

ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА БАБСТОННЫХ КЛАСТЕРОВ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Н.Ф.Бункин, А.В.Лобеев

Институт общей физики РАН

117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 мая 1993 г.

Экспериментально подтверждено наличие микропузырьковых (бабстонных) кластеров в жидкости, возникающих в результате коагуляции элементарных микропузырьков (бабстонов). Определена их фрактальная размерность и средний радиус для воды и водных растворов электролитов и коагулянтов. Обнаружена зависимость фрактальных свойств кластеров от содержания электролита. Экспериментально показана связь между порогом оптического пробоя в жидкости и объемной концентрацией кластеров.

В работе [1] было впервые высказано предположение о том, что растворенный в жидкости газ может приводить к образованию в ней стабильных во времени газовых микропузырьков, способных к объединению в кластеры. В последующей работе [2] были развиты теоретические представления о бабстонно-кластерной структуре жидкостей. Было показано, что наличие в жидкости (с растворенным в ней газом) даже ультрамалых следов электролита (то есть ионов) приводит к спонтанному возникновению стабильных газовых пузырьков, названных бабстонами (аббревиатура фразы *bubble stabilized by ions*). В чистой воде необходимая концентрация ионов обеспечивается за счет электролитической диссоциации самих молекул воды, а радиус R_0 бабстонов составляет $\sim 100 \text{ \AA}$. Было также установлено, что броуновская диффузия бабстонов должна сопровождаться их коагуляцией с образованием кластеров. Поскольку бабстонные кластеры формируются вследствие диффузионно-контролируемой агрегации, можно заключить (см., например, [3-5]), что образующиеся в таком процессе кластеры являются фракталами – объектами нецелой размерности. Представления о бабстонных кластерах позволили развить новый взгляд (вместе с количественной интерпретацией экспериментальных данных) на физическую природу таких разных по внешним проявлениям эффектов, как кавитация и оптический (лазерный) пробой жидкостей [6]. Вместе с тем до сих пор отсутствовали экспериментальные данные, которые бы непосредственно подтверждали существование бабстонно-кластерной структуры жидкостей. В настоящей статье излагаются такие данные применительно к чистой воде и водным растворам электролитов. Нами показано, что рассеяние света в названных жидкостях имеет типичный характер рассеяния на фрактальных структурах с размерами мономеров (коллоидных частиц), малыми относительно длины волны света [7]. Размер этих структур порядка десятков микрон и зависит от коагуляционных свойств жидкости, а изменение их объемной плотности влияет на порог оптического пробоя, то есть их можно связать с бабстонными кластерами.

Сечение рассеяния неполяризованного света в единичном объеме жидкого коллоидного раствора одинаковых газовых пузырьков с радиусом R_0 можно

представить в виде

$$d\sigma/d\Omega = (k^4/2)(1 + \cos^2 \theta) \{ (\rho \partial n^2 / \partial \rho)^2 \beta_T T / 16n^2 + [(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]^2 R_0^6 N(1 + S(q)) \}. \quad (1)$$

Здесь $k = 2\pi/\lambda$, $q = (4\pi/\lambda) \sin \vartheta/2$ (λ – длина волны света), θ – угол рассеяния; n , T , ρ , β_T – соответственно показатель преломления, температура, плотность и сжимаемость жидкости (растворителя); $N = \langle N(r) \rangle$ – средняя плотность пузырьков. Структурный фактор определяется формулой

$$S(q) = 4\pi N \int_0^{\infty} G(r) (\sin qr / qr) r^2 dr, \quad (2)$$

где $G(r) = [\langle N(r')N(r'+r) \rangle / N^2] - 1$ – корреляционная функция взаимного расположения пузырьков. Первый член в (1) соответствует "классическому" молекулярному рассеянию света (см., например, [8]), второй член, состоящий из двух частей, – релеевскому рассеянию на малых частицах (газовых пузырьках). Первая часть второго члена не зависит от структуры расположения пузырьков и отвечает некогерентному рассеянию (суммируются интенсивности рассеяния на отдельном пузырьке), вторая часть, пропорциональная $S(q)$, описывает когерентное рассеяние, обусловленное наличием в растворе определенной (в среднем) структуры в расположении пузырьков. Числовые оценки показывают, что в воде при нормальных условиях, когда радиусы бабстонов $R_0 \sim 10^2 \text{ \AA}$, а их плотность $N \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (см. [2,3]), молекулярное рассеяние и некогерентная часть рассеяния на бабстонах оказываются одного порядка величины. Вместе они создают тот фон рассеяния, на котором и следовало в наших экспериментах обнаружить вклад, обусловленный бабстонно-кластерной структурой жидкости.

