

02
Температурные и концентрационные зависимости соотношения Ландау–Плачека в водных растворах γ -пиколина

© Л.М. Сабиров¹, Ф.Р. Исмаилов¹, Ш.А. Кадиров², Ш.Э. Каршибаев¹

¹ Самаркандский государственный университет,
 140104 Самарканд, Узбекистан

² Ургенчский государственный университет,
 220100 Ургенч, Узбекистан

e-mail:leonard.sabirov@gmail.com

Поступило в редакцию 20.06.2020 г.

В окончательной редакции 20.06.2020 г.

Принято к публикации 14.08.2020 г.

Исследованы соотношения интенсивности компонент тонкой структуры при молекулярном рассеянии света — соотношения Ландау–Плачека — в зависимости от изменения концентрации и температуры в водных растворах γ -пиколина. Обнаружена сложная зависимость соотношения в интенсивности тонкой структуры от концентрации и температуры, которая обусловлена структурными процессами, протекающими в водных растворах.

Ключевые слова: соотношение интенсивности, тонкая структура, формула Ландау–Плачека, структура, фазовый переход, изотермическая сжимаемость.

DOI: 10.21883/OS.2020.12.50318.178-20

Введение

В водных растворах метилпиридинов при определенной концентрации и температуре на фазовой диаграмме состояний наблюдаются аномальные отклонения многих физических свойств — так называемая особая точка. В исследованиях [1,2] спектров изотропного рассеяния света в упомянутых и других водных растворах неэлектролитов были обнаружены особенности поведения интенсивности рассеянного света, скорости и поглощения гиперзвуковых волн [3]. При изучении интегральной интенсивности молекулярного рассеяния света в водных растворах [4,5] указано на существование максимума интенсивности изотропного рассеяния света при малых концентрациях неэлектролита. Природа этого явления является объектом многочисленных исследований [6,7].

Указанный максимум интенсивности обычно связывают с флуктуациями концентрации [4]. В настоящей работе изучается поведение интенсивности рассеянного света в водных растворах 4-метилпиридина (γ -пиколин) при изменении концентрации и температуры методом спектроскопии Манделъштама–Бриллюэна.

Отношение интегральных интенсивностей в компонентах тонкой структуры было впервые вычислено Ландау и Плачеком [8]:

$$\frac{I_c}{2I_{MB}} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \gamma - 1. \tag{1}$$

Здесь C_p и C_v — удельные теплоемкости при постоянном давлении и объеме соответственно, I_c — интенсивность центра линии релеевского триплета, I_{MB} — интенсивность компонент Манделъштам–Бриллюэнна (КМБ).

Формула (1) была получена без учета флуктуации диэлектрической проницаемости, связанной с градиентом температуры при постоянной плотности.

Более точный термодинамический расчет с учетом вышеуказанной флуктуации был выполнен Фабелинским [8]. При этом было получено следующее выражение для соотношения Ландау–Плачека:

$$\frac{I_c}{2I_{MB}} = L \frac{\sigma^2 T}{\rho C_p \beta_s}. \tag{2}$$

Здесь σ — температурный коэффициент объемного расширения, ρ — удельная плотность, β_s — адиабатическая сжимаемость ($\beta_s = \frac{1}{\rho v^2}$, v — скорость гиперзвука), T — абсолютная температура, β_T — изотермическая сжимаемость, L — отношение флуктуации диэлектрической проницаемости по температуре при постоянном давлении к флуктуации диэлектрической проницаемости по плотности при постоянной энтропии:

$$L = \frac{\left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_s^2}.$$

Для обычных жидкостей и растворов, термодинамическое состояние которых далеко от метастабильного, коэффициент L можно принять за единицу. В этом случае формулу (2) можно представить как

$$\frac{I_c}{2I_{MB}} = \frac{\beta_T}{\beta_s} - 1, \tag{3}$$

если использовать известное соотношение $\beta_T = \beta_s + \frac{\sigma^2 T}{\rho C_p}$ [8].

