

УДК 535.36:532.783

КРЫЛО ЛИНИИ РЭЛЕЯ В РАСТВОРЕ С ЗАМКНУТОЙ ОБЛАСТЬЮ РАССЛАИВАНИЯ

К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа

Измерено крыло линии Рэлея в растворе с двумя критическими точками со стороны верхней и нижней критических точек. Обнаружено сужение крыла линии Рэлея при приближении к критическим точкам. Определено время релаксации анизотропии. Результаты сравнены с расчетами по формулам теории Чабан.

1. Изучению фазовых переходов было посвящено и посвящается много работ, но пока еще нет достаточного понимания природы явления и полной его теории. Поэтому наши исследования направлены на выявление новых существенных особенностей критических явлений при фазовых переходах.

Критические явления при фазовых переходах разной физической природы имеют общие черты и поэтому закономерности поведения физических величин при одном фазовом переходе в значительной мере могут быть перенесены и на другой фазовый переход. Одним из удобных критических объектов являются критические расслаивающиеся растворы.

Существует целый ряд критических растворов, обладающих либо верхней (ВКТ), либо нижней (НКТ) критической точкой расслаивания. Такие растворы изучались с различных точек зрения многими авторами [1 – 5]. В настоящей работе изучался бинарный раствор гваякол-глицерин, обладающий замкнутой областью расслаивания.

Одно из характерных свойств этого раствора – это его необыкновенная чувствительность к малым количествам добавки третьего компонента. Так раствор гваякол-глицерин, составленный из чистых индивидуальных жидкостей гваякола и глицерина, не обладает свойством расслаиваться и не имеет критических точек, но стоит к такому раствору добавить очень малое количество воды (1 молекулу воды на 27 молекул раствора) или еще меньшее количество четыреххлористого углерода (1 молекулу CCl_4

на 180 молекул раствора), как в растворе возникает замкнутая область расслаивания. Замкнутая область расслаивания (ЗОР) при критической концентрации основных компонент гваякола и глицерина имеет две критические точки НКТ и ВКТ. Размер области расслаивания зависит от количества добавленного третьего компонента и может быть минимальным, когда ВКТ и НКТ сливаются в одну двойную критическую точку, и может быть большим, когда взаимное влияние критических точек друг на друга существенно уменьшается, и они ведут себя так, как если бы второй критической точки не существовало вообще.

Кроме того, раствор обладает протяженной критической областью, достигающей 20° , в которой радиус корреляции флуктуаций концентрации r_c достаточно велик. Это дает возможность изучать характер поведения крыла линии Рэлея при больших r_c вплоть до величин $\sim 1000 - 4000 \text{ \AA}$, с хорошей точностью поддерживая постоянной температуру образца, что очень сложно в растворах с одной критической точкой расслаивания, так как в таких растворах критическая область значительно уже и для выполнения измерений с той же точностью надо поддерживать температуру образца с точностью на два порядка выше. Так как раствор гваякол-глицерин обладает двумя критическими точками, в таком растворе можно изучить поведение крыла линии Рэлея (КЛР) не только при приближении к ВКТ, но и при приближении к НКТ, что до последнего времени практически экспериментально не изучалось. Также появляется возможность сопоставить характер поведения КЛР вблизи обеих критических точек. Дело в том, что природа возникновения НКТ до сих пор неясна. Ее существование должно быть обусловлено уменьшением внутренней энергии системы при понижении температуры, но неизвестно, чем может быть вызвано такое понижение внутренней энергии.

Попытку описать природу возникновения ЗОР сделали Уолкер и Ваузе [6], рассматривая в качестве механизма взаимодействия водородных связей воды с одним из компонент раствора. Такое объяснение не подходит, когда в качестве добавки используется CCl_4 , не имеющий ни водорода, ни кислорода, но, несмотря на это, образующий ЗОР [7]. Более того, ЗОР возникает только в тех случаях, когда третий компонент растворим только в одной из основных компонент раствора, вода – в глицерине, а CCl_4 – в гваяколе. Если же в качестве добавки использовать вещество, растворимое в обоих компонентах, например любой спирт, то ЗОР не возникает и, более того, если раствор уже имел ЗОР, то после добавления в него спирта область исчезнет. Из этих наблюдений следует, что, по-видимому, механизм появления ЗОР не сводится только к парным водородным связям и данный вопрос до настоящего времени остается открытым.

