

Исследование нанопузырьковой фазы водных растворов NaCl методом динамического рассеяния света

Н.Ф.Бункин, А.В.Шкирин, И.С.Бурханов, Л.Л.Чайков, А.К.Ломкова

Методом динамического рассеяния лазерного излучения исследованы водные растворы соли NaCl с различными концентрациями. Эксперименты показали присутствие в этих растворах рассеивающих частиц с широким распределением по размерам в области ~10–100 нм. Приведенные экспериментальные результаты являются косвенным доказательством существования квазистабильных газовых нанопузырьков в объеме водных ионных растворов.

Ключевые слова: динамическое рассеяние света, фотонная корреляционная спектроскопия, газовые нанопузырьки, водные растворы электролитов.

1. Введение

Многие среды, в частности водные растворы электролитов, которые до недавнего времени считались однородными, на практике оказываются гетерогенными, т. е. содержат наномасштабные неоднородности. К таким неоднородностям относятся, во-первых, неустраняемая твердотельная примесь и, во-вторых, газовые частицы. Особый практический интерес представляют именно неоднородности второго типа, поскольку они проявляются, например, в кавитации [1], которая, как известно, является одной из причин эрозии и разрушения гидродинамических систем.

Проблема, возникающая при интерпретации кавитационных явлений, заключается в следующем. Молекулярная прочность жидкости (растягивающее давление, приводящее к ее разрыву), оценивается как $\sigma\rho^{1/3}$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения, а ρ – объемная плотность молекул жидкости, и для воды составляет $\sim 10^4$ атм. В то же время экспериментальные данные показывают, что кавитация в воде, очищенной от твердотельной примеси, может появиться уже при амплитудах звуковой волны ~ 1 атм. Таким образом, кавитация может быть возбуждена только в том случае, если в объеме жидкости,

свободной от твердотельной примеси, но насыщенной растворенным газом (например, атмосферным воздухом), имеются газовые пузырьки. В работе [2] была предложена теоретическая модель, описывающая нуклеацию и стабилизацию газовых нанопузырьков в равновесных ионных растворах при нормальных условиях, т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении. Была выдвинута гипотеза о существовании в таких жидкостях стабилизированных ионами нанопузырей – бабстонов (сокращение от bubble stabilized by ions). Теоретическая модель бабстонов получила свое окончательное развитие в работе [3]. В данной работе, в частности, было показано, что отдельные бабстоны – это нанопузырьки размером в несколько десятков нанометров, причем размер бабстонов возрастает с увеличением содержания ионов в растворе: для водных растворов NaCl было получено, что при концентрации 10^{-6} моль/л радиус бабстонов равен 14 нм, а при концентрации 10^{-2} моль/л он составляет 97 нм. Кроме того, в работе [3] описан механизм формирования бабстонных кластеров; приводятся оценки радиуса кластеров и их концентрации в зависимости от содержания растворенных ионов.

Ситуация, во многом аналогичная эффекту кавитации, сложилась и с явлением оптического пробоя в воде [4]: порог пробоя для тщательно очищенной воды оказывается значительно ниже порога ионизации молекул в объеме воды, а стохастический и множественный характер наблюдаемого в эксперименте пробоя указывает на существование центров пробоя. В работе [4] была развита модель оптического пробоя, которая основана на гипотезе о том, что центрами оптического пробоя в воде и водных ионных растворах также являются бабстоны и бабстонные кластеры, а сам пробой происходит при попадании кластеров в фокальную область лазерного пучка в момент воздействия лазерного импульса. Экспериментальные результаты по оптическому пробоя, интерпретированные в рамках модели бабстонных кластеров, приведены в работах [4, 5].

Кроме исследований по оптическому пробоя, мы проводили исследования бабстонов и бабстонных кластеров в экспериментах по фазовой микроскопии [6, 7] и по измерению угловых зависимостей матрицы рассеяния света [8, 9]. Отметим, что в экспериментах по фазовой микроскопии

Н.Ф.Бункин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5; Институт биофизики клетки РАН, Россия, Московская обл., 142290 Пущино, ул. Институтская 3; e-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

А.В.Шкирин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: AVShkirin@mephi.ru

И.С.Бурханов. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

Л.Л.Чайков. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: chaik@sci.lebedev.ru

А.К.Ломкова. Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5

Поступила в редакцию 6 марта 2014 г., после доработки – 4 августа 2014 г.

было обнаружено присутствие в водных растворах солей частиц микронного размера с показателем преломления, меньшим показателя преломления воды, но превышающим показатель преломления газовой фазы. Эти частицы были интерпретированы как бабстонные кластеры.

Цель настоящей работы: в контексте оценок, приведенных в теоретической работе [3], доказать наличие рассеивателей с радиусом порядка нескольких сотен нанометров, охарактеризовать зависимость их среднего радиуса от концентрации соли NaCl и доказать влияние содержания газа на образование таких рассеивателей. Выбор соли NaCl обусловлен тем, что согласно [10] анионы Cl⁻ адсорбируются на поверхности воды, т. е., в соответствии с моделью стабилизации бабстонов [2, 3], эти анионы могут обуславливать стабилизацию бабстонов.

Как следует из вышеизложенного, обнаружение и определение параметров неоднородностей, связанных с бабстонами и бабстонными кластерами, представляет собой важную фундаментальную задачу. Практически единственным методом определения эффективного размера нанопузырьков в объеме жидкого образца является метод динамического рассеяния света (ДРС) (см., напр., [11, 12]). Ниже приводится краткое описание теоретических основ ДРС.

