

## ДЕПОЛЯРИЗОВАННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В РАСТВОРЕ 2.6-ЛУТИДИН–ВОДА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Г. И. Зайцев<sup>1</sup>, Г. И. Колесников<sup>2</sup>, С. В. Кривохижа<sup>3</sup>, Л. Л. Чайков<sup>3</sup>

*Экспериментально исследован спектр деполаризованного релеевского рассеяния света – крыла линии Рэлея (КЛР) и комбинационного рассеяния света в растворе с нижней критической точкой расслаивания на фазовой диаграмме расслаивания. Крыло линии Рэлея изучалось до  $30 \text{ см}^{-1}$  от частоты возбуждающего света, а линия комбинационного рассеяния (ЛКР) изучалась в ближней части контура. В окрестности нижней критической точки, также как и в растворах с верхней критической точкой, наблюдается резкое сужение КЛР и ЛКР и при этом возникают условия для проявления в спектре крыла линии Рэлея контура, обусловленного взаимодействием флуктуаций концентрации и анизотропии. В свое время эта спектральная линия была теоретически предсказана в работе И. А. Чабан [1].*

**Ключевые слова:** раствор с нижней критической точкой расслаивания, флуктуации концентрации и анизотропии, крыло линии Рэлея, комбинационное рассеяние.

1. В теории [1] предполагается, что вблизи критической точки расслаивания в жидких растворах с анизотропными молекулами возникает связь между флуктуациями концентрации  $\Delta c$  и тензором анизотропии  $\xi_{\alpha\beta}$ . Поэтому в выражении для флуктуации диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon_{\alpha\beta}$  необходимо учитывать не только члены, пропорциональные  $\xi_{\alpha\beta}$  и  $\Delta c$ , но и перекрестный член:

$$\Delta\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}{\partial\xi_{\alpha\beta}}\xi_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}\frac{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}{\partial c}\Delta c\delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial^2\epsilon_{\alpha\beta}}{\partial\xi_{\alpha\beta}\partial c}\Delta c\xi_{\alpha\beta}. \quad (1)$$

<sup>1</sup> Куз ГТУ, 650026, г. Кемерово, ул. Весенняя, 21; e-mail: geniz@kemeity.ru.

<sup>2</sup> Кем ГСХИ, 650056, г. Кемерово, ул. Марковцева, 5; e-mail: ksai@ksai.ru.

<sup>3</sup> ФИАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: chaik@sci.lebedev.ru; skrivokh@sci.lebedev.ru.

Поскольку интенсивность рассеянного света пропорциональна  $(\Delta\epsilon)^2$ , то в деполаризованное рассеяние дают вклад только первое и третье слагаемые. Спектр света, рассеянного на флуктуациях диэлектрической проницаемости, определяемых  $\xi_{\alpha\beta}$ , описывается лоренцианом [2]. С третьим членом выражения (1) связано рассеяние на суммарных и разностных модах “волн” анизотропии и концентрации. Поэтому время существования такой моды определяется наименьшим из двух времен: либо временем релаксации анизотропии  $\tau$ , либо средним временем диффузионного рассасывания флуктуации концентрации  $\tilde{\tau}$ . При разных температурах наименьшим оказывается либо одно, либо другое время релаксации. Оно и определяет ширину контура деполаризованного спектра рассеянного света.

В работе [1] получено общее выражение для интенсивности в спектре света, рассеянного на флуктуациях анизотропии и флуктуациях  $\xi_{\alpha\beta}\Delta c$ :

$$I_{\alpha\beta} = \frac{GN^2kT\tau^2}{\pi L} \left[ \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\pi F(\omega\tau, \beta)}{2N^2\sqrt{\beta}(b - \text{arctg } b)} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_{\alpha\beta}}{\partial \xi_{\alpha\beta} \partial c} \right) \langle \Delta c^2 \rangle \right]. \quad (2)$$

