

54  
A-33



Химический факультет

На правах рукописи

М. А. АНИСИМОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ  
СВЕТА В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ  
ТОЧКИ РАСТВОРЕНИЯ**

Физическая химия

Автореферат диссертации,  
представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук

**ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1968**



Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета МГУ.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор М. И. Шапаронов, кандидат физико-математических наук, доцент Д. К. Беридзе.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, А. М. Розен, кандидат физико-математических наук М. Ш. Гитерман.

Ведущее учреждение: Государственный научно-исследовательский институт азотной промышленности.

Автореферат разослан «    » 1968 г.

Защита состоится «    » 1968 г. на заседании Ученого совета физико-химического отделения (секция термодинамики) химического факультета МГУ.

Адрес: Москва, Ленинские горы, химический факультет, северная химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Ученый секретарь совета  
канд. физ.-мат. наук

(Л. В. Ланшина)

54,  
A-33

I

Исследование молекулярного рассеяния света является одним из наиболее чувствительных методов экспериментального изучения критической точки, поскольку интенсивность рассеянного света непосредственно связана с флуктуациями некоторого характерного параметра, аномально возрастающими в критической точке вследствие роста восприимчивости (критическая опалесценция). В критической точке чистого вещества характерным параметром является плотность, а восприимчивость - изотермическая сжимаемость. В критической точке двойного раствора характерный параметр - концентрация, а восприимчивость - величина  $(\partial x / \partial \mu)_{p,T}$  ( $\mu$  - химический потенциал,  $x$  - концентрация).

Рефериремая работа в основном посвящена экспериментальному исследованию критической опалесценции в окрестности критической точки раствора системы н-амиловый - спирт - нитрометан.

Диссертация состоит из четырех глав.

В первой главе дается краткий обзор теории критической точки и критической опалесценции. Современное состояние теории критической точки освещается лишь в той мере, в какой это представляется необходимым для анализа экспериментальных результатов. Существующая теория критической опалесценции не учитывает рассеяние на флуктуациях ориентации, и свет, рассеянный под углом  $\Theta = 90^\circ$ , считается полностью поляризованным. Поэтому один из параграфов первой главы посвящен анализу поведения степени деполаризации рассеянного света в окрестности критической точки. Проведены феноменологические расчеты, показывающие, что степень деполаризации дипольного рассеяния  $\Delta(90)$  не имеет аномалии в окрестности критической точки, независимо от того, насколько велики отклонения от закона Релея, т.е.

$$\Delta_u(90) = \frac{H_u(90)}{V_u(90)} \quad \text{и} \quad \Delta_v(90) = \frac{H_v}{V_v(90)} \quad \text{являются монотонно}$$

1-1387

Центральная научная  
библиотека  
Академии наук Киргизской ССР

330108



убывающими функциями  $T - T_c^2$ , а  $\Delta_h(90) = \frac{H_h(90)}{V_h} = 1$ .

Индекс  $u$  показывает, что падающий свет неполяризован,  $v$  - падающий свет имеет вертикальную поляризацию,  $h$  - падающий свет имеет горизонтальную поляризацию. Угловая зависимость  $\Delta_u(\theta)$ ,  $\Delta_v(\theta)$  и  $\Delta_h(\theta)$  отличается от релеевской, кроме того появляется дисперсия степени деполаризации.

Полученные результаты являются вполне строгими в рамках следующих допущений:

- а) рассеяние является дипольным и однократным;
- б) флуктуации плотности, ориентации и концентрации независимы.

Есть все основания полагать, что в области, где корреляционная длина сравнима с длиной волны света, наряду с дипольным рассеянием, которое является основным, необходимо также учитывать рассеяние более высокого порядка чем дипольное (квадрупольное и т.д.). Что касается второго допущения, то независимость флуктуаций плотности и концентрации обеспечивается возможностью выбора в качестве независимых переменных температуры, плотности и концентрации. Допущение о независимости друг от друга флуктуаций ориентации и концентрации хорошо оправдывается на опыте вдали от критической точки, но не является очевидным в окрестности этой точки.

В первой части второй главы рассматриваются общие вопросы практики исследования критической опалесценции. Экспериментальное исследование критической точки вообще и критической опалесценции в частности является трудной задачей. Основные трудности эксперимента: проблема определения критических параметров, необходимость тщательного термостатирования, гравитационный эффект, примеси, длительность установления термодинамического равновесия. При исследовании

довании критической опалесценции, кроме того, возникает проблема, связанная с особенностью рассеяния излучения в мутной среде (многократное рассеяние).