2. Метод ДРС

Метод ДРС позволяет найти коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем измерения времени корреляции флуктуаций интенсивности рассеянного света. По формуле Стокса–Эйнштейна [13] для коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц. Рассмотрим диффузию монодисперсных наночастиц, взвешенных в жидкости. Хаотическое броуновское движение этих частиц вызывает флуктуации их локальной концентрации. В свою очередь, эти флуктуации приводят к возникновению локальных неоднородностей показателя преломления среды. При прохождении лазерного пучка через такую среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях, т. е. флуктуации интенсивности рассеянного света будут обусловлены флуктуациями локальной концентрации дисперсных частиц. Свет из рассеивающего объема направляется на фотокатод квадратичного по напряженности поля детектора. На катоде возникают биения между различными частотными компонентами спектра рассеянного света. При этом освещенность фотокатода, а следовательно, и фототок будут промодулированы по амплитуде в интервале частот от нуля до некоторой максимальной частоты, равной полной ширине спектральной линии лоренцевского контура, соответствующего диффузионному случайному процессу.

Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени автокорреляционной функции интенсивности рассеяния. Эта функция имеет следующий вид:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} I(t)I(t+\tau) dt, \quad (1)$$

где t_m – время накопления корреляционной функции. Очевидно, что при $\tau = 0$ автокорреляционная функция равна среднеквадратичной интенсивности $\langle I^2 \rangle$. При больших τ корреляция отсутствует, и автокорреляционная функция равна квадрату средней интенсивности рассеяния:

$$G^{(2)}(\infty) = \langle I \rangle^2. \quad (2)$$

В соответствии с гипотезой Онзагера [14], релаксация флуктуаций концентрации может быть описана уравнением диффузии

$$\frac{\partial C(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -D\Delta C(\mathbf{r}, t), \quad (3)$$

где $C(\mathbf{r}, t)$ – концентрация частиц; D – коэффициент их диффузии.

Если система характеризуется единственным коэффициентом диффузии (например, взвесь монодисперсных частиц в жидкости), то спектр релаксационного процесса и спектральная плотность $S(\omega)$ рассеянного света описываются лоренцевским контуром (см., напр., [15]). Как следует из теоремы Винера–Хинчина (см., напр., [16, 17]), этот спектр связан с автокорреляционной функцией поля E рассеянного света

$$G^{(1)}(\tau) \equiv \langle E(\tau)E^*(0) \rangle \quad (4)$$

преобразованием Фурье

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(1)}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau. \quad (5)$$

В свою очередь, нормированная функция корреляции интенсивности $g^{(2)}(\tau)$ связана с нормированной автокорреляционной функцией поля рассеянного света $g^{(1)}(\tau)$ соотношением Зигерта [18]

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + f|g^{(1)}(\tau)|^2, \quad (6)$$

где

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{G^{(1)}(\tau)}{G^{(1)}(0)} = \frac{G^{(1)}(\tau)}{\langle E^2 \rangle} = \frac{G^{(1)}(\tau)}{\langle I \rangle}; \quad (7)$$

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{G^{(2)}(\infty)} = \frac{\langle I(\tau)I(0) \rangle}{\langle I \rangle^2};$$

f – безразмерный множитель, учитывающий пространственную когерентность рассеянного излучения, который определяется для каждого конкретного типа рассеивателей.

Для света, рассеянного системой взвешенных в жидкости монодисперсных частиц, автокорреляционная функция интенсивности описывается убывающей экспонентой и имеет вид [11, 12]

$$G^{(2)}(\tau) = A \exp\left(-\frac{2|\tau|}{t_c}\right) + B, \quad (8)$$

где $B = \langle I \rangle^2$ (ср. с формулой (2)) – «базовая линия», определяемая в эксперименте аппроксимацией накопленной функции $G^{(2)}(\tau)$ при $\tau \rightarrow \infty$ согласно выражению (8); A – размерная константа. В соответствии с решением уравнения диффузии (3) обратное время корреляции [11, 12, 18]

$$1/t_c = Dq^2. \quad (9)$$

Волновой вектор рассеяния q связан условием Брэгга–Вульфа с пространственной фурье-компонентой флуктуаций, ответственной за рассеяние под выбранным в эксперименте углом. Модуль этого вектора, равный мо-

дую разности волновых векторов рассеянной и падающей волн, описывается выражением

$$q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda} \right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right); \quad (10)$$

с этим волновым числом связана длина волны указанной фурье-компоненты

$$\Lambda = \frac{2\pi}{q} = \frac{\lambda}{2n \sin(\theta/2)}. \quad (11)$$

Здесь n – показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы; θ – угол рассеяния.

Существуют два метода измерения коэффициента корреляции $g^{(1)}(\tau)$, а следовательно, и спектральной плотности $S(\omega)$. Первый – метод оптического гетеродинамирования [19], при котором измеряется корреляционная функция биений рассеянного света и опорного лазерного пучка, т.е. непосредственно $g^{(1)}(\tau)$, второй – метод спектроскопии собственных биений [17], когда на катоде возникают биения различных частотных компонент спектра рассеянного света. В нашем случае использовался второй метод, т.е. экспериментально измерялось не $g^{(1)}(\tau)$, а нормированная корреляционная функция интенсивности $g^{(2)}(\tau)$.