Легко установить значение функции $G(r)$ при $r < a$ и $r > R_c$, где a – минимальное расстояние, на которое могут приближаться отдельные бабстоны в кластере, а R_c – средний радиус кластеров. Согласно [2], бабстон состоит из ядра – стабильного газового пузырька с радиусом R_0 , окруженного ионной оболочкой с радиусом a_0 . Для не слишком концентрированных растворов электролитов радиус a_0 есть дебаевский радиус $a_D = (\epsilon T / 8\pi e^2 n_i)^{1/2}$ (ϵ – диэлектрическая проницаемость жидкости, n_i – плотность ионов). В частности, для чистой воды $a_0 = a_D \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. В [2] также показано, что при перекрытии ионных оболочек двух бабстонов последние отталкиваются. Отсюда следует, что для бабстонных кластеров минимальное расстояние $a = 2a_0 = 2a_D \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ (вода). При $r < a$ очевидно, что среднее $\langle N(r')N(r'+r) \rangle = 0$, и поэтому $G(r) = -1$; при $r > R_c$ хотя бы одна из точек $(r'+r)$ и r' находится вне кластера, и поэтому флуктуации плотности бабстонов в этих двух точках статистически независимы, а следовательно, $\langle N(r'+r)N(r') \rangle = N^2$. Отсюда получаем, что при $r > R_c$ функция $G(r) = 0$ (можно считать, что радиус кластера R_c есть радиус корреляции флуктуаций плотности бабстонов). Задача установления вида функции $G(r)$ в интервале $a < r < R_c$ относится к проблеме статистической теории неупорядоченных структур и не может быть решена без привлечения определенных моделей таких структур. Для так называемых массовых фракталов, для которых число ("масса") коллоидных частиц (в нашем случае бабстонов) (M) связано с фрактальной размерностью D соотношением $M \sim R_c^D$ (структуры типа полимеров),

$G(r)$ имеет вид (см., например, [9,10])

$$G(r) \sim r^{D-3}, \quad a < r < R_c. \quad (3)$$

Основной вклад в структурный фактор $S(q)$, согласно (2), вносит именно этот интервал изменения r , так как интегрирование в (2) по интервалу $(0, a)$ (где $G = -1$) дает величину $(-4\pi/3)a^3 N$, которая, во-первых, не зависит от q , и во-вторых, мала по сравнению с единицей в формуле (1). Подстановка (3) в (2) приводит к результату

$$S(q) \sim q^{-D} \int_{aq}^{R_c q} x^{D-2} \sin(x) dx.$$

Для малоуглового рассеяния, когда $aq \ll 1$, но $R_c q \gg 1$ (последнее возможно, так как отношение R_c/a очень велико), интеграл в этой формуле с точностью до членов $\sim (aq)^{D-1}$ не зависит от q и поэтому

$$S(q) \sim q^{-D}, \quad R_c^{-1} < q < a^{-1}, \quad (4)$$

a полуширина угла рассеяния $\Delta\theta$ (на половине интенсивности), определяемая общей формулой

$$\Delta\theta = (\lambda/2\pi) [3 \int_a^{R_c} r^2 G(r) dr / \int_a^{R_c} r^4 G(r) dr]^{1/2},$$

оказывается равной

$$\Delta\theta = (\lambda/2\pi R_c) [3(2 + D)/D]^{1/2}. \quad (5)$$

Зависимость фактора $S(q)$ от q типа (4), как известно, характерна для малоуглового рассеяния (света, рентгеновского излучения, нейтронов) на всех неупорядоченных структурах: $S(q) \sim q^{-k}$, k – так называемый показатель Порода, который в зависимости от типа структуры может принимать положительные значения в широком интервале [9].

