієм відбору типу кластера була мінімальна кількість водневих зв'язків, які забезпечують його стабільність. Найбільш прийнятною виявилася модель кластера, яка містить дві молекули етанолу та близько шести молекул води. Розмір такого кластера $r_0 \sim (5 \div 6) \text{ \AA}$. Один з варіантів елементарного кластера представлений на рис. 6.

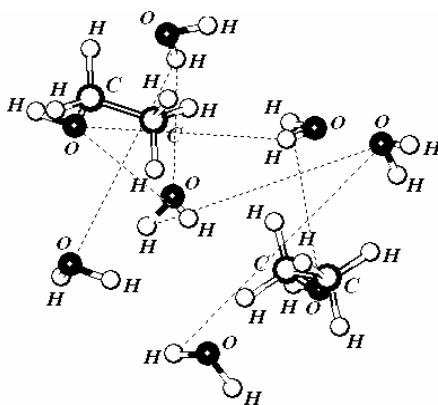


Рис. 6. Плоска проекція елементарного кластера у розчині вода-етанол (пунктири – водневі зв'язки всередині кластера)

Термодинамічний аналіз розміру кластера приводить до значення $r_0 \sim 5 \text{ \AA}$. Для розчину вода-етилловий спирт перколяційний поріг складає $x_p \sim 0.097$. Такому розчину відповідає "недосяжна" верхня критична точка. При підвищенні температури розчину відбувається зниження інтенсивності МРС, що пов'язано з руйнуванням елементарних кластерів.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Показано, що аномальна поведінка властивостей розбавлених водно-спиртових розчинів обумовлена процесами кластеризації. Кластери з об'ємною просторовою структурою виникають внаслідок того, що водневі зв'язки між молекулами води та спирту є більш міцними ніж водневі зв'язки між молекулами розчиненої речовини та розчинника.

2. Встановлено, що фазова діаграма таких розчинів включає наступні якісні елементи: псевдоспінодаль, псевдокритичну нижню чи верхню точки, поріг

перколяції. При наближенні до псевдоспінодалі флуктуації концентрації аномально зростають. Через руйнування елементарних кластерів рівень флуктуацій концентрації залишається обмеженим.

3. Термодинамічні властивості розчинів описуються за допомогою рівняння стану Ван-дер-Ваальса, в якому роль частинок належить елементарним кластерам. Наслідки подібного підходу добре узгоджуються з переважною більшістю експериментальних даних з молекулярного розсіювання світла, поведінки теплоємності, розповсюдження звуку, поведінки коефіцієнта самодифузії молекул води тощо.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ

1. Побудовано моделі елементарних кластерів у розбавлених водних розчинах гліцерину, етанолу та γ -піколіну. Показано, що елементарні кластери складаються з двох-трьох молекул спирту та близько десяти молекул води, їх радіуси змінюються в межах 5-7 Å. Поблизу особливої точки розчинів, де $x \sim 0.05$, вони мають об'ємну структуру. Визначено температурні та концентраційні межі існування елементарних кластерів окресленого типу.

2. Для кластеризованих розчинів побудовано рівняння стану типу рівняння Ван-дер-Ваальса. Знайдено розташування псевдоспінодалі і псевдокритичних точок. Показано, що у водно-гліцериновому розчині псевдокритична точка є верхньою, а у розчині вода- γ -піколін – нижньою. Розраховано положення перколяційних порогів, які визначають область застосування рівняння Ван-дер-Ваальса.

3. Флуктуації концентрації в кластеризованих розчинах описуються за допомогою термодинамічної теорії флуктуацій. Особлива точка розчину визначається як точка, в якій інтенсивність флуктуацій концентрації є максимальною. Показано, що значне зростання рівня флуктуацій концентрації спостерігається тільки у вузькому околі особливих точок, коли $\Delta x < (0.03 \div 0.05)$ і $\Delta T < (10 \div 20) K$.