В обычной жидкости I_c — результат рассеяния света на изобарических флуктуациях энтропии, I_{MB} — результат рассеяния света на адиабатических флуктуациях давления. В растворах величина I_c является суммой вкладов от температурных флуктуаций энтропии I_s и флуктуаций концентрации I^K :

$$I_c = I_s + I^K. \quad (4)$$

Поэтому для растворов в измеряемое значение соотношения Ландау–Плачека входит величина I^K , связанная с флуктуациями концентрации. В растворах, измеряя соотношения Ландау–Плачека, мы фиксируем непосредственно величину

$$\left(\frac{I_c + I^K}{2I_{MB}} \right). \quad (5)$$

Таким образом, в растворах обязателен учет I^K , чтобы можно было правильно оценить истинное значение $\left(\frac{I_c}{2I_{MB}} \right)$. При измерениях скорости распространения гиперзвука по смещениям КМБ наблюдается существенный рост центральной линии триплета.

Ранее [9] нами были предприняты попытки измерений интенсивности центральной компоненты релеевской линии молекулярного рассеяния света (МРС). В связи с этим в [9] измерялись значения соотношений Ландау–Плачека R_{LP} в водных растворах 4-метилпиридина для различных температур и концентраций. Однако при измерениях R_{LP} мы не преследовали цель сделать какие-либо количественные оценки. И тем не менее было замечено, что R_{LP} существенно увеличивается с уменьшением концентрации γ -пиколина в воде.

В настоящей работе была поставлена цель по возможности количественно оценить температурную и концентрационную динамику соотношения Ландау–Плачека. Известно, что интенсивность КМБ с температурой меняется незначительно. Вследствие этого отношение $\frac{I_c}{2I_{MB}}$, которое мы в дальнейшем обозначим как $I_{от}$, покажет нам рост центральной линии Релея, нормированной на интенсивности КМБ.

Методика исследования

При исследовании интенсивности спектральных линий тонкой структуры I и I_{MB} Манделъштам–Бриллюэна нами была использована экспериментальная установка с двухпроходным интерферометром Фабри–Перо с контрастностью интерференционной картины $4 \cdot 10^5$ и резкостью ~ 40 . Аналогичная экспериментальная установка подробно описана в предыдущих наших работах [10]. В качестве возбуждающего света использовалось стабилизированное по частоте излучение одночастотного He–Ne-лазера. Указанные спектральные параметры использованного интерферометра были вполне достаточны для уверенной регистрации тонкой структуры. На

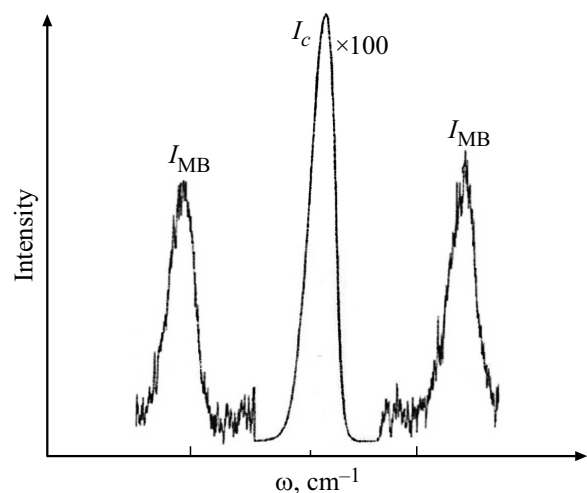


Рис. 1. Типичная спектрограмма тонкой структуры МРС водного раствора γ -пиколина при концентрации 0.06 мольных долей и температуре 10°C .

рис. 1 приведена типичная спектрограмма тонкой структуры МРС раствора γ -пиколин–вода при концентрации 0.06 мольных долей и температуре 10°C .

Для обеспечения точности измерений интенсивности $I_{от}$ мы последовательно применяли нейтральные фильтры, которые уменьшали интенсивность от 10 до 100 раз. Также контролировалась интенсивность излучения лазера.

Экспериментальные результаты

Величина $I_{от}$ изучалась в растворах γ -пиколин–вода с мольными долями γ -пиколина 1; 0.8; 0.6; 0.4; 0.2; 0.1; 0.08; 0.06; 0.05; 0.03; 0.005. Диапазон температур исследования был от 80 до 10°C и несколько ниже. Результаты эксперимента представлены на рис. 2, 3.