Схема экспериментальной установки для исследования малоуглового рассеяния изображена на рис.1. Мы использовали излучение эксимерного Хе-Cl-лазера ($\lambda = 308$ нм, длительность импульса 10 нс) либо второй гармоники неодимового лазера ($\lambda = 532$ нм, длительность импульса 15 нс) с одной поперечной модой. Лазерный луч направлялся через систему диафрагм (первая давала дифракционные кольца, вторая – ирисовая диафрагма – пропускала только главный максимум излучения) в кювету с исследуемой жидкостью. Кювета состояла из разрезанного пополам вдоль образующей цилиндрического кварцевого стакана с радиусом $R = 3$ см (выходное окно), к которому прикреплялось кварцевое плоское входное окно. Во избежание бликов и интерференционной картины, обусловленных переотражениями на передней и задней стенках входного и выходного окон, последние были выполнены в виде оптических клиньев (соответственно плоского и цилиндрического). В вертикально установленную кювету заливалась исследуемая жидкость, и кювета становилась цилиндрической линзой. Ее фокусное расстояние (измеряемое от входного окна) $f = Rn/(n - 1)$, где n – показатель преломления жидкости. Для каждой

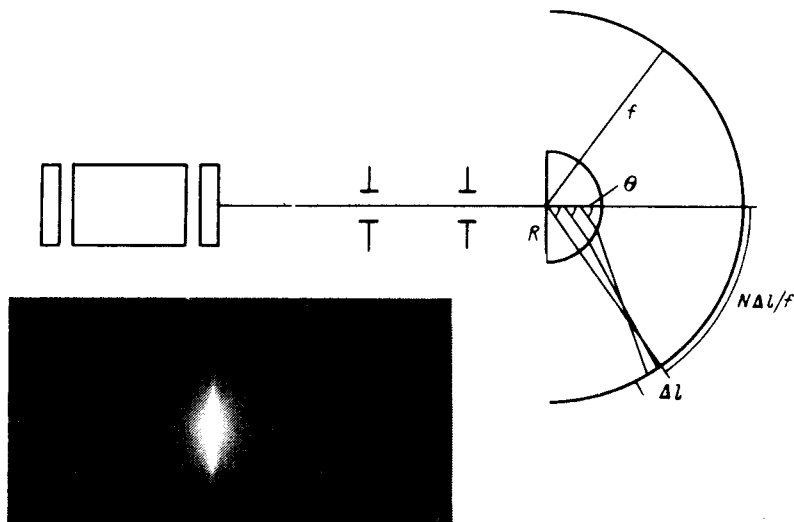


Рис.1. Схема экспериментальной установки

длины волны расстояние f определялось экспериментально. Вдоль полуокружности с радиусом f , лежащей в горизонтальной плоскости лазерного луча, закреплялась фотопленка для фиксации рассеянного излучения, которая затем денситометрировалась.

Обработка фотографий рассеянного сигнала проводилась следующим образом. Местоположение лазерного пятна на пленке, которое четко различимо на фоне засветки рассеянного излучения (см. вставку на рис.1), принималось за начало отсчета, и денситометрирование проводилось с шагом вдоль пленки $\Delta x = 0,5$ мм. Угол $N\Delta x/f$ (N – номер шага), соответствующий каждой точке денситометрирования, отождествлялся с углом рассеяния θ жидкости. Известно, что при малых θ aberrации, связанные с распределением рассеивающих объектов вдоль падающего луча (в пределах радиуса R), отсутствуют (с точностью до замены $\sin \theta$ на θ), и поэтому равенство $\theta = N\Delta x/f$ справедливо (по нашим оценкам, сделанным в приближении геометрической оптики, при $\theta = 20^\circ$ ширина aberrационного пятна на пленке составляет всего $\Delta l = 0,3$ мм и при уменьшении θ резко падает). Достоинством используемой схемы является то, что она, во-первых, позволяет эффективно разводить прошедшее и рассеянное под малыми углами излучение и, во-вторых, для всего углового спектра рассеянного излучения дальняя зона (зона наблюдения) определяется расстоянием f , что обеспечивает компактность установки. Поскольку нерассеянное излучение локализовано в фокусе очень четко, при денситометрировании можно достаточно близко "подойти" к лазерному пятну. Следует отметить, что трудноустранимым препятствием к достижению высокого разрешения являются частицы пыли и шероховатости на оптических элементах схемы.

