



УДК 535.375.55

© 2009

Академік НАН України Л. А. Булавін, М. М. Білий, А. О. Максимов,
А. В. Якунов

Прояв фрактальної структури рідинних систем в коливальних спектрах розчину гліцерин — вода

Розглянуто умови застосовності концепції фракталів до опису структури асоційованих рідин. Встановлено зв'язок фрактальних характеристик середовища з особливостями його мікроскопічної структури. З позицій уявлень про фрактальність надмолекулярної структури рідинних систем розглянуто особливості низькочастотних спектрів комбінаційного розсіяння світла розчину гліцерин — вода. Сигмоїдальний тип залежності параметра структури від концентрації відображає конкуренцію структур сіток водневих зв'язків гліцерину та води. Критичне значення концентрації (40%) узгоджується з аномаліями в концентраційних залежностях діелектричної проникності та густини.

Відомо, що для широкого спектра аморфних речовин, таких як аерогелі, полімери, скло тощо, характерним є існування масштабної інваріантності параметрів структурних неоднорідностей. При моделюванні структури таких неупорядкованих середовищ успішно застосовують концепцію фракталів [1]. Так, зокрема, фрактальний підхід дозволив пояснити особливості низькочастотної ($5\text{--}50\text{ см}^{-1}$) ділянки коливального спектра багатьох аморфних речовин [2–4]. На сьогодні експериментально доведено існування структурних неоднорідностей у рідинах, молекули яких здатні утворювати водневі зв'язки. З'ясувалося, що у воді, а також у деяких водних та неводних розчинах області неоднорідності псевдополімерної сітки, сформованої водневими зв'язками, мають значний розподіл за розмірами — від десятків до сотень нанометрів [5, 6]. Існування ознак масштабної самоподібності в межах щонайменше двох порядків, а також формальна схожість низькочастотних коливальних спектрів аморфних середовищ та водних систем [7] дає підстави розглядати останні як фрактальні середовища.

У даній роботі розглянуто умови застосовності концепції фракталів до опису структурної динаміки процесів у асоційованих рідинах за нормальних умов, а також встановлено зв'язок фрактальних характеристик середовища з особливостями його мікроскопічної структури. З позицій уявлень про фрактальність надмолекулярної структури рідинних систем розглянуто особливості низькочастотних спектрів комбінаційного розсіяння світла

(КРС) розчину гліцерин — вода. Ця система становить як фундаментальний інтерес, завдяки існуванню концентраційних аномалій деяких фізико-хімічних параметрів [8, 9], так і практичний, з огляду на її унікальні кріопротекторні та технологічні властивості.

1. Комбінаційне розсіяння світла на фрактальних середовищах. Для інтенсивності КРС у неупорядкованому середовищі автори роботи [2] одержали загальний вираз, який для стоксової компоненти спектра набуває вигляду

$$I(\omega) = (\omega_0 - \omega)^4 \frac{1 + n(\omega, T)}{\omega} C(\omega) g(\omega), \quad (1)$$

де $n(\omega) = [e^{\hbar\omega/kT} - 1]^{-1}$ — статистичний фактор Бозе–Ейнштейна; $g(\omega)$ — густина коливальних станів (ГКС); $C(\omega)$ — функція взаємодії світла з коливальною модою відповідної частоти; ω_0 — частота падаючого випромінювання. Множник $(\omega_0 - \omega)^4$ для низькочастотної ділянки спектра (5–50) см^{-1} слабо залежить від ω і вносить поправку по амплітуді менше за 1%, тому надалі до уваги не береться.

Безпосередньо зі спектра КРС можна отримати ефективне значення ГКС, що дорівнює зведеної інтенсивності:

$$I_{red}(\omega) = I(\omega)\omega(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) = C(\omega)g(\omega) = g_{ef}(\omega). \quad (2)$$

На сьогодні існує розвинений математичний апарат, який дозволяє досить точно описати самоподібний характер залежності густини коливальних станів для твердих аморфних середовищ [3]. Цей підхід базується на теорії перколяційних кластерів, які виникають внаслідок порушення симетрії трансляції. В результаті утворюється середовище зі специфічною геометрією коливальних станів, яке характеризується ефективною просторовою розмірністю менше трьох. Таким станам притаманні фрактальні властивості, які проявляються у коливальних спектрах КРС в області (1–100) см^{-1} , де розсіяння відбувається на коливальних збудженнях перехідного типу і є чутливим до симетрії ближнього оточення молекул.

В області частот, нижчих за 1 см^{-1} , розсіяння відбувається на теплових акустичних фонових, спектральна інтенсивність яких, у відповідності з моделлю Дебая, має квадратичну залежність від частоти. Кількість коливальних станів в інтервалі $d\omega$ пропорційна об'єму відповідної ділянки оберненого простору $k^2 dk$. Узагальнюючи це співвідношення для простору довільної розмірності, маємо:

$$g(\omega)d\omega \propto k^{D-1}, \quad (3)$$

де D — Хаусдорфова, або фрактальна, розмірність простору.

