

# О РАЗЛИЧИИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В РАСТВОРЕ В ОБЛАСТИ ВЕРХНЕЙ И НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК

*С.В.Кривохижа, И.Л.Фабелинский, Л.Л.Чайков*

*Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН  
117924, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 декабря 1992 г.

Сообщается о наблюдении различия спектров комбинационного рассеяния света в области верхней и нижней критических точек расслаивания в растворах гвяккол-глицерин.

Бинарные растворы (в частности раствор гвяккол-глицерин), обладающие областью расслаивания и двойной критической точкой, сравнительно мало изучены, хотя представляют собой интересный и важный объект исследования фазовых превращений и критических явлений <sup>1-4</sup>.

Если в растворе гвяккол-глицерин практически нет третьей компоненты (воды), то такой раствор гомогенен при любой концентрации компонент *C* и любой температуре *T*.

Но при добавлении к раствору малого количества ( $\sim 1\%$ ) третьей компоненты в нем возникает замкнутая область или петля, внутри которой компоненты не смешиваются. Размер области в координатах *T* – *C* зависит от количества третьей компоненты. В таком растворе будет одновременно существовать верхняя ( $T_c^U$ ) и нижняя ( $T_c^L$ ) критические точки расслаивания, а бинодаль в координатах *T*, *C* и *C<sub>W</sub>* (*C<sub>W</sub>* – концентрация воды) будет представлять собой кратерообразную трехмерную поверхность <sup>1</sup>. Верхние и нижние критические точки превратятся в линии верхних и нижних критических точек. Место встречи названных линий в минимуме бинодальной поверхности образует двойную критическую точку.

Теоретическое описание фазовых диаграмм растворов, обладающих верхней и нижней критическими точками, сделано на основании теории ренормгрупп в работе Уолкера и Вос'а <sup>5</sup>.

Чисто качественно понять, почему раствор выше верхней критической температуры  $T_c^U$  и ниже нижней критической температуры  $T_c^L$  становится гомогенным, можно опираясь на общий термодинамический принцип, что при изменении состояния системы она стремится занять положение с минимальной свободной энергией  $\Phi = E - TS$  (здесь *E* – энергия системы, а *S* – энтропия), которая определяется конкуренцией между энергией системы и ее энтропией.

При росте температуры в окрестности  $T_c^U$  растет энтропия и *TS* становится значительным, так что  $\Phi$  сильно уменьшается и раствор становится гомогенным.

При температуре ниже  $T_c^L$  таким же путем объяснить возникновение гомогенной фазы раствора нельзя, поскольку при малых *T* небольшой рост *S* не может дать достаточно большого произведения *TS*. В работе <sup>5</sup> для объяснения наблюдающегося гомогенного раствора ниже  $T_c^L$  привлекаются силы водородной связи, которые должны вести к понижению *E* гораздо большему при низкой температуре ( $< T_c^L$ ), чем при высокой ( $> T_c^U$ ).

Если такое предположение справедливо, то можно думать, что силы водородной связи будут по-разному влиять, например, на  $\text{OH}$ -колебание в окрестности  $T_c^U$  и  $T_c^L$ , что в свою очередь, должно отразиться на спектрах комбинационного рассеяния света. Настоящая работа посвящена чисто качественному экспериментальному наблюдению спектра комбинационного рассеяния света (КР) в областях верхней и нижней критических точек раствора гвяжол-глицерин .

Исследовались растворы с областями расслаивания  $T_c^U - T_c^L = \Delta T = 39, 65^\circ\text{C}; 0, 29^\circ\text{C}$ , а также "сухой" раствор и раствор с  $\Delta T = 2, 8^\circ\text{C}$ , к которому было добавлено 0,7% этилового спирта сделавшего  $\Delta T = 0$ . В двух последних растворах критические явления не наблюдались (радиус корреляции флюктуаций концентрации в них был меньше 30 Å).

