

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОДИНИРОВАНИЯ СВЕТА, РАССЕЯННОГО ЖИДКИМИ РАСТВОРАМИ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ

И.М.Арефьев, Б.Д.Копыловский, Д.Ш.Маш, И.Л.Фабелинский

Кинетика тепловых флуктуаций энтропии в чистых жидкостях и концентрации в растворах проявляется в спектре рассеянного света в виде несмещенной линии, ширина которой пропорциональна коэффициенту температуропроводности или коэффициенту диффузии [1]. Полуширины линий, обусловленные коэффициентами температуропроводности или диффузии, заключены в пределах от нескольких герц до десятков мегагерц. Особенно узки эти линии в критической точке чистого вещества или вблизи температуры смешения растворов.

Адекватным методом измерения полуширин в этих случаях может служить метод квадратичного детектирования или гетеродинамирования света, впервые предложенный в [2] и осуществленный в [3]. В работах [4] этот метод уже использовался для измерения ширин центральных компо-

нент в спектрах света, рассеянного суспензией макромолекул, бинарной смесью вблизи критической температуры смешения, чистыми жидкостями вблизи критических точек и в обычных условиях.

В этом письме сообщается о первых опытах по определению коэффициентов диффузии в жидких растворах ацетона в сероуглероде и бромформа в *n*-пропаноле при нормальных условиях.

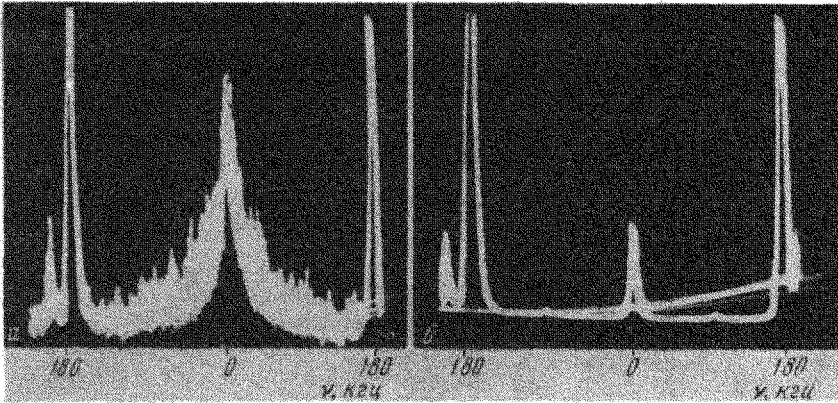


Рис.1. *a* – сигнал, наблюдаемый на анализаторе спектра в случае рассеяния под углом $\theta = 90^\circ$ в растворе ацетона в сероуглероде; *б* – сигнал, наблюдаемый на анализаторе спектра, когда фотокатод ФЭУ не освещен. *б* – представляет собой сигнал первого гетеродина анализатора спектра на нулевой частоте. При обработке спектрограмм *б* вычитался из *a* и измерялась полуширина линии на половине результирующей амплитуды на нулевой частоте

В нашей экспериментальной установке осуществлен метод квадратичного детектирования. В этом методе анализируемый спектр тока на выходе фотоумножителя представляет собой свертку спектра падающего на фотокатод излучения с самим собой и имеет максимум на нулевой частоте.

Использованный в качестве источника возбуждения спектра рассеяния гелий-неоновый лазер ЛГ-35 ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) работал в многомодовом режиме с выходной мощностью около 15 Мвт . Рассеянный раствором свет с помощью линзы собирался на фотокатод ФЭУ-27, закрытом диафрагмой с диаметром около $1,5 \text{ мм}$. Переменная компонента тока ФЭУ усиливалась с помощью двух последовательно включенных усилителей УР-3 и подавалась на вход анализатора спектра С4-8.

Суммарная полуширина аппаратной функции спектрометра составляла $7 \pm 0,5 \text{ кГц}$, из них примерно 4 кГц приходилось на полосу анализатора и 3 кГц на линию лазера.