Критические явления в жидких растворах представляют собой наиболее простой пример для экспериментальной проверки общих вопросов теории критической точки. Например, только в случае расслаивающихся растворов оказывается возможным подобрать такую систему, где многократное рассеяние практически отсутствует. Известно, что многократное рассеяние тем сильнее, чем больше коэффициент рассеяния среды и оптический путь (диаметр кюветы с раствором). Коэффициент рассеяния на флуктуациях концентрации.

$$R_K(q) \sim (\partial n / \partial x)^2 (\Delta x_q)^2, \quad (q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}) \quad (I)$$

где  $n$  - показатель преломления,  $\lambda$  - длина волны света.

Подбирая раствор с достаточно малым значением  $\partial n / \partial x$ , можно избежать многократного рассеяния. Такой возможности нет при исследовании критической опалесценции в чистом веществе, так как коэффициент рассеяния на флуктуациях плотности пропорционален  $(\partial n / \partial \rho)^2$  ( $\rho$  - плотность), а величина  $\partial n / \partial \rho$  велика для всех веществ. Многократное рассеяние надо учитывать и при исследовании критической опалесценции в растворах полимеров (где значение  $\partial n / \partial x$  велико) и, вероятно, при исследовании опалесценции в твердых телах.

С помощью экспериментального исследования критической опалесценции можно решать следующие задачи:

1. Исследовать термодинамические свойства системы ( $\partial \mu / \partial x$  или  $\partial \rho / \partial \rho$ ) в окрестности критической точки.
2. Находить радиус корреляции флуктуаций и оценить величину среднего радиуса межмолекулярного взаимодействия.



## 3. Определять функцию корреляции.

Разумеется решение этих задач возможно лишь при условии отсутствия или исключения многократного рассеяния. В свою очередь однократное рассеяние складывается из дипольного рассеяния света на флуктуациях плотности, концентрации и ориентации и, в общем случае, из рассеяния более высоких порядков чем дипольное. Теория критической опалесценции Орнштейна-Цернике в любом варианте относится лишь к однократному дипольному рассеянию на флуктуациях концентрации или плотности (в чистых веществах). Этот факт обычно игнорируется при анализе экспериментальных результатов, и с формулой Орнштейна-Цернике сравнивают суммарную интенсивность рассеянного света. При используемых обычно значениях

( $\theta = 30-140^\circ$ ,  $\lambda = 4000-6000 \text{ \AA}$ ) и состояниях, не влишком близких к критической точке, всегда будет получаться результат Орнштейна-Цернике. Действительно, независимо от вида корреляционной функции, можно написать /1,2,3/ для достаточно малых  $qz$

$$R_K(q) = \text{const} \int C(z) \frac{\sin qz}{qz} dV / \int C(z) dV \approx \text{const} / (1 + \frac{1}{6} q^2 L^2), \quad (2)$$

где  $L$  - радиус корреляции,  $V$  - объём,

$$L = \int z^2 C(z) dV / \int C(z) dV. \quad (3)$$

Корреляционная функция  $C(z)$  не должна зависеть от оптических свойств системы. Поскольку (2) характеризует только дипольное рассеяние, функцию  $C(z)$  надо находить обратным Фурье-преобразованием индикатрисы дипольного рассеяния. В противном случае для растворов с разными значениями  $\frac{dn}{dx}$  (вклад квадрупольного рассеяния сильно зависит от разницы между показателями преломления неоднородностей и окружающей среды) будут получаться функции различных типов.

Анализ опубликованных в печати экспериментальных работ по-

казывает, что, как правило, отклонения от теории Орнштейна-Цернике наблюдались при исследовании растворов с большими значениями. Результаты этих работ нуждаются в поправках на многократное рассеяние и, возможно, на рассеяние более высокого порядка чем дипольное.

Если показатель преломления - монотонная функция состава, то величина  $\frac{\partial n}{\partial x}$  пропорциональна разности между показателями преломления компонентов  $|n_2 - n_1| = \Delta n$ . Для проверки теории критической опалесценции удобнее всего исследовать растворы, где  $\Delta n \approx 0,02-0,05$ . В таких растворах интенсивность рассеяния света на флуктуациях концентрации вблизи критической точки достаточно велика, чтобы можно было пренебречь рассеянием на флуктуациях плотности и ориентации и, в то же время, достаточно мала, чтобы можно было пренебречь многократным рассеянием и рассеянием более высокого порядка, чем дипольное. Система  $n$ -амиловый спирт-нитрометан ( $\Delta n_D = 0,0281$ ) была выбрана для исследования в ней критической опалесценции именно по этим соображениям. Кроме того, вследствие близости критической температуры растворения к комнатной сложная задача термостатирования была облегчена.

