

РАДИУС КОРРЕЛЯЦИИ В ОБЛАСТИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК РАСТВОРА ГВАЯКОЛ – ГЛИЦЕРИН

*В.П.Зайцев, С.В.Кривохижа, И.Л.Фабелинский,
А.Цитровский, Л.Л.Чайков, Е.В.Швец, П.Яни*

Изучена температурная зависимость радиуса корреляции флуктуаций в критическом растворе гвяжол – глицерин. Определен его критический индекс ν при различных величинах области расслаивания.

1. Много работ посвящено изучению температурной зависимости радиуса корреляции флюктуаций концентрации в расслаивающихся бинарных растворах с верхней критической точкой расслаивания (ВКТР), несколько меньше – в растворах с нижней критической точкой расслаивания (НКТР) ¹⁻³ и, насколько нам известно, только в одной работе изучался раствор с замкнутой областью расслаивания ^{4 1)}.

В этом последнем растворе в координатах T – температура C – концентрация существует замкнутая область расслаивания, внутри которой раствор разделен на две фазы, а в остальной области раствор гомогенен.

Особый интерес представляют бинарные растворы, область расслаивания в которых может увеличиваться или уменьшаться и вовсе исчезать под действием внешнего давления или внесения малой добавки третьего компонента ⁵. В этом случае фазовая диаграмма представляет собой куполообразную поверхность в пространстве T, C, P , где P – давление, либо T, C, C_W , где C_W – концентрация третьего компонента. На такой поверхности сосуществования имеются линии ВКТР и НКТР (рис. 1).

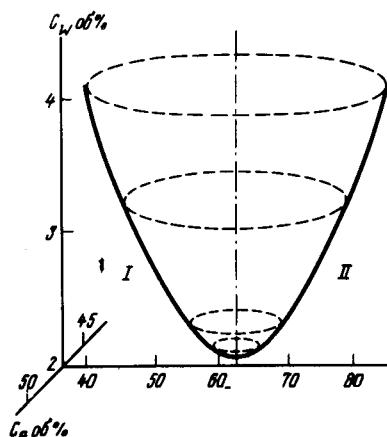


Рис. 1

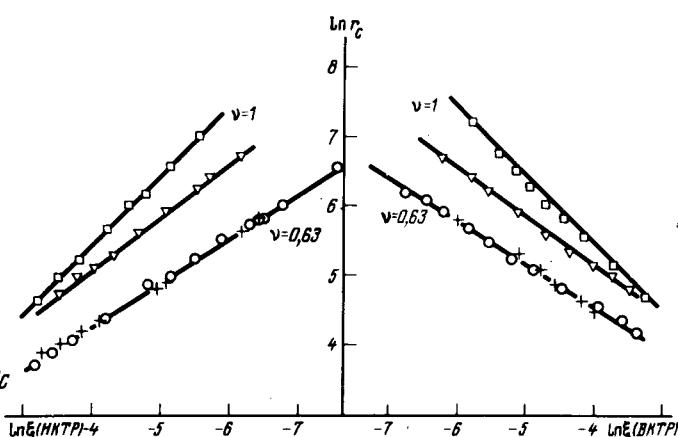


Рис. 2

Рис. 1. Поверхность сосуществования раствора гвяжол – глицерин с добавлением воды. C_W – объемная концентрация воды в глицерине, C_G – концентрация глицерина в сухом растворе, I – линия НКТР, II – линия ВКТР

Рис. 2. Изменение радиуса корреляции при приближении к критической температуре для растворов с различными величинами области расслаивания: \square – $\Delta T = 1,32^\circ\text{C}$; ∇ – $\Delta T = 7,84^\circ\text{C}$; $+$ – $\Delta T = 32,67^\circ\text{C}$; \circ – $\Delta T = 39,7^\circ\text{C}$

Целью настоящей работы было изучить температурное поведение радиуса корреляции флюктуаций концентрации в растворах гвяжол – глицерин с добавками к раствору небольших количеств воды, приводящих сначала к возникновению замкнутой области расслаивания, а затем, по мере увеличения концентрации воды, к расширению этой области. Фазовая диаграмма раствора гвяжол – глицерин представляет собой куполообразную поверхность ⁶, представленную на рис. 1. Радиус корреляции определялся в окрестности верхних и нижних критических точек при температурных ширинах области расслаивания 39,70; 32,67; 7,84 и $1,32^\circ\text{C}$.