Изучение скорости распространения и коэффициента затухания гиперзвука в растворе с ЗОР и обнаруженные существенные различия в распространении гиперзвука при температурах выше ВКТ и ниже НКТ показали, что такой раствор не может быть описан одними уравнениями состояния и, следовательно, существует различие в состоянии вещества с разных сторон ЗОР [8]. Понятно, что при отсутствии изменений химического состава раствора выше ВКТ и ниже НКТ, уменьшение внутренней энергии системы и различие уравнений состояния, по-видимому, может быть обусловлено изменением структуры раствора.

Различие структуры раствора выше ВКТ и ниже НКТ может проявиться в различии поворотного движения молекул и в других физических явлениях при приближении к критическим точкам. Настоящая работа посвящена изучению деполяризованного рассеяния света (крыла линии Рэлея – КРЛ) выше ВКТ и ниже НКТ в растворе гваякол-глицерин с замкнутой областью расслаивания. Такие исследования в растворах с областью расслаивания до настоящего времени, насколько нам известно, не делались.

2. Компоненты раствора, особенно гваякол, состоят из анизотропных молекул, что дает возможность исследовать деполяризованное рассеяние света в нем [9, 10]. Изучая полуширину ближней к несмещенной частоте части КЛР, можно определить время релаксации анизотропии τ_1 , связанное с коэффициентом поворотной диффузии D_R [10], $\tau_1 = 1/6D_R$. Если предположить, что в известном выражении Эйнштейна для коэффициента поворотной диффузии D_R радиус частицы r можно заменить на радиус корреляции флуктуаций концентрации r_c [11], то получим

$$D_R = kT/8\pi\eta r_c^3, \quad (1)$$

причем, согласно теории подобия $r_c = r_0\epsilon^{-\nu}$, где ϵ – приведенная температура $\epsilon = (T - T_c)/T_c$, T_c – критическая температура, ν – критический индекс, равный 0.63. Следовательно коэффициент поворотной диффузии D_R будет при приближении к критической температуре расти как $\sim (T - T_c)^{-1.9}$ и, поскольку ширина крыла линии Рэлея обратно пропорциональна коэффициенту поворотной диффузии, то при приближении к T_c должно происходить резкое сужение КРЛ или $\tau_1 \sim (T - T_c)^\sigma$. Согласно Вильсону $\sigma = 3/2$ [12]. В теории Чабан [13] в качестве причины сужения деполяризованного спектра вблизи T_c рассматривается расхожимость флуктуаций концентрации и в выражение для свободной энергии входит произведение среднего квадрата флуктуации тензора анизотропии на средний квадрат флуктуаций концентрации. Из теории Чабан время релаксации анизотропии

$$\tau_1 = L(a + b\epsilon^\sigma)^{-1}, \quad (2)$$

причем $\sigma = 0.8$, где a, b – величины, слабо зависящие от температуры, L – подгоночный параметр. В случае раствора с областью расслаивания ϵ имеет более сложный вид, чем для раствора с одной критической точкой, т.к. имеется взаимное влияние критических точек. Для такого раствора $\epsilon = (T - T_L)(T - T_U)T_0^{-2}$, где $T_0 = (T_U + T_L)/2$, а T_U, T_L – температуры ВКТ и НКТ, соответственно.

Выполненный ранее ряд экспериментальных работ по изучению КЛР показал [13, 14], что действительно в ряде критических растворов с одной критической точкой (обычно с ВКТ), обладающих узкой критической областью (такая критическая область $\sim 0.1^\circ$), наблюдается сужение широкой части крыла линии Рэлея при приближении к T_c . Исследования некоторых авторов показали, что в действительности картина сужения КРЛ значительно сложнее, чем описывалось выше, и в некоторых случаях в сужении наблюдается немонотонность [14], а иногда сужения вообще нет, что на первый взгляд вызывает недоумение. Крыло линии Рэлея в растворах с НКТ, насколько нам известно, практически не изучалось.