Здесь  $G$  – постоянная величина, зависящая от длины волны возбуждающего света, величины рассеивающего объема и расстояния от него до точки наблюдения,  $N = \frac{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}{\partial \xi_{\alpha\beta}}$ . Величина  $L$  практически не зависит от температуры  $T$ , число  $b$  порядка нескольких единиц,  $\beta = \tau/\tilde{\tau}$ . Через  $F(\omega\tau, \beta)$  обозначено довольно сложное выражение [1], которое существенно упрощается в предельных случаях. Если  $\beta \ll 1$ , то есть  $\tau \ll \tilde{\tau}$ , то

$$F(\omega\tau, \beta) = \begin{cases} \sqrt{2} & \text{при } \omega\tau \ll 1, \\ \frac{1}{\sqrt{\omega\tau}} & \text{при } \omega\tau \gg 1. \end{cases}$$

Когда  $\tau \gg \tilde{\tau}$

$$F(\omega\tau, \beta) = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\beta}}, & \text{если } \omega\tau \ll 1, \\ \frac{1}{\sqrt{\omega\tau}}, & \text{если } \omega\tau \gg \beta. \end{cases}$$

Таким образом, в выражении (2) первый член – лоренциан, характеризующий рассеяние света на флуктуациях анизотропии, а второй представляет собой спектральную интенсивность света, рассеянного средой за счет взаимодействия флуктуаций концентрации и анизотропии. Второй контур деполаризованного спектра не лоренцев, и при больших значениях  $\omega\tau$  интенсивность в нем изменяется сравнительно слабо, как  $1/\sqrt{\omega\tau}$ . При  $\tau \ll \tilde{\tau}$  полуширина этого контура определяется, в основном, временем релаксации анизотропии  $\tau$ , а при  $\tau \gg \tilde{\tau}$  – временем рассасывания флуктуаций концентрации  $\tilde{\tau}$ .

В растворах ориентационная часть энергии взаимодействия молекулы с ближайшим ее окружением зависит от концентрации компонентов. Это приводит к зависимости  $\tau$  от величины флуктуаций концентрации. При приближении температуры раствора к критическому значению  $T_C$  флуктуации концентрации растут, и увеличивается время релаксации анизотропии. Расчет показал [1], что

$$\tau = L \left[ A + \frac{az\gamma}{4\pi^2 r_0^3} \epsilon^{3\gamma/2-1} (b - \operatorname{arctg} b) \right]^{-1}, \quad (3)$$

где  $A$  по порядку величины равна отношению коэффициента сдвиговой вязкости  $\eta$  раствора к времени релаксации анизотропии при  $T = T_C$ ; величина  $a$  характеризует долю ориентационной энергии от общей энергии взаимодействия молекул;  $z$  – число ближайших соседних молекул (ориентационное число). Кроме того, в этой формуле  $\epsilon = |T - T_C|/T_C$ ,  $\gamma = 1, 2$  – критический индекс,  $r_0$  – радиус прямого взаимодействия, определяющий радиус корреляции флуктуаций концентрации  $\rho = r_0 \epsilon^{-\gamma/2}$ . При  $T \rightarrow T_C$  время релаксации анизотропии должно увеличиваться, достигая вблизи  $T_C$  величины  $L/A$  и, в связи с этим, должна уменьшиться ширина лоренциана  $\Gamma = 1/\tau$  до значения  $A/L$ .

