

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА РАССЕЯННОГО СВЕТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТА С ОСОБОЙ ТОЧКОЙ

Л.М. Сабилов¹, Д.И. Семенов¹, Х.С. Хайдаров¹, Ф.Р. Исмаилов¹,
И.А. Рахматуллаев²

¹Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан

²Национальный университет РУз, Ташкент, Узбекистан

(Получена 21.12.2018)

4-метилпиридиннинг сувдаги эритмасининг турли концентрацияларининг кенг температуралар оралиғида Манделъштам–Бриллюэн компонентасининг силжиш частотасини ёруғликнинг Релейча сочилиш чизигининг нозик структураси спектри экспериментал текширилди. Манделъштам–Бриллюэн компонентасининг концентрацияга боғлиқлиги ўрганилганда силжишнинг концентрация максимуми эритманинг махсус нуқтасига мос келади. Кузатилган силжиш максимуми зичликнинг адиабатик флуктуациясидаги концентрация флуктуацияси билан ўзаро таъсирида номоён бўлиши орқали тушунтирилди.

По спектрам тонкой структуры линии рэлеевского рассеяния света экспериментально изучено частотное смещение компонентов Манделъштама-Бриллюэна в водных растворах 4-метилпиридина при различных концентрациях и температурах. В концентрационной зависимости смещения компонентов Манделъштама-Бриллюэна обнаружен максимум смещения при концентрации, соответствующей особой точке раствора. Наблюдаемый максимум смещения обусловлен проявлением взаимодействия флуктуаций концентрации с адиабатическими флуктуациями плотности.

A frequency shift of Mandelshtam-Brillouin components in spectra of fine structure of Rayleigh light scattering was studied in aqueous solutions of 4-methylpyridine at various concentration and temperature. In the concentration dependence of the shift of Mandelshtam-Brillouin components we observed a maximum at a concentration corresponding to the singular point of the solution. The observed maximum of the shift is conditioned by manifestation of interaction between concentration fluctuations and adiabatic density fluctuations.

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования фазовых переходов и критических явлений в жидкостях и растворах представляют собой в настоящее время обширную область интересных и актуальных физических задач. Одним из наиболее общих физических явлений, сопровождающих фазовый переход, является сильное увеличение интенсивности рассеянного света, обусловленное ростом флуктуаций параметра порядка. Физический смысл этой величины для разных фазовых переходов различен [1]. Так, например, для критической точки расслаивания растворов параметром порядка является отличие концентрации от критической.

Флуктуации параметра порядка создают в среде оптические неоднородности, обуславливающие светорассеяние. Среднеквадратичная величина флуктуаций, их размеры и кинетика определяют интенсивность светорассеяния, ее угловую зависимость, а также спектральный состав рассеянного света. По этой причине

спектроскопия светорассеяния представляет собой мощный инструмент для изучения фазовых переходов и критических явлений [2, 3].

В настоящее время изучены несколько растворов, обладающих замкнутой областью расслаивания в координатах «температура-концентрация» [4-7]. К растворам, обладающим замкнутой областью расслаивания, относятся водные растворы метилпиридинов с добавками солей или тяжелой воды [8-15], водные растворы высших спиртов с добавкой солей [16], раствор глицерин-гваякол с малой добавкой воды [17-20]. Подробно фазовая диаграмма раствора глицерин-гваякол была исследована в [17]. Как показано в работе [20], полученные экспериментальные результаты и наблюдаемые особенности для этого раствора трудно объяснить имеющимися теориями для систем с замкнутой областью расслаивания [4, 5].

Растворы с замкнутой областью расслаивания обладают рядом свойств, еще требующих объяснений [20]. Отдельный интерес в этом плане представляют растворы неэлектролитов в воде. В водных растворах пиридина и его метилпроизводных (пиколинов) изменение концентрации неэлектролита и температуры раствора (при нормальном давлении и при отсутствии добавок соли или тяжелой воды) не приводит к расслаиванию. Несмотря на отсутствие точки расслаивания в этих растворах наблюдаются аномалии в рассеянии света в области малых концентраций неэлектролита. Выраженный максимум концентрационной зависимости коэффициента рассеяния света обнаружен при концентрации 0.1 м.д. для системы вода-пиридин и в области 0.06–0.09 м.д. для систем вода-метилпиридины [21-24].