Согласно теории Чабан [11, 13], немонотонность в сужении крыла линии Рэлея может наблюдаться вследствие существования в критической области одновременно двух механизмов, определяющих это явление. Это замедление поворотной диффузии при приближении к критической температуре и взаимодействие флуктуаций анизотропии с флуктуациями концентрации. Последний механизм может также приводить к сужению крыла линии Рэлея в растворах с некритической концентрацией. Кроме того, есть экспериментальные данные для двух критических растворов, где сужения при приближении к T_c нет, что, по-видимому, связано с существованием указанных двух механизмов.

Несмотря на то, что целый ряд экспериментальных исследований крыла линии Рэлея при приближении к критической температуре был выполнен разными авторами для растворов с одной критической точкой, осталось много не изученных и даже спорных вопросов. Таким образом, изучение крыла линии Рэлея в растворе, где одновременно существует ВКТ и НКТ, может дать новые интересные результаты для понимания критических явлений и состояния вещества.

3. Исследования деполаризованного рассеяния света выполнялись на установке с пятипроходным пьезосканируемым интерферометром Фабри–Перо производства фирмы “Burleigh”. Спектр рассеянного света записывался с помощью охлаждаемого ФЭУ на

многоканальный цифровой анализатор DAS-1. DAS-1 одновременно поддерживал параллельность зеркал интерферометра во время многочасового накопления сигнала. Установка обеспечивала также возможность на каждом скане регистрировать излучение лазера, прошедшее через интерферометр, для определения аппаратной функции установки и последующего извлечения аппаратной функции из спектра накопленного полезного сигнала. Кроме того, во время многочасового накопления спектра имелась возможность дополнительной подъюстировки интерферометра. Для записи очень слабых сигналов использовалась возможность увеличения времени накопления на каналах в наиболее интересной области спектра.

В качестве источника света использовался одночастотный аргоновый лазер ИЛА-120. Мощность излучения лазера в одночастотном режиме при необходимости могла быть увеличена до 200 мВт , если при этом не происходило неконтролируемое нагревание образца. Поэтому почти всегда, особенно вблизи критической температуры, проводилось ослабление излучения лазера в несколько раз при помощи фильтров. Ослабление возбуждающего света приводило к существенному увеличению времени накопления спектра. Поляризация возбуждающего света была вертикальной, перпендикулярной к плоскости рассеяния. Регистрировался спектр рассеянного света с поляризацией параллельной плоскости рассеяния (горизонтальная поляризация, $V-H$ спектр).

Измерения были выполнены в растворе с областью расслаивания величиной 12.795°C , образованной добавлением в качестве третьего компонента CCl_4 , причем $\text{НКТ} = 58.43^\circ\text{C}$, $\text{ВКТ} = 71.225^\circ\text{C}$. Температура образца поддерживалась с точностью до 0.01° при помощи специального термостатика для кюветы и внешнего водяного термостата.

Полученный спектр обрабатывался на ПК при помощи специально созданной программы. Ширина крыла линии Рэлея определялась как полуширина на полувисоте центральной линии деполяризованного спектра рассеянного света после извлечения из него аппаратной функции установки.

4. Измерения были выполнены в широком интервале температур от 17 до 97.35°C в гомогенной фазе раствора со стороны верхней и нижней критических точек и в непосредственной близости к ним (радиус корреляции со стороны НКТ достигал величины 1800 \AA , а со стороны ВКТ 4252 \AA).