Как уже отмечалось, для сферических твердых частиц радиусом R , подверженных стоковому трению с силой $F = 6\pi\eta Rv$, где η – динамическая вязкость среды, в которой со скоростью v движутся частицы радиусом R , можно использовать формулу Стокса – Эйнштейна

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (12)$$

где k_B – константа Больцмана; T – абсолютная температура. Для частиц сложной формы величина R – средний гидродинамический радиус. Если мы имеем дело с газовым пузырьком в жидкости, сила стокова трения $F = 4\pi\eta Rv$ (см. с. 100 в [20]), поэтому для оценки радиуса пузырька необходимо использовать формулу

$$D = \frac{k_B T}{4\pi\eta R}. \quad (13)$$

Таким образом, для взвеси монодисперсных частиц нормированная функция корреляции поля имеет вид [15]

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-Dq^2|\tau|) = \exp(-\Gamma|\tau|) = \exp(-|\tau|/t_c), \quad (14)$$

где $\Gamma = 1/t_c$. Для полидисперсных систем спектральная плотность $S(\omega)$ состоит из нескольких (по числу фракций частиц с различными размерами) лоренцевских кривых, наложенных друг на друга, с общим центром при $\omega = 0$. При этом нормированная функция корреляции напряженности поля $g^{(1)}(\tau)$ представима в виде суммы затухающих экспонент:

$$g^{(1)}(\tau) = \sum_i A_i \exp\left(-\frac{|\tau|}{t_{ci}}\right), \quad (15)$$

время корреляции каждой из которых $t_{ci} = 1/(D_i q^2)$. В данном случае функция корреляции $G^{(1)}(\tau)$ анализируется или гистограммным методом, что предпочтительно при наличии нескольких максимумов в распределении, или методом моментов. Последний применяется главным образом в случае одномодального распределения частиц по размерам и сводится к следующему.

Зависимость логарифма функции корреляции от времени для монодисперсного образца оказывается линейной (см. формулу (14)), тогда как для полидисперсного образца существен вклад нелинейных членов. В этом случае применяется разложение в ряд по степеням:

$$\ln g^{(1)}(\tau) = -\Gamma\tau + C_2\tau^2 + C_3\tau^3 + \dots \quad (16)$$

При этом коэффициент Γ в первом слагаемом позволяет рассчитать средний эффективный радиус частиц по формуле (12) или (13), второй коэффициент C_2 дает информацию о ширине распределения частиц по размерам, а третий коэффициент C_3 – об асимметрии этого распределения.

Для полидисперсного образца, т.е. в случае многомодального распределения, когда в суспензии присутствуют частицы нескольких характерных размеров, метод моментов не может дать информацию о нескольких максимумах распределения частиц по размерам. В этом случае применяются программы разложения экспериментально полученной корреляционной функции $g^{(1)}(\tau)$ по экспонентам. Такая задача, вообще говоря, математически некорректна, и небольшие искажения этой функции, например за счет шумов или сдвига базовой линии (см. выражения (2), (8)), связанного с наличием пыли, могут приводить к искажению искомого распределения. Однако на сегодняшний день разработаны и широко применяются гистограммные методы разложения с регуляризацией [21], например CONTIN [22–24] или Dyna [25], позволяющие получить достаточно адекватное разложение. В нашем случае применялась программа DynaLS (с учетом формулы (13)), используемая многими производителями аппаратуры для ДРС, такими как Edinburgh Instruments (Англия), Wyatt Technology Corporation (США – ЕС – Китай), Becker & Hickl GmbH (Германия), Biosense Webster (США), Photocor Instruments (Россия – США). Эта программа проверялась ее создателями [25] и указанными производителями аппаратуры.

2.1. Экспериментальная часть

В настоящей работе методом ДРС исследовались водные растворы NaCl с концентрацией $10^{-6} < C < 1$ моль/л, очищенные от твердотельной примеси и насыщенные растворенным газом (атмосферным воздухом). Для приготовления образцов использовалась химически чистая соль NaCl (массовая доля NaCl составляет более 99%) и дистиллированная вода с удельным сопротивлением 5 МОм·см и pH = 5.7. Полученные жидкие образцы очищались от твердотельных микропримесей с помощью тефлонового мембранного фильтра, радиус пор которого равен 100 нм.

Для измерения корреляционной функции использовалась экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1. Данная установка более подробно описана в работе [26]. В этой схеме юстировка проводится таким образом, чтобы ось кюветы совпадала с осью гониометра, а сфокусированный лазерный пучок пересекал их общую ось. Объем рассеяния определяется границами каустики лазерного пучка и поля зрения ФЭУ, т.е. изображением диафрагмы ДФ, создаваемым объективом О. Апертурная диафрагма АД обеспечивает пространственную когерентность рассеянного излучения.

Разложение измеренной корреляционной функции в сумму экспонент осуществлялось с помощью специальной

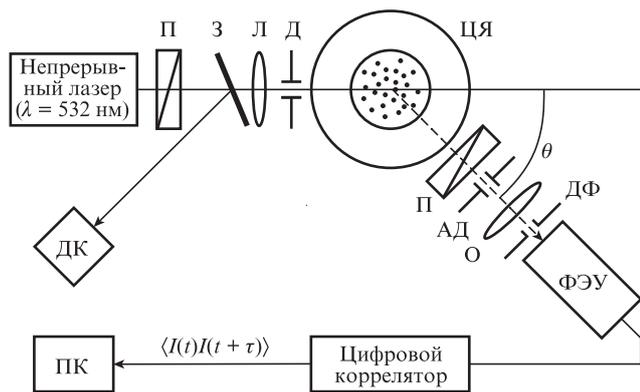


Рис.1. Схема экспериментальной установки для фотонной корреляционной спектроскопии:
 П – поляризаторы; З – 10%-ное зеркало; Л – фокусирующая линза; О – объектив; ЦЯ – цилиндрическая ячейка с образцом жидкости, содержащим рассеивающие частицы; Д – диафрагма; АД – апертурная диафрагма;ДФ – диафрагма ФЭУ; ДК – датчик контроля интенсивности падающего света.