На рис.1 представлен сигнал, наблюдаемый на анализаторе спектра в случае рассеяния под углом $\theta = 90^\circ$ в растворе ацетона в сероуглероде. Поскольку для исследуемых растворов отнесенная к единице частоты

ты интенсивность рассеяния на флуктуациях концентрации примерно в 10^3 раза больше, чем на флуктуациях энтропии, и приблизительно в 10^4 больше, чем на флуктуациях давления, то практически во всех слу-

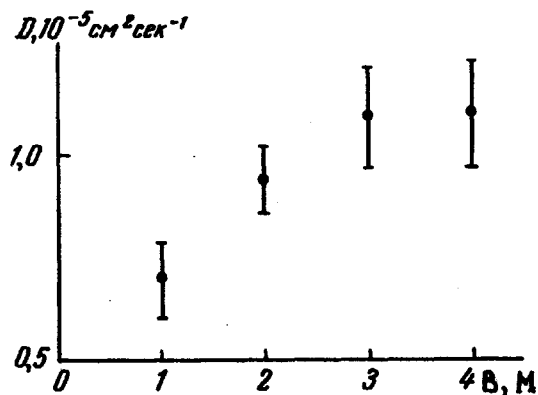


Рис.2. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии в растворе бромформа в *n*-пропанол

чаях можно считать, что наблюдаемый сигнал обусловлен рассеянием на флуктуациях концентрации.

Согласно теории [1]

$$\Delta \nu_{\text{конц}} = \frac{1}{\pi} n^2 D k^2 (1 - \cos \theta),$$

где $\Delta \nu_{\text{конц}}$ – полуширина линии рассеяния в см^{-1} , n – показатель преломления раствора, D – коэффициент диффузии, k – волновой вектор возбуждающего света.

Из измеренных значений полуширин с учетом аппаратной функции в соответствии с формулой определялись коэффициенты диффузии (см. таблицу).

Т а б л и ц а

Компоненты раствора		Концентрация B	$10^{-5} D, \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$
A	B		
CS_2	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	10% по весу	$0,30 \pm 0,04$
<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	CHBr_3	1 M	$0,70 \pm 0,09$ $0,71 [5]$
		2 M	$0,94 \pm 0,08$
		3 M	$1,098 \pm 0,120$
		4 M	$1,10 \pm 0,125$

Концентрационная зависимость коэффициента диффузии представлена на рис.2.

На рис.3 представлена угловая зависимость $\Delta \nu_{\text{конц}}$ в растворе ацетона в сероуглероде. Экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии с теоретической формулой.

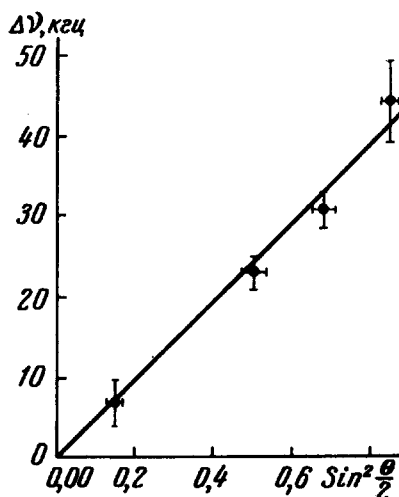


Рис.3. Угловая зависимость полуширины центральной компоненты для раствора ацетона в сероуглероде

В заключение следует отметить, что измерения коэффициентов диффузии методами физической химии относятся к числу сложных, требующих затраты большого количества времени [6]. Методом же гетеродинамического рассеяния света коэффициенты диффузии определяются практически моментально.

Авторы выражают благодарность И.В.Штрапику за помощь в работе и обсуждения, В.П.Зайцеву за помощь в работе.

Физический институт
им.П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
5 апреля 1967 г.

Литература

- [1] И.Л.Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. Изд-во "Наука", М., 1965.
- [2] Г.С.Горелик. ДАН, 58, 45, 1947.
- [3] А.Т.Forrester, R.A.Gudmunsen, P.O.Johnson. Phys. Rev., 99, 1691, 1955.

- [4] H.Z.Cummins, N.Knable, Y.Yeh. Phys. Rev. Lett., 12, 150, 1964; S.S.Alpert, Y.Yeh, E.Lipworth. Phys. Rev. Lett., 14, 486, 1965; N.C.Ford, Jr., G.B.Benedek. Phys. Rev. Lett., 15, 649, 1965; S.S.Alpert, D.Balzarini, R.Novick, L.Seigel, Y.Yeh. Physics of quantum electronics. N.Y. 1966, p. 253; J.B.Lastovka, G.B.Benedek. Phys. Rev. Lett., 17, 1039, 1966.
- [5] ТЭ. Справочник физических, химических и технологических величин, 7, 262, М., 1931.
- [6] Ж.Дюкло. Диффузия в жидкостях. ГОНТИ, М.-Л., 1939; W. J ost. Diffusion in solids, liquids, gases. N.- Y., 1952.