

535.361.2

КРИТИЧЕСКАЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ

Л. А. Зубков, В. П. Романов

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	615
1. Распространение и рассеяние света в неоднородной среде	616
2. Методы изучения критической опалесценции	620
3. Получение корреляционной функции из данных по светорассеянию	622
3.1. Изучение коэффициентов экстинкции. 3.2. Однократное рассеяние.	
4. Многократное рассеяние света	627
4.1. Двукратное рассеяние света. 4.2. Рассеяние света высших кратностей.	
5. Изучение кинетических свойств в критической области	632
5.1. Кинетика флуктуации параметра порядка. 5.2. Спектр дублета Мандельштама — Бриллюэна.	
6. Рассеяние света в нематических жидких кристаллах	639
6.1. Фазовый переход изотропная фаза — нематик. 6.2. Кинетика флуктуации параметра порядка в изотропной фазе НЖК. 6.3. Рассеяние света в нематической фазе.	
7. Опалесценция в расслаивающихся мицеллярных растворах и микроэмulsionях	649
8. Особенности рассеяния света в системах с замкнутой областью расслаивания	654
Заключение	655
Список литературы	656

ВВЕДЕНИЕ

При приближении к точкам равновесия жидкость — жидкость и жидкость — пар оптически прозрачные системы начинают мутнеть за счет сильного рассеяния света. Это явление хорошо известно и носит название критической опалесценции. Оптические свойства таких систем сильно зависят от близости к критической точке, и поэтому метод светорассеяния активно используется при изучении фазовых переходов II рода и критических явлений^{la}. Существенное достоинство этого метода состоит в том, что при исследовании интенсивности рассеянного света на систему практически не оказывается никакого внешнего воздействия, и основной вклад в рассеяние вносят флуктуации параметра порядка, поскольку они неограниченно возрастают по мере приближения к точке перехода. Поэтому значения критических параметров, получаемых из таких экспериментов в этом смысле представляются наиболее надежными.

Одной из основных задач теории фазовых переходов является вычисление критических показателей различных физических величин и соответствующих им амплитуд. При этом применяется метод ренормгруппы в различных модификациях или высокотемпературные разложения. Критерием справедливости того или иного подхода служит прямое сравнение результатов вычислений с экспериментальными данными. Поскольку различие в значениях параметров, получаемых теоретически, как правило, не велико, к экспериментам предъявляются очень высокие требования.

Эксперименты по изучению критической опалесценции бывают двух типов. В одних исследуются равновесные свойства систем, а в других времененная корреляционная функция флуктуации параметра порядка. В обо-

их случаях, кроме общей для всех экспериментов по критическим явлениям проблемы термостатирования появляются специфические требования к источникам света и системам регистрации рассеянного излучения.

Кроме чисто технических, возникают также проблемы и принципиального характера. Наиболее простым образом информация о критических параметрах содержится в однократном рассеянии света. Однако в непосредственной близости критической точки на расстояниях сотых-тысячных долей градуса у большинства объектов заметную роль начинают играть рассеяния высших кратностей. Чисто экспериментально вклад многократного рассеяния можно заметно уменьшить, однако целиком исключить его из полной интенсивности принципиально невозможно. Поэтому были разработаны методики, позволяющие выделить чисто однократное рассеяние. Оказалось, что для этого необходимо проводить дополнительные измерения и решить задачу светорассеяния в реальной геометрии эксперимента.

В настоящее время критическая опалесценция наиболее полно исследована в окрестности критической точки расслаивания и точки жидкость — пар, которые эквивалентны фазовым переходам II рода. Они наиболее полно описаны теоретически, и основные усилия направлены на выяснение тонких деталей фазового перехода. Разнообразие этих систем по их оптическим свойствам позволили в ходе проведения экспериментов довести до очень высокого уровня всю экспериментальную методику.

Поэтому в настоящее время стало возможным проводить исследования в более сложных системах. Это, прежде всего, относится к жидким кристаллам, в которых большое внимание уделяется изучению перехода изотропная жидкость — нематический жидкий кристалл. Необычность этого фазового перехода состоит в том, что из-за малой теплоты перехода предпереходные явления наблюдаются в широком интервале температур и при этом отсутствует универсальность в поведении восприимчивости.

С точки зрения критической опалесценции интересна также нематическая фаза. Спектр флуктуации директора является голдстоуновским с аномально большой длинноволновой частью, так что рассеяние света во всей области существования этой фазы происходит как в самой критической точке, которая в других физических системах недостижима.

В самые последние годы начато интенсивное исследование критического поведения широкого класса мицеллярных систем в связи с их большим практическим применением. Здесь накоплен обширный экспериментальный материал, которому не всегда можно найти рациональное объяснение.

В настоящем обзоре мы постараемся рассмотреть все эти объекты с единой точки зрения и выделить общие результаты, которые их объединяют. Относительно большое внимание уделяется проблемам постановки эксперимента и связанным с ними методическим вопросом, поскольку именно их решение во многих случаях и позволяет получить надежные результаты. Теория распространения света, в том числе и многократного, изложена только в том объеме, который необходим для анализа экспериментальных данных и обсуждения полученных результатов, поскольку эти вопросы детально рассмотрены в целом ряде обзоров и монографий (см., например,^{16, 2}). Также мы практически не рассматриваем особенности рассеяния света в окрестности критической точки жидкость — пар, где существенную роль играет гравитационный эффект, поскольку эта проблема детально изложена в недавнем обзоре³.

1. РАСПРОСТРАНЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА В НЕОДНОРОДНОЙ СРЕДЕ

Феноменологическая теория рассеяния света основывается на системе уравнений Максвелла. При рассмотрении будем пренебрегать магнитными свойствами среды. Связь между вектором электрической индукции **D** и век-

тором напряженности электрического поля \mathbf{E} предполагается линейной и локальной

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \epsilon(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

где диэлектрическая проницаемость, для простоты полагаемая скалярной,

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 + \delta\epsilon(\mathbf{r}, t), \quad (1.2)$$

состоит из постоянной ϵ_0 и флюктуирующей $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$ частей. Величина $\langle \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$, где скобки $\langle \rangle$ означают статистическое усреднение.

В случае, когда источником поля служит падающая волна, от системы уравнений Максвелла можно перейти к эквивалентному интегральному уравнению

$$E_\alpha(\mathbf{r}, t) = E_{0\alpha}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}_1 dt_1 T_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1) \delta\epsilon(\mathbf{r}_1, t_1) E_\beta(\mathbf{r}_1, t_1), \quad (1.3)$$

где $T_{\alpha\beta}^0$ — дипольный пропагатор, фурье-образ которого равен

$$T_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\left(\frac{\omega n_0}{c} \right)^2 \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \right] \frac{1}{r} \exp \left(i \frac{\omega}{c} n_0 r \right); \quad (1.4)$$

ω — круговая частота, c — скорость света в вакууме, $n_0^2 = \epsilon_0$, $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$ — вектор напряженности электрического поля, удовлетворяющий системе уравнений Максвелла при $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = 0$ и соответствующим граничным условиям.

Итерационное решение уравнения (1.4) можно представить в диаграммном виде

$$\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \circ \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \circ \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \circ \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \dots, \quad (1.5)$$

где \mathbf{E} , \mathbf{E}_0 , \hat{T}^0 , $\delta\epsilon$ сопоставляются диаграммные образы:

$$\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \sim \mathbf{E}(\mathbf{r}, t),$$

$$\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \sim \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t), \quad \circ \sim \delta\epsilon(\mathbf{r}, t), \quad \text{---} \sim T_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1).$$

По каждой вершине O предполагается интегрирование по пространству и времени и суммирование по всем поляризациям, левому концу каждой диаграммы соответствует точка (\mathbf{r}, t) .