Наличие в этих растворах максимума коэффициента рассеяния в области малых концентраций, особенности его температурного поведения и заметная асимметрия индикатрисы рассеяния объясняются в [24] значительным ростом флуктуаций концентрации. Согласно [24], при этих концентрациях и температурах водные растворы пиридина и метилпиридинов наиболее близки к критической точке расслаивания. Это предположение согласуется, в частности, с тем, что замена части молекул H_2O на молекулы D_2O , изменение давления или добавление небольшого количества обычной соли приводят к появлению в растворе замкнутой области расслаивания. В работах [25, 26] была развита концепция существования в таких растворах недостижимой критической точки расслаивания, позволившая авторам объяснить максимум концентрационной зависимости коэффициента рассеяния света и его зависимость от температуры, а также максимум асимметрии индикатрисы светорассеяния. Следует также отметить концепцию микрогетерогенного строения водных растворов неэлектролитов, развитую авторами работы [27] по результатам исследований методом дифракции рентгеновских лучей. Наконец, в работе [7] обосновывается возможность процесса структурного фазового перехода в спирто-водных растворах.

Если поведение интенсивности рассеяния света в водных растворах неэлектролитов изучено достаточно подробно [21-24], то информация о поведении спектральных характеристик рассеянного света в них в широком интервале концентраций практически отсутствует. Вместе с тем, изучение поведения таких параметров, как, например, частотное смещение компонентов тонкой структуры линии Релея и их спектральная ширина, позволяет получить гораздо больше информации о физических процессах, происходящих в водных растворах при изменении температуры и концентрации молекул неэлектролита.

С целью получения информации о характере температурно-концентрационного поведения спектральных характеристик рассеянного света в водном растворе неэлектролита в работах [28-30] были проведены исследования частотного смещения $\Delta\nu$ компонентов тонкой структуры линии Релея (компонентов Мандельштама-Бриллюэна) в водном растворе 4-метилпиридина. Спектры рассеяния изучались в зависимости от температуры t раствора (от 10 до 80°C) и концентрации x 4-метилпиридина в воде (1–0.1 м.д.).

Анализ результатов исследований, проведенный в [28-30], позволил авторам предположить существование в водных растворах 4-метилпиридина фазового перехода типа структурного в области малых концентраций неэлектролита. На основании сделанных в [28-30] предположений представляется интересным изучение температурного поведения $\Delta\nu$ в растворах 4-метилпиридин-вода при малых концентрациях неэлектролита в растворе.

Целью настоящей работы явилось экспериментальное изучение закономерностей изменения величины частотного смещения компонентов Мандельштама-Бриллюэна (КМБ) в спектре света, рассеянного в водных растворах 4-метилпиридина малых концентраций в зависимости от температуры раствора и концентрации неэлектролита в растворе.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры рассеяния Мандельштама-Бриллюэна регистрировали при помощи экспериментальной установки с двупроходным интерферометром Фабри-Перо, схематично представленной на рис. 1. Подробное описание установки приведено в [31].