Во второй части второй главы рассмотрена методика экспериментального исследования критической опалесценции в растворе  $n$ -амиловый спирт-нитрометан.

Нитрометан и  $n$ -амиловый спирт после химической очистки и перегонки имели следующие свойства:

	$CH_3NO_2$	$n-C_5H_{11}OH$
Плотность $\rho_4^{20}$	1,13785	0,8145
Плотность $\rho_4^{30}$	1,12447	0,8075
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,38232	1,40985
Температура кипения (760 мм рт.ст)	101,1-101,2 °C	138,0 °C



С целью определения критических параметров нами было изучено равновесие жидкость-жидкость в растворе  $n-C_5H_{11}OH-CH_3NO_2$ . Оказалось, что критическая температура  $t_c = 27,71 \pm 0,01^\circ C$  и критический состав  $x_c = 62 \pm 1$  % мол.  $CH_3NO_2$ . Более точное значение критического состава дают измерения интенсивности рассеянного света при условии, что показатель преломления — монотонная функция состава. В результате таких измерений было получено, что  $x_c = 62,5 \pm 0,1$  % мол.  $CH_3NO_2$ . Для анализа результатов измерения интенсивности рассеянного света необходимо иметь данные о плотности и показателе преломления растворов. Поэтому были измерены плотность в растворах  $n-C_5H_{11}OH-CH_3NO_2$  различного состава при  $30^\circ C$  и показатели преломления при двух длинах волн ( $4360 \text{ \AA}$  и  $5460 \text{ \AA}$ ). В пределах ошибок опыта

$$\rho = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2, \quad (4)$$

где  $\rho_1, \rho_2$  — плотности чистых компонентов,  $v_1, v_2$  — доли. Показатели преломления измерялись на рефрактометре Пульфрика при различных температурах. Зависимость показателя преломления от температуры всюду оказалась линейной. В системе  $n-C_5H_{11}OH-CH_3NO_2$  показатель преломления — монотонная функция состава.

Стремление подойти как можно ближе к критической точке вызвало необходимость создания термостатирующей установки позволяющей поддерживать температуру с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-4}^\circ C$  постоянной в течение 15–20 (а в случае необходимости и больше) часов. Такая точность и длительность термостатирования дала возможность измерить интенсивность рассеянного света при температурах, отстоящих от критической всего на несколько тысячных долей градуса. Конструкция термостата была предложена Г.Г.Муттиком.

Термостат представляет собой два толстостенных коаксиальных

алюминиевых цилиндра, разделенных теплоизоляцией. Цилиндры помещены в светотеплоизолирующий кожух. Внешний цилиндр олужит для поддержания постоянной температуры в пространстве, занимаемом внутренним цилиндром. В полость внутреннего цилиндра вставлялась кювета с исследуемым веществом. На поверхность цилиндров намотаны плечи электрического моста и нагреватель. Сопротивление одного из плечей моста переменное — параллельно подключен магазин сопротивлений. Мост находится в равновесии при строго определенной температуре. При изменении температуры появляется сигнал разбаланса моста, который регистрируется и усиливается усилителем Ф И 6(2). Положительный сигнал увеличивает ток нагревателя, отрицательный — запирает схему. Указанную высокую точность термостатирования можно было достичь лишь при температурах, близких к комнатной, так как при повышении температуры возрастали температурные градиенты.

Разность между температурой опыта  $T$  и критической температурой  $T_c$  или температурой расслоения  $T_S$  ( $T - T_c$  или  $T - T_S$ ) фиксировалась с помощью метастатического термометра с шкалой в  $1^\circ$  и ценой деления  $0,002^\circ$ . На этой шкале можно было легко регистрировать относительное изменение температуры  $\pm 0,0005^\circ$ . Начало расслоения определялось визуально. Малая скорость охлаждения ( $0,001$  град/час) позволила уменьшить произвол в определении  $T_c$  (или  $T_S$ ) до  $0,001^\circ$ . Метастатический термометр был настроен на абсолютную шкалу температур с точностью  $\pm 0,005^\circ$ . Критическая температура, определенная с помощью оптических измерений оказалась равной  $27,72^\circ C$ . Время установления равновесия при  $T - T_c \leq 0,01^\circ$  достигало 8–10 часов.

Для исследования углового распределения интенсивности и степени деполаризации рассеянного света была использована установка описанная в работе /4/. Фотоумножитель ФЭУ-19 был заменен на более



чувствительный и имеющий меньший темновой ток ФЭУ-64. Рассеяние света исследовалось при четырнадцати углах рассеяния от  $\theta = 30^\circ$  до  $\theta = 140^\circ$ . Интенсивность рассеяния света измерялась по отношению к интенсивности света, рассеянного бензолом при  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 4360 \text{ \AA}$  и  $\theta = 90^\circ$ .