Нас будет интересовать величина среднего поля в среде и интенсивность рассеяния:

$$\langle \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \rangle,$$

определенная тензором взаимной когерентности $\langle E_\alpha(\mathbf{r}, t) E_\beta^*(\mathbf{r}, t) \rangle$. Усредня (1.5), имеем

$$\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \circ \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \circ \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \circ \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \circ \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \circ \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \dots, \quad (1.6)$$

где

$$\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}, \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}, \dots$$

означают неприводимые корреляционные функции $\langle \delta\epsilon(\mathbf{r}_1, t_1) \delta\epsilon(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle$, $\langle \delta\epsilon(\mathbf{r}_1, t_1) \delta\epsilon(\mathbf{r}_2, t_2) \delta\epsilon(\mathbf{r}_3, t_3) \rangle \dots$ Аналогичным образом во флюктуирующей

среде вводится дипольный пропагатор

$$\overline{\text{---}} = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \dots$$

Отметим, что в дальней зоне $r \gg \lambda$, где λ — длина световой волны, он по виду совпадает с $T_{\alpha\beta}^0$ с заменой ϵ_0 на ϵ — диэлектрическую проницаемость в среде. Зависящая от волнового числа разность $\epsilon - \epsilon_0$ выражается как пространственный фурье-образ совокупности диаграмм¹⁶

$$\text{---} + \text{---} + \text{---} + \dots, \quad (1.7)$$

рассматриваемых как функции разности координат их концов. Усредняя квадратичную комбинацию полей (1.5), получаем интенсивность рассеянного света:

$$\langle \text{---} \rangle = \text{---} + \dots \quad (1.8)$$

Здесь проведено частичное суммирование диаграмм, так что ответ выражен в терминах усредненного поля и усредненного пропагатора. Диаграмма 2 описывает однократное рассеяние света. Диаграммы 3 и 4 называют полуторакратным рассеянием, диаграмма 5 описывает двукратное рассеяние. Остальные из приведенных диаграмм также можно отнести к двукратному рассеянию, но, в отличие от 5, они за счет корреляций связаны с процессами, локализованными в ограниченной области пространства, как и диаграммы 3, 4.

В дальнейшем мы будем рассматривать только диаграммы 2 и 5 и аналогичные лестничные диаграммы более высокого порядка, поскольку именно с ними связан основной вклад в рассеяние⁴.

Рассмотрим параметр, по которому ведется разложение по кратностям рассеяния. Диаграмма 5 по сравнению с диаграммой 2 содержит множитель

$$\Delta \sim \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 T(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1) T(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_2) \langle \delta a_i(\mathbf{r}_1) \delta a_i(\mathbf{r}_2) \rangle; \quad (1.9)$$

здесь предполагается, что флуктуация диэлектрической проницаемости линейно зависит от флуктуации термодинамических величин a_i ,

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial\epsilon}{\partial a_i} \delta a_i(\mathbf{r}, t). \quad (1.10)$$

Вне критической области

$$\Delta \sim \frac{L l_0^3}{\lambda^4}, \quad (1.11)$$

где L — характерный размер рассеивающей системы, l_0 — расстояние порядка межмолекулярного. При получении этой оценки было учтено, что

$$|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4| \sim l_0.$$

При переходе в критическую область основной вклад в рассеяние вносят флуктуации параметра порядка $\delta C(\mathbf{r})$, корреляционная функция которых $\langle \delta C(\mathbf{r}_1) \delta C(\mathbf{r}_2) \rangle$ становится дальнодействующей. В этом случае характерный масштаб l_0 заменяется на радиус корреляции $r_C = r_0 \tau^{-v}$, растущий при приближении к критической точке; здесь $\tau = |T - T_c|/T_c$, T_c — критическая температура, v — критический показатель, r_0 — величина порядка нескольких ангстрем. Поскольку сама корреляционная функция убывает даже в самой критической точке приблизительно как $1/r$, то в параметре раз-

ложении происходит замена $l_0^3 \rightarrow r_C r^3$, т. е.⁵

$$\Delta \sim \frac{L r_0 r_C^2}{\lambda^4}. \quad (1.12)$$

Из этой оценки видно, что вклад рассеяний высших кратностей растет по мере приближения к критической точке и так же, как и в (1.11), зависит от размеров рассеивающей системы.

При критической опалесценции интегральные интенсивности однократного и двукратного рассеяния света на флуктуациях параметра порядка в случае падающей монохроматической плоской волны согласно (1.8) имеют вид

$$I_{\beta(C)}^{\alpha(1)} = \frac{I_0}{X^2} R_{sc(C)} V \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_p \alpha k_{p\beta}}{k^2} \right)^2 G_C(q), \quad (1.13)$$

$$I_{\beta(C,C)}^{\alpha(2)} = \frac{I_0}{X^2} R_{sc(C)}^2 \int_{V_1} d\mathbf{r}_1 \int_{V_2} d\mathbf{r}_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2} \times \\ \times [\delta_{\alpha\beta} - m_\alpha m_\beta - n_\alpha n_\beta + (mn) m_\alpha n_\beta]^2 G_C(\mathbf{q}_1) G_C(\mathbf{q}_2). \quad (1.14)$$

Аналогично можно написать выражения для рассеяния более высоких кратностей. В (1.13), (1.14) $R_{sc(C)}$ — константа рассеяния, $G_C(q) = \langle |C_q|^2 \rangle \times \langle |\delta C_{q=0}|^2 \rangle^{-1}$ — зависящая от q часть корреляционной функции флуктуации параметра порядка *), α и β — поляризации падающего и рассеянного света, k — волновое число, V — наблюдаемая часть освещенного объема, V_1 — весь освещенный объем, V_2 — объем, из которого рассеянный свет попадает в регистрирующее устройство, X — расстояние до точки наблюдения $\mathbf{q} = \mathbf{k}_n - \mathbf{k}_p$ — волновой вектор рассеивающей флуктуационной моды, $q = 2k \sin(\theta/2)$, θ — угол рассеяния, \mathbf{k}_n и \mathbf{k}_p — волновые вектора падающего и рассеянного света в $I_{\beta(C)}^{\alpha(1)} = X/X$ — направление на точку наблюдения, \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 — волновые векторы рассеяния в $I^{\alpha(2)}$, \mathbf{k}_m — волновой вектор световой волны при промежуточном переизлучении, $\mathbf{m} = (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)/|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$. Формулы (1.13) и (1.14) получены в предположении, что расстояние до точки наблюдения значительно больше размеров рассеивающей системы, а характеристическая частота флуктуации параметра порядка много меньше частоты падающего света. Обычная постановка эксперимента по светорассеянию изображена на рис. 1. Падающий луч и регистрируемый рассеянный свет лежат в горизонтальной плоскости. Падающий луч имеет либо вертикальную E^V , либо горизонтальную E^H поляризацию, регистрируется рассеянный свет с поляризацией, ортогональной плоскости рассеяния E^V или лежащей в ней E^H .

За счет потерь на рассеяние лучи света начинают ослабляться:

$$I = I_0 e^{-\sigma l},$$

где l — путь, пройденный светом в среде, σ — коэффициент экстинкции. Экстинкция приводит к ослаблению не только проходящего через систему света, но ее также необходимо учитывать и при решении задачи светорассеяния. Для вычисления коэффициента экстинкции в низшем приближении можно либо проинтегрировать интенсивность рассеянного света с единицы

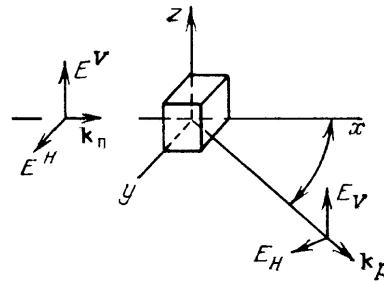


Рис. 1. Постановка эксперимента по светорассеянию

*) В дальнейшем в случае рассеяния на флуктуациях параметра порядка индекс (C) у I , R_{sc} и G будет опускаться.

длины луча по всему телесному углу⁶, либо вычислить мнимую часть флуктуационного вклада в диэлектрическую проницаемость, первая диаграмма в (1.7)¹⁶.

Информацию о критическом поведении системы, которую можно получить из экспериментов по светорассеянию, легко продемонстрировать, если для корреляционной функции использовать приближение Орнштейна — Цернике,

$$\langle |C_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = \frac{\langle |\delta C_{\mathbf{q}=0}|^2 \rangle}{1 + (qr_C)^2}, \quad (1.15)$$

где $\langle |\delta C_{\mathbf{q}=0}|^2 \rangle \sim \tau^{-\gamma}$; здесь γ — критический показатель восприимчивости.

