

## СПЕКТР ДЕПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА, РАСSEЯННОГО В РАСТВОРЕ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАССЛАИВАНИЯ

А. К. Атаходжаев, Л. М. Кашаева, Л. М. Сабиров,  
В. С. Старунов, Т. М. Утарова, И. Л. Фабелинский

Спектр поляризованного света, рассеянного вследствие флуктуаций энтропии, давления и концентрации, оказался чувствительным инструментом для исследования самых тонких процессов, разыгрывающихся вблизи критических точек чистого вещества и расслаивающегося раствора (см., например, [1 – 3]). Есть все основания предполагать, что спектр света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии – крыло линии Релея [4 – 6] будет также претерпевать существенные изменения вблизи критических точек чистого вещества и раствора.

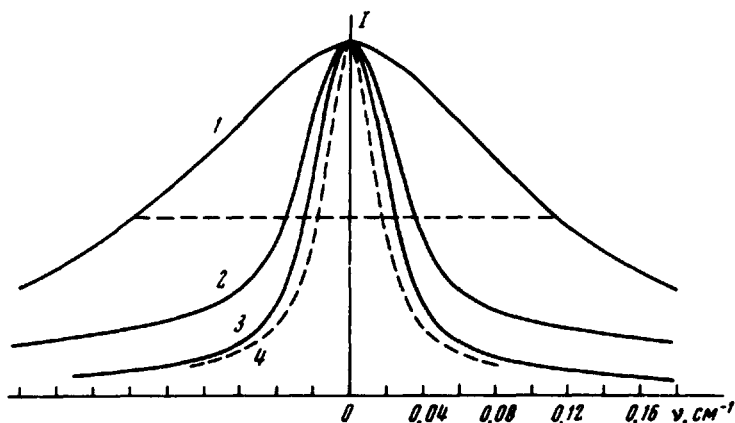


Рис. 1. Распределение интенсивности в крыле линии Релея: 1 — нитробензол ( $t = 20^\circ\text{C}$ ); 2, 3 — смесь нитробензол-н-гексан при  $t - t_c = 11,55^\circ$  и  $1,55^\circ$ , соответственно; 4 — смесь нитробензол-н-гексан при  $t - t_c = 0,25^\circ$  (совпадает по ширине с аппаратной функцией)

Настоящая работа содержит результат первого исследования температурной кинетики крыла линии Релея вблизи критической точки расслаивания раствора. Спектр крыла линии Релея оказался чрезвычайно чувствительным к изменению температуры при приближении к критической точке и обнаружил интересные особенности, которые трудно было предвидеть. В работе изучались растворы нитробензол-н-гексан (смесь 50% нитробензола и н-гексана по весу, критическая температура расслаивания  $t_c = 20,1^\circ\text{C}$ ) и анилин-циклогексан ( $t_c = 32^\circ\text{C}$ ). Температура смеси поддерживалась с точностью до  $0,05^\circ$  (раствор не перемешивался). Спектр деполаризованного рассеяния возбуждался излучением He-Ne-лазера ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ), поляризованным в плоскости рассеяния,

наблюдался под углом  $90^\circ$  рассеянный свет, поляризованный перпендикулярно плоскости рассеяния. Этот свет анализировался интерферометрами Фабри – Перо с областями дисперсии  $1, 833$  и  $16,7 \text{ см}^{-1}$ . Характер изменения спектра рассеяния на флуктуациях анизотропии иллюстрируется рис. 1, на котором приведено распределение интенсивности в зависимости от частоты  $\nu$  (отсчитываемой от частоты возбуждающей линии) в растворе при трех температурах  $t^\circ\text{C}$  для смеси нитробензол-н-гексан. При приближении к критической точке расслаивания (со стороны однородной фазы) крыло линии Релея быстро сужается и за  $0,25^\circ$  от критической точки практически совпадает с аппаратной функцией установки (полуширина  $\Delta\nu_c = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ ). Отметим также, что полуширина крыла линии Релея в смеси (за  $30^\circ$  до критической точки  $\Delta\nu = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ ) существенно меньше этой полуширины в чистом нитробензоле ( $\Delta\nu = 0,36 \text{ см}^{-1}$  при той же температуре). Качественно такая же картина наблюдается в смеси анилин-циклогексан. Как известно, крыло линии Релея в большом числе чистых жидкостей, в том числе в нитробензоле, можно с удовлетворительной точностью описать суммой двух лоренцовых контуров<sup>1)</sup> с различными полуширинами  $\Delta\nu_{1,2} = 1/\pi \epsilon r_{1,2}$ , где  $r_1$  и  $r_2$  ( $r_1 \gg r_2$ ) – два времени релаксации анизотропии. Ближний участок крыла и, следовательно, большее время релаксации анизотропии  $r_1$  связаны с броуновской поворотной диффузией [4 – 6] или поворотными скачками на большие углы.

Чтобы проследить, как изменяются  $r_1$  и  $r_2$  при приближении к критической точке, мы строили зависимость  $1/I$  ( $I$  – интенсивность) от квадрата частоты  $\nu^2$ . Поскольку  $r_1$  и  $r_2$  существенно различаются по величине,  $1/I$  в функции от  $\nu^2$  представляет собой две прямые, соединяющиеся областью перехода, занимающей сравнительно небольшую спектральную область. По наклону этих прямых определялись  $r_1$  и  $r_2$  [4, 5].