¹⁾ Когда настоящая работа была подготовлена к печати, стало известно о появлении работы ¹⁷, посвященной изменению радиуса корреляции в растворе гвяжол – глицерин другим методом.

2. Радиус корреляции r_c определялся по экспериментально измеренной ширине Г центральной поляризованной релеевской линии рассеяния света и сдвиговой вязкости η_s . Измерения Г проводились методом самобиений рассеянного света с помощью коррелятора "Malvern" К 7023 на установке, описанной в¹. Для приготовления раствора использовался глицерин чистый для анализа, осущеный под откачкой при температуре $97 \div 99^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов. Остаточное содержание воды в глицерине составляло 0,45 объемного процента. Гваякол очищался многократной поочередной вакуумной перегонкой и перекристаллизацией из расплава при температуре $26 - 27^{\circ}\text{C}$. В качестве малой добавки использовалась бидистиллированная вода. Критическая концентрация глицерина составляла 47,05 объемного процента в сухом растворе. Концентрация воды C_W изменялась от 2,1 до 4,1 объемного процента воды в глицерине. Растворы обеспыливались фильтрацией в атмосфере сухого азота в герметическом боксе. В эксперименте использовались цилиндрические стеклянные кюветы диаметром 15 мм, помещенные в кварцевый цилиндр диаметром 34 мм, заполненный глицерином в качестве иммерсионной жидкости.

Постоянство температуры поддерживалось с точностью $0,02^{\circ}\text{C}$. Разность температур Δt измерялась с точностью $(0,01 + 0,002 \Delta t)^{\circ}\text{C}$. При каждой температуре величина Г изменилась не менее чем при трех углах рассеяния в диапазоне от 26 до 86° . Точность измерения Г была не хуже $2,5\%$.

Оценки влияния многократного рассеяния, проведенные на основе результатов⁷, показывают, что в нашем эксперименте это влияние существенно меньше экспериментальной ошибки и им можно пренебречь. Вязкость измерялась вискозиметром Хепплера с точностью 0,2 %, коэффициент преломления – рефрактором Аббе с точностью до 0,001.

3. При определении радиуса корреляции из наших измерений мы пользовались выражением для Г, следующим из теории взаимосвязанных мод^{8, 9}.

$$\Gamma = \Gamma_B + \Gamma_c = D_B q^2 (1 + q^2 r_c^2) + D_c q^2 \frac{1}{q^2 r_c^2} R K_0(qr_c). \quad (1)$$

Здесь Γ_B , D_B и Γ_c , D_c – регулярные и критические части ширины линии и коэффициента диффузии D соответственно, R – постоянная $= 1,027$, $\bar{k} = \bar{k}_s - \bar{k}_l$ – волновой вектор Фурье компоненты флуктуаций, \bar{k}_s , \bar{k}_l – волновые вектора рассеянного и возбуждающего света,

$$K_0(x) = \frac{3}{4} [1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \operatorname{arc tg} x]; \quad D_c = \frac{kT}{6\pi\eta_s r_c},$$

K – постоянная Больцмана, η_s – сдвиговая вязкость, $x = qr_c$. Выражение (1) хорошо описывает экспериментальные данные для Г при x заключенных в интервале от 0,01 до $50^{10, 11}$.

Применимость метода определения r_c из Г ограничена интервалом $x < 1$, поскольку при $x \geqslant 1$ Г перестает зависеть от r_c . При $x < 1$ $K_0(x)$ можно разложить по степеням x и определить D_c и r_c из измеренных Г и η_s .

$$D_c = \frac{\Gamma}{2Rq^2(1+\delta)} \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{2(1+\delta)Rq^4}{\Gamma}} \left(\frac{kT}{6\pi\eta_s} \right)^2 \left[\frac{3}{5} + \delta - \frac{(qr_c)^2}{7} + \frac{(qr_c)^4}{15} \right] \right\} \quad (2)$$

$$r_c = \frac{kT}{6\pi\eta_s D_c}; \quad \delta = \frac{D_B}{D_c R}.$$

Величина D_B/D_c определяется выражением⁹:

$$\frac{D_B}{D_c} = 0,65 \exp \left\{ - \frac{1}{x_\eta} \frac{\eta_s^c}{\eta_s} \right\}$$

η_s^c – критическая часть вязкости, x_η – критический показатель сдвиговой вязкости. Значения η_s^c/η_s для различных температур и ширин области расслаивания получены из измерений

вязкости ¹² с учетом поправок на взаимодействие градиента скорости, возникающего при измерении вязкости, с флуктуациями, обладающими конечным r_c ¹³. По результатам этих измерений $x_{\eta} = 0,063 \pm 0,003$. Так как D_c входит в левую и правую части формулы (2), вычисление D_c проводилось методом последовательных приближений.