На рис. 2 даны зависимости $I_{от}$ от температуры для концентрации 0.8, 0.4 и чистого γ -пиколина. Как видно из рисунка, значения $I_{от}$ в чистом γ -пиколине во всем температурном диапазоне исследования не превышали 0.5, что типично для чистых жидкостей согласно [8]. Для концентрации 0.8 мольных долей величины $I_{от}$ также почти не зависят от температуры. Но их значения подросли по сравнению с чистым γ -пиколином. Для концентрации 0.4 мольных долей можно пренебречь небольшим увеличением $I_{от}$ при $t > 50^\circ\text{C}$ и считать слабо зависимым от температуры, особенно по сравнению с ≤ 0.2 мольных долей.

На рис. 3 изображены температурные зависимости $I_{от}$ для концентраций 0.2, 0.1 и 0.06 мольных долей γ -пиколина соответственно. Из рис. 3 видно, что для $C = 0.2$, 0.1 и 0.06 мольных долей величина $I_{от}$ уменьшается в интервале от 80 до 50°C , а в интервале температур от 50 до 7°C увеличивается. На примере зависимости $I_{от}$ от температуры при концентрации 0.2 четко

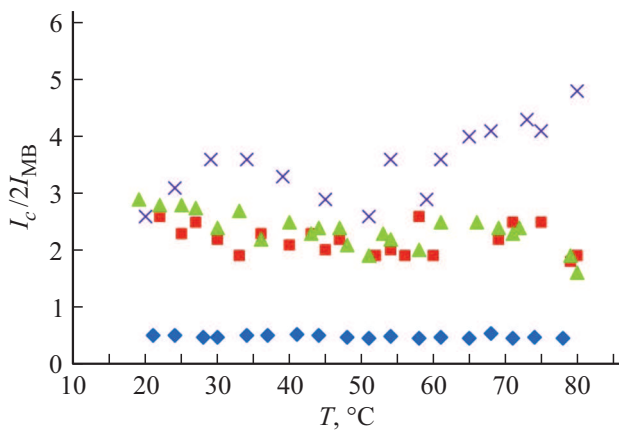


Рис. 2. Температурная зависимость величины $I_{от}$: для чистого раствора γ -пиколина (ромбы), концентраций γ -пиколина 0.8 (квадраты), 0.6 (треугольники), 0.4 мольных долей (крестики).

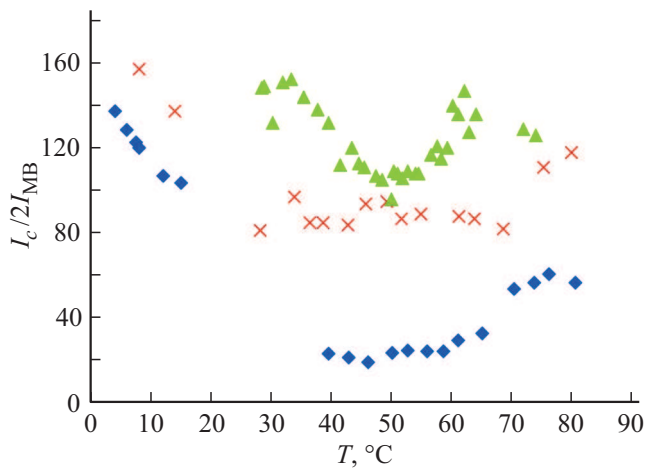


Рис. 3. Температурная зависимость значений при концентрациях γ -пиколина 0.2 (ромбы), 0.1 (крестики), 0.06 мольных долей (треугольники).

просматриваются три температурные области с разными характерами зависимости. В области от 80 до 50°С величина $I_{от}$ уменьшается почти в три раза. В области от 50 до 30°С указанная величина остается постоянной. И наконец, третья область от 15 до 4°С — здесь происходит резкий рост величины $I_{от}$ почти в 7 раз.

Для концентрации 0.06 мольных долей γ -пиколина инверсия температурной зависимости наступает уже при 50°С и угол между ветвями зависимости острый. Для раствора с концентрацией $C = 0.05$ мольных долей значения $I_{от}$ не зависят от температуры и на два порядка величины меньше, чем при концентрации 0.06.