Исследуемыми жидкостями были дистиллированная вода и водные растворы $MgCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, KOH и алюмоаммонийных квасцов с концентрацией 0,1 моль/л и водный раствор полиакриламида с концентрацией 10^{-4} моль/л.

Перед заливкой в кювету жидкости фильтровались и затем уже в кювете отстаивались в течение суток перед проведением эксперимента.

При денситометрировании была получена индикатриса рассеяния $S(\theta)$ (участок на пленке, соответствующий сфокусированному лазерному пятну и имеющий угловой размер $\approx 0,5^\circ$, не денситометрировался). Далее определялась площадь под кривой $S(\theta)$ – полная рассеянная энергия S_0 , угловая ширина индикатрисы на полувысоте $\Delta\theta$. В качестве максимального значения S_{max} принималась ее величина при минимальном измеряемом угле рассеяния $\Delta x/f$, и поэтому измеренные таким образом $\Delta\theta$ следует считать завышенными. Измерялась также зависимость $\lg S$ от $\lg q = \lg[(4\pi/\lambda) \sin \theta/2]$. Эта зависимость для исследованных жидкостей приведена на рис.2 для $\lambda = 308$ нм (некоторые отклонения этих результатов для $\lambda = 532$ нм отмечаются ниже). Для всех жидкостей (кроме раствора КОН) она имеет вид прямых с отрицательными наклонами (коэффициенты наклона – показатели Порода – указаны на рис.2). Из рис.2 видно, что в случае раствора полиакриламида несколько точек, соответствующих углам рассеяния вблизи 0° , отклоняются от прямой. Это, вероятно, связано с ошибкой при денситометрировании, обусловленной насыщением фотопленки из-за слишком большой интенсивности рассеянного света в этом случае. При $\lambda = 532$ нм для этого раствора $k = 3$. Такое расхождение в значениях k для двух λ наблюдается только для этого раствора. Возможно, это обусловлено нарушением условия (4) для раствора полиакриламида. На рис.2 также видно, что для раствора КОН вблизи угла 10° наблюдается кроссовер: при увеличении θ прямая с отрицательным наклоном $k_1 = 1,13$ переходит в прямую с наклоном $k_2 = 2,32$. При $\lambda = 532$ нм положение кроссовера соответствует углу $5,7^\circ$, а отрицательные наклоны равны $k_1 = 1,09$ и $k_2 = 2,26$. Заметим, что отношение углов кроссовера близко к отношению длин волн, а отношения k_1/k_2 близки между собой. Кроссовер может быть связан с наличием двух радиусов корреляции флуктуаций плотности $N(r)$ бабстонов в кластере. Нами был проведен проверочный эксперимент, который заключался в том, что вместо кюветы с жидкостью ставилась цилиндрическая кварцевая линза с тем же фокусным расстоянием и также снималась зависимость $\lg S$ от $\lg q$. При этом в диапазоне углов $20^\circ \geq \theta \geq 0,9^\circ$ такой зависимости обнаружено не было (то есть $k = 0$). При $\theta < 0,9^\circ$ наблюдалось значительное изменение наклона, причем коэффициенты k в этом случае для обеих λ резко отличались. Такое рассеяние, по-видимому, связано с дефектами оптических элементов.

По измеренным значениям $\Delta\theta$ можно по формуле (5) оценить размеры рассеивающих фрактальных кластеров. Оценку R_c следует считать приближенной, поскольку она не всегда совпадает для использованных длин волн. Ошибка связана с произволом в определении максимального значения S_{max} (см. выше). Отметим, что, зная k для данной жидкости, можно определить S_{max} при $\theta = 0^\circ$ с помощью компьютерной экстраполяции. Определенные таким образом $\Delta\theta$ для двух λ примерно совпадают. Поэтому приведем результаты для $\lambda = 308$ нм для того, чтобы показать общую тенденцию изменения R_c . Для воды $R_c \approx 28$ мкм. Для раствора $MgCl_2$ $R_c \approx 33$ мкм; для раствора КОН $R_c \approx 39$ мкм; для раствора $Al_2(SO_4)_3$ $R_c \approx 58$ мкм; для растворов полиакриламида и алюмоаммонийных квасцов $R_c \approx 12$ мкм. Рост R_c в растворах электролитов объясняется известным (см., например, [11]) свойством солей электролитов снижать коагуляционный барьер для частиц, что должно

