

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ В РАСТВОРЕ С ОСОБОЙ ТОЧКОЙ

*Л. Л. Чайков*

1. Среди большого разнообразия бинарных жидких растворов существуют так называемые критические растворы с "верхней" и "нижней" точками расслаивания (критические точки), а также растворы с некоторой замкнутой областью существования двух разделенных компонентов.

Кроме того, существуют растворы с "особой точкой". В таких растворах не происходит расслоения компонентов ни при какой концентрации и температуре, но есть такая концентрация и температура, при которой интенсивность светорассеяния проходит через довольно узкий максимум [1, 2] (особая точка), что и свидетельствует о аномально большом развитии флуктуаций. Исследование распространения гиперзвука по спектру рассеяния Мандельштама – Бриллюэна выявило интересные особенности и показало, что основной вклад аномальные флуктуации делают в центральную или релеевскую линию рассеянного света [2 – 4].

В частности, угловые исследования интенсивности рассеянного света в растворе с особой точкой –  $\beta$ -пикалин-вода обнаружили значительную асимметрию интенсивности, что свидетельствует об образовании больших кластеров в области особой точки.

Теории явления, описывающего поведение раствора в области особой точки, пока нет. Высказывалось предположение, что особая точка представляет собой растянутый фазовый переход второго рода [1].

Для выяснения природы особой точки представляется наиболее эффективным применение корреляционной спектроскопии для изучения темпе-

ратурной зависимости коэффициента взаимной диффузии в окрестности особой точки.

В настоящей статье излагаются первые результаты такого исследования в растворе  $\beta$ -пикалин-воды, обладающего особой точкой.

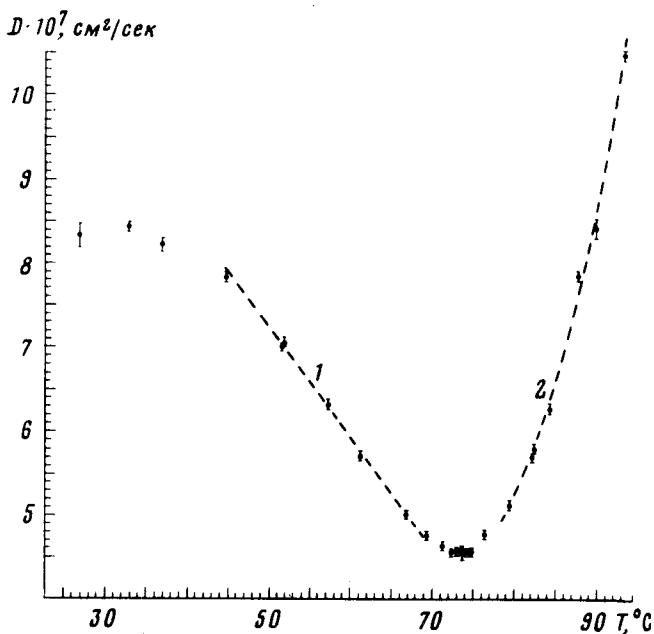


Рис.1. Температурная зависимость коэффициента диффузии в растворе с особой точкой  $\beta$ -пикалин-вода

2. Экспериментальные исследования выполнены на корреляторе К7023 фирмы "Malvern Instruments". Рассеянный свет возбуждался линией  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  He-Ne-лазера ЛГ-52-1. Кювета с исследуемым раствором помещалась в термостате на гониометр Г1-5 и юстировалась с высокой точностью по специальной разработанной методике с использованием оптической системы наблюдения. Юстировка и гониометр позволяли установить нужные углы и точно измерять их. Температура поддерживалась с точностью  $0,02^\circ \text{C}$ . Исследуемые образцы подвергались очистке и полному обеспыливанию с целью исключить паразитный свет.

Из корреляционных функций, полученных на К7023 определялась полуширина Релеевской линии [5]  $\Gamma = q^2 D$ , где  $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  здесь  $n$ ,  $\lambda$  и  $\theta$  — коэффициент преломления раствора, длина волны возбуждающего света и угол рассеяния, соответственно.  $D$  — коэффициент взаимной диффузии. При постоянном  $q$  корреляционные функции дают возможность непосредственного определения коэффициента взаимной диффузии. Наличие компонент Мандельштама — Бридллуэна не мешает измерениям ширины релеевской линии, поскольку их ширина на несколько порядков больше ширины релеевской линии. Коэффициент диффузии определялся с погрешностью около 1,5%. Детали установки и все её характеристики и процедура измерения будут описаны в другой работе.