Анализ результатов

Обычно [4] с повышением температуры идеальных растворов флуктуации концентрации уменьшаются, и

связанная с ними интенсивность рассеяния света падает. В нашем случае при $C < 0.4$ мольных долей и при $t > 50^\circ\text{C}$ наблюдается рост интенсивности. По-видимому, как было указано в [9], это связано с приближением к нижней температуре расслаивания растворов метилпиридинов в воде. Обычно эта температура выше 80°С. А при $t < 30^\circ\text{C}$ значение $I_{от}$ также увеличивается, но уже с понижением температуры. Рост интенсивности при $t > 50^\circ\text{C}$ наблюдается как при $C = 0.2$, так и при $C = 0.1, 0.06$ мольных долей.

Вызывает интерес следующий факт. Для растворов с концентрацией $C = 0.2$ и 0.1 мольных долей изменение знака температурного градиента происходит через определенный температурный интервал. При этом $I_{от}$ в этом температурном интервале увеличивается с 20 (для 0.2 мольных долей) до 85 (для 0.1 мольных долей), а при $C = 0.06$ мольных долей увеличивается почти до 100. Для $C = 0.06$ изменение знака температурного градиента $I_{от}$ происходит при 50°С. Отметим, что на рис. 2 хорошо видны области температур, где наблюдается приблизительно независимость $I_{от}$ от температуры. Для $C = 0.2$ мольных долей это область от 30 до 60°С. Для $C = 0.1$ мольных долей — также от 30 до 60°С. Выше отмечено, что $I_{от}$ здесь увеличивается со значения 20 для $C = 0.2$ до 80–85 для $C = 0.1$.

Таким образом, для концентраций 0.2, 0.1 и 0.06 мольных долей в определенном промежутке температур наблюдается зависимость значений $I_{от}$ только от концентрации. Возникает вопрос, с каким механизмом увеличения интенсивности это связано. Создается впечатление, что при $C \leq 0.2$ мольных долей $I_{от}$ при $t > 50^\circ\text{C}$ чувствительно к близости нижней критической точки расслаивания. Для удобства обсуждения назовем эти не зависящие от температуры значения $I_{от}$ фоном, который увеличивается при уменьшении концентрации γ -пиколина в воде.

Итак, в области температур от 30 до 60°С для $C = 0.2$ и 0.1 мольных долей мы наблюдаем фоновую интенсивность $I_{от}$, зависящую только от концентрации. Заметим, что фоновая интенсивность существует во всем интервале температур от 80 до 10°С. В области относительно высоких и низких температур она маскируется дополнительными процессами.

Обсудим несколько подробнее значение вклада концентрационного рассеяния света, изображенного на рис. 2. Из температурной зависимости величины $I_{от}$ для концентраций 0.8, 0.6 и 0.4 мольных долей видно, что по сравнению с чистым γ -пиколином значение $I_{от}$, как и следовало ожидать, увеличилось. Обычно пик интенсивности вследствие развитых флуктуаций концентрации приходится на растворы с концентрациями 0.4–0.6 мольных долей одной из компонент. Наши данные, представленные на рис. 2, показывают, что максимальный вклад флуктуаций концентрации в значение $I_{от}$ составляет 2–4. В то же время при $C = 0.2$ мольных долей (при таком значении пик вклада флуктуации концентрации уже пройден) $I_{от}$ равна ~ 20 . Таким образом, вклад

Расчетные значения адиабатической β_s и изотермической β_T сжимаемостей и соотношения Ландау–Плачека в зависимости от концентрации γ -пиколина в воде

C , мольные доли	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.06
$\frac{I_c}{2I_{MB}}$	2	2.4	3.3	20	80	100
$\beta_s \cdot 10^{10}$	5.62	5.38	4.8	4.5	4.45	4.3
$\beta_T \cdot 10^{10}$	11.2	12.9	15.8	90	365	430

флуктуации концентрации в данном случае составляет не более 10%. При $C = 0.1, 0.6$ мольных долей этот вклад уменьшается до 2%. Это гораздо меньше суммарных ошибок эксперимента. Поэтому можно пренебречь величиной I^K по сравнению с I_c , считая ее значение лежащим в пределах ошибок эксперимента. Выполним теперь численный анализ формулы (2).