компьютерной программы DynaLS [25], в которой используется гистограммный метод с регуляризацией. Следует иметь в виду, что это разложение дает распределение интенсивности I рассеянного света по набору времен релаксации t_{ci} (см. формулу (15)). Затем эти времена пересчитываются в размеры частиц по формулам (12) или (13), а собственно распределение частиц по размерам можно получить, если известна индикатриса рассеяния света. Кроме того, формулы (8)–(15) можно считать адекватными, и, следовательно, программа DynaLS работает корректно в том случае, если рассеянный свет обладает гауссовой статистикой. Для суспензии частиц это означает, что в объеме рассеяния должно находиться не менее 30 рассеивателей. Отметим, что на корректность получаемых распределений могут влиять такие факторы, как двукратное и многократное рассеяние, наличие пыли в образце, нестабильность мощности или модовой структуры излучения лазера и др. Поэтому применимость реализованного в программе DynaLS алгоритма разложения корреляционных функций для наших экспериментальных условий была проверена на калибровочных взвесах частиц полистирольного латекса в дистиллированной воде. Выяснилось, что при отношении размеров сферических частиц из двух групп более чем 4:1 размерные моды распределения достаточно надежно разделяются и радиусы частиц полидисперсной взвеси определяются адекватно. На рис.2 приведен пример гистограммы распределения интенсивности по размерам, полученной из корреляционной функции света, рассеянного под углом $\theta = 60^\circ$ взвесью из смеси калиброванных частиц латекса с радиусами 100 и 480 нм. Объемные концентрации частиц полистирола с такими радиусами C_{100} и C_{480} были одинаковы и равны 1.6×10^{-6} . В результате обработки с помощью программы DynaLS получены средние по группам значения 97.4 и 483.4 нм (положения максимумов распределения соответствуют 98.9 и 484.5 нм), и соотношение интенсивностей рассеяния на тех и других частицах отвечает приближению Рэля–Ганса–Дебая [27, 28]. Таким образом, можно считать, что наша установка достаточно хорошо откалибрована.

В случае, когда частиц в объеме рассеяния мало, статистика перестает быть гауссовой. При этом флуктуации интенсивности рассеянного света обусловлены не только броуновской диффузией частиц (напомним, что в случае

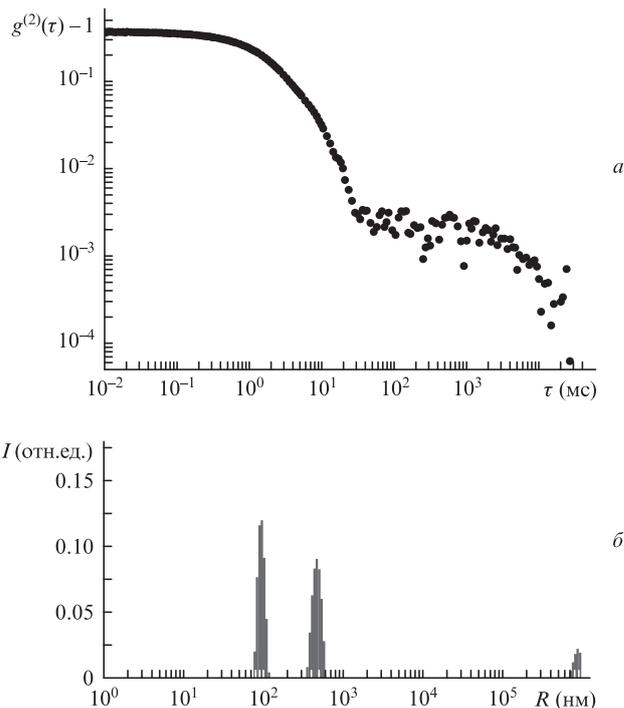


Рис.2. Временная корреляционная функция интенсивности света, рассеянного под углом $\theta = 60^\circ$, для взвеси из смеси частиц латекса размером 100 и 480 нм при $C_{100} = C_{480} = 1.6 \times 10^{-6}$ (а) и соответствующая ей гистограмма распределения интенсивности рассеянного света по эффективным размерам частиц R (б).

монодисперсности мы имеем дело с одним временем корреляции $t_c = 1/(Dq^2)$, а в случае полидисперсности – с набором времен $t_{ci} = 1/(D_i q^2)$, но и более медленным процессом, вызванным пересечением рассеивающими частицами лазерного пучка или поля зрения ФЭУ. Время корреляции этого процесса $t_c \sim a^2/D$, где a – минимальная из двух величин: радиуса лазерного пучка и радиуса поля зрения ФЭУ. При этом отношение $t_c/t_c = a^2/\Lambda^2$. Например, при радиусе поля зрения ФЭУ $a = 90$ мкм, угле рассеяния $\theta = 45^\circ$ и $\lambda = 532$ нм имеем $t_c/t_c = 1.8 \times 10^4$. В этом случае в распределении интенсивности рассеяния I по временам корреляции появится пик на временах, существенно превышающих время корреляции, обусловленное броуновской диффузией. При пересчете на размер частиц R по формулам (12) или (13) получаются две области, различающиеся размером рассеивателей: рассеиватели с радиусом 100 нм – 1 мкм и с радиусом, превышающим 10^5 – 10^6 нм. Рассеивателей, принадлежащих второй области, реально не существует, и при оценках концентраций частиц различных размеров эту область значений радиусов следует просто игнорировать.