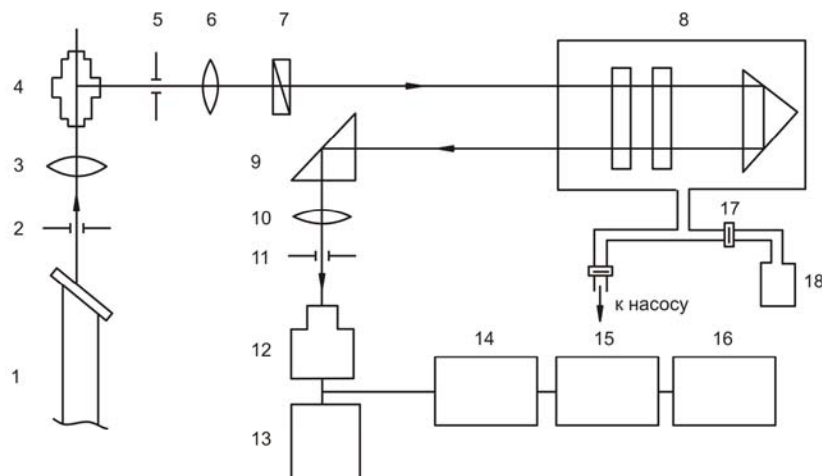


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для регистрации спектров тонкой структуры линии Рэлея: 1 – He-Ne лазер; 2 – диафрагма; 3 – объектив (120 мм); 4 – сосуд с исследуемой жидкостью; 5 – диафрагма; 6 – коллиматорный объектив (210 мм); 7 – поляризатор (призма Франка-Риттера); 8 – барокамера с двупроходным интерферометром Фабри-Перо; 9 – поворотная призма; 10 – камерный объектив (270 мм); 11 – диафрагма (0.25 мм); 12 – ФЭУ-79; 13 – блок питания ФЭУ; 14 – эмиттерный повторитель; 15 – линейный интенсивметр; 16 – самописец КСП-4; 17 – сверхзвуковой игольчатый нагреватель; 18 – баллон с азотом.

Угол рассеяния света составлял 90° . Ошибка при выставлении угла рассеяния не превышала 0.2° . Область дисперсии интерферометра при данной геометрии эксперимента составляла 0.625 см^{-1} , контраст интерференционной картины – 5×10^4 , острота полос – 35.

В качестве источника излучения использовали He-Ne лазер (длина волны излучения 632.8 нм) мощностью порядка 15 мВт. Ошибка в измерении величины частотного смещения КМБ $\Delta\nu$ не превышала 0.5%.

Для приготовления растворов (объемным методом) использовали образец 4-метилпиридина марки «хч» и бидистиллированную воду. Неопределенность в величине концентрации раствора не превосходила 10^{-4} м.д. 4-метилпиридина. Очистку компонентов раствора осуществляли путем трехкратной перегонки. После очистки образцы растворов запаивали в стеклянные цилиндрические кюветы при давлении ниже атмосферного.

В настоящей работе изучены растворы с концентрациями неэлектролита 0.2, 0.1, 0.08, 0.06, 0.05, 0.03, 0.015 и 0.005 мольной доли.

Кювету с образцом помещали в термостат, электронная схема которого позволяла стабилизировать температуру с точностью не хуже $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Спектры рассеяния изучались при температурах 20 и 70°C для каждого раствора.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Результаты измерения величины частотного смещения КМБ $\Delta\nu$ в растворах 4-метилпиридин-вода в зависимости от концентрации приведены на рис. 2 и 3 для температур 20 и 70°C соответственно.

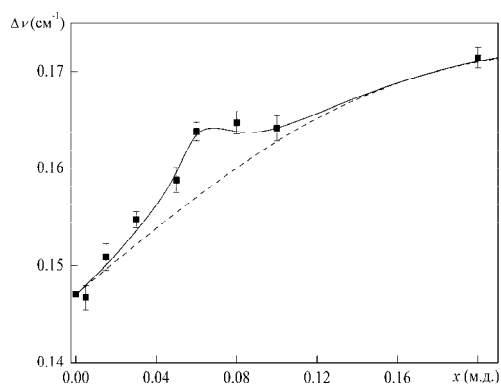


Рис. 2. Концентрационная зависимость смещения КМБ в водных растворах 4-метилпиридина при температуре 20°C . Сплошная линия – сглаживание данных. Пунктирная линия – «фоновая» часть зависимости.

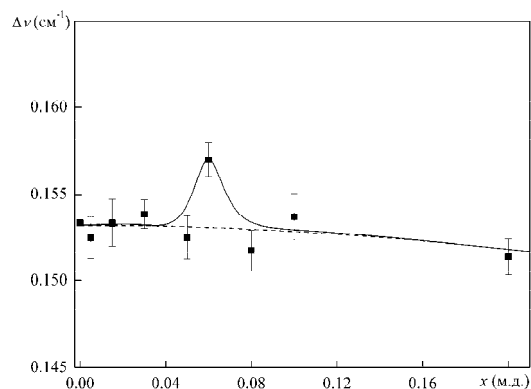


Рис. 3. Концентрационная зависимость смещения КМБ в водных растворах 4-метилпиридина при температуре 70°C . Сплошная линия – сглаживание данных. Пунктирная линия – «фоновая» часть зависимости

Как видно из рис. 2 и 3, изменение величины $\Delta\nu$ в зависимости от концентрации раствора происходит немонотонно. На изотермах зависимости $\Delta\nu(x)$ наблюдается максимум, положение которого по шкале концентрации не зависит

температуры растворов и соответствует концентрации $x=0.06$ м.д. При температуре 20°C максимум достаточно широкий. При повышении температуры до 70°C максимум заметно сужается.