Из формул (1.13), (1.15) с учетом того, что $R_{sc} \sim \langle |\delta C_{\mathbf{q}=0}|^2 \rangle$ следует, что вдали от критической точки интенсивность рассеянного света растет как $\tau^{-\gamma}$. По мере приближения к точке перехода этот рост замедляется за счет увеличения qr_C , появляется угловая зависимость светорассеяния, причем основной вклад начинает вносить область малых углов. Следовательно, эксперименты по светорассеянию позволяют в принципе находить показатель восприимчивости и измерять радиус корреляции, т. е. находить показатели γ и v и величину r_0 , а также определять малый показатель η , связанный с γ и v соотношением $2 - \eta = \gamma/v$. Кроме того, можно изучать кинетические явления, которые будут обсуждаться в разделе 5.

2. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ

Общий вид установки для изучения критической опалесценции или спектрального состава рассеянного света приведен на рис. 2. Источником света обычно служит непрерывный газовый лазер, который совместно со стабилизирующими устройствами различных типов позволяет поддерживать постоянную мощность излучения с точностью не хуже нескольких десятых

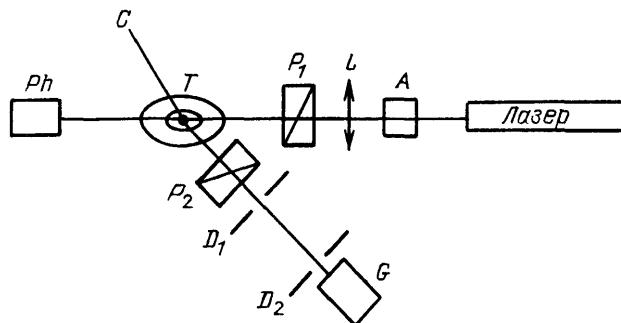


Рис. 2. Общий вид установки для изучения критической опалесценции. A — устройство, позволяющее стабилизировать падающее излучение; Ph — фотоприемник, измеряющий интенсивность проходящего света; G — устройство, регистрирующее рассеянное излучение, в том числе фотоприемник с системой накопления и обработки данных, коррелятор, анализатор спектра, интерферометр Фабри — Перо; P_1 , P_2 — поляризаторы; D_1 , D_2 — диафрагмы; L — линза; T — термостабилизирующее устройство на гониометре; C — кювета с исследуемой жидкостью

долей процента. Стабилизирующие устройства бывают двух типов. Одни содержат фотоприемник, включенный в систему обратной связи, позволяющей поддерживать мощность излучения с заданной точностью^{7,8}. При использовании других устройств интенсивности прошедшего и рассеянного света измеряются в единицах падающего.

Мощность излучения подбирается таким образом, чтобы нагрев образца за счет поглощения света не превышал погрешность стабилизации температуры. Нагрев для обычных слабопоглощающих жидкостей вдали от края полосы поглощения не превышает $(2—5) \cdot 10^{-4}$ град/мВт^{7,9}. Поэтому наиболее часто используется Не — Не-лазер с длиной волны $\lambda = 6328 \text{ \AA}$.

Размеры кювет с исследуемым веществом меняются от долей миллиметра¹⁰ до нескольких сантиметров^{7,8,11} в зависимости от его рассеивающих свойств. Использование кювет больших размеров заметно облегчает юстировку оптической части установки, что особенно важно при проведении угловых измерений. Кроме того, в этом случае заметно меньше вклад различного рода отражений и бликов на границах раздела сред. В кюветах наряду с падающим всегда существует луч, отраженный от выходного окна кюветы любого размера, рассеянный свет от которого либо необходимо учитывать при обработке экспериментальных данных⁷, либо существенно ослабить, например, приклеив к внешней стороне кюветы нейтральный фильтр⁸.

Исследуемые системы приготавливаются из химически чистых препаратов и обязательно очищаются от посторонних включений либо вакуумной перегонкой, либо фильтрацией через фильтры с размерами пор 0,2—0,5 мкм.

Для каждой конкретной исследуемой системы необходимо проведение предварительных экспериментов для определения положения критической точки. В случае растворов критическая концентрация C_c определяется из анализа данных по кривой сосуществования, а критическая температура T_c по моменту появления границы раздела фаз при движении по температуре со стороны однофазной области. В растворах, где разница показателей преломления компонент очень мала, положение T_c определяется по изменению интенсивности рассеянного света в зависимости от температуры. Температура изменяется дискретно, и точность определения зависит от величины шага⁹.

В последние годы с появлением высококачественной электроники был достигнут большой прогресс в терmostатировании и измерении температуры. Кювета помещается в двойной или тройной термостат, наружные кожухи которого имеют температуру несколько ниже, чем внутренние. Температура поддерживается постоянной с помощью мостиковой схемы, активным элементом которой является термочувствительное сопротивление. Внутренний термостат часто изготавливается из меди, что способствует заметному уменьшению градиентов температуры в кювете. Температура исследуемой системы измеряется с помощью платинового или кварцевого термометров. В современных термостатах точность поддержания температуры достигает $2 \cdot 10^{-4}$ град.

При проведении измерений в широком диапазоне углов обычно источник света и термостат с цилиндрической кюветой неподвижны, а перемещается с помощью гониометра коллимирующее и приемное устройство. Коллимирующее устройство, состоящее из набора диафрагм, ограничивающих апертуру рассеянного света, юстируется таким образом, чтобы принимать свет, выходящий из центра кюветы.

При исследованиях интегральной интенсивности рассеянный свет попадает на фотоприемник, который служит входным элементом регистрирующего устройства. Основным требованием, предъявляемым к этому устройству, является его линейность во всем измеряемом диапазоне интенсивностей света и стабильность работы в течение времени проведения эксперимента. В настоящее время регистрирующие приборы обычно работают в режиме счета фотонов, так как этот метод позволяет достигать необходимого отношения сигнал/шум путем накопления полезного сигнала.

При анализе спектрального состава рассеянного света используются установки двух типов: для частот ниже 10^6 Гц применяется техника оптического гетеродинирования, которая подробно описана в¹², а для частот 10^6 — 10^{12} Гц в качестве спектрального прибора используется интерферометр Фабри — Перо. Для повышения качества получаемых спектров часто используют многопроходные интерферометры Фабри — Перо, контрастность которых, например, для трехпроходного эталона достигает 10^8 — 10^9 ¹³.

3. ПОЛУЧЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ ИЗ ДАННЫХ ПО СВЕТОРАССЕЯНИЮ

Равновесные свойства систем вблизи критической точки можно изучать, анализируя температурную зависимость коэффициента экстинкции или измеряя интегральную интенсивность рассеянного света под одним или несколькими углами. Каждый из этих экспериментов имеет специфические особенности, которые мы обсудим в этой главе.

3.1. Изучение коэффициента экстинкции

Экспериментальные работы, в которых исследовалась интенсивность проходящего света, имеют много общих черт. Практически всегда измерения проводятся компенсационным методом^{6,9,14-16} на основе оптического ана-

лога мостика Уитсона, т. е. сравниваются интенсивности падающего и прошедшего света. Точность измерений достаточно высока, лучше 1 %. Простота оптической части установки, и в том числе кюветы с исследуемой жидкостью, позволяют заметно повысить точность термостатирования и тем самым подойти ближе к T_c . Например, в работе⁹ было достигнуто $\tau \sim 10^{-7}$.

Из этих экспериментов определяется температурная зависимость коэффициента экстинкции. Типичные результаты таких измерений приведены на рис. 3. Коэффициент экстинкции имеет следующий скейлинговский вид:

$$\sigma = \sigma_0 \tau^{-\gamma} f(kr_C). \quad (3.1)$$

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента экстинкции в бинарной смеси метанол — циклогексан⁹

При обработке экспериментальных данных обычно используется явное выражение для σ , полученное с использованием приближения Орнштейна — Цернике:

$$\sigma = \frac{\pi}{2} B \left[\left(2 + x^{-2} + \frac{1}{4} x^{-4} \right) \ln (1 + 4x^2) - 2 - x^{-2} \right] \equiv \frac{\pi}{2} B \psi(x), \quad (3.2)$$

где $B = R_{sc}/x^2$, $x = kr_C$. В этом случае

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \pi B k^2 r_0^2, \\ f(kr_C) &= \frac{1}{2} (kr_C)^{-2} \psi(kr_C). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Из выражения для σ видно, что в принципе из опытных данных можно найти параметры γ , v , r_0 , σ_0 (или B). Однако, как видно из рис. 3, зависимость $\sigma(\tau)$ представляет собой гладкую кривую, и поэтому удается определить только часть этих параметров, а остальные берутся из других независимых экспериментов или из теории. Именно по этой причине при описании экспериментов по экстинкции ограничиваются простейшим приближением Орнштейна — Цернике.