2.2. Результаты экспериментальных исследований

Далее приводятся результаты эксперимента с водным раствором NaCl с концентрацией 1 моль/л. На рис.3 показана функция $g^{(2)}(\tau) - 1$ (см. формулы (6)–(8)), измеренная при углах рассеяния $\theta = 45^\circ$ и 120° .

Обработка этой функции с помощью программы DynaLS дает нам гистограммы распределения интенсивности рассеянного света по размерам частиц, представленные на рис.4. Видно, что в жидком образце присутствуют частицы с радиусом $70 < R < 4000$ нм. Отметим еще раз, что распределение интенсивности рассеяния по размерам рассеивателей не тождественно распределению самих рассеи-

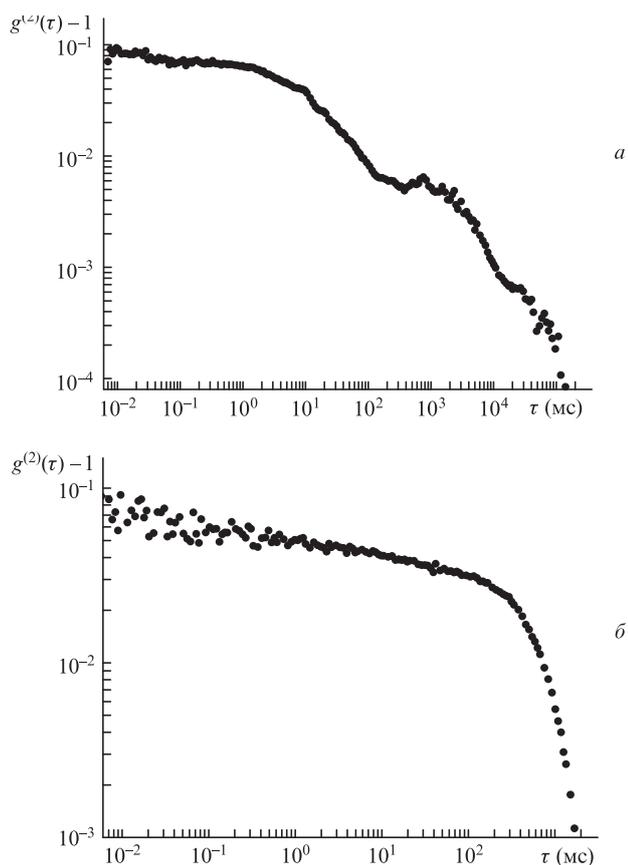


Рис.3. Функции $g^{(2)}(\tau) - 1$ для водного раствора хлористого натрия с концентрацией 1 моль/л в случае рассеяния под углами $\theta = 45^\circ$ (а) и 120° (б).

вателей по размерам, т.к. необходимо еще учитывать зависимость сечения рассеяния от размера частиц. Также на рис.4 можно видеть моду, соответствующую рассеивателям с радиусом ~ 1 нм; эта мода связана с суммарным вкладом молекулярного рассеяния и автокорреляций фотоумножителя. Кроме того, присутствует мода, соответствующая рассеивателям с радиусом $\sim 10^5 - 10^6$ нм. На наш взгляд,

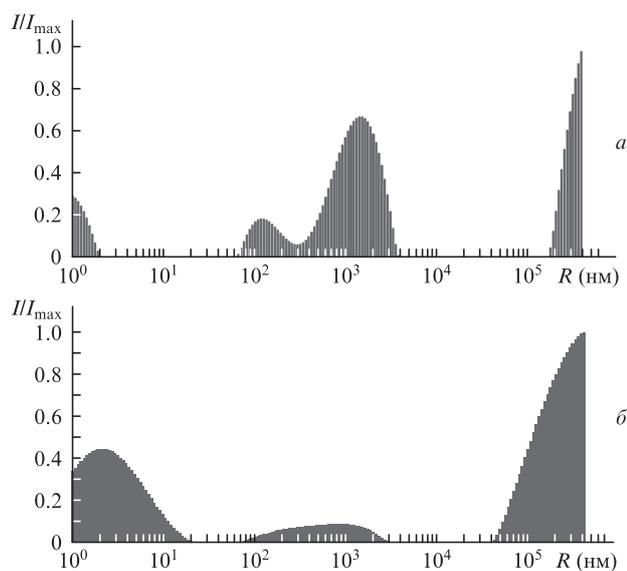


Рис.4. Гистограммы распределения интенсивности света, рассеянного под углами $\theta = 45^\circ$ (а) и 120° (б), по размерам частиц в образце водного раствора NaCl с концентрацией 1 моль/л.

появление этой моды связано с пересечением частицами области, соответствующей полю зрения ФЭУ (см. выше).