Кювета для исследуемого раствора была изготовлена из оптического стекла. Внутри кюветы вклеено черное полукольцо, поглощающее падающий свет /4/. Внутренний диаметр кюветы 30 мм. Для характеристики угловой зависимости интенсивности рассеянного света использовалась величина

$$R_{\text{отн}}(\theta)/(1+\cos^2\theta) = \mathcal{J}'(\theta) - \text{приведенная}$$

интенсивность ( $R_{\text{отн}}(\theta)$  - относительный коэффициент рассеяния исследуемого раствора). Измерения приведенной интенсивности производились при четырех длинах волн падающего света:  $4050 \text{ \AA}$ ,  $4360 \text{ \AA}$ ,  $5460 \text{ \AA}$  и  $5780 \text{ \AA}$ . Источник света - ртутная лампа ДРШ-250. Для монохроматизации падающего света применялись светофильтры с чистотой выделения 98-99%. Вводились поправки:

на изменение рассеиваемого объема -  $\sin\theta$ , на показатель преломления (отношение показателя преломления раствора к показателю преломления бензола) и на ослабление света  $e^{\alpha d}$  ( $\alpha$  - коэффициент экстинкции,  $d$  - диаметр кюветы). Коэффициент экстинкции рассчитывался по формуле, полученной в работе /5/. При  $T - T_c = 0,005^\circ$   $\exp(\alpha d) \approx 1,08$  ( $\lambda = 4360 \text{ \AA}$ ). Средняя случайная ошибка в определении приведенной интенсивности составляла  $\pm 4-5\%$ , а в определении асимметрии  $\mathcal{J}'(0)/\mathcal{J}'(180) \pm 2\%$ .

При исследовании степени деполаризации случайная ошибка в определении  $\Delta_u$  и  $\Delta_v$  составляла  $\pm 5\%$ , а в определении  $\Delta_h \pm 10\%$ .

В третьей главе излагаются результаты исследования критической опалесценции в растворе *n*-амиловый спирт-нитрометан. Согласно теории Орнштейна-Цернике коэффициент рассеяния на флуктуациях кон-

центрации

$$R_K(\theta) = \frac{4\pi^2}{\lambda_m^4} \frac{1+\cos^2\theta}{2} \left( \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \right)^2 kT / \left( \alpha + \beta \left( \frac{4\pi}{\lambda_m} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \right), \quad (5)$$

где  $\alpha \sim \partial\mu/\partial x$ ,  $\beta$  - параметр, характеризующий межмолекулярное взаимодействие,  $\lambda_m$  - длина волны света в среде.

В приближении Дебая /1-3/

$$\alpha = \Omega (T - T_c) / T_c, \quad (6)$$

$$\beta = \frac{1}{6} \Omega \ell^2, \quad (7)$$

где  $\Omega$  - величина, характеризующая разность энергий взаимодействия однородных и разнородных молекул ( $\Omega$  не зависит от температуры и концентрации),  $\ell$  - средний радиус межмолекулярного взаимодействия.

Экстраполируя  $R_K(\theta)$  к  $\theta = 0$  и  $\theta = 180^\circ$ , можно рассчитать радиус корреляции:

$$L^2 = \frac{3\lambda_m^2}{8\pi^2} \left\{ \frac{R(0)}{R(180)} - 1 \right\}. \quad (8)$$

Если  $\alpha$  и  $\beta$  имеют вид (6) и (7), то величины  $L^2$  и  $\ell^2$  связаны соотношением Дебая (для критической концентрации):

$$L^2 = \ell^2 T_c / (T - T_c). \quad (9)$$

Соотношения (5) и (8) являются общими, так как не связаны с конкретным видом коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ . Они справедливы и для нерасслаивающихся растворов, так как в них не входят критические параметры. Соотношения (6), (7) и (9) справедливы лишь для растворов с верхней критической точкой, когда межмолекулярное взаимодействие можно аппроксимировать потенциалом Ван-дер-Ваальса.

При приближении к критической точке растворения системы  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}-\text{CH}_3\text{NO}_2$  как по концентрации так и по температуре интенсивность рассеянного света резко возрастает. Особенно сильно растет рассеяние "вперед". Асимметрия индикатрисы становится заметной при  $\tau = \frac{T - T_c}{T_c} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ , при уменьшении  $T - T_c$  или  $T - T_c$  асимметрия увеличивается. Оказалось, что во всех случаях обратная



величина приведенной интенсивности линейно зависит от  $\sin^2 \frac{\theta}{2}$  в соответствии с (5).