Регистрация спектров КР выполнена на двойном спектрометре LRDH-800 (фирмы "Кодерк") с голограммическими решетками. Спектр возбуждался светом аргонового лазера  $\lambda = 5145\text{ \AA}$  мощностью 15 мВт.

Получены спектограммы КР при приближении со стороны гомогенной фазы к верхней и нижней критической температуре расслаивания и в непосредственной близости к ней.

Спектограммы, приведенные на рис.1 и рис.2, нормировались таким образом, чтобы их ордината при частоте  $3150\text{ cm}^{-1}$  была одинакова.

На основе полученных спектров можно сделать следующие выводы. В растворах с областями расслаивания  $\Delta T = 39, 65^\circ\text{C}$  и  $0,29^\circ\text{C}$  при температурах выше верхней критической точки  $T - T_c^U = 10$  и  $0,5^\circ\text{C}$  на спектограммах отчетливо наблюдается деформированный максимум полосы  $\text{OH}$ -колебаний воды<sup>6</sup> (рис.1 и рис.2, кривые 3, 4). Совершенно другая картина наблюдается на спектограммах в тех же растворах в том же интервале частот, но в области нижней критической точки (рис.1, кривые 1,2). Там максимум полосы в растворе с  $\Delta T = 39, 65^\circ\text{C}$  не наблюдается.

Спектограммы, полученные при исследовании раствора с  $\Delta T = 7^\circ\text{C}$  очень близки к спектограммам полученным в растворе с  $\Delta T = 39, 65^\circ\text{C}$ .

Таким образом, спектограммы при температуре выше  $T_c^U$  на 10 и на  $0,5^\circ\text{C}$  не различаются между собой. Для тех же интервалов температур ниже  $T_c^L$  спектограммы также не различаются. Но спектограммы выше  $T_c^U$  и ниже  $T_c^L$  существенно различны.

В растворе с  $\Delta T = 0, 29^\circ\text{C}$  не наблюдалось существенного различия в характере спектrogramм, полученных при температурах выше  $T_c^U$  и ниже  $T_c^L$ .

В "сухом" растворе гвяжол-глицерин и в растворе с добавлением спирта немонотонность в области частот  $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  не наблюдается во всем интервале температур (рис.1 и рис.2 кривые 6,7).

В растворах с  $\Delta T = 39, 65$  и  $\Delta T = 0, 29^\circ\text{C}$  отчетливо наблюдалась группа линий комбинационного рассеяния света принадлежащих молекуле гвяжола и лежащих в интервале частот  $2843 - 3069\text{ cm}^{-1}$ . Интенсивность их заметно растет при переходе от  $T_c^L$  к  $T_c^U$ , что не наблюдается в сухом растворе и в растворе с добавлением спирта в том же интервале температур.

Наблюдавшимся явлениям мы можем дать следующее чисто качественное объяснение.

В сухом растворе гвяжол-глицерин водородные связи между компонентами очень сильны и приводят к падению свободной энергии и раствор при любых  $C$  и  $T$  гомогенен. Когда в раствор добавляется достаточное количество воды,