4. Встановлено, що аномальне зростання інтенсивності молекулярного розсіювання світла і відношення Ландау-Плачека в розчині вода-гліцерин пояснюється наближенням до лівої гілки псевдоспінодалі з недосяжною верхньою критичною точкою при $T_c \sim 279 K$. Особлива точка розчину має координати $x_p \sim (0.04 - 0.07)$, $T_p \sim (180 - 230) K$.

5. Показано, що у розчині вода – γ -піколін характер міжкластерної взаємодії суттєво відрізняється від того, який має місце у розчині вода-гліцерин. У розчині вода- γ -піколін коефіцієнт \tilde{a} безрозмірного рівняння Ван-дер-Ваальса зменшується зі збільшенням розміру елементарного кластеру, в той час як для розчину вода-гліцерин – він зростає. Внаслідок цього

псевдокритична точка розчину вода – γ -піколін стає нижньою псевдокритичною точкою. Особлива точка розчину вода – γ -піколін має координати $x_p \sim (0.04 - 0.08)$, $T_p \sim (220 - 265) K$.

6. Показано, що концентраційна залежність повного коефіцієнта самодифузії D_s молекул води та його колективної складової D_0 має мінімум поблизу псевдоспінодалі. Цей факт пояснюється суттєвим зменшенням трансляційної рухливості кластерів в результаті швидкого зростання радіусу кореляції у кластеризованому середовищі. Самоузгоджене зростання D_0 та τ_0 також свідчить на користь кластерних уявлень про структуру розчину.

7. Встановлено, що в околі особливої точки розчину вода– γ -піколін температурна залежність швидкості звуку має мінімум. Розрахунки на основі кластерних уявлень добре узгоджуються з експериментальними даними.

СПИСОК ЦИТОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Chechko V.Eu. Clusterization and anomalies of fluctuations in alcohol solutions of low concentrations / V.Eu. Chechko, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, V.G. Zarembo, V.Ya.Gotsul'sky // Journal of Physical Studies. – 2003.– V. 7, № 2. – P. 175.
2. Ефимов Ю. Распределение валентных частот и термодинамика водородных связей в воде, вычисленные на основе флюктуационной модели ИК-спектров / Ю. Ефимов, Ю. Наберухин // Журнал структурной химии. – 2002. – Т. 41, № 3. – С. 532.
3. Полинг Л. Общая химия / Полинг Л. – М.: Мир, 1974. – 848 с.
4. Consiglio R., Baker D.R., Paul G., Stanley H.E. // Physica A. – 2003. V. 319. – P. 49.
5. Сабиров Л.М. Температурные и концентрационные исследования частотного смещения компонент тонкой структуры линии Релея в водном растворе γ -пиколина / Л.М. Сабиров, Д.И. Семенов, Х.С. Хайдаров // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т. 102, № 6. – С. 955–960.
6. Булавін Л. Динаміка молекул водно-спиртових розчинів малої концентрації / Л.Булавін, В. Слісенко, О. Василькевич [та ін.] // Збірник наукових праць КНУ "Сучасні проблеми молекулярної фізики". – К.: вид-во КНУ, 2006. – С. 73-78.
7. Chechko V.Eu. On the nature of relaxation processes in dilute water-glycerol solutions / V.Eu. Chechko, V.Ya. Gotsul'sky, V.G. Zarembo // Journal of Molecular Liquids. – 2003. – V. 105, № 2 – 3. – P. 211-214.
8. Булавін Л.А. Зв'язок структури води та водних розчинів електролітів з характером уширення квазіупругого некогерентного піку розсіювання теплових нейтронів / Л.А. Булавін, М.П. Маломуж, К.М. Панкратов // Доповіді НАНУ. – 2004. – № 10. – С. 186-191.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Слинчак Е.Л. Кластерная структура разбавленных водно-спиртовых растворов и особенности молекулярного рассеяния света в них / Н.П. Маломуж, Е.Л. Слинчак // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 11. – С. 1983–1988.
2. Слинчак О.Л. Аномальне зростання відношення Ландау-Плачека поблизу псевдоспінодалі розбавлених водно-спиртових розчинів / М.П. Маломуж, О.Л. Слинчак // Український фізичний журнал. – 2008. – Т. 53, № 10. – С. 967–971.
3. Слинчак О.Л. Процеси самодифузії в розбавлених водно-спиртових розчинах / М.П. Маломуж, К.М. Панкратов, О.Л. Слинчак // Український фізичний журнал. – 2008. – Т. 53, № 11. – С. 1080–1086.
4. Слинчак О.Л. Особливості розповсюдження звуку у розбавлених водних розчинах спиртів в околі їх особливих точок / Бардік В.Ю., Слинчак О.Л. // Вісник Київського університету ім. Тараса Шевченка. – 2011. – № 1. – С. 269–272.