Как уже упоминалось выше, в водных растворах 4-метилпиридина изменение концентрации неэлектролита и температуры раствора (при нормальном давлении и при отсутствии добавок соли или тяжелой воды) не приводит к расслаиванию. Однако раствор с концентрацией 0.06 м.д. пиколина при температуре около 70°C наиболее близок к критической точке расслаивания и характеризуется значительным уровнем флуктуаций концентрации (т.н. «особая» точка на диаграмме состояния в координатах «температура-концентрация»).

Совпадение концентрации, при которой имеет место максимум в зависимости $\Delta v(x)$ с концентрацией, соответствующей особой точке раствора (0.06 м.д.), а также поведение этого максимума с ростом температуры раствора, может служить указанием на то, что этот максимум обусловлен критическими флуктуациями концентрации, уровень которых растет по мере приближения температуры раствора к температуре особой точки.

Предположение о связи максимума на зависимости $\Delta v(x)$ с критическими флуктуациями концентрации согласуется с результатами, полученными при изучении раствора с особой точкой гваякол-глицерин [32]. Для этого раствора авторами работы [32] был экспериментально обнаружен максимум на концентрационной зависимости скорости гиперзвука при концентрации раствора, соответствующей критической.

Известно, что существование тонкой структуры линии Рэлея обусловлено присутствием в жидкости адиабатических флуктуаций давления, распространяющихся в среде в виде тепловых упругих (дебаевских) волн. Эффект модуляции рассеянного света этими волнами (предсказанный, независимо друг от друга, Мандельштамом и Бриллюэном) приводит к изменению частоты рассеянного света на величину Δv , которая может быть записана в виде:

$$\Delta v = 2nv_0(V/c)\sin(\theta/2),$$

где v_0 – частота возбуждающего света, n – показатель преломления, V – скорость звука, c – скорость света в вакууме, θ – угол рассеяния.

Наблюдаемый в наших экспериментах максимум зависимости $\Delta v(x)$ может быть обусловлен соответствующим максимумом концентрационной зависимости скорости распространения гиперзвука $V(x)$ в этих растворах при концентрации $x=0.06$ м.д.

Это предположение, и следовательно, связь максимума концентрационной зависимости смещения КМБ $\Delta v(x)$ с критическими флуктуациями концентрации, согласуется с экспериментальными результатами и выводами работы [32].

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании описанных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

Во-первых, в водных растворах 4-метилпиридина в концентрационных зависимостях величины частотного смещения компонентов Мандельштама-Бриллюэна $\Delta v(x)$ наблюдается максимум при концентрации 0.06 м.д. Согласно литературным данным, эта концентрация является критической для данного

раствора. При этой концентрации и температуре около 70°C раствор наиболее близок к состоянию расслоения и характеризуется сильными флуктуациями концентрации. При температуре 20°C максимум достаточно широкий. При повышении температуры до 70°C ширина максимума уменьшается.

Во-вторых, совпадение концентрации, при которой имеет место максимум в зависимости $\Delta\nu(x)$ с концентрацией, соответствующей особой точке раствора (0.06 м.д.), указывает на то, что этот максимум может быть обусловлен критическими флуктуациями концентрации. Предположение о связи максимума зависимости $\Delta\nu(x)$ с критическими флуктуациями концентрации согласуется с результатами, полученными при изучении раствора с особой точкой гваякол-глицерин [32], для которого был также экспериментально обнаружен максимум концентрационной зависимости скорости гиперзвука при концентрации раствора, соответствующей критической.