Экстраполяцией приведенной интенсивности к нулевому углу рассеяния можно найти  $\alpha \sim \frac{\partial \mu}{\partial x}$ . Зависимость  $\frac{\partial \mu}{\partial x}$  от  $\tau = \frac{T-T_c}{T_c}$  и  $\psi = \frac{x-x_c}{x_c}$  можно представить в виде:

$$\partial \mu / \partial x = A \tau^\delta + B \psi^\beta \quad (10)$$

В классической теории критической точки [6]  $\delta=1$  и  $\beta=2$ . В нашем случае оказалось, что при  $1,3 \cdot 10^{-5} \lesssim \tau \lesssim 1,3 \cdot 10^{-4}$

$\delta = 1 \pm 0,1$ , однако при  $\tau > 1,3 \cdot 10^{-4}$   $\delta = 1,25 \pm 0,05$ . Полученный результат можно объяснить с позиций классической теории критической точки: когда  $\tau$  меняется на порядок, возможно сказывается влияние нелинейных членов в разложении  $\frac{\partial \mu}{\partial x}$  по степеням  $\tau$ . В этом случае  $\delta = \delta(\tau)$ . Но возможно и другое объяснение. При больших  $\tau$  наблюдается особенность в поведении  $\frac{\partial \mu}{\partial x}$  в зависимости от  $\tau$ , которая исчезает при малых  $\tau$ , например вследствие присутствия малых количеств примеси. Примеси могут мало влиять на величину интенсивности рассеянного света, но сильно искажать характер особенности. Такая интерпретация согласуется с результатом Фишера [7]:  $\delta = 1,25$ , индикатриса мало отличается от индикатрисы Орнштейна-Цернике. Прямые  $\frac{1}{J'(\theta)}(\tau)$ , полученные для разных длин волн  $\lambda$ , пересекают ось  $\tau$  в одной точке  $\tau = 0 \pm 3 \cdot 10^{-6}$ ; что доказывает корректность (в пределах ошибки опыта) нахождения  $\frac{\partial \mu}{\partial x}$  экстраполяцией  $J'(\theta)$  к нулевому углу рассеяния. В пределах погрешности опыта  $\beta=2$ , однако точность определения  $\psi$  на два порядка меньше, чем  $\tau$ .

Рассчитанный по формуле (8) радиус корреляции  $L$  возрастает от  $300 \text{ \AA}$  при  $\tau \approx 1 \cdot 10^{-3}$  до  $3200 \text{ \AA}$  при  $\tau \approx 1,3 \cdot 10^{-5}$ . Значения  $L$ , вычисленные для различных  $\lambda$  как правило совпадают вплоть до  $\tau \approx 1,3 \cdot 10^{-5}$ . Так как  $1/L^2 \sim \partial \mu / \partial x$ , то температурная зависи-

мость  $1/L^2$  характеризует температурную зависимость  $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ , причем с большей точностью чем  $1/J'(\theta)$ , так как ошибка в определении  $\frac{J'(\theta)}{J'(\theta)}$  меньше чем в определении  $J'(\theta)$ . При  $\tau \lesssim 1,3 \cdot 10^{-4}$  величина  $1/L$  линейно зависит от  $(T-T_c)^{1/2}$ , при  $\tau > 1,3 \cdot 10^{-4}$  линейность нарушается. При больших  $\tau$  ошибка в определении  $L$  возрастает, так как асимметрия индикатрисы уменьшается. Для линейного участка параметр  $\ell$ , определенный по формуле Дебая (9), оказался равным  $12 \text{ \AA}$ . Ошибка в определении  $\ell$  при  $\tau \approx 10^{-4}$  составляет  $\pm 5\%$ , при  $\tau < 3 \cdot 10^{-5}$  ошибка возрастает до 10-15% вследствие неточности определения  $T-T_c$ . Параметр  $\ell$ , определенный непосредственно из наклона прямой Орнштейна-Цернике как для критической концентрации, так и для других концентраций раствора, имеет такое же значение. Не наблюдается никакого увеличения  $\ell$  при приближении к критической точке. Полученные значения согласуются со значениями  $\ell \approx 11 \text{ \AA}$ , рассчитанными в предположении, что межмолекулярный потенциал имеет вид:  $U(r) = -\frac{\text{const}}{r^6}$

