

И. Л. Фабелинский, С. В. Кривохижа, Л. Л. Чайков. Экспериментальное исследование растворов с «двойной» критической точкой. В докладе излагаются результаты экспериментального исследования температурных зависимостей радиуса корреляции флуктуаций концентрации r_K и сдвиговой вязкости η_s в растворе гваякол — глицерин с добавлением малых количеств воды, обладающем «двойной» критической точкой.

В координатах C , T , C_w , где C — концентрация глицерина, T — температура, C_w — концентрация воды в глицерине, фазовая диаграмма раствора представляет собой куполообразную поверхность расслаивания. Сечение купола плоскостью, параллельной плоскости C , T , образует область, внутри которой раствор расслаен. Такая плоская фазовая диаграмма имеет верхнюю (ВКТР) и нижнюю (НКТР) критические точки расслаивания. Таким образом, на куполе имеются две линии критических точек, которые в экстремуме купола сходятся, образуя «двойную» критическую точку (ДКТ) при $C = 47,05$ об. %, $T = 62,7$ °C, $C_w = 2,08$ об. %¹.

Обычно поведение радиуса корреляции в критической области описывается выражением

$$r_K = r_0 \varepsilon^{-\nu}, \quad (1)$$

где $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$, T_c — критическая температура, r_0 — постоянная, ν — критический показатель для r_K .

В наших экспериментах радиус корреляции определялся по измеренным значениям ширины Γ центральной поляризованной рэлеевской линии спектра рассеянного света. Величины Γ и r_K связаны между собой соотношением²⁻⁵

$$\Gamma = \Gamma_B + \Gamma_c = D_B q^2 (1 + q^2 r_K^2) + 1,027 D_c q^2 \frac{1}{q^2 r_K^2} K_0(q r_K), \quad (2)$$

где Γ_B , D_B и Γ_c , D_c — регулярная и критическая части ширины линии Γ и коэффициента диффузии D , q — волновой вектор исследуемой фурье-компоненты флуктуаций, $D_c = kT/6\pi\eta_s r_K$,

$$K_0(x) = \frac{3}{4} [1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \arctg x]; \quad (3)$$

k — постоянная Больцмана. Величина Γ_B определялась из соотношения³

$$\frac{D_B}{D_c} = 0,657 \exp\left(-\frac{\eta_s^c}{\eta_s X_\eta}\right), \quad (4)$$

где η_s^c — критическая часть вязкости, X_η — критический показатель вязкости. Из формул (2) — (4) следует, что для определения r_K из Γ необходимо знать температурную зависимость η_s .

Вязкость η_s измерялась вискозиметром Хёпплера с точностью 0,2% в сухом растворе ($C_w = 0,45$ об. %), в растворах с $C_w = 1,3$ и 2,07 об. %, еще не дающих области расслаивания, в растворе с ДКТ, и, наконец, измерения проведены в растворах с $C_w > 2,08$ об. %, с областями расслаивания шириной $\Delta T = 3,24$; 5,80; 8,75; 25,87 и 40,05 °C, т. е. на разном расстоянии от ДКТ вдоль оси C_w . Форма кривой $\eta_s(T)$ для «сухого» раствора давала возможность графически определить регулярную часть вязкости η_s для остальных растворов.

Результаты измерений вязкости аппроксимировались формулой теории взаимодействующих мод^{3, 6}

$$\frac{\eta_s^c}{\eta_s} = X_\eta \ln(q_D r_K) = \ln R_0 - V \ln \varepsilon;$$

здесь q_D — постоянная, имеющая размерность $\text{\AA}^{-1}$, $R_0 = (q_D r_K)^{X_\eta}$, $V = X_\eta \nu$ — эффективный показатель для вязкости.

При аппроксимации учитывалось взаимодействие флуктуаций, обладающих заметным r_K , и градиента скорости, возникающего при измерении вязкости⁷. Зависимость эффективного показателя V от ширины области расслаивания ΔT приведена на рис. 1, а. Значение X_η при $\Delta T \rightarrow \infty$ есть $x_\eta = V(\infty)/\nu(\infty) = 0,063$, что соответствует обычной критической точке, где $\nu = 0,625$.

Измерения Γ проводились методом самобиений рассеянного света в растворах с шириной расслаивания $\Delta T = 39,70$ °C, 32,67 °C, 7,84 °C, 1,32 °C

и в растворе с «особой точкой», т. е. в растворе, близком к расслаиванию, но не расслаивающемся. Полученные из наших измерений с помощью формул (2) — (4) зависимости $r_k(T)$ приведены на рис. 2. В таком же растворе r_k определялся по измерению индикатрисы рассеяния⁸. Полученные значения