Описание этого максимума с помощью имеющихся теорий лежит за рамками настоящей работы и будет предпринято в дальнейшем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Д. Ландау, И.М. Лифшиц. Статистическая физика, ч.1 (Москва, Наука, 1976).
2. И.Л. Фабелинский. Избранные труды в 2 т. Под ред. В.Л. Гинзбурга (Москва, Физматлит, 2005); И.Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света (Москва, Наука, 1965).
3. И.Л. Фабелинский, УФН **164**, №9, 897 (1994).
4. J.S. Walker, C.A. Vause, Phys. Lett. A **79**, 421 (1980).
5. J.S. Walker, C.A. Vause, J. Chem. Phys. **79**, 2660 (1983).
6. М.А. Анисимов, А.В. Воронель, Е.Е. Городецкий, ЖЭТФ **60**, 1117 (1971).
7. М.А. Анисимов. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах (Москва, Наука, 1987).
8. R.J.L. Andon, J.D. Cox, J. Chem. Soc. (London), 4601 (1952).
9. J.D. Cox, J. Chem. Soc. (London), 4606 (1952).
10. Г.П. Рощина, М.Г. Антонова, Э.Д. Ищенко, Укр. физ. журн. **12**, №2, 315 (1967).
11. G.M. Schneider, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **76**, 325 (1972).
12. C.W. Garland, K. Nishigaki, J. Chem. Phys. **65**, 5298 (1976).
13. G.A. Larsen, C.M. Sorensen, Phys. Rev. Lett. **54**, 343 (1985).
14. C.M. Sorensen, G.A. Larsen, J. Chem. Phys. **83**, 1835 (1985).
15. J. Jacob, A. Kumar, S. Asokan, D. Sen, R. Chitra, S. Mazumder, Chem. Phys. Lett. **304**, 180 (1999).
16. С.А. Давидович, И.И. Шиндер, ЖЭТФ **95**, 1289 (1989).
17. С.В. Кривохижа, О.А. Луговая, И.Л. Фабелинский, Л.Л. Чайков, ЖЭТФ **89**, №1, 85 (1985).
18. С.В. Кривохижа, И.Л. Фабелинский, Л.Л. Чайков, Известия ВУЗов, Сер. радиофизика **30**, №2, 308 (1987).
19. С.В. Кривохижа, О.А. Луговая, И.Л. Фабелинский, Л.Л. Чайков, А. Цитровский, Л. Яни, ЖЭТФ **103**, №1, 115 (1993).
20. С.В. Кривохижа, И.Л. Фабелинский, Л.Л. Чайков, Письма ЖЭТФ **60**, №5, 333 (1994).
21. М.Ф. Вукс, Л.И. Лиснянский. В кн.: Критические явления и флуктуации в растворах (Москва, 1960).
22. Л.И. Лиснянский, М.Ф. Вукс, Вестник Ленингр. ун-та №4, 67 (1962).
23. В.Е. Эскин, А.Е. Нестеров, Укр. физ. журн. **9**, №5, 540 (1964).
24. М.Ф. Вукс. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах (Ленинград, Изд-во Ленингр. ун-та, 1977).

25. М.Н. Родникова, Л.В. Ланшина, И.А. Чабан, Доклады АН России **315**, №1, 148 (1990).
26. Л.В. Ланшина, М.Н. Родникова, И.А. Чабан, Журн. физ. химии **66**, №1, 204 (1992).
27. В.И. Корсунский, Ю.И. Наберухин, Журн. структ. химии **18**, №3, 587 (1977).
28. Л.М. Сабиров, Д.И. Семенов, Х.С. Хайдаров, Оптика и спектроскопия **102**, №6, 955 (2007).
29. Л.М. Сабиров, Д.И. Семенов, Х.С. Хайдаров, Оптика и спектроскопия **105**, №3, 405 (2008).
30. Н.Ф. Бункин, В.С. Горелик, Л.М. Сабиров, Д.И. Семенов, Х.С. Хайдаров, Квантовая электроника **40**, №9, 817 (2010).
31. Л.М. Сабиров, Я.Т. Туракулов, Т.М. Утарова, ЖЭТФ **79**, №6, 2263 (1980).
32. К.В. Коваленко, С.В. Кривохижа, И.Л. Фабелинский, Л.Л. Чайков, Краткие сообщения по физике ФИАН №11, 19 (2002).