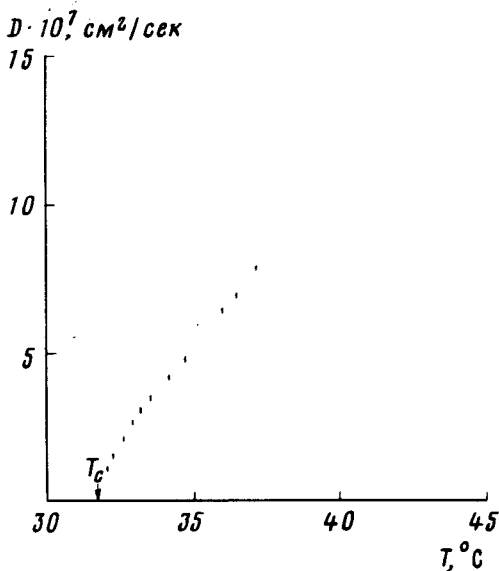


Рис.2. Температурная зависимость коэффициента диффузии в растворе анилин-циклогексан критической концентрации

3. Полученные экспериментальные результаты для температурной зависимости коэффициента взаимной диффузии  $D$  приведены на рис.1 и оказались неожиданными. Если бы особая точка действительно в какой-то степени характеризовалась свойством фазового перехода второго рода, то можно было бы ожидать, что коэффициенты диффузии будут меняться по закону близкому к закону изменения коэффициента диффузии, например, в таком растворе как анилин-циклогексан и другие подобные растворы. Однако в действительности ничего подобного не оказалось.

На рис. 2 приведены результаты наших измерений на том же корреляторе коэффициента взаимной диффузии в растворе анилин-циклогексан согласующиеся с другими данными. Если температурную зависимость представить известным соотношением  $D = D_1 [(T - T_c) / T_c]^\nu$ , то  $\nu$  близко к критическому индексу радиуса корреляции  $\nu = 0,63$ . В случае особой точки кривая зависимости  $D$  от  $T$  имеет четкий минимум, величина которого заметно отличается от нуля, что естественно, учитывая, что в растворе не происходит расслаивания, однако, низкотемпературная и высокотемпературная ветви кривых (на рис.1 обозначены 1 и 2 соответственно) имеют различный характер.

Можно сделать попытку описать обе части кривой формулой следующего вида

$$D = D_0 + D_i \left| \frac{T - T_i}{T_i} \right|^{x_i} \quad (1)$$

Здесь оставляя  $D_0$  одинаковым для частей кривой 1 и 2 будем по методу наименьших квадратов подбирать  $D_i$ ;  $T_i$ ;  $X_i$ . Тогда окажется, что для  $D = 3,58$  для кривой 1  $D_1 = 50,8$ ;  $T_1 = 350$  К,  $x_1 = 0,98$ , а для кривой 2 —  $D_2 = 1,4 \cdot 10^{-6}$ ,  $T_2 = 313$  К,  $x_2 = 5,35$ . Температура минимума

кривой (рис.1)  $T_{min} = 346$  К. Таким образом, величины  $x_i$  в формуле (1) настолько далеки от величины критического индекса  $\nu$  и настолько различаются между собой, что пока трудно себе представить, чтобы это явление имело прямую связь с фазовым переходом второго рода.

Надо полагать, что приведенные количественные данные будут служить основанием для разработки теории явления.

Выражаю благодарность И.Л.Фабелинскому и Св.В.Кривохиже за полезные обсуждения и постоянное внимание к работе и В.П.Зайцеву и Е.В.Швецу за помощь при создании установки.

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

Поступила в редакцию  
2 июля 1981 г.

### Литература

- [ 1 ] Вукс.М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л., 1977.
  - [ 2 ] Кривохижа С.В., Сабиров Л., Туракулов Я., Утарова Т.М. Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 746.
  - [ 3 ] Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., изд. Наука, 1973.
  - [ 4 ] Эскин В.Е., Нестеров А.Е. УФЖ, 1964, IX, 540.
  - [ 5 ] Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. под ред. Г.Камминса и Э.Пайка.М., изд. Мир, 1978.
-