Впервые температурная зависимость σ была использована для получения значений критических параметров в⁶. В этой работе в окрестности критической точки жидкость — пар шестифтористой серы были определены все четыре параметра. Их значения приведены в табл. I. Результаты работы показали, что, так как освещенный объем много меньше размеров кюветы, гравитационный эффект оказывает меньшее влияние, чем при PVT-измерениях. В⁶ гравитационный эффект стал сказываться только при $T - T_c < 0,04 \text{ K}$.

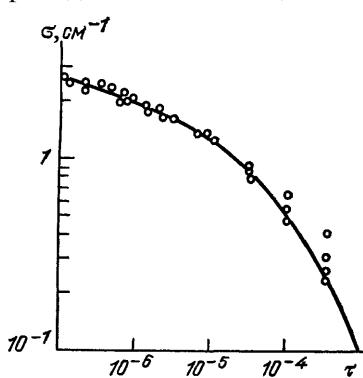


Таблица I. Критические параметры для шестигофтористой серы, найденные из измерения коэффициента экстинкции⁶

ν	γ	r_0	η
$0,67 \pm 0,07$	$1,225 \pm 0,002$	$1,5 \pm 0,23 \text{ \AA}$	$0,15 \pm 0,22$

В работе⁹ исследовалась экстинкция сильноопалесцирующей смеси метанол — циклогексан. Здесь определялось всего два параметра r_0 и σ_0 , а γ и ν считались известными. Авторы обратили внимание на то, что из экспериментов различного типа, таких как измерения теплоемкости, светорассеяния, получается значительный разброс в значениях r_0 , хотя значения критических параметров оказываются близкими. Данные по экстинкции лучше всего согласуются с результатами измерений теплоемкости¹⁷. Более сложный вид корреляционной функции, полученный по результатам работы⁷, был использован в¹⁴ при исследовании экстинкции в бинарных системах изобутиловая кислота — вода и анилин — циклогексан. Значения γ и ν также фиксировались. Результаты этих экспериментов показали, что по температурной зависимости коэффициента экстинкции определение малого индекса η не представляется возможным.

3.2. Однократное рассеяние

Как мы видим, данные по экстинкции не позволяют определить весь, набор критических параметров с высокой точностью. Поэтому при проведении экспериментов по определению вида корреляционной функции изучается интенсивность рассеянного света. Если рассматривать критическую изохору для системы жидкость — пар или бинарную смесь при критической концентрации, то достаточно близко к критической температуре корреляционная функция в скейлинговской форме может быть записана как¹⁸

$$\chi(\tau, k) = A\tau^{-\gamma} G(kr_0), \quad (3.4)$$

где A — численный коэффициент. Универсальная функция $G(x)$ удовлетворяет предельным условиям¹⁹⁻²¹

$$\begin{aligned} G(x) &= \frac{1}{1+x^2} \text{ при } x \ll 1, \\ G(x) &= \frac{C_1}{x^{2-\eta}} \left(1 + \frac{C_2}{x^{(1-\alpha)/\nu}} + \frac{C_3}{x^{1/\nu}} \right) \text{ при } x \gg 1. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Значения коэффициентов C_1 , C_2 и C_3 вычисляются методом ε -разложения²².

При анализе экспериментальных данных необходимо знать вид корреляционной функции во всем диапазоне значений x , а не только в предельных случаях. В ранних экспериментальных работах, посвященных изучению вида корреляционной функции и нахождению малого индекса η , данные по интенсивности светорассеяния интерпретировались в рамках аппроксимации Фишера

$$G(x) = (1+x^2)^{-[1-(\eta/2)]}. \quad (3.6)$$

Хотя эта формула удовлетворяет предельным условиям (3.5), т. е.

$$G(x) \sim \text{const} \text{ при } x \rightarrow 0, \quad G(x) \sim x^{\eta-2} \text{ при } x \rightarrow \infty,$$

при конечных значениях x она может претендовать только на приближенное описание эксперимента. Поэтому нахождение малого показателя η с помощью формулы (3.6) может приводить к заметным ошибкам.

Наиболее подробно вид корреляционной функции экспериментальная исследовалась в работе⁷. Результаты по интенсивности светорассеяния были

получены для слабоопалесцирующего расслаивающегося раствора 3-метилпентан — нитроэтан с разностью показателей преломления компонент смеси $\Delta n = 0,0129$ в интервале температур $10^{-6} < \tau < 2,7 \cdot 10^{-3}$, $T_c = 299,545 \pm \pm 0,002$ К, $C_c = 0,5$ м. д. Нагрев от Не — Не-лазера не превышал 0,22 мК/мВт. Двойной термостат обеспечивал точность поддержания температуры в цилиндрической кювете диаметром 1 см и высотой 6 см порядка 0,3 мК. Градиент температуры был около 0,2 мК/см. Измерения проводились на одном угле рассеяния $\theta = 90^\circ$. Наблюдаемый освещенный объем составлял $V = 0,95$ мм³.

Интенсивность рассеянного света представлялась в данном эксперименте в виде

$$I = I_0 (1 + 6,4\tau) [1 - (1 - R^{(2)}) \sigma l] \tau^{-(2-\eta)\nu} G(kr_c) + \Delta I. \quad (3.7)$$

В этом выражении первое слагаемое описывает рассеяние света на флюктуациях параметра порядка, в качестве которого можно выбрать мольную долю одной из компонент смеси или ее объемную концентрацию. Множитель в прямых скобках учитывает поправку на экстинкцию (σl) и многократное рассеяние (R^2). Величина $R^{(2)}$, как функция kr_c , вычислялась в приближении двукратного рассеяния²³. Более подробно этот вопрос будет обсуждаться ниже. Относительный вклад за счет σ и $R^{(2)}$ менялся от 0,4% при $\Delta T = 0,1$ К до 3,8% при $\Delta T = 0,3$ мК. Множитель $1 + 6,4\tau$ отвечает за температурную зависимость показателя преломления. Он был вычислен с использованием формулы Клаузиса — Моссоти и учетом поправки на объем смешения. Некритический вклад в рассеяние на флюктуациях давления и температуры учитывается слагаемым ΔI . В данной работе величина ΔI полагалась постоянной и при $\Delta T = 1$ К составляла 10% от полной интенсивности светорассеяния.

При обработке экспериментальных данных использовалось несколько видов корреляционной функции. В частности,

$$G^{-1}(x) = 1 + x^2 \left(1 + \frac{1}{9} x^2\right)^{-\eta/2} (1 + \eta S(x)), \quad (3.8)$$

где функция S зависит не только от kr_c , но и от ν , η , C_2 и C_3 . Кроме того, была взята корреляционная функция, полученная из анализа экспериментальных данных по трехмерной модели Изинга:

$$G(x) = \frac{[1 + (\Psi^2/x^2)]^{\eta/2}}{1 + [1 + (\Psi^2\eta/2)]x^2}. \quad (3.9)$$

Использовалась также корреляционная функция и в более сложной форме из работы²⁴. Во всех случаях находилось пять параметров I_0 , ΔI , ν , η и r_0 .

Таблица II. Критические параметры, найденные при использовании различных видов корреляционных функций⁷

Методы получения	Критические параметры				Точность в описании, %
	η	ν	γ	r_0 , Å	
Из эксперимента подстановкой (3.8) в (3.7)	$0,017 \pm 0,015$	$0,625 \pm 0,006$	$1,240 \pm 0,017$	$2,29 \pm 0,40$	0,4
Подстановка (3.9) в (3.7)	$0,0240 \pm 0,022$	$0,625 \pm 0,006$	$1,235 \pm 0,016$	$2,28 \pm 0,42$	0,4
Подстановка $G(x)$ из ²⁴ в (3.7)	$0,020 \pm 0,017$	$0,625 \pm 0,006$	$1,238 \pm 0,018$	$2,28 \pm 0,40$	0,4
Приближенные Орнштейна — Цернике	0	$0,633 \pm 0,008$	$1,266 \pm 0,017$	$2,22 \pm 0,13$	0,5

Результаты обработки с помощью этих функций приведены в табл. II. Видно, что эти три корреляционные функции с одинаковой точностью описывают эксперимент. Интересно отметить, что описание в рамках модели Орнштейна — Цернике также хорошо удовлетворяет экспериментальным данным (см. табл. II). Степень отклонения рассчитанных и измеренных интенсивностей $\frac{I_{\text{эксп}} - I_{\text{теор}}}{I_{\text{теор}}}$ иллюстрируется на рис. 4.