Сравнение интенсивности рассеяния в растворах NaCl с концентрацией 1 моль/л и в толуоле, имеющем известный коэффициент рассеяния (см., напр., [29]), позволило нам оценить концентрацию бабстонов n_b в этих растворах. Поскольку коэффициент преломления наиболее крупных агрегатов бабстонов составляет, следуя результатам, полученным с помощью фазового микроскопа [8], примерно 1.28, то отношение $\Delta n/n_{H_2O} \approx 0.04$, и для грубой оценки можно воспользоваться приближением Рэля–Ганса–Дебая [27, 28], которое дает $n_b \sim 10^5 - 10^7$ см $^{-3}$. При объеме рассеяния 5×10^{-5} см 3 количество частиц в нем оказывается равным $\sim 5 - 500$, т.е. условие гауссовой статистики флуктуаций интенсивности рассеяния (см. выше) может быть нарушено, и «крупномасштабная» мода на рис.4 вполне может проявляться. Кроме того, в кювете практически всегда существуют слабые конвективные противотоки, которые также могут приводить к медленным (с характерным временем порядка нескольких секунд) стохастическим колебаниям средней интенсивности рассеяния, что будет интерпретировано программой ДунаLS как наличие в системе частиц миллиметрового размера.

Воспроизводимость распределения по размерам при разных углах рассеяния (рис.4) позволяет утверждать, что в объеме водного раствора соли действительно присутствуют частицы субмикронного и микронного размеров. Разумно предположить, что частицы с малой оптической плотностью, наблюдавшиеся в эксперименте по фазовой микроскопии (см. Введение), и микронные частицы, обнаруженные в эксперименте по ДРС, являются одними и теми же частицами (в обоих экспериментах одновременно изучались образцы одного и того же раствора NaCl). Основной результат, полученный в эксперименте по ДРС, – это наличие довольно широкого распределения по размерам рассеивателей в области десятков–сотен нанометров. Отсюда следует предположение о том, что такая большая ширина распределения связана с кластеризацией нанопузырьков. При этом две близкие моды, переходящие друг в друга в области сотен нанометров (рис.4,а), предположительно отвечают двум разным режимам агрегации. По нашему предположению малоразмерная мода соответствует отдельным бабстоном и кластерам, возникшим в результате самоагрегации бабстонов (такие кластеры включают в себя всего несколько мономеров), а крупноразмерная мода соответствует кластерам, возникшим в результате агрегации на примесных твердотельных центрах, которые не были полностью устранены фильтрацией. Поэтому интенсивность этой моды должна зависеть от качества фильтрации образца. Действительно, при дополнительной фильтрации интенсивность крупноразмерной моды уменьшается, в то время как интенсивность малоразмерной моды остается неизменной. Кроме того, оказалось, что крупноразмерная мода исчезает при очень долгом отстаивании (вплоть до шести месяцев) образца в герметичной кювете, в то время как низкоразмерная мода остается. Чтобы дать окончательный ответ на вопрос о внутренней структуре частиц, формирующих такое широкое распределение по размерам, необходимо провести дополнительные эксперименты.

Ниже приведены результаты по измерению корреляционных функций и соответствующие им распределения интенсивности рассеянного света по размерам для растворов NaCl с концентрациями $C = 0.1, 10^{-3}$ и 10^{-5} моль/л

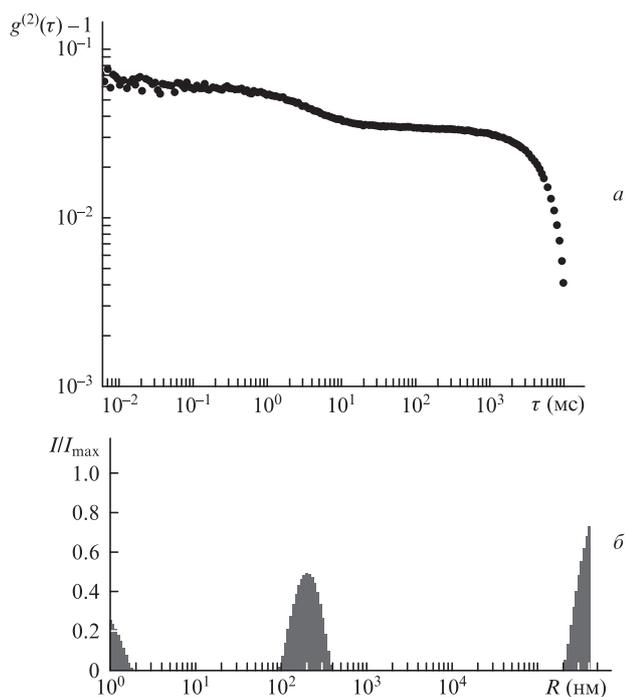


Рис.5. Временная корреляционная функция интенсивности света, рассеянного под углом $\theta = 45^\circ$ (а), и соответствующая ей гистограмма распределения интенсивности рассеянного света (б) для водного раствора хлористого натрия с концентрацией 0.1 моль/л.