Матеріали дисертації додатково представлені в тезах наукових конференцій:

1. Slynchak O.L. Clusterization processes in dilute water-alcohol solutions / T.V.Lokotosh, N.P. Malomuzh, O.L. Slynchak // "XVII International School-seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". – Beregove (Crimea), 2005. – P. 78.
2. Слинчак Е.Л. Аномальное поведение отношения Ландау-Плачека вблизи псевдоспинодали разбавленных водно-спиртовых растворов / Е.Л. Слинчак // XXIII научная конференция стран СНГ "Дисперсные системы". – Одесса, 2008. – С. 322-323.
3. Slynchak H. The behavior relation Landau-Plachek near the pseudospinodal in dilute water-alcohol solutions / H. Slynchak // International conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems". – Kyiv, 2010. – P. 215.

АНОТАЦІЯ

Слинчак О.Л. Особливості флуктуацій концентрації в розбавлених водно-спиртових розчинах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика. – Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, Одеса, 2011.

Дисертація присвячена дослідженню характеру кластеризації, рівняння стану та особливостей флуктуацій концентрації в розбавлених водно-спиртових розчинах. Показано, що дві-три молекули спирту та близько десяти молекул води утворюють молекулярні комплекси – елементарні кластери, які впливають на стан системи як псевдочастинки. При відносно малих мольних

концентраціях ($x < 0.05$) розчин псевдочастинок є стабільним, а його властивості можна моделювати рівнянням Ван-дер-Ваальса. Детально аналізується характер взаємодії між псевдочастинками. Показано, що при певних концентраціях і температурах система стає нестійкою. Границею стабільності розчину є псевдоспінодаль, положення якої розраховується за допомогою рівняння Ван-дер-Ваальса. Показано, що в залежності від характеру взаємодії між водно-спиртовими кластерами у розчині, псевдоспінодали відповідає або недосяжна верхня критична точка (як у розчині вода-гліцерин), або недосяжна нижня критична точка (як у розчині вода- γ -піколін). При концентраціях спирту, які суттєво перевищують $x \sim 0.05$, елементарні кластери руйнуються, і стан системи втрачає ті характерні риси, які спричинюються підсистемою елементарних кластерів. Аномальне зростання флуктуацій концентрації та молекулярного розсіювання світла пов'язується з наближенням до псевдоспінодали розчину. Досліджено концентраційну залежність відношення Ландау-Плачека у водних розчинах гліцерину та γ -піколіну.

В роботі обговорюється концентраційна і температурна залежності коефіцієнту самодифузії молекул води та його колективної складової в розбавлених розчинах вода-етанол. Побудована комп'ютерна модель елементарного кластеру у розчині вода-етанол. Встановлено характер залежності повного коефіцієнту самодифузії від концентрації етанолу. Показано, що колективна складова коефіцієнту самодифузії та час осілого життя молекул води зростають зі збільшенням концентрації етанолу.

На основі побудованого рівняння стану в роботі аналізуються особливості розповсюдження звуку у водному розчині γ -піколіну при наближенні до його псевдоспінодали. Показано, що положення мінімуму швидкості звуку, розраховане на основі рівняння стану, повністю узгоджується з експериментальними даними.