Таким образом, без теоретического обоснования, на базе чистого эксперимента сделать выбор в пользу справедливости той или иной модели корреляционной функции не удается.

Использование теоретических значений индексов, вычисленных из трехмерной модели Ландау — Гинзбурга — Вильсона²⁵ методом ренормгруппы $\eta = 0,0315 \pm 0,0025$, $v = 0,630 \pm 0,001$, $\gamma = 1,240 \pm 0,001$, позволяет описать эксперимент с той же точностью 0,4%, но при этом, как видно из рис. 4, б, в разности между рассчитанными теоретически и экспериментальными значениями интенсивности появляется систематическая ошибка. При использовании для трехмерной модели Изинга высокотемпературных разложений индексы получаются равными²⁷

$$\eta = 0,041 \pm 0,006, \quad v = 0,638 \pm 0,002, \quad \gamma = 1,250 \pm 0,001.$$

В этом случае $r_0 = 2,00 \pm 0,03 \text{ \AA}$, а точность описания эксперимента падает до 1%, и появляется значительная систематическая ошибка.

Опытные данные обрабатывались также с использованием корреляционных функций, в которые включены асимптотические поправки к скейлингу в виде

$$G(x) = G_0(x) + A_1 \tau^{\Delta_1} G_1(x), \quad (3.10)$$

где A_1 — коэффициент, зависящий от свойств исследуемой системы, Δ_1 — универсальный индекс, равный $1/2^{28}$. Функция $G_1(x)$ точно известна только для больших и малых x , и для нее используют интерполяционную формулу

$$G_1(x) \approx (1 + x^2)^{-[2-\eta-(\Delta_1/v)]/2}. \quad (3.11)$$

При такой обработке появляется шестой дополнительный параметр A_1 . При использовании в качестве G_0 корреляционной функции в виде (3.8) были получены результаты, практически совпадающие с данными, представленными в первой строке табл. II. Это убедительно свидетельствует о том, что в пределах точности данного эксперимента асимптотические поправки не оказывают заметного влияния.

При анализе с помощью формулы (3.10) и с использованием значений индексов, вычисленных из трехмерной модели Ландау — Гинзбурга — Вильсона²⁵, точность описания эксперимента осталась той же (0,5%), но слегка уменьшилась систематическая ошибка в разностях $(I_{\text{эксп}} - I_{\text{теор}})/I_{\text{теор}}$ (ср. рис. 4, б и д).

Аналогичный расчет с использованием значений η и v , вычисленных из высокотемпературных разложений, не уменьшает систематической ошибки, если не делать предположения о том, что вклад в рассеяние от флуктуации плотности ΔI аномально велик.

Проведенный анализ, таким образом, показывает, что значения критических показателей, полученных методом ренормгруппы, наилучшим образом описывают экспериментальные данные.

Для определения вида корреляционной функции также проводятся измерения интенсивности светорассеяния не на одном, а на нескольких углах рассеяния. Такого рода эксперимент был осуществлен для углов рассеяния $22^\circ 44'$ и 132° в растворе нитробензол — н-гексан¹⁰ в диапазоне температур $3 \cdot 10^{-3} \text{ K} < |T - T_c| < 10 \text{ K}$. Точность поддержания температуры $0,1 \text{ mK}$. Для уменьшения роли экстинкции и многократного рассеяния использовалась очень маленькая кювета. Вводились поправки на экстинцию и дву-

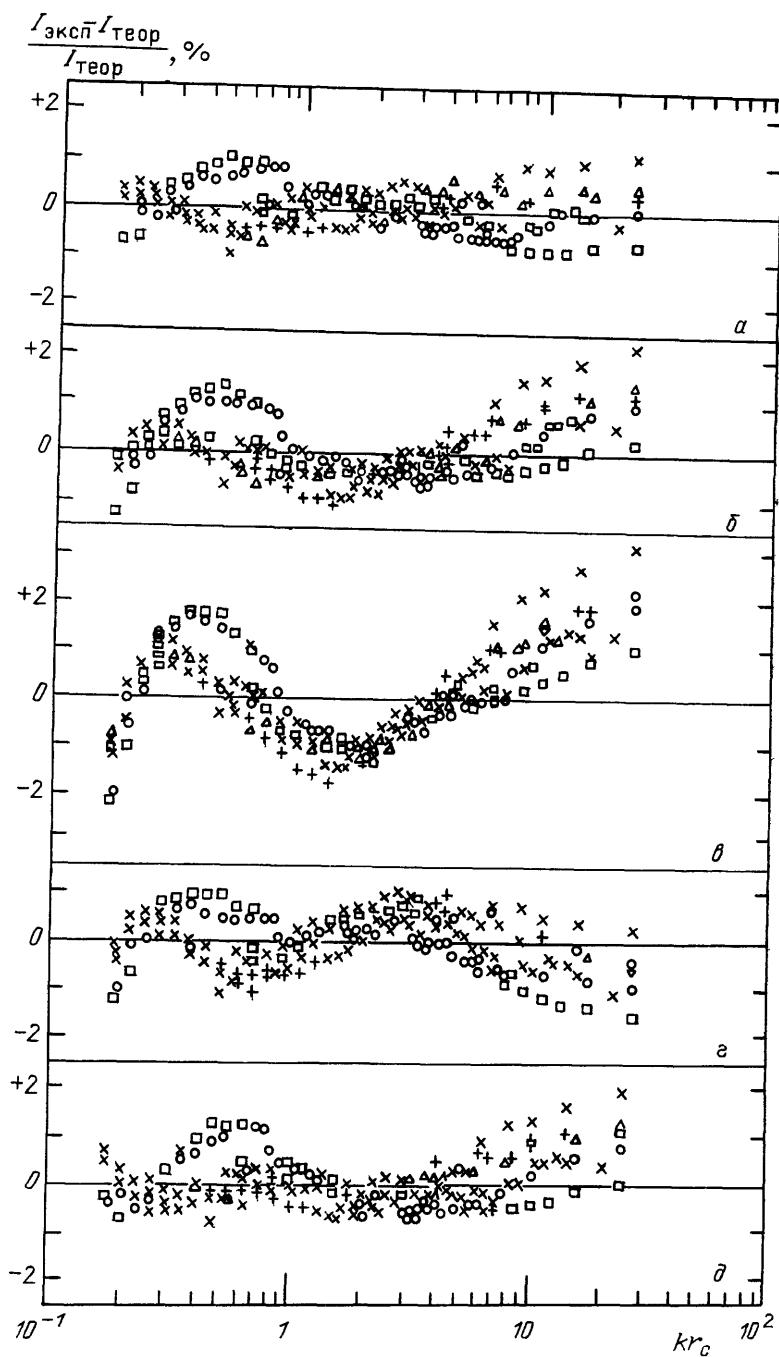


Рис. 4. Зависимость от kr_c степени отклонения экспериментальных данных по интенсивности светорассеяния I от теоретических, вычисленных различными методами.
 $a - e$ — Подстановка (3.7) в (3.8) с параметрами 1-й строки табл. II (a), найденными методом ренормгруппы 23,26 (b), из высокотемпературных разложений 27 (c). e — Подстановка в (3.7) формулы Орнштейна — Цернике с $\eta = 0$, $v = 0,633$, $\gamma = 2v$, $r_0 = 2,22 \text{ \AA}$. d — Подстановка параметров ренормгруппы с асимптотическими поправками в форме (3.10), (3.11)

кратное рассеяние света, для которого была взята формула, выведенная для рассеяния на угол 90° ²⁹. При обработке экспериментальных данных для корреляционной функции использовалась аппроксимация (3.6) и модельная функция, основанная на асимптотическом разложении (3.5)¹⁴. Значение малого показателя предполагалось известным и равным 0,0315²⁵. Обе корреляционные функции описывают эксперимент с точностью ~2%.