(рис.5–7). Были также проведены измерения корреляционных функций рассеяния в откачанных (при внутреннем давлении 0.03 атм) ампулах физиологического раствора (хлористый натрий с концентрацией 0.165 моль/л) и в тех же ампулах после их вскрытия. В невскрытой (откачанной) ампуле частиц обнаружить не удалось, корреляционная функция во временном диапазоне 10^{-3} –100 мс про-

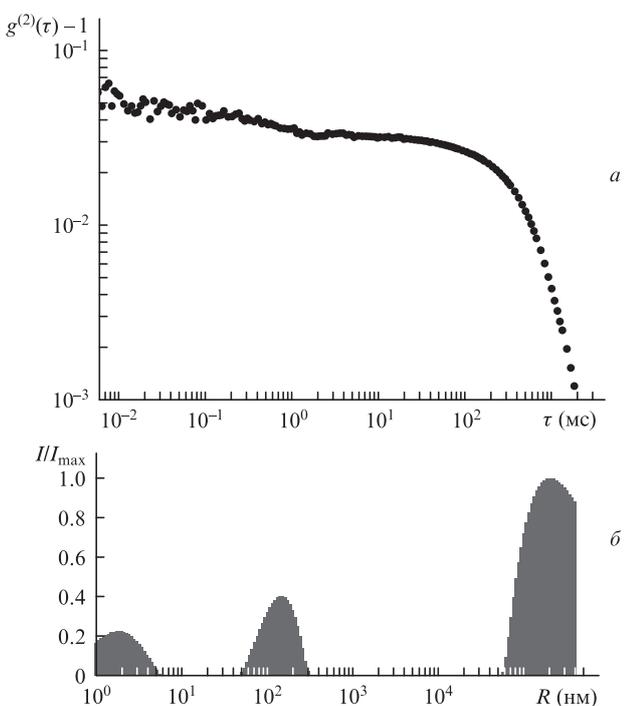


Рис.6. Временная корреляционная функция интенсивности света, рассеянного под углом $\theta = 130^\circ$ (а), и соответствующая ей гистограмма распределения интенсивности рассеянного света (б) для водного раствора хлористого натрия с концентрацией 10^{-3} моль/л.

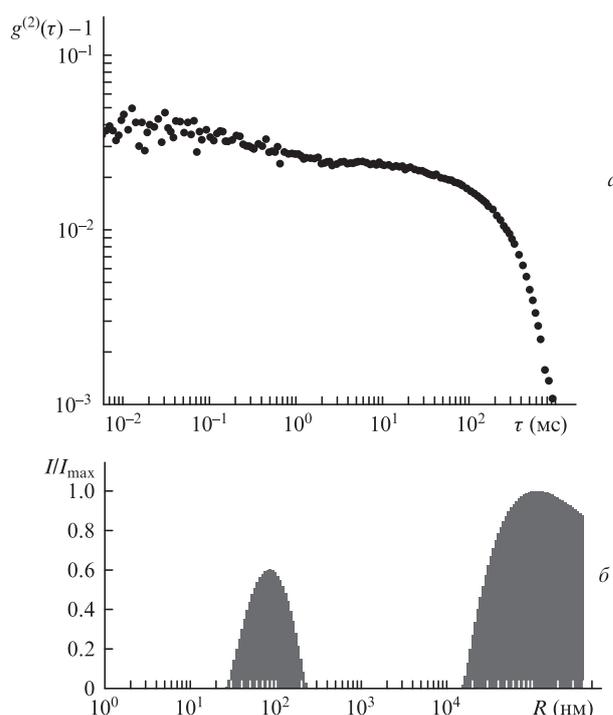


Рис.7. Временная корреляционная функция интенсивности света, рассеянного под углом $\theta = 130^\circ$ (а), и соответствующая ей гистограмма распределения интенсивности рассеянного света (б) для водного раствора хлористого натрия с концентрацией 10^{-5} моль/л.

сто совпадала с базовой линией (см. формулу (8)). Однако спустя сутки после вскрытия (оценка характерного времени соответствует диффузионной кинетике насыщения жидкого образца растворенным атмосферным воздухом) в ампуле начинали детектироваться частицы с гистограммой распределения интенсивности рассеяния, близкой к приведенной на рис.5. Действительно, полагая, что коэффициент диффузии молекулярного газа (например, азота) в воде $D \sim 10^{-5}$ см²/с [30], а характерная глубина кюветы равна 1 см, получаем для времени насыщения жидкости растворенным газом оценку $t \approx 28$ ч. Мы считаем, что по мере насыщения растворенным воздухом в образце происходит образование бабстонно-кластерной фазы.

Как уже отмечалось, поведение полученных гистограмм распределения интенсивности рассеяния по размерам существенно зависит от качества фильтрации образцов и времени их отстаивания в герметичных кюветках. В то же время положение нижней границы наномасштабной компоненты на таких гистограммах испытывало значительно меньшие вариации при изменении указанных выше условий эксперимента для всех концентраций соли (рис.5,б, 6,б и 7,б). Такое поведение гистограммы распределения интенсивности ДРС для рассеивателей размером 10–100 нм можно рассматривать как дополнительный аргумент в пользу того, что эти рассеиватели представляют собой бабстонные кластеры, составленные из различного числа бабстонов. В этом случае относительно устойчивая нижняя граница этой компоненты соответствует размеру отдельных бабстонов при заданной ионной концентрации. Зависимость радиуса бабстона R_b , оцененного как среднее положение нижней границы наномасштабной компоненты, от концентрации ионов C приведена на рис.8. Отметим, что в интервале $10^{-6} < C < 10^{-2}$ моль/л полученная экспериментальная зависимость хорошо согласуется с теорией, описанной в работе [3].