2. Источником возбуждающего света служил одномодовый гелий – неоновый лазер мощностью излучения 30 мВт на длине волны 633 нм. Электрические вектора возбуждающего и рассеянного света лежали в плоскости рассеяния (Н-Н поляризация), что позволило при угле рассеяния в  $90^\circ$  исследовать чисто деполаризованный спектр. В качестве спектрального прибора использовался дифракционный спектрометр ДФС-24 с линейной дисперсией 0.45 нм/мм. Его аппаратная функция имела вид, близкий к гауссовому с полушириной, зависящей от размеров входной и выходной щелей. Линия комбинационного рассеяния записывалась при ширине обеих щелей в 200 мкм, что соответствовало полуширине аппаратной функции  $\alpha = 1.88 \text{ см}^{-1}$ . При регистрации ближнего участка крыла линии Рэлея  $\alpha = 0.5 \text{ см}^{-1}$ , дальнего –  $\alpha = 0.6 - 0.7 \text{ см}^{-1}$ . Часть спектра, непосредственно примыкающая к пику крыла, исследовалась еще с помощью интерферометра Фабри–Перо с различными областями дисперсии. Аппаратная функция установки с интерферометром тоже близка к гауссовому контуру с полушириной 0.03–0.2  $\text{см}^{-1}$  в зависимости от толщины разделительного кольца интерферометра. Во всех случаях полуширина аппаратной функции составляла не более 0.2 полуширины ближнего участка крыла линии Рэлея.

Для приготовления раствора использовался 2.6-лутидин марки “чистый для анализа” и бидистиллят воды. Компоненты смеси по отдельности тщательно обеспыливались

многократной вакуумной перегонкой [2]. Затем смесь заливалась в стеклянный шар и насухо перегонялась в рабочую кювету. Рабочая кювета имела водяную рубашку, подключаемую к термостату, термостат поддерживал температуру с точностью  $0.02\text{ }^\circ\text{C}$ . Чтобы снизить многократное рассеяние, кювета была изготовлена так, чтобы оптические пути возбуждающего и рассеянного света в ней были минимальны.

Раствор имел нижнюю критическую точку на фазовой диаграмме расслаивания со следующими параметрами: критическая температура  $t_C = 34.06\text{ }^\circ\text{C}$  и массовая концентрация 2,6-лутидина  $x_C = 29.75\%$ . При достижении заданной температуры раствор выдерживался при ней около двух часов. Затем энергично встряхивался и до начала регистрации спектра оставался при этой температуре еще в течение трех часов.

При каждой температуре крыло линии Рэлея регистрировалось по частям: ближняя его часть три раза с помощью интерферометра Фабри–Перо и столько же раз с помощью дифракционного спектрометра с узкими щелями, затем три раза – с более широкими щелями. После усреднения отдельные части крыла “состыковались” в единый спектр, простирающийся от его максимума до  $40\text{ см}^{-1}$ .

Предварительное исследование спектра комбинационного рассеяния света в растворе показало, что в нем есть достаточно интенсивная и сильно деполаризованная линия на частоте  $205\text{ см}^{-1}$ . Она соответствует внеплоскостному деформационному колебанию метильной группы молекулы лутидина. Эта линия записывалась на спектрометре тоже трижды при полуширине аппаратной функции  $\alpha = 1.88\text{ см}^{-1}$ . Из-за слабого сателлита в антистоксовой части линия имеет несимметричный контур. Чтобы исключить его искажающее влияние, обрабатывалась лишь стоксова часть контура.

Для определения ширины КЛР и ЛКР и затем из нее – времени релаксации анизотропии  $\tau$  строились графики зависимости  $1/I$  от квадрата частоты  $\nu^2$ , отсчитанной от частоты возбуждающего света, то есть пика в спектре. По наклону прямолинейных участков графиков определялась наблюдаемая полуширина лоренцевых контуров КЛР [2], потом учитывалось искажающее влияние на них аппаратной функции, в результате чего находилась истинная полуширина  $\Gamma$  лоренцианов. Общая погрешность измерения полуширины  $\Gamma_1$  ближнего участка КЛР составила 8%, дальнего  $\Gamma_2$  – не более 20%, полуширина ЛКР определена с точностью 6%. Время релаксации анизотропии вычислялось по формуле  $\tau = 1/(2\pi c\Gamma)$ , где  $c$  – скорость света;  $\Gamma$  выражена в  $\text{см}^{-1}$ .