Согласно формуле (2), при известных из опыта значениях $\frac{I_c}{2I_{MB}}$ и значениях β_s , вычисленных по смещению КМБ как $\beta_s = \frac{1}{\rho v^2}$, можно оценить порядок величины изотермической сжимаемости β_T . Мы выполнили такой расчет для всех концентраций при $t = 50^\circ\text{C}$. В таблице приводятся результаты вычисления.

Как видно из таблицы, полученный результат расчета показал, что изотермическая сжимаемость в исследованном промежутке концентрации увеличивается почти в 40 раз. Обычно при фазовом переходе жидкость–пар изотермическая сжимаемость неограниченно растет при приближении к фазовому переходу второго рода. При расслоении бинарных растворов интенсивность центра триплета также неограниченно растет вследствие роста флуктуаций концентрации и их радиуса корреляции. Но многократное рассеяние света, сопровождающее приближение раствора к расслаиванию, не представляет возможность выделить часть интенсивности, связанную с увеличением изотермической сжимаемости. Отличие нашего случая от случая фазовых переходов, где главными параметрами являются не только концентрация, но и температура, состоит в том, что здесь основным параметром изменения термодинамического состояния, по-видимому, является концентрация раствора.

Таким образом, мы видим, что вклад в интенсивность, связанный с изотермической сжимаемостью раствора, растет с уменьшением концентрации γ -пиколина. В статистической механике и термодинамике уравнение сжимаемости связывает изотермическую сжимаемость со структурой жидкости. Процесс структуризации сопровождается изменением изотермической сжимаемости. Увеличение числа молекул воды (концентрации) приводит к образованию сетки водородных связей. Процесс структуризации приводит к фрагментации раствора. Процесс фрагментации заканчивается [11], когда структура будет представлять собой сплошную трехмерную решетку водородных связей. При этом концентрация раствора, по-видимому, равна 0.06 мольных

долей γ -пиколина (см. диаграмму фазового состояния растворов воды — γ -пиколина в [12]). При концентрации меньше указанной сжимаемость раствора резко уменьшается — процесс усиления структурированности воды вследствие проявления гидрофобности молекул воды [13].

В данном случае рост наблюдаемой фоновой интенсивности, зависящий от концентрации раствора и не зависящий от температуры, сопровождается ростом изотермической сжимаемости, которая связана со структурой раствора.

На этом фоне, определяемом, по-видимому, структурой жидкости, происходят два процесса, зависящих от температуры. Эти зависящие от температуры процессы связаны с приближением к нижней критической точке (НКТ) (при 80°C) по мере увеличении температуры, и к верхней критической точке расслаивания (ВКТ) при уменьшении температуры. Водные растворы пиколинов обладают замкнутыми кривыми расслаивания. Примером фазовой диаграммы для раствора γ -пиколин–вода является фазовая диаграмма, представленная в [12], которая изображена в координатах давления (P), температуры (T) и концентрации (C). Эта диаграмма демонстрирует следующее.

При очень низком давлении (гораздо меньше нормального) и очень высоком (гораздо больше нормального) система γ -пиколин–вода имеет замкнутую кривую расслаивания. При нормальном давлении замкнутая кривая стягивается сначала в двойную критическую точку (ДКТ), а в дальнейшем превращается в линию особых точек по координате давления. Эти особые точки по температуре совпадают с ДКТ. В нашем случае $t = 50^\circ\text{C}$, по-видимому, является температурой особой точки системы пиколин–вода.

На рис. 3 видно, что при концентрации 0.06 мольных долей в температурной зависимости интенсивностей имеются два максимума, расположенные при $t_1 \sim 32^\circ\text{C}$ и $t_2 \sim 62^\circ\text{C}$. Это, по всей видимости, температуры ВКТ и НКТ соответственно.