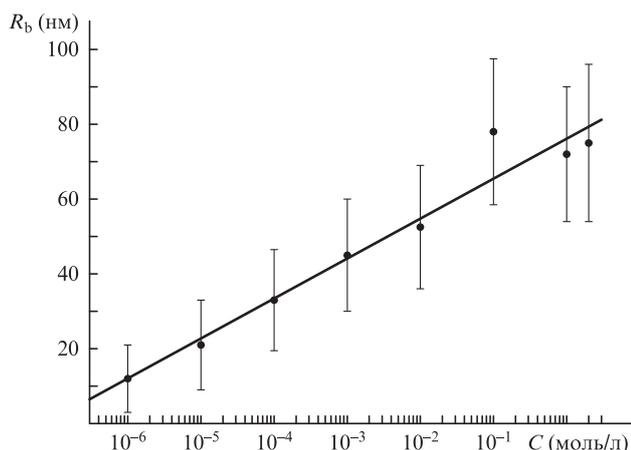


Рис.8. Радиус бабстона (нижняя граница нанометровой компоненты) в зависимости от концентрации NaCl. Точки – экспериментальные данные, прямая линия – логарифмическая аппроксимация.

3. Выводы

В экспериментах по ДРС в водных растворах NaCl были обнаружены частицы, характеризующиеся широким распределением по размерам в области 10–1000 нм, параметры которого зависят от концентрации растворенной соли. Отметим, что в кювете с раствором хлористого натрия, откачанной до давления 0.03 атм, было зафиксировано отсутствие рассеивающих частиц и их появление через несколько часов после разгерметизации кюветы.

Наблюдаемые частицы могут быть интерпретированы как кластеры, составленные из различного числа бабстонов, а также одиночные бабстоны. При этом радиус бабстонов R_b увеличивается с ростом концентрации растворенной соли, достигая в концентрированных растворах ($10^{-1} < C < 1$ моль/л) значения ~ 100 нм.

Настоящая работа была поддержана РФФИ (грант №13-02-00731) и программой №28 Президиума РАН «Происхождение жизни и формирование биосферы» (подпрограмма I «Физика, химия и биология воды»).

1. Сиротюк М.Г. В кн.: *Мощные ультразвуковые поля* (М.: Наука, 1968).

2. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. *ЖЭТФ*, **101**, 512 (1992).
3. Bunkin N.F., Bunkin F.V. *Phys. Wave Phenom.*, **21** (2), 81 (2013).
4. Bunkin N.F., Bunkin F.V. *Laser Phys.*, **3**, 63 (1993).
5. Бункин Н.Ф., Лобеев А.В. *Квантовая электроника*, **21**, 319 (1994).
6. Bunkin N.F., Suyazov N.V., Shkirin A.V., Ignatiev P.S., Indukaev K.V. *J. Chem. Phys.*, **130**, 134308 (2009).
7. Bunkin N.F., Ninham B.W., Ignatiev P.S., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Starosvetskij A.V. *J. Biophotonics*, **4** (3), 150 (2011).
8. Bunkin N.F., Shkirin A.V., Ignatiev P.S., et al. *J. Chem. Phys.*, **137** (5), 054706 (2012).
9. Bunkin N.F., Shkirin A.V., Suyazov N.V., Starosvetskij A.V. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **123**, Special Issue, 23 (2013).
10. Jungwirth P., Tobias D.J. *Chem. Rev.*, **106**, 1259 (2006).
11. Berne B.J., Pecora R. *Dynamic Light Scattering* (Malabar, Florida: Krieger, 1990).
12. Сказка В.С. *Успехи химии*, **53** (5), 880 (1985).
13. Эйнштейн А., Смолуховский М. *Брауновское движение*. Под ред. Б.И.Давыдова (Л.: ОНТИ, 1936).
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Курс теоретической физики. Т. 5. Статистическая физика* (М.: Наука, 1976).
15. Dhont J.K.G. *An Introduction to the Dynamics of Colloids* (Amsterdam: Elsevier, 1996).
16. Ахманов С.А., Дьяков Ю.Е., Чиркин А.С. *Введение в статистическую радиофизику и оптику* (М.: Наука, 1981).
17. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов*. Под ред. Г.Камминса, Э.Пайка (М.: Мир, 1978).
18. Yoshimura T. *J. Opt. Soc. Am. A*, **3**, 1032 (1986).
19. Протопопов В.В., Устинов Н.Д. *Лазерное гетеродинамирование* (М.: Наука, 1985).
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Курс теоретической физики. Т. 6. Гидродинамика* (М.: Наука, 1986).
21. Тихонов А.Н., Самарский А.А. *Методы математической физики* (М.: Наука, 1977).
22. Provencher S. *Comput. Phys. Commun.*, **27**, 213 (1982).
23. Provencher S. *Comput. Phys. Commun.*, **27**, 229 (1982).
24. Clementi L.A., Vega J.R., Gugliotta L.M. *Part. Part. Syst. Char.*, **27** (5-6), 146 (2012).
25. <http://www.photocor.com/download/dynals/dynals-white-paper.htm>.
26. Коваленко К.В., Кривохижа С.В., Масалов А.В., Чайков Л.Л. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, **36** (4), 3 (2009).
27. Ван де Хюлст Г. *Рассеяние света малыми частицами* (М.: ИЛ, 1961).
28. Исимару А. *Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. Т. I* (М.: Мир, 1981).
29. Фабелинский И.Л. *Молекулярное рассеяние света* (М.: Наука, 1965).
30. Новоселов А.Г., Тишин В.Б., Дужий А.Б. В кн.: *Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч. II* (СПб: НПО «Профессионал», 2006).