3. Спектры деполаризованного рассеяния света смеси лутидин–вода были исследованы в гомогенной фазе в интервале температуры от  $11.7$  до  $34\text{ }^\circ\text{C}$ , что соответствует

$\Delta T_C = 22.4 - 0.06$  К. На рис. 1 и в табл. 1 приведена температурная зависимость полуширины  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  обоих участков КЛР и ЛКР.

Т а б л и ц а 1

*Температурная зависимость полуширины ближней и дальней частей КЛР и ЛКР и времен релаксации анизотропии вблизи критической точки*

$t, ^\circ\text{C}$	$\Gamma_1, \text{см}^{-1}$		$\Gamma_2, \text{см}^{-1}$		$\Gamma_{\text{ЛКР}}, \text{см}^{-1}$		$\tau_1, \text{пс}$	$\tau_2, \text{пс}$
	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет		
28.7	5.43	6.94	21.1	24.0	9.98	10.34	1.00	0.25
33.2	4.71	6.14	14.9	21.1	8.10	9.54	1.13	0.36
33.4	4.47	4.05	14.3	13.5	6.75	7.45	1.19	0.37
33.6	3.02	2.49	9.50	7.80	5.65	5.89	1.76	0.56
33.7	1.84	1.90	5.94	5.69	5.30	5.30	2.88	0.89
33.8	1.70	1.48	4.21	4.13	4.90	4.88	3.12	1.26
33.9	1.18	1.18	2.95	3.05	4.40	4.58	4.50	1.80
34.0	0.96	0.96	2.70	2.49	4.30	4.42	5.53	1.96

Видно, что все контуры ведут себя одинаково: обычное слабое уширение в интервале температур 11.7–33.4 °С переходит в резкое сужение в одной и той же температурной области 33.4–34.0 °С. Здесь  $\Gamma_1$  уменьшается с 4.47 до 0.96 см<sup>-1</sup>,  $\Gamma_2$  – с 14.3 до 2.7 см<sup>-1</sup> и  $\Gamma_{\text{ЛКР}}$  – с 6.75 до 4.3 см<sup>-1</sup>. Другой области сужения в этом растворе не наблюдалось.

Из формулы (3) следует, что при  $T \rightarrow T_C$  полуширина лоренциана должна изменяться так, что

$$\Gamma = \Gamma_0(1 + C\epsilon^\sigma). \quad (4)$$

Здесь  $\Gamma_0$  – полуширина при  $T = T_C$ ,  $C$  – величина, практически не зависящая от температуры,  $\sigma$  – критический индекс, значение которого в теории Чабан равно 0.8. Обработка результатов эксперимента в координатах  $\ln(\Gamma/\Gamma_0 - 1)$  и  $\ln \epsilon$  позволила определить для каждого лоренциана значения  $C$  и  $\sigma$ . Такой анализ показал, что

$$\Gamma_1 = 1 + 0.66 \cdot 10^6 \cdot \epsilon^2, \text{ см}^{-1}, \quad (5)$$

$$\Gamma_2 = 2.4(1 + 10^6 \cdot \epsilon^2), \text{ см}^{-1},$$

$$\Gamma_{\text{ЛКР}} = \Gamma_1 + 3.4, \text{ см}^{-1}.$$

Рассчитанная по этим формулам полуширина контуров КЛР и ЛКР приведена на рис. 1 в виде сплошных линий, которые достаточно хорошо совпадают с экспериментальными точками. Таким образом, температурное изменение полуширины обоих лоренцианов КЛР и контуров ЛКР вблизи критической точки неплохо описывается выражением (4), однако с иным критическим индексом, чем предсказывает теория [1]. Нужно заметить, что это отмечалось и ранее [3, 4] для других растворов, только с верхней критической точкой.