Степень деполаризации рассеянного света исследовалась в растворе критического состава при различных состояниях поляризации падающего света и  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ . Угловая зависимость величин  $\Delta_u(\theta)$  и  $\Delta_h(\theta)$  находится в соответствии с соотношениями для дипольного нерелееевского рассеяния, полученными в первой главе. Однако в температурной зависимости  $\Delta_u(90)$ ,  $\Delta_v(90)$  и  $\Delta_h(90)$  обнаружены аномалии при  $\tau \lesssim 3-6 \cdot 10^{-4}$ . Величины  $\Delta_u(90)$ ,  $\Delta_v(90)$  и  $\Delta_h(90)$  возрастают вблизи критической точки (величина  $\Delta_u(90)$  достигает значения  $\sim 0,02$  при  $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$ , так как аномалии в поведении степени деполаризации наблюдаются в области, где корреляционная длина  $L$  возрастает на порядок (от  $300 \text{ \AA}$  до  $3000 \text{ \AA}$ ), то их можно было бы объяснить особенностями рассеяния света на крупных неоднородностях. Однако величину  $\Delta_h(90)$  можно определить не только как  $H_h(90)/V_h$ ,



но и как  $H_h(90)/H_v$ , так как для любой изотропной среды справедливо соотношение взаимности /8/:

$$H_v = V_h \quad (II)$$

Величины  $\Delta_h(90)$  определенные указанными двумя способами не совпадают при  $\tau < 6 \cdot 10^{-4}$ , следовательно соотношение (II) не выполняется. Невыполнение соотношения взаимности может быть вызвано лишь аппаратными эффектами. Присутствие многократного рассеяния и паразитного света, составляющих 1-2% от общей интенсивности, не влияя существенно на индикатрису рассеяния и на угловую зависимость величин  $\Delta_u(\theta)$  и  $\Delta_h(\theta)$  может сильно исказить результаты измерений малых величин  $\Delta_u(90)$  и  $\Delta_v(90)$  или отношения малых величин  $\Delta_h(90)$ . Таким образом, при существующей методике измерения  $\Delta_u(90)$ ,  $\Delta_v(90)$  и  $\Delta_h(90)$  видимо нет возможности отделить вклад молекулярных эффектов от вклада аппаратных эффектов. Подбирая растворы с еще меньшим значением  $\partial n/\partial x$  можно вообще избежать многократного рассеяния, но рассеяние более высоких порядков, чем дипольное, которое, как предполагается, вызывает аномалии в поведении  $\Delta_v$ ,  $\Delta_u$  и  $\Delta_h$ , также уменьшится. Величина  $\Delta_u(90)$  может служить для грубой оценки вклада многократного рассеяния и рассеяния высших порядков.

В четвертой главе рассматриваются границы применимости теории Дебая и возможности расчета среднего радиуса взаимодействия молекул в реальных системах (в том числе в растворах с нижней критической точкой растворения). Расчеты выполнены в рамках классической теории критической точки.

Если представить изменение термодинамического потенциала Гиббса при образовании раствора в виде:

$$\Phi - \Phi^0 = kT(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2) + \frac{1}{2} \mathcal{E}(\tau) V \varphi_1 \varphi_2, \quad (I2)$$

то для критической концентрации, ограничиваясь линейным членом разложения  $\mathcal{E}(\tau)$  по  $\tau - \tau_c$ , получим:

$$\alpha = \left\{ \mathcal{E}_c - \tau_c \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \tau} \right)_c \right\} \frac{\tau - \tau_c}{\tau_c}. \quad (I3)$$

Кроме того, можно показать, что

$$\ell = \frac{1}{6} \mathcal{E}(\tau) \ell^2, \quad (I4)$$

где  $\ell$  - некоторая характерная длина; конечная в критической точке и по порядку близкая к радиусу действия межмолекулярных сил. Так как /6/

$$\frac{\alpha}{\beta} = \kappa^2, \quad (\kappa^2 = 6/\ell^2) \quad (I5)$$

то

$$\ell^2 = \ell^2 \tau_c / (\tau - \tau_c) \left\{ 1 - \frac{\tau_c}{\mathcal{E}_c} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \tau} \right)_c \right\}. \quad (I6)$$

При  $\tau_c \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \tau} \right)_c \ll \mathcal{E}_c$  формула (I6) переходит в соотношение Дебая (9). Ясно, что соотношение (9) нельзя использовать для расчета

$\ell$  в растворах с нижней критической точкой, так как в последнем случае  $\tau_c \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \tau} \right)_c > \mathcal{E}_c$  и  $1 - \frac{\tau_c}{\mathcal{E}_c} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \tau} \right)_c < 0$ .