В наших экспериментах в запаянной кювете с раствором изменяется температура. Это естественно приводит к изменению давления в кювете. Оно возрастает с ростом температуры и убывает с ее уменьшением. В результате этого особая точка, которая существует при нормальных давлениях, с изменением температуры как бы раскрывает замкнутую область расслаивания. Таким образом, рост $I_{от}$ при $t < 50^\circ\text{C}$ связан с приближением к ВКТ, а при $t > 50^\circ\text{C}$ с приближением к НКТ. На фоне этих двух процессов независимо от температуры происходит структурирование растворов. Данные эксперимента показывают, что соотношение Ландау–Плачека не зависит от температуры, а увеличивается только с уменьшением концентрации γ -пиколина в растворе. Ниже излагаются возможные причины роста фоновой интенсивности в зависимости от концентрации раствора.

При $C = 0.2$ мольных долей количество молекул воды уже достаточно, чтобы в растворе существовали

фрагменты сетки воды. Эти фрагменты, по-видимому, могут включать в себя отдельные молекулы γ -пиколина, фиксируя их водородной связью. Такие агрегаты играют роль неоднородности среды и устойчивы к температуре. Флуктуации плотности при этом возрастают. Интенсивность центральной линии растёт. При дальнейшем убывании концентрации γ -пиколина число агрегатов растёт, но все еще есть молекулы γ -пиколина, не связанные с сеткой воды. Фоновая интенсивность растёт. И, наконец, при $C = 0.06$ мольных долей, по-видимому, все молекулы γ -пиколина занимают фиксированные места в тетраэдрической сетке воды. Каркас воды укрепляется. Фоновая интенсивность достигает предельного значения.

Как уже было сказано, в области температур $t > 50^\circ\text{C}$ раствор приближается к нижней температуре расслаивания, которая, возможно, выше 80°C .

Выводы

1. Измерены температурные и концентрационные зависимости соотношений Ландау–Плачека в водных растворах γ -пиколина.

2. Установлено, что в этих растворах температура особой точки (t_0) равна $\sim 50^\circ\text{C}$.

3. При $t > t_0$ растворы приближаются к НКТ.

4. Величина $\frac{I_c}{2I_{\text{МВ}}}$ в температурной области, далекой от нижней и верхней критических точек, от температуры не зависит, а растёт только с убыванием концентрации γ -пиколина.

5. Оценка изотермической сжимаемости β_T исходя из значений $\frac{I_c}{2I_{\text{МВ}}}$ показала рост изотермической сжимаемости в интервале концентраций от 0.2 до 0.06 мольных долей более чем в 4 раза, а по сравнению с концентрациями 0.6 и 0.8 мольных долей — более чем в 40 раз.

6. Сделан вывод о том, что рост β_T при уменьшении концентрации свидетельствует о повышении уровня структурирования раствора при приближении концентрации к значению 0.06 мольных долей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Bunkin N.F., Gorelik V.S., Sabirov L.M., Semenov D.I., Khaydarov Kh.S. // Quantum Electronics. Turpion Ltd., London, 2010. V. 40. N 9. P. 817–821.
- [2] Sabirov L.M., Semenov D.I. // Ukrainian J. Phys. 2015. V. 60 (9). P. 868.
- [3] Коваленко К.В., Кривохижа С.В., Чайков Л.Л. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2001. № 2. С. 40–44.
- [4] Вукс М.Ф. Рассеяния света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд. ЛГУ, 1977. С. 320.
- [5] Эскин В.Е. Рассеяния света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
- [6] Маломуж Н.П., Слинчак Е.Л. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 11. С. 1983–1988.
- [7] Маломуж Н.П., Слинчак О.Л. / Український фізичний журн. 2008. Т. 53. № 10. С. 967–971.
- [8] Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяния света. М.: Наука, 1965. С. 511.
- [9] Исмаилов Ф.Р., Сабиров Л.М., Семенов Д.И., Утарова Т.М., Хайдаров Х.С. // Uzb. J. Phys. 2011. V. 13. № 4. P. 294–310.
- [10] Кашаева Л.М., Сабиров Л.М., Туракулов Я.Т., Утарова Т.М. // Краткие сообщения по физике. 1981. № 5. С. 41–44.
- [11] Sabirov L.M., Semenov D.I. // Ukrainian J. Phys. 2015. V. 60 (9). P. 869–872.
- [12] Schneider G.H. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1972. 76 3/4. P. 325–331.
- [13] Rodnikova M.N., Chumaevskii N.A. // J. Structural Chemistry. 2006. V. 47. Supplement. P. S151–S158.