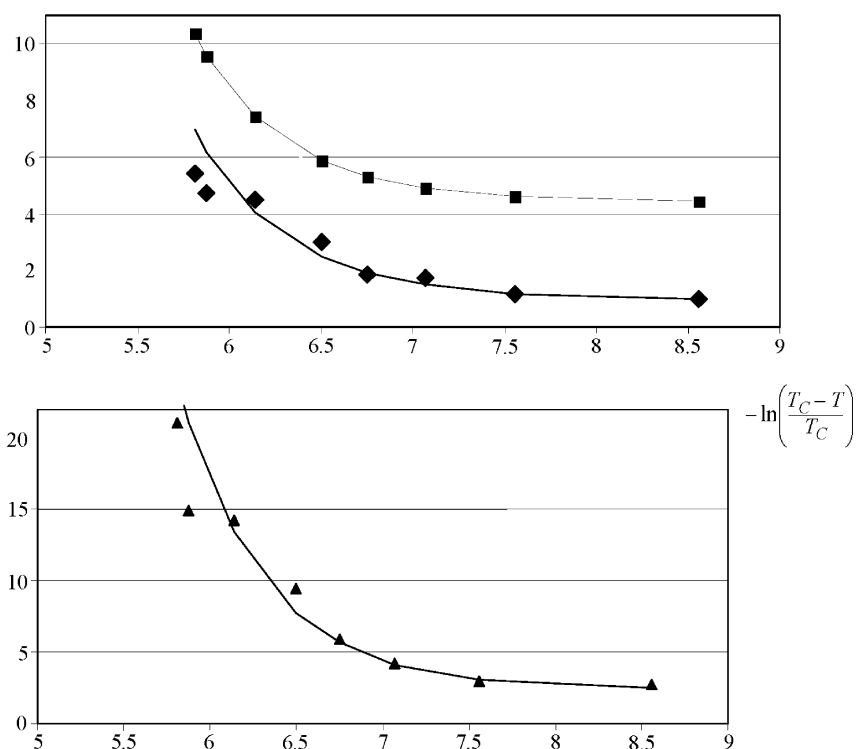


Рис. 1: Зависимость полуширины ближней  $\Gamma_1(\blacklozenge)$ , дальней  $\Gamma_2(\blacktriangle)$  части КЛР и ЛКР  $\Gamma_{\text{ЛКР}}(\blacksquare)$  от  $-\ln\left(\frac{T_C - T}{T_C}\right)$ . Сплошные линии – расчет по формуле (5).

Стягивание лоренцианов к несмещенной линии должно приводить к тому, что контур КЛР станет нелоренцевым, и спектральное распределение интенсивности в нем будет описываться, в основном, функцией  $F(\omega\tau, \beta)$ , которая, как указывалось выше, при условии  $\omega\tau \gg 1$  обратно пропорциональна  $\sqrt{\omega\tau}$ .

На рис. 2 приведено распределение интенсивности в КЛР в координатах  $1/I$  от  $\sqrt{\nu}$ . При температуре на  $0.16^\circ\text{C}$  ниже критического значения эта зависимость имеет четко выраженный линейный характер в интервале частот  $\nu = 9 - 28 \text{ см}^{-1}$ . На этом же