В гиперкритической точке, где верхняя и нижняя критическая точки сливаются,  $\mathcal{E}_c = \tau_c \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \tau} \right)_c$  (всегда  $\mathcal{E}_c > 0$ ).

$$\alpha = - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \tau^2} \right)_c (\tau - \tau_c)^2 \quad (I7)$$

и

$$\ell^2 = \ell^2 / \left( - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \tau^2} \right)_c (\tau - \tau_c)^2. \quad (I8)$$

Величину  $\ell$  можно найти также непосредственно из наклона прямой  $\frac{1}{\beta(\theta)} \sim \alpha + \beta q^2$  (в том числе в таких нерасслаивающихся растворах, как  $\beta$ -пиколин-вода, где наблюдается заметная асимметрия индикатрисы рассеянного света). Однако в большинстве случаев феноменологический параметр не связан с радиусами межмолекулярного взаимодействия таким простым образом, как в теории Дебая. Теория Дебая эквивалентна нулевому приближению теории строго регулярных растворов или приближению Брэгга-Вильямса в теории бинарных сплавов. В этих приближениях не учитывается влияние энергетической неравноценности взаимодействия однородных и разнородных молекул на характер



их распределения. Поэтому в таком приближении  $\mathcal{E}$  ( в теории Дебая величина  $\mathcal{R}$  ) не зависит от температуры и концентрации. Связь термодинамического параметра  $\mathcal{E}$  с энергиями межмолекулярного взаимодействия можно установить лишь в результате последовательного статистического расчёта  $\mathcal{E}$ , что для большинства реальных систем является чрезвычайно трудной задачей.

Интересно оценить влияние примесей на результаты исследования интенсивности рассеянного света, так как известно, что даже малые количества примесей ( $< 0,1\%$ ) могут изменить критическую температуру на  $1-2^\circ\text{C}$ . В присутствии примесей фактически исследуется не зависимость  $\frac{\partial\mu}{\partial x}$  от  $T-T_c$ , а зависимость  $\frac{\partial\mu}{\partial x}$  от  $T-T_s$  ( где  $T_s$  - температура расслоения системы в присутствии малого количества примеси  $m \ll x$ ,  $T_s \neq T_c$  ):

$$\partial\mu/\partial x = (\partial\mu/\partial x)_{s,m} + (\partial^2\mu/\partial x\partial T)_s(T-T_s). \quad (19)$$

При  $T-T_s=0$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{s,m} = \left\{ \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x\partial T}\right)_c \frac{dT_s}{dm} + \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x\partial m}\right)_c \right\} m = Km. \quad (20)$$

Слагаемые  $\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x\partial T}\right)_c \frac{dT_s}{dm}$  и  $\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x\partial m}\right)_c$  всегда имеют разные знаки. Поскольку  $(\partial\mu/\partial x)_{s,m} > 0$ , то в случае, когда  $K=0$ , необходимо учесть член, квадратичный по  $m$ . Таким образом, несмотря на чувствительность критических параметров по отношению к примесям (величины  $dT_s/dm$  и  $(\partial^2\mu/\partial x\partial m)_c$  велики), результаты исследования интенсивности рассеянного света в зависимости от  $T-T_s$  ( в присутствии малых количеств примеси ) могут в ряде случаев практически совпадать с результатами исследования рассеянного света в чистом растворе.

#### Выводы

1. Проведены феноменологические расчёты, показывающие, что степень депolarизации однократного дипольного рассеяния не имеет аномалии вблизи критической точки независимо от того, насколько велики

отклонения от закона Релея.

2. Проанализированы требования, предъявляемые к эксперименту в критической точке и к обработке экспериментальных результатов. В экспериментальных работах, посвященных исследованию критической опалесценции как правило не учитывается тот факт, что с теорией Орнштейна-Цернике можно сопоставить только интенсивность однократного дипольного рассеяния на флуктуациях концентрации (плотности).

3. Построена термостатирующая установка, позволяющая поддерживать температуру постоянной в пределах  $\pm 5 \cdot 10^{-4} \text{C}$  в течение длительного времени (15-20 часов). Это позволило проводить измерения при температурах, отстоящих от критической не более чем на несколько тысячных градуса.

4. Исследована критическая опалесценция в растворе  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}-\text{CH}_2\text{NO}_2$ . Эта система удобна для экспериментальной проверки теории критической опалесценции, так как интенсивность рассеяния света здесь достаточно мала, чтобы можно было пренебречь многократным рассеянием и, в то же время, достаточно велика в непосредственной близости к критической точке, чтобы можно было пренебречь рассеянием света на флуктуациях плотности и ориентации.

5. Показано, что угловая зависимость интенсивности рассеянного света во всех изученных случаях согласуется с теорией Орнштейна-Цернике. Используемый в настоящее время при исследовании рассеяния видимого света интервал значений  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  ( $\theta = 30-140^\circ$ ,  $\lambda = 4000-6000 \text{ \AA}$ ) настолько узок, что, возможно, в этом интервале для дипольного однократного рассеяния всегда будет получаться результат Орнштейна-Цернике, независимо от вида корреляционной функции.