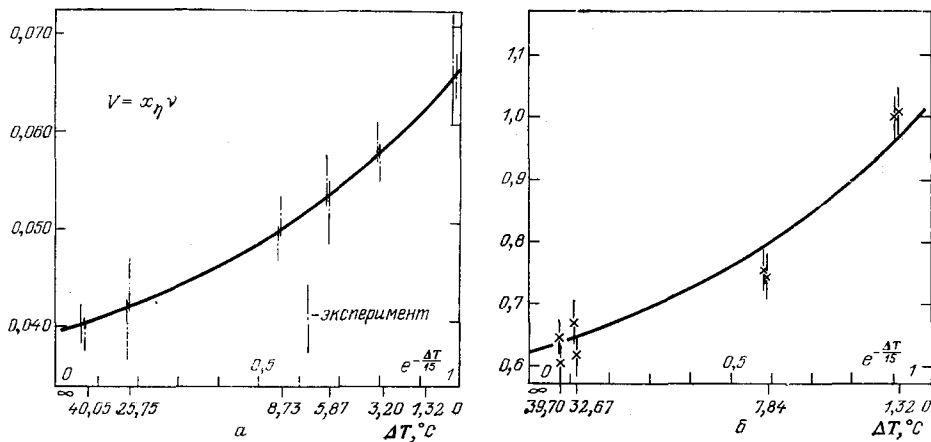


Рис. 1. а — Зависимость эффективного показателя вязкости V от ширины области расслаивания ΔT ; кривая проведена по усредненным по ВКТР и НКТР значениям V . б — Зависимость эффективного значения ν от ширины области расслаивания ΔT ; кривая — значения ν , полученные из рис. а (из $\eta(X)$) как $\nu = V/X_\eta$, где $X_\eta = 0.063$; $\times$ — значения ν , полученные из температурных зависимостей $r_k(T)$

r_k близки к нашим данным. Зависимости r_k для растворов, имеющих область расслаивания, аппроксимировались формулой (1). На рис. 1, б приведены эффективные значения критического показателя ν_0 , найденные путем

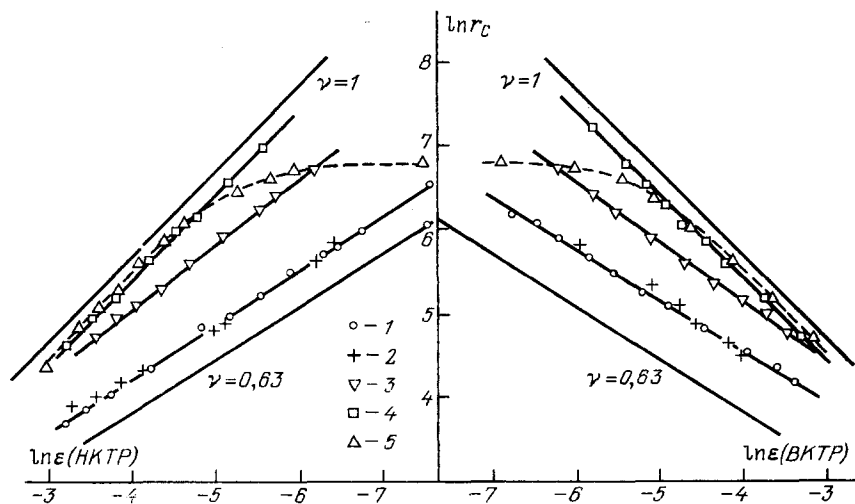


Рис. 2. Температурные зависимости радиуса корреляции в растворах.

1 — $\Delta T = 39.70^{\circ}\text{C}$, 2 — $\Delta T = 32.67^{\circ}\text{C}$, 3 — $\Delta T = 7.84^{\circ}\text{C}$, 4 — $\Delta T = 1.32^{\circ}\text{C}$, 5 — раствор с особой точкой. Прямыми показан наклон, соответствующий $\nu = 0.63$ и $\nu = 1$

такой аппроксимации, и значения того же показателя, найденные из измерений вязкости $\nu_0 = V/X_\eta$. Из рисунка следует, что при $\Delta T = 0$, т. е. вблизи ДКТ, $\nu = 1.03 \pm 0.06$.

Температурная зависимость радиуса корреляции в растворе с «особой точкой» аппроксимировалась выражением, которое следует из теории

Ландау⁹:

$$r_K = r_0 (\alpha + \varepsilon^2 + \beta \varepsilon^4)^{-0,5};$$

оказалось, что $r_0 = 5,09 \text{ \AA}$, $\alpha = 4,13 \cdot 10^{-5}$, $\beta = 371$.

Из предсказаний теории¹⁰⁻¹² следует, что вблизи ДКТ эффективное значение $v_3 = 2v = 1,25$, а это означало бы, что вблизи ДКТ критические явления описываются с помощью флуктуационной теории.

Из результатов наших измерений следует, что вблизи ДКТ $v_3 = 1,03 \pm \pm 0,06$, что соответствует, скорее, теории Ландау.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривохижа С. В., Луговая О. А., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. С. 85.
2. Kawasaki K. // Ann. Phys. N. Y. 1970. V. 61. P. 1.
3. Oxtoby D. W., Gelbart W. M. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 2956.
4. Burstyn H. C., Sengers J. V. // Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 25. P. 448.
5. Chen S. H., Lai C. C., Rouch J., Tartaglia P. // Ibidem. 1983, V. 27. P. 1086.
6. Calmettes P. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 1151.
7. Oxtoby D. W. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 1463.
8. Jonston R. G., Clark N. A., Wiltzius P., Cannall D. S. // Phys. Rev. Lett. 1985, V. 54. P. 49.
9. Chaikov L. L., Malomuzh N. P. // Phys. Lett. Ser. A. 1983. V. 93. P. 414.
10. Fisher M. E. // Phys. Rev. 1968. V. 176. P. 257.
11. Анисимов М. А., Воронель А. В., Городецкий Е. Е. // ЖЭТФ, 1971. Т. 60. С. 1117.
12. Walker J. S., Vause C. A. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 2660.