Дисперсія коливальних збуджень на фрактальних структурах у загальному випадку відрізняється від лінійної. Неоднорідність середовища зумовлює нерегулярний (дифузний) характер поширення коливальних збуджень, який не є цілком хаотичним. Масштабним параметром фрактальності поширення збудження є показник аномальної дифузії d . Для коливальних збуджень у такому середовищі закон дисперсії має вигляд [3]:

$$k(\omega) \propto \omega^{2/d}. \quad (4)$$

Підставивши (4) у (3), одержимо ГКС для коливальних збуджень на фрактальних структурах:

$$g(\omega) \propto \omega^{\bar{d}-1}, \quad (5)$$

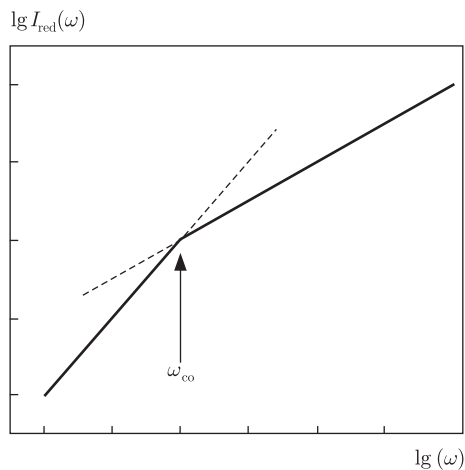


Рис. 1. Низькочастотна ділянка спектра КРС фрактального середовища: I_{red} — зведена інтенсивність, ω_{co} — частота кросс-овера

де $\bar{d} = 2D/d$ називають спектральною (фрактонною) розмірністю, а відповідні коливальні збудження — фрактонами. Фрактонна розмірність відображає фрактальні властивості середовища щодо поширення у ньому хвиль. Для коливальних збуджень, довжини хвиль яких більші за деяку характеристичну довжину ξ , фрактальність середовища буде невідчутною і дисперсійна залежність залишиться лінійною. Нижче певної частоти кросс-овера ω_{co} коливальні збудження відповідають акустичним фоновим, а коливальні збудження, які мають значення більше цієї частоти — фрактонам. На частоті кросс-овера спектр густини коливальних станів матиме злам (рис. 1). Існування критичної довжини передбачається в рамках перколяційної моделі для систем, що знаходяться вище порогу перколяції [10]. До таких систем належать вода та водні розчини за нормальних умов.

В роботі [11] встановили, що частота кросс-овера для води залежить від температури і для $t = 20^\circ\text{C}$ становить $\omega_{\text{co}}/2\pi c \approx 1 \text{ см}^{-1}$, що, з урахуванням закону дисперсії для фонів, відповідає $\xi \approx 10 \text{ нм}$.

Для кількісних досліджень спектрів ГКС необхідно врахувати функцію коливально-оптичного зв'язку $C(\omega)$.

Відомо, що розсіяння зумовлене поляризаційною невпорядкованістю середовища. Так, правило відбору за імпульсом, що існує в кристалах, порушується для рідких та аморфних середовищ завдяки просторовій неперіодичності діелектричної сприйнятливості, що породжує неперервний спектр в області низьких частот. Це зумовлює існування залежності функції коливально-оптичного зв'язку від ступеня невпорядкованості середовища. Функція $C(\omega)$ є усередненням за коливальними модами з частотами в околі ω

$$C(\omega) = \frac{\sum_p C_p(\omega)\delta(\omega - \omega_p)}{\sum_p \delta(\omega - \omega_p)}, \quad (6)$$