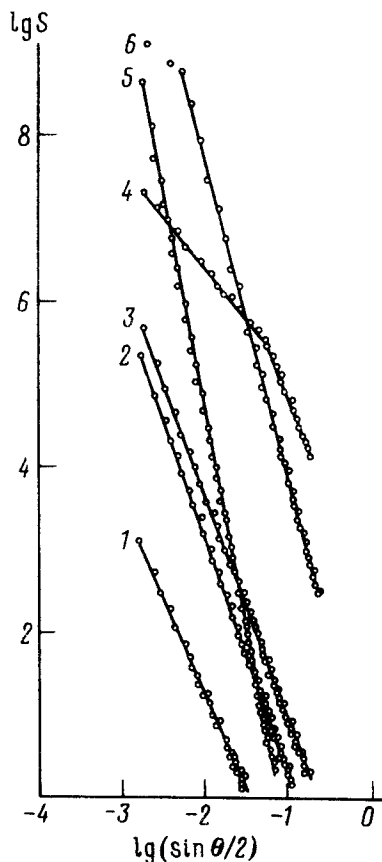


Рис.2. Зависимость $\lg S$ (произв.ед.) от $\lg(\sin \theta/2)$:
 1 - вода, $k = 2, 1$; 2 - раствор $MgCl_2$, $k = 2, 4$; 3 - раствор $Al_2(SO_4)_3$, $k = 2, 38$; 4 - раствор KOH , $k_1 = 1, 13$, $k_2 = 2, 32$; 5 - раствор алюмоаммонийных квасцов, $k = 4, 5$; 6 - раствор полиакриламида, $k = 3, 4$

приводить к укрупнению частиц при коагуляции.

Полученные экспериментальные значения показателей Порода k позволяют заключить, что бабстонные кластеры в дистиллированной воде, а также в водных растворах $MgCl_2$ и $Al_2(SO_4)_3$ носят характер массовых фракталов соответственно с размерностями $D = 2, 1$; $2, 4$ и $2, 38$. Что же касается кластеров в водных растворах KOH , алюмоаммонийных квасцов и полиакриламида, то можно только сказать, что их неупорядоченная структура отличается от структуры массовых фракталов.

В заключение еще отметим, что полная энергия рассеяния S_0 пропорциональна объемной плотности кластеров в жидкости. С ростом этой плотности, как следует из [3], падает порог оптического пробоя жидкости. Отношение S_0^w/S_0^s для воды и для раствора при данной его концентрации S_0^s (то есть величину S_0^w/S_0^s) можно сопоставить с отношением в этих жидкостях порогов пробоя I_{th}^s/I_{th}^w (I_{th} - пороговая интенсивность). Не вдаваясь в количественный анализ этих величин, отметим, что с ростом концентрации раствора они ведут себя аналогичным образом: резко убывают.

Авторы выражают благодарность Ф.В.Бункину и Г.А.Ляхову за полезные обсуждения настоящей работы.

1. Н.Ф.Бункин, В.Б.Карпов, Письма в ЖЭТФ 52, 669 (1990).

2. Н.Ф.Бункин, Ф.В.Бункин, ЖЭТФ **101**, 512 (1992).
3. T.A.Witten, L.M.Sander, Phys. Rev. B **27**, 493 (1983).
4. P.Meakin, Phys. Rev. Lett. **51**, 1119 (1983); J.Chem. Phys. **81**, 4637 (1984).
5. T.Viscek, Phys. Rev. Lett. **53**, 2281 (1984).
6. N.F.Bunkin, F.V.Bunkin, Laser Physics **3**, 62 (1993).
7. Е.Федер, Фракталы, М.: Мир, 1991.
8. И.Л.Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, М.: Наука, 1965.
9. D.W.Shaefer, K.D.Heefer, Proc. of Sixth Trieste Intern. Symp. on Fractals in Physics, Italy, 1985.
10. D.W.Shaefer, J.E.Martin, P.Wiltzius, D.S.Canell, Phys. Rev. Lett. **52**, 2371 (1984).
11. Ю.Г.Фролов, Курс коллоидной химии, М.: Химия, 1982.