При более полном эксперименте проводятся измерения индикатрисы светорассеяния в широком диапазоне углов с небольшим шагом $3^\circ - 5^\circ$. При такой постановке опыта на каждой температуре можно получить информацию о зависимости корреляционной функции от волнового числа. С методической точки зрения угловые измерения удобны тем, что индикатриса очень чувствительна к различного рода искажающим факторам и, следовательно, легче контролировать получаемые результаты. В^{26,30} таким способом определялся малый показатель η в слабоопалесцирующем растворе нитроэтан-н-гексан ($T_c = 30,95^\circ\text{C}$, $C_c = 0,53$ в. д. гексана, $\Delta n = 0,017$). Для повышения надежности юстировки оптических частей использовалась цилиндрическая кювета диаметром 4 см. Измерения проводились в интервале температур $10^{-5} < \tau < 10^{-3}$. При обработке корреляционная функция представлялась в виде

$$G(k, \tau) = \text{const} \cdot \frac{T}{T_c} \frac{(ck^2 + r_c^{-2})^{\eta/2}}{k^2 + r_c^{-2}}. \quad (3.12)$$

Находились параметры η , r_0 и c . Значение η оказалось равным $0,045 \pm 0,010$, $r_0 = 2,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Что касается коэффициента c , то при вариации $0,1 \leq c \leq 1$ точность описания эксперимента не менялась.

Таким образом, статический эксперимент по изучению критической опалесценции дает возможность надежно и с высокой точностью найти величины v и r_0 . К настоящему моменту остается нерешенной проблема более точного определения малого показателя η , поскольку весь комплекс оптических измерений с привлечением данных теоретических расчетов указывает на существование положительного малого индекса, значение которого лежит где-то в интервале от 0,02 до 0,04. В пользу такого вывода говорят и недавние измерения по рассеянию нейтронов³¹, где было получено $\eta = 0,039 \pm 0,009$ в системе изобутиловая кислота (COOD)/D₂O. Обработка проводилась по формуле (3.5) для случая $x \gg 1$. Значения r_0 и v брались из данных по светорассеянию.

4. МНОГОКРАТНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

4.1. Двукратное рассеяние

В предыдущей главе были представлены результаты, касающиеся чисто однократного рассеяния света. Реально даже в слабоопалесцирующих системах близко от критической точки заметный вклад вносят рассеяния высших кратностей², поэтому к настоящему времени разработано несколько эффективных методик учета многократного рассеяния.

Одна из них³² состоит в измерении интенсивности рассеянного света в геометрии, приведенной на рис. 5, а. Здесь приемное устройство сфокусировано на точку, отстоящую от падающего луча на расстояние h , а не на освещенный объем. Таким образом, в приемник может попасть свет только после, как минимум, двух процессов рассеяния, и при этом полностью исключается однократное рассеяние.

Второй метод схематически изображен на рис. 5, б²³. Здесь рассеянный свет собирается со щели высотой H , значительно превышающей диаметр падающего луча, и тем самым искусственно увеличивается вклад многократного рассеяния.

Наконец, третий метод состоит в измерении деполяризованной компоненты. Этот метод применим только в тех случаях, когда параметр порядка является скаляром, и деполяризация целиком связана с многократным рассеянием^{33,34}.

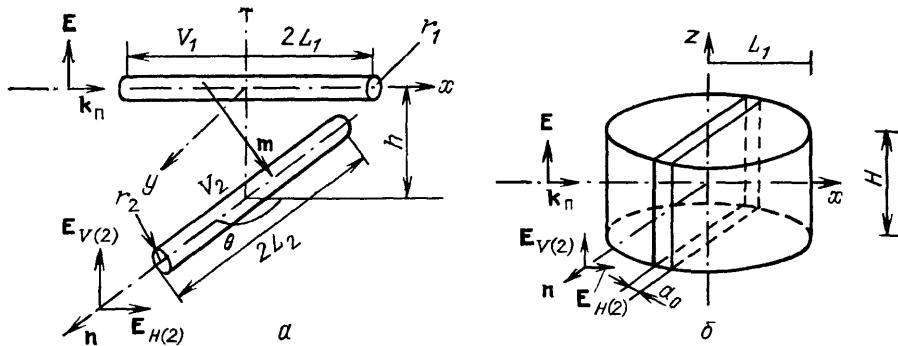


Рис. 5. Геометрии эксперимента по выделению многократного рассеяния.
а — Геометрия скрещенных тонких цилиндров³³. б — Геометрия с узкой щелью шириной a_0 ²³

Во всех этих случаях необходим теоретический расчет для конкретной геометрии опыта. К настоящему моменту строгие вычисления, доводимые до прямого сравнения с экспериментом, существуют только для двукратного рассеяния.

Интенсивность двукратного рассеяния света (1.14) с учетом экстинкции можно записать в виде

$$\begin{aligned} I_{\beta}^{\alpha(2)} &= \frac{I_0}{X^2} R_{sc}^2 \exp [-\sigma(L_1 + L_2)] J_{\beta}^{\alpha(2)}, \\ J_{V}^{V(2)} &= \int_{V_1} d\mathbf{r}_1 \int_{V_2} d\mathbf{r}_2 \frac{e^{-\sigma l_0}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^2} (1 - m_z^2)^2 G(\mathbf{q}_1) G(\mathbf{q}_2), \\ J_{H}^{V(2)} &= \int_{V_1} d\mathbf{r}_1 \int_{V_2} d\mathbf{r}_2 \frac{e^{-\sigma l_0}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^2} m_z^2 [1 - m_z^2 - (mn)^2] G(\mathbf{q}_1) G(\mathbf{q}_2), \end{aligned} \quad (4.1)$$

где $J_{V}^{V(2)}$ — поляризованный компонента, $J_{H}^{V(2)}$ — деполяризованный, освещенный объем V_1 , как правило, считается тонким цилиндром радиусом r_1 и длиной $2L_1$. В качестве V_2 в зависимости от постановки эксперимента берется либо тонкий цилиндр радиусом r_2 и длиной $2L_2$ ¹¹, либо прямоугольный параллелепипед высотой H и длиной $2L_2$ ³³, l_0 — разность между путями, пройденными однократно и двукратно рассеянным светом.

Шестикратные интегралы, входящие в (4.1), допускают существенное упрощение в случае, когда V_1 и V_2 тонкие цилиндры, и если при этом выполняются неравенства

$$\sigma r_i \ll 1, \quad r_i \ll L \sin \theta \quad (i = 1, 2),$$

где L — характерный размер кюветы. В реальных экспериментах эти неравенства практически всегда выполняются.

Для геометрии рис. 5, а из (4.1) следует, что при малой экстинкции $\sigma L \ll 1$ вдали от точки перехода $k r_c \ll 1$ поляризованный компонента

$$I_{V}^{V(2)}(h) = \frac{I_0}{X^2} 2\pi R_{sc}^2 \frac{S_1 S_2}{\sin \theta} \ln \frac{2L \sin \theta}{h}, \quad S_i = \pi r_i^2 \quad (i = 1, 2). \quad (4.2)$$

При $h = 0$ в этой формуле h заменяется на больший из радиусов r_i . Для геометрии рис. 5, б подобная задача была решена в²³, где был введен параметр $R^{(2)}$ (см. формулу (3.7)), представляющий собой отношение интенсивности двукратного рассеяния к потерям света за счет экстинкции. Расчет прово-

дился только в случае малой экстинкции. При $kr_c \rightarrow 0$ и $\theta = 90^\circ$

$$R^{(2)} = \frac{3H}{8L} \left(\ln \frac{2L}{H} + 0,485 \right). \quad (4.3)$$

Эта формула использовалась для определения доли двукратного рассеяния в работе⁷, подробно описанной в разделе 3.

Деполяризованная компонента $I_H^{V(2)}$ не имеет логарифмической особенности и мало меняется при малых h/L . В низшем порядке по отношению h/L она имеет вид

$$I_H^{V(2)}(h) \sim \text{const} - \left(\frac{h}{l} \right)^2.$$

В случае конечных kr_c и заметной экстинкции зависимость $I_\beta^{\alpha(2)}$ от h становится более сложной, и ее можно получить только численным интегрированием. Для рассеяния на 90° эта задача была решена в^{23,29,33}, угловая

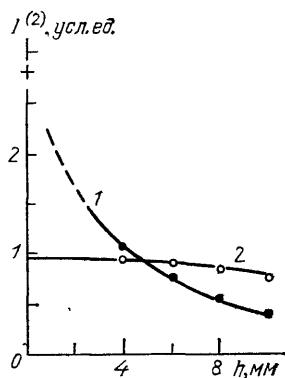


Рис. 6. Высотный ход компонент рассеянного света под углом 90° для системы $\beta\beta'$ -дихлорэтиловый эфир – изооктан.