6. Исследована температурная зависимость производной химического потенциала по концентрации в окрестности критической точки.



Оказалось, что при  $1,3 \cdot 10^5 \lesssim \tau \lesssim 1,3 \cdot 10^{-4}$  величина  $\partial\mu/\partial x$

линейно зависит от  $\tau$  и обращается в нуль в критической точке. Показатель степени в выражении  $\partial\mu/\partial x = A\tau^\delta$  равен  $1 \pm 0,1$ . При  $\tau > 1,3 \cdot 10^{-4}$

$\gamma \approx 1,25$ . Этот результат можно объяснить с позиций классической теории критической точки. Когда  $\tau$  меняется на порядок, высшие члены разложения  $\frac{\partial\mu}{\partial x}(\tau)$  приводят к отклонению от линейной зависимости. Однако возможно и другое объяснение: при больших  $\tau$  наблюдается особенность в поведении  $\partial\mu/\partial x$ , которая исчезает при малых  $\tau$  из-за наличия примесей. Характер зависимости  $\partial\mu/\partial x$  от концентрации в пределах погрешности опыта согласуется с классической теорией критической точки.

7. Рассчитаны радиус корреляции ( $L$ ) и средний радиус межмолекулярного взаимодействия ( $\ell$ ).

При  $\tau \lesssim 1,3 \cdot 10^{-4}$  наблюдается зависимость  $1/L^2 \sim (\tau - \tau_c)^{1/2}$ . Параметр  $\ell$  равен  $12 \text{ \AA}$ , что согласуется с теоретическими оценками.

8. Исследована степень деполяризации рассеянного света при различных состояниях поляризации падающего света. Обнаружены аномалии в поведении  $\Delta_u(90)$ ,  $\Delta_v(90)$  и  $\Delta_h(90)$  при  $\tau \lesssim 3-6 \cdot 10^{-4}$ . Однако при существующей методике определения  $\Delta_u$ ,  $\Delta_v$  и  $\Delta_h$  нет возможности отделить вклад молекулярных эффектов от аппаратных.

9. В рамках термодинамической теории растворов неэлектролитов и феноменологической теории критических флуктуаций проведен расчёт коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  в формуле Орнштейна-Цернике ( $\frac{1}{J(q)} \sim \alpha + \beta q^2$ ). Получено соотношение, связывающее  $L$  и  $\ell$ , справедливое для верхней и нижней критических точек растворения. Формула Дебая является частным случаем этого соотношения. Её можно применять лишь для растворов простой структуры с верхней критической точкой. Рассмотрено влияние примесей на термодинамические свойства расслаивающихся растворов и на результаты исследования интенсивности рассеяния света.

Центральная научная  
библиотека  
Академии наук Киргизской ССР

330108

## ЛИТЕРАТУРА

1. Debye P. «J. Chem. Phys.», 31, 680, 1959.
2. Debye P. Conference on Non Crystalline Solids, New York, 1960, p. 1-20.
3. Debye P. Proceedings of the Interdisciplinary Conference on Electromagnetic Scattering. Oxford - Lond. - N. York. - Paris, 1963, p. 393-401.
4. Закурдаева Н. П., Петрова А. А., Броншвагер В. С., Беридзе Д. К. «Заводская лаб.», № 11, 1407, 1964.
5. Chu B. «J. Phys. Chem.», 67, 1969, 1963.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
7. Fisher M. «J. Math. Phys.», 5, 944, 1964.
8. Perrin F. «J. Chem. Phys.», 10, 415, 1942.

Список работ, в которых опубликовано основное содержание диссертации

1. М. А. Анисимов, М. И. Шапаронов. ЖФХ, № 9, 2330, 1966.
2. М. А. Анисимов, Д. К. Беридзе. «Вести. Моск. ун-та», сер. химия, № 4, 1968.
3. М. А. Анисимов, Д. К. Беридзе. ЖФХ, 1968, (в печати).
4. М. А. Анисимов, Д. К. Беридзе. ЖФХ, 1968, (в печати).

Результаты работы были доложены на Всесоюзном Симпозиуме по релеевскому рассеянию света и строению жидкостей (Москва, январь, 1968 г.).

Подписано к печати 26/IV 1968 г.

Л-95697

Формат 60×90/16

Физ. печ. л. 1,0

Зак. 1387

Тираж 200 экз.

Издательство Московского университета. Москва, Ленинские горы



Lic