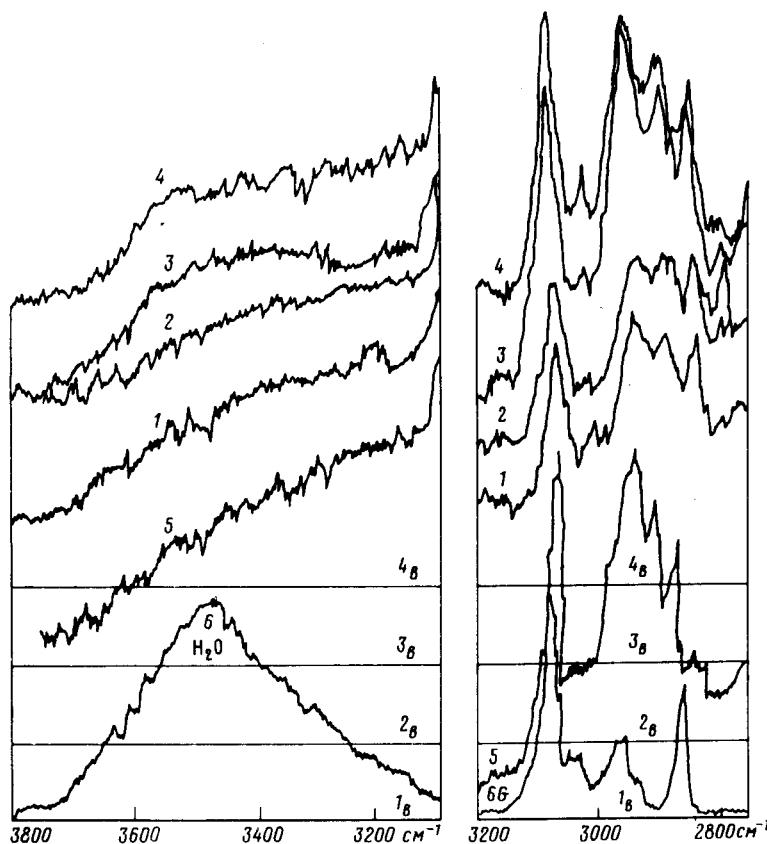


Рис.1. Спектры комбинационного рассеяния света в растворе гвайкол-глицерин с областью расслаивания  $\Delta T = 39, 65^\circ\text{C}$  (1-4), в сухом растворе при  $T = 44, 30^\circ\text{C}$  (5) в воде ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и гвайколе ( $6\text{G}$ ); 1,2 – спектры КР за 10 и  $0,5^\circ$  ( $T_1 = 32, 08^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 41, 47^\circ\text{C}$ ) в гомогенной фазе при приближении к нижней критической температуре расслаивания, 3,4 – спектры КР за  $0,5^\circ$  и  $10^\circ$  ( $T_3 = 82, 26^\circ\text{C}$  и  $T_4 = 91, 46^\circ\text{C}$ ) в гомогенной фазе при приближении к верхней критической температуре расслаивания.  $1_B - 4_B$  – ноль спектров (1-4)

водородные связи между основными компонентами слабеют, что приводит к появлению области расслаивания <sup>1,5</sup>.

Различие спектрограмм в растворе с областью расслаивания  $\Delta T = 39, 65^\circ\text{C}$  у верхней  $T_c^U$  и нижней  $T_c^L$  критических точек ясно свидетельствует о том, что влияние сил водородной связи в этих областях различно. Если считать, что повышение роли водородной связи уплощает спектрограмму, как в сухом растворе (рис.1, кривая 5), то можно думать, что роль водородных связей у  $T_c^L$  значительней, чем у  $T_c^U$ , что подтверждает предсказания теории <sup>5</sup>.

Эффект исчезновения области расслаивания в растворе с  $\Delta T = 2, 8^\circ\text{C}$  при добавлении к нему 0,7% этилового спирта (эффект исчезновения области расслаивания наблюдается так же в растворах с другими  $\Delta T$ ) по-видимому можно объяснить тем, что образование водородных связей между водой и спиртом энергетически выгодней чем с другими молекулами и тогда раствор становится "обезвоженным" и гомогенным аналогично сухому раствору.

Поведение интенсивности группы линий КР, принадлежащих молекулам гвайкола в растворах, имеющих области расслаивания, по-видимому, связано с