$kr_c = 0,85$. 1 – $I_V^{V(2)}(h) \cdot 0,1$; 2 – $I_H^{V(2)}(h)$. Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет, + – значение $I_V^{V(2)}$, вычисленное на $h=0$

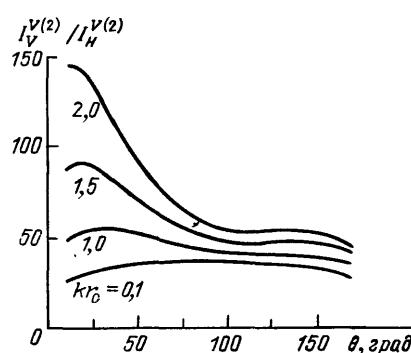


Рис. 7. Рассчитанные отношения интенсивностей компонент $I_V^{V(2)}(0)/I_H^{V(2)}(0)$ как функции угла рассеяния при разных значениях kr_c ¹¹.

зависимость $J_\beta^{\alpha(2)}$ изучалась в^{11,36}. Зависимость обеих компонент двукратного рассеяния света от h показана на рис. 6. Из рисунка видно, что существует по крайней мере два способа определения на опыте величин двукратного рассеяния $I_V^{V(2)}(h=0)$. Один из них состоит в экстраполяции опытных данных по высотной зависимости $I_V^{V(2)}(h)$ на $h=0$. Величина $I_V^{V(2)}(0)$ представляет собой вклад двукратного рассеяния в полную измеряемую интенсивность. Простая экстраполяция здесь невозможна из-за резкой зависимости $I_V^{V(2)}(h)$ от h при малых значениях h . Корректная процедура состоит в том, что вся кривая $I_V^{V(2)}(h)$ находится численным интегрированием, а затем сопоставляется с экспериментальными данными путем масштабного преобразования. Кривая 1 на рис. 6 демонстрирует хорошее согласие между рассчитанными и измеренными значениями.

Величину $I_V^{V(2)}(0)$ можно найти также, измеряя деполяризованную компоненту $I_H^{V(2)}(h)$, которая, как видно из рис. 6 (кривая 2), практически не зависит от h в большом диапазоне значений h . При этом необходимо знать численную связь между $I_V^{V(2)}(0)$ и $I_H^{V(2)}(0)$. Такая процедура требует высокой точности измерения деполяризованной компоненты $I_H^{V(2)}$, так как при используемых апертурных отношениях $I_H^{V(2)}/I_V^{V(2)} \sim 10^{-2}$ (рис. 7).

В случае измерений со щелью²³ степень деполяризации Δ_d практически линейно зависит от высоты щели H и согласно^{23,33} $\Delta_d = (\pi/4) R_{sc} H$. Это соотношение является следствием слабой зависимости $I_H^{V(2)}$ от h и поэтому хорошо выполняется на опыте.

4.2. Рассеяние света высших кратностей

В сильноопалесцирующих системах могут проявляться кратности рассеяния выше второй $I^{(p_i)}$. Например, компонента $I_V^{V(3)}$ имеет вид

$$I_V^{V(3)} = \frac{I_0}{X^2} R_{sc}^3 \int_{V_1} d\mathbf{r}_1 \int_{V_K} d\mathbf{r}_K \int_{V_2} d\mathbf{r}_2 \frac{\exp(-\sigma R_{(3)})}{|\mathbf{r}_K - \mathbf{r}_1|^2 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_K|^2} G(\mathbf{q}_1) G(\mathbf{q}_2) \times \\ \times G(\mathbf{q}_3) \left[1 - \frac{(\mathbf{r}_K - \mathbf{r}_1)_z^2}{|\mathbf{r}_K - \mathbf{r}_1|^2} - \frac{(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_K)_z^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_K|^2} + \frac{(\mathbf{r}_K - \mathbf{r}_1)_z (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_K)_z (\mathbf{r}_K - \mathbf{r}_1) (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_K)}{|\mathbf{r}_K - \mathbf{r}_1|^2 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_K|^2} \right]^2, \quad (4.4)$$

где V_k — объем кюветы, \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 , \mathbf{q}_3 — волновые вектора при последовательных переизлучениях. Вычисление интенсивности $I_V^{V(3)}$ даже в самых простейших приближениях представляет собой достаточно сложную задачу. Но нужно отметить, что такое вычисление проводить и нецелесообразно, поскольку если $I^{(3)}$ имеет заметную величину, то, следовательно, параметр разложения по кратностям рассеяния (1.12) не мал. В этом случае и более высокие кратности $I^{(4)}, I^{(5)}, \dots$ начинают вносить значительный вклад в измеряемую интенсивность светорассеяния. Поскольку вычислить сумму

$$I^{(p)} = \sum_{i=3}^{\infty} I^{(p_i)}$$

нереально, то единственный способ состоит в определении ее из эксперимента. Как следует из вышесказанного, экспериментально можно измерить величину

$$I^{(s)} = I^{(2)} + I^{(p)},$$

например по высотному ходу в геометрии рис. 5, а или по деполяризованному рассеянию. В таком случае можно из $I^{(s)}$ вычесть найденную численным интегрированием величину $I^{(2)}$ и тем самым определить вклад рассеяний высших кратностей. Такие идеи были положены в основу работ^{15,16,37}.

Для оценки величины $I^{(p)}$ в работе³⁷ проводились дополнительные измерения деполяризованной компоненты в растворе метанол-циклогексана при разных расстояниях Δy от возбуждающего лазерного луча до выходного окна кюветы. Интенсивность $I_H^{V(2)}$ вычислялась без учета экстинкции. При малых значениях τ наблюдалось систематическое отклонение экспериментальных данных от расчетных, которое трактовалось как потеря света на рассеяние высших кратностей и, прежде всего, на трехкратное. Проведенное исследование показало, что при $\Delta T > 0,1$ К величиной $I^{(p)}$ можно пренебречь, а при более близкой температуре $\Delta T = 0,003$ К $I^{(p)}$ было порядка 15%.

Методика, реализованная в¹⁵, основана на том, что в формулах для интенсивностей многократного рассеяния типа (4.4) имеется дополнительное интегрирование по объему кюветы V_k , которое устраняет логарифмический рост компоненты $I_V^{V(3)}$ при $h \rightarrow 0$ в геометрии рис. 5, а. Этот результат справедлив и для более высоких кратностей. Поэтому компоненты рассеяния кратности выше второй являются плавными функциями h при малых значениях h . Из измеренных высотных данных I_V^V , $\text{эксп}(h)$ вычиталась рассчитанная теоретически компонента двухкратного рассеяния $I_V^{V(2)}(h)$. Величина

многократного рассеяния $I_{V(p)}^{V(p)}$ получалась экстраполяцией разности $I_{V, \text{эксп}}^V(h) - I_{V}^{V(2)}(h)$ на значение $h = 0$. Таким методом были обработаны экспериментальные данные по интенсивности рассеянного света в системе нитробензол — гексан. Проводились угловые измерения в цилиндрической кювете диаметром 3 см при разных $T - T_c$. Нужно отметить, что в этом эксперименте $I_{V(p)}^{V(p)}$ играет заметную роль, начиная с $\Delta T \sim 0,05$ К и достигает 40% при $\Delta T \sim 0,015$ К, что в два раза превышает вклад двукратного рассеяния. Эта методика позволила определить критические показатели и