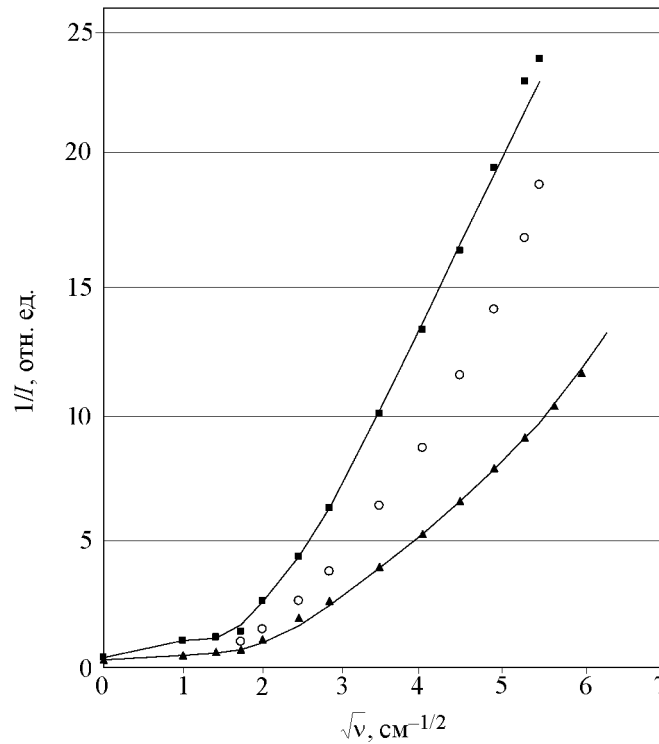


Рис. 2: Зависимость обратной интенсивности  $1/I$  от  $\sqrt{v}$  в КЛР при разной температуре (▲ –  $t = 28.7^\circ\text{C}$ , ■ –  $t = 33.9^\circ\text{C}$ , ○ – чистый лутидин,  $t = 27.2^\circ\text{C}$ ). Сплошные линии – расчет спектра по формуле (6).

рисунке для сравнения приведено крыло линии Релея в растворе при  $28.7^\circ\text{C}$ . В нем прямолинейный участок уже не просматривается. Естественно, его нет и в КЛР чистого лутидина. Таким образом, в окрестности критической точки в рассеянном свете, по-видимому, проявляется спектр, описываемый функцией  $F(\omega\tau, \beta)$ . Если это так, то экспериментальное распределение интенсивности в КЛР можно представить себе состоящим из двух лоренцианов с полуширинами  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , и контура, характеризуемого функцией  $F(\omega\tau, \beta)$ :

$$I(\omega) = \frac{I_{01}}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{I_{02}}{1 + \omega^2\tau_2^2} + I_{03}F(\omega\tau_1, \beta). \quad (6)$$

Здесь  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – два разных времени релаксации анизотропии, определяющих  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ ;  $I_{01}$ ,  $I_{02}$  и  $I_{03}$  – интенсивности пиков лоренцианов и нелоренцевого контура, соответственно.

4. Обработка полученных спектров рассеянного света выполнялась согласно формуле (6) следующим образом. Значения  $I_{01}$ ,  $I_{02}$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  определялись из эксперимента

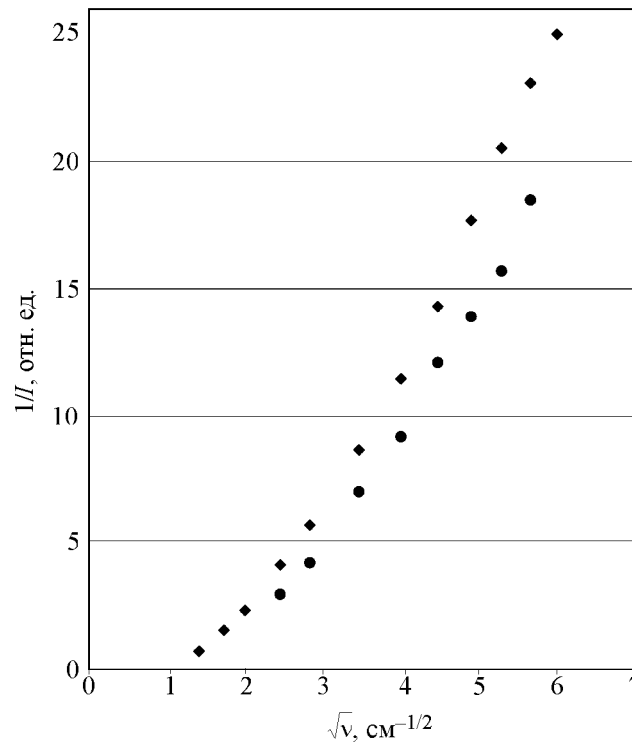


Рис. 3: Зависимость  $1/I$  от  $\sqrt{\nu}$  в КЛР раствора при разной температуре ( $\blacklozenge - t = 32.1^\circ\text{C}$ ,  $\bullet - t = 34.0^\circ\text{C}$ ).