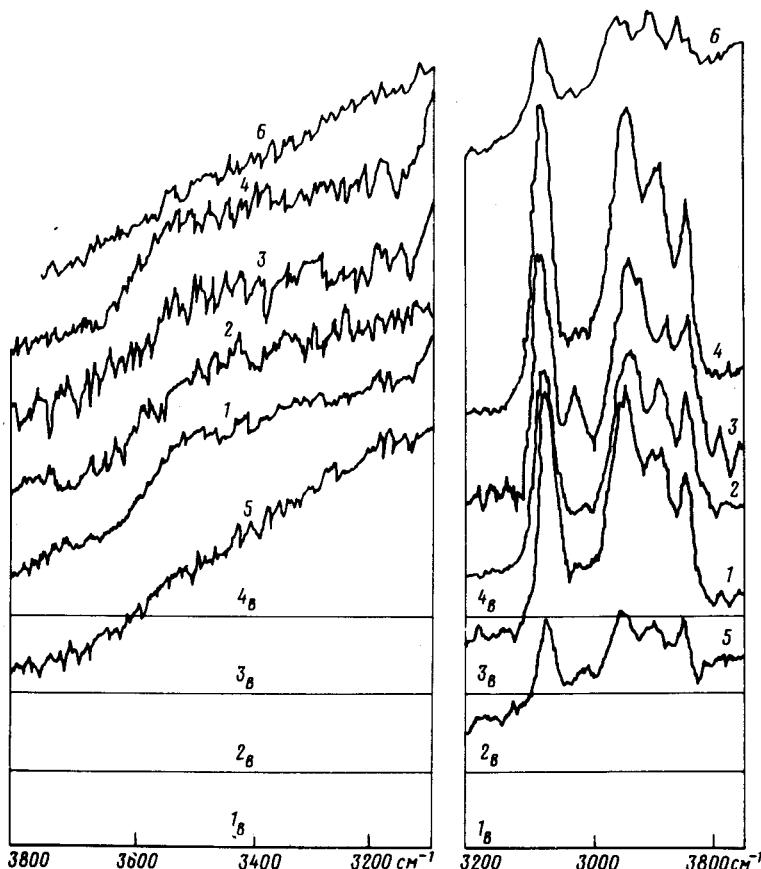


Рис.2. Спектры комбинационного рассеяния света в растворе с областью рассеивания  $\Delta T = 0, 29^\circ\text{C}$  (1-4), в растворе с областью рассеивания  $2,8^\circ$  и с добавлением 0,7% спирта, сделавшего  $\Delta T = 0$ , при температуре  $43,97^\circ\text{C}$  (5) и при температуре  $78,24^\circ\text{C}$  (6). 1-2 – спектры КР за 10 и  $0,5^\circ$  ( $T_1 = 50, 51^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 61, 69^\circ\text{C}$ ) в гомогенной фазе со стороны нижней критической температуры рассеивания. 3-4 – спектры КР за  $0,5$  и  $10^\circ$  ( $T_3 = 63, 1$ ,  $T_4 = 72, 89^\circ\text{C}$ ) в гомогенной фазе со стороны верхней критической температуры рассеивания. 1<sub>B</sub> – 4<sub>B</sub> – ноль спектров (1-4)

различием природы верхней и нижней критических точек. Интенсивность этой группы линий в сухом растворе и в растворе с добавлением спирта в том же интервале температур практически не меняется.

Растворы, обладающие одновременно верхней и нижней критическими точками, представляют собой интересный объект для изучения. Их изучение, особенно спектральными методами, заслуживает дальнейшего развития.

Мы приносим сердечную благодарность профессору Ю.Н.Поливанову за внимание и помощь, а также Н.И.Криндач за помощь в проведении опыта.

- 
1. С.В.Кривохиха, О.А.Луговая, И.Л.Фабелинский, Л.Л.Чайков, ЖЭТФ **89**, 85 (1985).
  2. В.П.Зайцев, С.В.Кривохиха, О.А.Луговая и др., Письма в ЖЭТФ **43**, 85 (1986).
  3. С.В.Кривохиха, И.Л.Фабелинский, Л.Л.Чайков, УФН **149**, 828 (1986).
  4. R.G.Jonston, N.A.Clark, P.V.Wiltzius, and D.S.Cannel, Phys. Rev. Lett., **54**, 49 (1985).
  5. J.S.Walber and C.A.Vause, J. Chem. Phys. **79**, 2660 (1983).
  6. Г.С.Ландсберг, Избранные труды, М.-Л.: изд-во АН СССР, (1958).