Ключові слова: водно-спиртові розчини, елементарний кластер, псевдоспінодаль, флуктуації концентрації у кластеризованому розчині, співвідношення Ландау-Плачека.

АННОТАЦІЯ

Слинчак Е.Л. Особенности флуктуаций концентрации в разбавленных водно-спиртовых растворах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика. – Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, Одесса, 2011.

Диссертация посвящена исследованию характера кластеризации, уравнения состояния и особенностей флуктуации концентрации в разбавленных водно-спиртовых растворах. Показано, что две-три молекулы спирта и около

десяти молекул воды образуют молекулярные комплексы – элементарные кластеры, которые влияют на состояние системы как псевдочастицы. При достаточно малых мольных концентрациях ($x < 0.05$) раствор псевдочастиц является стабильным, а его свойства можно моделировать уравнением Ван-дер-Ваальса. Детально анализируется характер взаимодействия между псевдочастицами. Границей стабильности раствора является псевдоспинодаль, положение которой рассчитывается при помощи уравнения Ван-дер-Ваальса. Показано, что в зависимости от характера взаимодействия между водно-спиртовыми кластерами в растворе, псевдоспинодали соответствует либо недостижимая верхняя критическая точка (как в растворе вода-глицерин), либо недостижимая нижняя критическая точка (как в растворе вода- γ -пиколин). При концентрациях спирта, значительно превышающих $x \sim 0.05$, элементарные кластеры разрушаются, и состояние системы теряет характерные особенности, вызываемые подсистемой элементарных кластеров. Аномальное возрастание флуктуаций концентрации и молекулярного рассеивания света связывается с приближением к псевдоспинодали раствора.

Кроме того, в работе исследуются особенности процесса самодиффузии в растворе вода-этанол, распространение звука в растворе вода- γ -пиколин и соотношение Ландау-Плачека в водных растворах глицерина и γ -пиколина.

Ключевые слова: водно-спиртовые растворы, элементарный кластер, псевдоспинодаль, флуктуации концентрации в кластеризованном растворе, соотношение Ландау-Плачека.

SUMMARY

Slynychak O.L. Peculiarities of concentration fluctuations in dilute water-alcohol solutions. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physical and mathematical science by speciality 01.04.02 – theoretical physics. – Odessa I.I.Mechnikov National University, Odessa, 2011.

The Thesis is devoted to the discussion of the structure, equation of states and the character of fluctuations in dilute water-alcohol solutions. It is proposed that two or three molecules of alcohol and about ten molecules of water form a stable enough molecular complex, called by an elementary cluster (pseudo-particle). In some range of states a system is considered as a mixture of pseudo-particles and water. Its properties are modeled by the van der Waals equation of state. The character of interaction between different clusters is analyzed in details. The anomalous increasing of concentration fluctuations in a system and molecular light scattering is connected with approaching its left pseudospinodal. The concentration dependencies of the Landau-Placzek ratio for water-glycerol and water- γ -picolin solutions are

investigated. It is shown, that maximal increase of concentration fluctuations is observed near inaccessible pseudo-critical points: upper pseudo-critical point in water-glycerol solutions and lower one in water- γ -picolin solutions.

The behavior of the self-diffusion coefficient of water molecules and its collective part for dilute water-ethanol solutions is also discussed in the Thesis. The concentration dependence of the full self-diffusion coefficient is established. It is shown, that the collective part of the self-diffusion and the residence time increase with ethanol concentration. A computer model for water-ethanol elementary cluster in water-ethanol solution is presented.

Peculiarities of the sound spreading in water- γ -picolin solutions are analyzed in the vicinity of their peculiar points. It is shown that the minimum of the sound velocity observed experimentally is reproduced very successfully.

Key words: water-alcohol solutions, elementary cluster, pseudospinodal, concentration fluctuations in clusterization solution, Landau-Placzek ratio.