обычным образом [2],  $I_{03}$  и  $\beta$  подбирались по наилучшему совпадению результатов расчета с экспериментом. Функция  $F(\omega\tau_1, \beta)$  рассчитывалась по полной формуле, приведенной в работе [1]. Параметры, необходимые для расчета спектральной интенсивности, приведены для двух температур в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Значения величин, используемых для расчета  $I(\omega)$

$t$ , $^\circ\text{C}$	$I_{0,1}$ , отн. ед.	$I_{02}$ , отн. ед.	$I_{03}$ , отн. ед.	$\tau_1$ , пс	$\tau_2$ , пс	$\beta$
28.7	5.0	0.2	0.15	1.0	0.25	3.0
33.9	5.0	1.4	0.5	4.5	1.80	0.1

Результат такой аппроксимации приведен в табл. 3 и показан на рис. 2 сплошными линиями, которые хорошо совпадают с экспериментальными значениями при обеих температурах.



Т а б л и ц а 3

Зависимость обратной величины интенсивности (в отн. ед.) от частоты  $\nu$  в КЛР раствора при разной температуре и в чистом лутидине

$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\sqrt{\nu}$ , см <sup>-1/2</sup>	Обратная величина интенсивности, в отн. ед.						
		33.9 °С		28.7 °С		34.0 °С	32.1 °С	чистый лутидин 27.2 °С
		эксп.	теория	эксп.	теория	эксп.	эксп.	эксп.
0	0	0.40	0.40	0.30	0.30			
1	1.00	1.08	1.07	0.50	1.00			
2	1.41	1.20	1.17	0.61	0.60		0.72	
3	1.73	1.45	1.70	0.71	0.70		1.55	1.02
4	2.00	2.62	2.60	1.10	1.00		2.32	1.50
6	2.45	4.40	4.39	1.95	1.65	2.96	4.12	2.64
8	2.83	6.32	6.32	2.64	2.44	4.20	5.68	3.80
12	3.46	10.00	10.13	3.96	3.93	7.00	8.64	6.40
16	4.00	13.30	13.60	5.28	5.28	9.16	11.44	8.68
20	4.47	16.44	16.69	6.56	6.55	12.08	14.28	11.52
24	4.90	19.70	19.45	7.88	7.80	13.88	17.68	14.12
28	5.29	23.08	21.93	9.08	9.08	15.68	20.52	16.92
30	5.48	24.00	23.09					19.04
32	5.66			10.32	10.40	18.48	23.08	
36	6.00			11.60	11.78		25.0	
40	6.32				13.2		27.2	

Таким образом, показано, что в окрестности нижней критической точки в растворе 2,6-лутидин-вода в деполаризованном спектре рассеянного света существует дополнительный контур, предсказанный теорией Чабан [1], причина возникновения которого есть взаимодействие флуктуаций анизотропии и концентрации. В настоящее время есть работы, показывающие, что в гомогенной фазе структура раствора ниже нижней и выше верхней критических точек различна [5–7]. Поэтому, по-видимому, целесообразно произвести подобные эксперименты с деполаризованным спектром в растворах с верхней критической точкой и в растворах с двумя критическими точками.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] И. А. Чабан, ЖЭТФ **69**, 1550 (1975).
- [2] И. Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света* (М., Наука, 1965).
- [3] Г. И. Колесников, Труды ФИАН **118**, М., Наука, (1980).
- [4] И. Л. Фабелинский, *Избранные труды*, Т. 1, (М., Физматлит, 2005).
- [5] Л. В. Вайнштейн, С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, ДАН **369**(6), 752 (1999).
- [6] Л. В. Вайнштейн, Л. Л. Чайков, Оптика и спектроскопия **92**(5), 826 (2002).
- [7] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. А. Чабан, Л. Л. Чайков, ЖЭТФ **133**(2), 330 (2008).

Поступила в редакцию 15 мая 2012 г.