На рис. 1 приведены результаты измерений ширины крыла линии Рэлея при температурах выше ВКТ и ниже НКТ. Из рисунка видно, что со стороны НКТ в интервале температур от 17 до 49.1°C происходит плавное увеличение ширины КЛР от 195.1 до

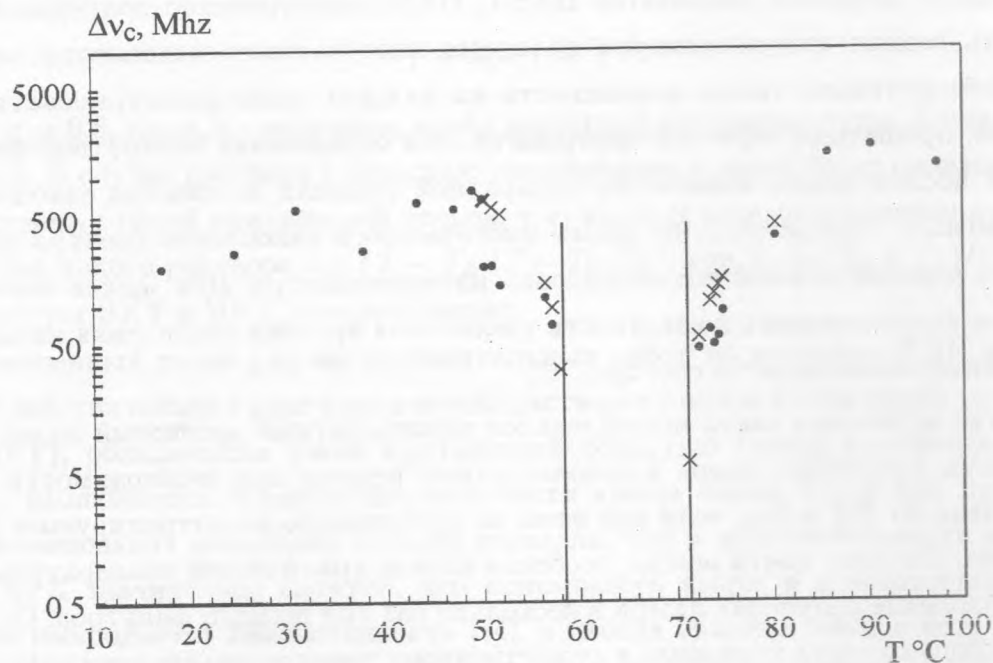


Рис. 1. Температурная зависимость ширины крыла линии Рэлея в растворе с областью расслаивания гваякол-глицерин. ● – экспериментальные данные, × – расчет по формуле Чабан [13].

790.4 МГц. В этом интервале температур радиус корреляции флуктуаций концентрации r_c растет от 33.5 до 164 Å. Затем в интервале температур от 49.1 и до 57.3°C наблюдается резкое сужение КРЛ почти в одиннадцать раз до величины 70.2 МГц. В этом температурном интервале r_c сильно растет и достигает величины 752 Å. Похожая картина наблюдается и со стороны ВКТ, КРЛ сужается в тридцать пять раз от величины 1514.7 МГц до величины 46.3 МГц во в два раза более широком интервале температур от 86 до 72.3°C. В этом интервале температур r_c изменяется от 97.2 до 731 Å. Таким образом наблюдается небольшое отличие в характере сужения крыла линии Рэлея при приближении к НКТ и к ВКТ. Со стороны ВКТ сужение происходит более резко.

5. Из полученных данных о температурной зависимости ширины КЛР определялось время релаксации анизотропии τ_1 как обратная величина полуширины КЛР (рис 2). Измерения показали, что при приближении к критическим точкам как со стороны НКТ, так и со стороны ВКТ происходит резкий рост времени релаксации анизотропии τ_1 .