де $C(p)$ — відгук p -ї моди, який спрощено можна подати як

$$C_p = A_p l_p^D, \quad (7)$$

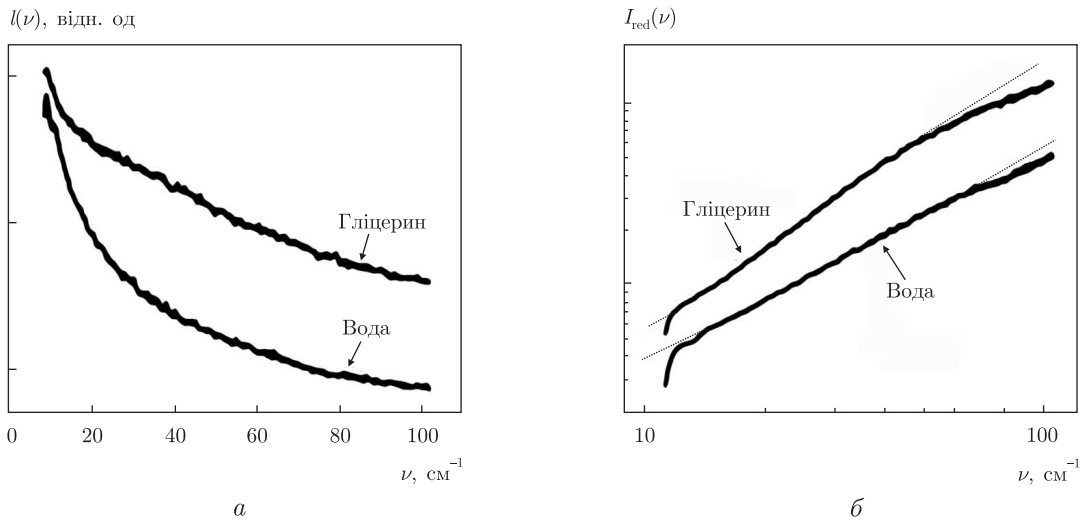


Рис. 2. Спектри КРС води та гліцерину: *a* — первинні спектри; *б* — спектри зведеної інтенсивності в подвійному логарифмічному масштабі

де l_p — довжина кореляції p -ої моди, яка значно менша для рідких і аморфних середовищ порівняно з кристалами; D — ефективна розмірність простору, яка в загальному випадку збігається з Хаусдорфвою.

Параметр l_p^D визначає об'єм області когерентності відповідної коливальної моди. $A(p)$ визначається діелектричною силою модуляції і пропорційний квадрату градієнта пружної деформації, що викликана даною коливальною модою.

Оскільки ступеневий закон масштабування справедливий як для довжини хвилі, так і для довжини кореляції, то з урахуванням закону дисперсії (4) маємо для $C(\omega)$ ступеневу залежність від частоти, що дозволяє записати функцію ефективної ГКС у вигляді

$$g_{ef}(\omega) = g(\omega)C(\omega) \propto \omega^{\alpha-1}, \quad (8)$$

де, за аналогією з (5), введено структурний параметр $\alpha = \alpha(D, d)$, який характеризує топологію миттєвої сітки водневих зв'язків і залежить від особливостей надмолекулярної організації рідкого середовища. Цей параметр може бути безпосередньо визначений з низькочастотного спектра КРС.

2. Методика експерименту. Для вимірювань низькочастотних спектрів КРС використовувалися стандартні скляні ампули для ін'єкцій об'ємом 5 мл з дистильованою водою, в які додавався відповідний об'єм гліцерину. Похибка дотримання концентрації досліджуваного розчину складала 1%. Вимірювання проводилися за кімнатної температури. При дослідженні застосовувався автоматизований дифракційний спектрометр ДФС-24. Збудження спектра здійснювалося випромінюванням аргонного лазера на довжині хвилі 515 нм з вихідною потужністю 100 мВт. Лазерний промінь проходив через ампулу з розчином вертикально (вздовж осі ампули), область збудження фокусувалась об'єктивом на вхідну щілину спектрометра.

3. Результати експерименту та обговорення. На рис. 2, *a* показано первинні спектри КРС дистильованої води та гліцерину, записані в частотному діапазоні (10–100) cm^{-1} , на рис. 2, *б* — спектри зведеної інтенсивності, обчислені за формулою (2). Як бачимо, область спектра (10–50) cm^{-1} добре описується ступеневою залежністю (8). Довгохвильо-

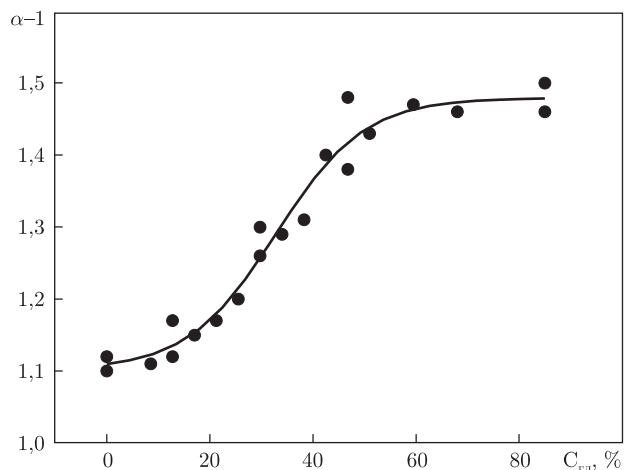


Рис. 3. Залежність структурного параметра розчину від об'ємної концентрації гліцерину

ве обмеження зумовлене роздільною здатністю спектрометра 5 см^{-1} , а в короткохвильовій області, починаючи з 50 см^{-1} , стає відчутним вплив характеристичних коливальних збуджень.