Зависимости  $\ln r_1$  и  $\ln r_2$  от  $\ln \epsilon$  ( $\epsilon = (t - t_c)/T_c$ ,  $T_c$  – критическая температура в градусах К) приведены на рис. 2. Характер этих зависимостей позволяет записать  $r_{1,2} = r_{1,2}^{reg} + r_{1,2}^0 \epsilon^{-\sigma_{1,2}}$ , где для смеси нитробензол-н-гексан  $\sigma_1 = 0,62$ ,  $r_1^0 = 5,9 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$ ,  $r_1^{reg} \ll 10^{-10} \text{ сек}$  и  $\sigma_2 = 0,66$ ,  $r_2^0 = 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ сек}$ ,  $r_2^{reg} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$ . Точность определения критических индексов  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  оценивается нами, соответственно в 10 и 30%, точность определения  $r_{1,2}^0$  около 50%.

В настоящее время нет теории крыла линии Релея для критической области и поэтому вряд ли возможно сравнивать определенные нами критические индексы  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  с результатами исследования других явлений вблизи критической точки. Определенные здесь критические индексы  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  по величине с точностью до ошибок опыта совпадают с индексом, характеризующим трансляционную диффузию  $D_T \sim \epsilon^\gamma$ ,  $\gamma = 0,66$  [7, 8]. Случайно ли такое совпадение или нет, сейчас не ясно.

В теории броуновского движения коэффициенты трансляционной  $D_T$  и поворотной  $D_r$  диффузии выражаются известными формулами Эйнштейна  $D_T = kT/6\pi\eta r$  и  $D_r = kT/8\pi\eta r^3$ , где  $r$  – радиус частицы,

<sup>1)</sup> Мы здесь пренебрегаем инерционным эффектом [4, 5], существенным в области частот  $\sim 30 + 120 \text{ см}^{-1}$ .

$\eta$  — вязкость, а время релаксации анизотропии  $\tau_1 = 1/6D_r$ . Эти соотношения переносились и на молекулярные процессы, причем в теории критических явлений получалось, что  $D_r = kT/6\pi\eta\xi$ , где  $\xi$  — радиус корреляции. Из нашего исследования вытекает, что для поворотной диффузии в области критической точки либо неприменима формула для  $D_r$ , с заменой  $r$  на  $\xi$ , либо радиус корреляции для ориентационного движения существенно отличается от радиуса корреляции для трансляционного движения и, таким образом, возможно нужно предположить существование второго характерного размера.

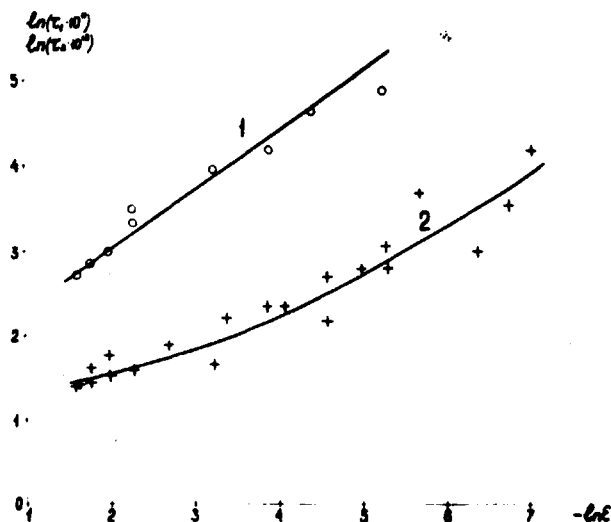


Рис. 2. Зависимость  $\ln \tau_1$  (кружки) и  $\ln \tau_2$  (крестики) от  $\ln \epsilon [ \epsilon = (t - t_c) / T_c ]$  в смеси нитробензол-н-гексан. Сплошные линии 1 и 2 — результат расчета  $\tau_1 = \tau_1^0 \epsilon^{-\sigma_1}$  и  $\tau_2 = \tau_2^0 \epsilon^{\sigma_2} + \tau_2^0 \epsilon^{-\sigma_2}$  (параметры см. в тексте)

Все возникшие здесь вопросы, по нашему мнению, можно будет решить лишь после систематических экспериментальных и теоретических исследований этого явления. Такие исследования могут дать ценную информацию как о поведении вещества вблизи критических точек, так и о физической природе кинетических процессов, приводящих к появлению сложного спектра деполаризованного рассеяния.

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

Поступила в редакцию  
18 декабря 1972 г.

Самаркандский  
Государственный университет  
имени Алишера Навои.

### Литература

- [1] Proc. Conf. Critical Phenom., Ed. M. S. Green, J. W. Sengers, NBS, Wash., 1966.
- [2] Proc. Scatter. Spectra Solids, Springer-Verlag N.Y. Inc., 1969.
- [3] J. de Phys., 33, 81, 1972.
- [4] И.Л.Фабелинский. Молекулярное рассеяние света, М., изд. Наука, 1965.
- [5] В.С.Старунов. Труды ФИАН, 39, 151, 1967.

- [ 6] А.К.Атаходжаев. Тепловое движение в жидкостях и растворах. Докторская диссертация. Самарканд, 1968.
- [ 7] J. Swift. Phys. Rev., 173, 257, 1968.
- [ 8] S. H. Chen, N. Polonsky-Ostrowsky. Opt. commun., 1, 64, 1969.
-