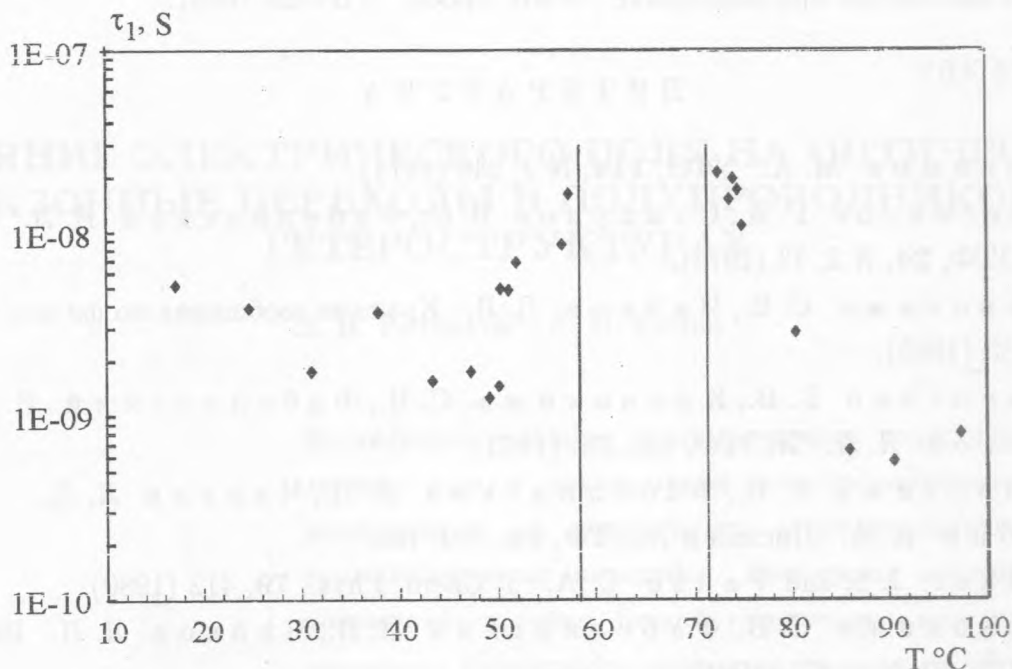


Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации анизотропии, полученная из экспериментальных данных.

Полученные экспериментальные результаты для ширины крыла линии Рэля мы сравнили с расчетом по формуле (2) теории Чабан [13], которая, используя один подгоночный параметр L , дает соответствие характера изменения рассчитанной ширины КРЛ с экспериментальными данными (рис. 1). Расчет выполнялся для области температур, где происходит быстрое сужение КЛР. Расчет также показал, что подгоночный параметр L для НКТ и ВКТ отличается в 1.5 раза, а согласие расчета с экспериментальными данными со стороны ВКТ хуже, чем со стороны НКТ, что видно на рис. 1.

Заметим, однако, что теория Чабан создана для раствора с одной критической точкой, что вносит некоторую неопределенность в определение коэффициентов a и b , и в определение некоторых величин, входящих в них.

Дальнейшее исследование характера поведения ширины КЛР в более широком частотном диапазоне и с различными размерами областей расслаивания позволит получить дополнительные сведения о сужении спектра при приближении к НКТ и ВКТ, а также сформулировать общие требования, каким должна удовлетворять теория явления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект N 05-02-16381.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Анисимов М. А. УФН, **114**, N 2, 249 (1974).
- [2] Колесников Г. И., Старунов В. С., Фабелинский И. Л. Письма в ЖЭТФ, **24**, N 2, 73 (1976).
- [3] Кривохижа С. В., Чайков Л. Л. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9, 53 (1985).
- [4] Коваленко К. В., Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. ЖЭТФ, **58**, 395 (1993).
- [5] Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л., Шубин А. А. Письма в ЖЭТФ, **64**, N 9, 166.
- [6] Walker J. S. and Vause C. A. J. Chem. Phys., **79**, 412 (1980).
- [7] Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. Письма в ЖЭТФ, **60**, N 5, 333 (1994).
- [8] Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. Акустический журнал, **47**, N 2, 238 (2001).
- [9] Вайнштейн Л. В., Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. ДАН, **369**, 752 (1999).
- [10] Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М., Наука, 1965.
- [11] Фабелинский И. Л. УФН, **164**, N 9, 897 (1994).
- [12] Wilson R. Molecular Motion in Liquids, Boston, USA, 1974.
- [13] Чабан И. А. ЖЭТФ, **69**, N 5, 1550 (1975); Оптика и спектроскопия, **44**, 1198 (1978).
- [14] Fabelinskii I. L., Starunov V. S., et al. Optic Comm., **15**, 432 (1975).

Поступила в редакцию 19 декабря 2005 г.