4. Полученные температурные зависимости r_c для растворов с различными ширинами области расслаивания ΔT приведены на рис. 2. Они аппроксимировались обычной формулой

$$r_c = r_0 \epsilon^{-\nu}; \quad \epsilon = (T - T_c) / T_c,$$

где r_0 — постоянная, T_c — критическая температура, определенная экспериментально по потере прозрачности раствором.

В результате аппроксимации получено:

ΔT	$\nu_{\text{ВКТР}}$	$\nu_{\text{НКТР}}$	r_0 ВКТР	r_0 НКТР
39,7	$0,60 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,02$	$8,7 \pm 0,7$	$5,3 \pm 0,5$
32,67	$0,67 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,03$	$6,4 \pm 0,7$	$6,1 \pm 0,05$
7,84	$0,75 \pm 0,05$	$0,74 \pm 0,02$	$8,8 \pm 0,6$	$8,0 \pm 0,7$
1,32	$1,00 \pm 0,03$	$1,01 \pm 0,02$	$4,1 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,4$

Как видно из приведенных результатов, в растворе наблюдается увеличение критического индекса ν с уменьшением величины области расслаивания раствора ΔT , т. е. с приближением к вершине купола. Причем вблизи вершины купола при $\Delta T = 1,32^\circ$ значение критического индекса возрастает до единицы. Отметим, что вершина купола расслаивания раствора гважол — глицерин с малой добавкой воды практически плоская ⁶, и поэтому раствор с областью расслаивания $\Delta T = 1,32^\circ\text{C}$ находится в непосредственной близости к экстремуму купола расслаивания.

5. Из выполненных нами измерений следует, что при движении от области расслаивания при $\Delta T = 39,7^\circ$ к экстремуму купола расслаивания $\Delta T = 1,32^\circ$ для нижней и верхней критических точек критический индекс ν меняется от $\nu = 0,63$ до единицы, причем последнее не согласуется с предсказаниями теории ^{14–16}.

Отметим, что при $\Delta T > 0$ добавление очень малых количеств спиртов приводит к $\Delta T = 0$ и растворы становятся гомогенными.

Литература

1. Кривохижка С.В., Луговая О.А., Чайков Л.Л. Оптика и спектроскопия, 1984, **56**, 381.
2. Анисимов М.А. УФН, 1974, **114**, 249.
3. Swinney H.L., Henry D.L. Phys. Rev. A, 1973, **8**, 2586.
4. Harker III G.G., Schmidt R.L. J. Chem. Phys., 1977, **67**, 332.
5. Schneider G.M. Ber. Buns. Gessel. Phys. Chem., 1972, **76**, 325.
6. Кривохижка С.В., Луговая О.А., Фабелинский И.Л., Чайков Л.Л. ЖЭТФ, 1985, **89**, 85.
7. Ferrel R.A., Bhattacharjee J.K. Phys. Rev. A, 1979, **19**, 348.
8. Kawasaki K. Ann. Phys. (N – Y), 1970, **61**, 1.
9. Oxtoby D.W., Gelbart W.M. J. Chem. Phys., 1974, **61**, 2956.
10. Burstyn H.C., Sengers J.V. Phys. Rev. A, 1982, **25**, 448.
11. Chen S.H., Lai C.C., Rouch J., Tartaglia P. Phys. Rev. A, 1983, **27**, 1086.
12. Кривохижка С.В., Чайков Л.Л. Краткие сообщ. по физике, 1985, № 9, 50.
13. Oxtoby D.W. J. Chem. Phys., 1975, **62**, 1463.
14. Fisher M.E. Phys. Rev., 1968, **176**, 257.
15. Анисимов М.А., Воронель А.В., Городецкий Е.Е. ЖЭТФ, 1971, **60**, 1117.

16. *Walker J.S., Vause C.A.* J. Chem. Phys., 1983, **79**, 2660.

17. *Jonston R.G., Clark N.A., Wiltzius P., Cannell D.S.* Phys. Rev. Lett., 1985, **54**, 49.

Физический институт им П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
29 ноября 1985 г.