Ділянка $(10\text{--}50) \text{ см}^{-1}$, яка відповідає розсіянню на фрактонах, апроксимувалася ступеневою залежністю. У подвійній логарифмічній шкалі показник ступеню, рівний тангенсу кута нахилу, дорівнює $\alpha - 1$, де α — введений вище структурний параметр середовища. На рис. 3 наведено залежність структурного параметра рідинної системи від концентрації. Ця залежність свідчить про існування області різкої зміни структури рідинної системи гліцерин — вода в околі концентрації 40%. Це критичне значення узгоджується з аномаліями в концентраційних залежностях діелектричної проникності [9] та густини [8]. В зазначених роботах існування критичної концентрації пояснювалось рівновагою водневих зв'язків між молекулами води та гліцерину. Молекула гліцерину може сформувати шість таких зв'язків із своїми сусідами у рідкій фазі, молекула води — чотири, відтак, критична концентрація гліцерину близька до 40%. За менших концентрацій гліцерину рідинна система утворює збіднений гліцериновий розчин, при більших концентраціях — збагачений [9]. Збіднений розчин характеризується меншим значенням структурного параметра, а, отже, більшою гетерогенністю. Включення молекул гліцерину в сітку водневих зв'язків води призводить до структурної перебудови та зміни характеристик середовища щодо поширення в ньому коливальних збуджень. Оскільки гліцерин має той самий тип зв'язків, що і вода, то різка стрибкоподібна форма концентраційної залежності структурного параметра свідчить про своєрідну конкуренцію структури однотипних зв'язків.

На закінчення зробимо такі висновки.

1. Для рідинних систем з водневими зв'язками застосування концепції фракталів дозволяє ввести зручні параметри, які характеризують надмолекулярну структуру, і які можна безпосередньо визначити з низькочастотного спектра комбінаційного розсіяння світла.

2. Методом КРС досліджено розчин гліцерин-вода. Сигмоїдальний тип залежності параметра структури від концентрації відображає конкуренцію структур сіток водневих зв'язків гліцерину та води. Критичне значення концентрації (40%) узгоджується з аномаліями в концентраційних залежностях діелектричної проникності та густини.

1. *Олемский А. И., Флат А. Я.* Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды // Усп. физ. наук. – 1993. – **163**, № 12. – С. 2–50.
2. *Shuker R., Gammon R. W.* Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials // Phys. Rev. Let. – 1970. – **25**, No 4. – P. 222–225.
3. *Alexander S., Orbach R.* Density of states on fractals: fractons // J. Phys. Let. – 1982. – No 43. – P. L625–L631.
4. *Kantelhardt J. W., Bunde A., Schweitzer L.* Localization behavior of vibrational modes // Ann. Phys. – 1998. – **7**, No 5–6. – P. 372–382.
5. *Sedlak M.* Large-scale supramolecular structure in solutions of low molar mass compounds and mixtures of liquids: I. Light scattering characterization // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**, No 9. – P. 4329–4338.
6. *Tiezzi E.* NMR evidence of a supramolecular structure of water // Annali di chimica. – 2003. – **93**. – P. 471–476.
7. *Rousset J. L., Duval E., Boukenter A.* Dynamical structure of water: Low-frequency Raman scattering from a disordered network and aggregates // J. Chem. Phys. – 1990. – **92**, No 4. – P. 2150–2154.
8. *Bulavin L. A. et al.* Anomalous behavior of glycerol-water solutions // J. of Mol. Liquids. – 2006. – **127**, No 1–3. – P. 90–92.
9. *Hayashi Y., Puzenko A., Feldman Yu.* Slow and fast dynamics in glycerol-water mixtures // J. of Non-Cryst. Solids. – 2006. – **352**, No 42–43. – P. 4696–4703.
10. *Geiger A., Stillinger F. H., Rahman A.* Aspects of the percolation process for hydrogen-bond networks in water // J. of Chem. Phys. – 1979. – **70**, No 9. – P. 4185–4193.
11. *Majolino D. et al.* Spectral evidence of connected structure in liquid water: effective Raman density of vibrational states // Phys. Rev. – 1993. – E 47, No 4. – P. 2669–2675.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 01.09.2008

Academician of the NAS of Ukraine **L. A. Bulavin, M. M. Bilyi, A. O. Maksymov, A. V. Yakunov**

A manifestation of the fractal structure of liquid systems in the vibrational spectra of a water — glycerol solution

The conditions of applicability of the fractal conception are considered for the description of a structure of associated liquids. The relationship has been defined between the fractal features of the medium and its microscopic structure. The peculiarities of the low-frequency Raman scattering spectra of a water-glycerol solution are considered with respect to the fractal structure of liquids. The sigmoid dependence of the structural parameter on the concentration reveals the competition between the structures of hydrogen networks of glycerol and water. The critical value of concentration (40%) corresponds to anomalies in the concentration dependence of the permittivity and density.