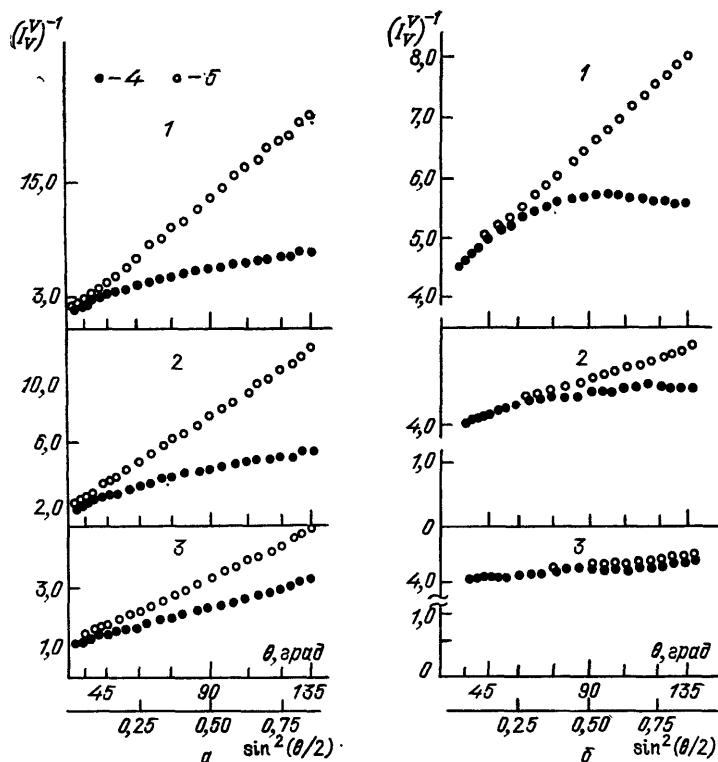


Рис. 8. Угловая зависимость интенсивности рассеянного света при разных температурах.

a—Нитробензол — гексан¹⁵; 1 — $\Delta T = 0,014$ К, 2 — $\Delta T = 0,024$ К, 3 — $\Delta T = 0,039$ К. *b* — БМОАБ-изооктан¹⁶; 1 — $\Delta T = 0,145$ К, 2 — $\Delta T = 0,405$ К, 3 — $\Delta T = 1,5$ К, 4 — эксперимент, 5 — выделенное однократное рассеяние

константу рассеяния с достаточной точностью для этой сильноопалесцирующей системы: $v = 0,62 \pm 0,02$, $\gamma = 1,21 \pm 0,02$, $r_0 = 2,7 \pm 0,2$ Å, $B = 0,29 \pm 0,02$ см⁻¹. Обработка проводилась итерационным методом, причем в качестве нулевого приближения использовались параметры, найденные из измерений индикаторис далеко от критической точки, типа кривой 3 на рис. 8.

Существуют такие системы, для которых константа рассеяния настолько велика, что даже далеко от критической точки вклад многократного рассеяния не мал. В этом случае невозможно определить критические параметры в нулевом приближении из интенсивности светорассеяния. Принципиальная возможность изучать такие системы оптическими методами была продемонстрирована в работе¹⁶, где исследовался расслаивающийся раствор изооктан-БМОАБ с разностью показателей преломления компонент смеси $\Delta n = 0,25$, где БМОАБ — нематический жидккий кристалл. Экспериментальные индикаторисы для этой системы показаны на рис. 8, б. Видно, что на больших углах θ интенсивность светорассеяния аномально велика, что объясняет-

ся присутствием многократного рассеяния, у которого индикатриса гораздо ближе к круговой, чем у однократного^{2,15}.

При обработке экспериментальных данных в качестве нулевого приближения использовались критические параметры, полученные из измерений

Таблица III. Критические параметры, найденные из разного типа экспериментов

Тип эксперимента	v	$r_0, \text{ \AA}$	$B, \text{ см}^{-1}$
Измерения интенсивности проходящего света	$0,60 \pm 0,03$	$3,4 \pm 0,4$	$1,15 \pm 0,30$
Измерение угловой зависимости интенсивности рассеянного света	$0,60 \pm 0,04$	$3,9 \pm 1,0$	—
Совместная обработка данных по ослаблению и рассеянию света	$0,63 \pm 0,01$	$3,2 \pm 0,2$	$0,95 \pm 0,04$

температурной зависимости коэффициента экстинкции. С их помощью выделялось однократное рассеяние и находились B , r_0 и v (табл. III). Даже после нескольких итерационных шагов дисперсии этих параметров достаточно велики. Это, прежде всего, связано с ограниченностью исследуемого температурного интервала, так как уже при $\Delta T = 0,15$ К доля многократного рассеяния составляет около 50% от общей интенсивности.

Точность можно существенно повысить, если учесть, что данные по экстинкции и по индикаторам содержат взаимодополняющую информацию о значениях параметров.

На рис. 9 показаны области допустимых значений параметров для каждого из экспериментов. Видно, что эти области представляют собой сильно вытянутые пересекающиеся ложбинны. Область пересечения ложбин соответствует значениям параметров, наилучшим образом описывающих оба эксперимента одновременно. Поскольку величина этой области значительно меньше, чем для каждого эксперимента в отдельности, то совместная обработка существенным образом уменьшает дисперсии определяемых критических параметров. Результаты приведены в табл. III.

Рис. 9. Доверительные области значений параметров r_0 и v для системы БМОАБ — изооктан¹⁶.

1 — эксперимент по экстинкции,

2 — эксперимент по рассеянию света

Таким образом, развитые методы учета многократного рассеяния позволяют значительно расширить класс доступных для прецезионных измерений систем. Эта обработка, как мы видим, всегда требует проведения дополнительных экспериментов и численных расчетов. При современной точности эксперимента для расчета многократного рассеяния вполне достаточно приближения Орнштейна — Цернике.

5. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Измерения спектрального состава рассеянного света и временной корреляционной функции вблизи критических точек позволяет изучать кинетику параметра порядка, спектры гидродинамических движений и релаксационные процессы. Характерные скорости этих процессов лежат в очень широком диапазоне частот от 10^1 до 10^{11} Гц, и в настоящее время используются самые разнообразные методы их регистрации.

5.1. Кинетика флюктуации параметра порядка

Рассмотрим, прежде всего, динамические свойства параметра порядка. Спектр рассеянного света определяется временной корреляционной функцией

$$\langle C_{\mathbf{q}}(t) C_{-\mathbf{q}}(0) \rangle = \langle |C_{\mathbf{q}}|^2 \rangle e^{-\Gamma t}, \quad (5.1)$$

где $\Gamma = D(q) q^2$ — коэффициент затухания, $D(q)$ — зависящий от температуры и волнового вектора коэффициент температуропроводности в окрестности критической точки жидкость — пар и коэффициент диффузии около точки расслаивания. Коэффициент D в пределе $\mathbf{q} \rightarrow 0$ обращается в нуль в критической точке. Это явление известно как критическое замедление флюктуации. Характерные частоты флюктуации параметра порядка обычно лежат в интервале от десятков герц до нескольких килогерц, и исследуются методами корреляционной спектроскопии.

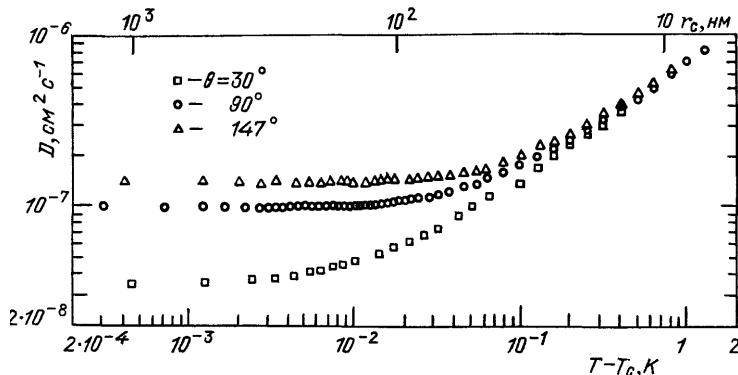


Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента диффузии $D(q)$ в смеси 3-метилпентан—нитроэтан при трех углах рассеяния ³⁸

Измерения временной корреляционной функции при разных углах рассеяния и температурах позволяют изучать зависимость коэффициента D от температуры и волнового числа, поскольку $q = 2k \sin(\theta/2)$. Типичная зависимость D от $k r_c$ приведена на рис. 10.

В теории критических явлений коэффициент D связан с коэффициентом сдвиговой вязкости η_s и удовлетворяет асимптотическому уравнению ³⁹

$$D = \bar{D} + \frac{k_B T}{6\pi\eta_s r_c} \Omega(qr_c), \quad (5.2)$$

где \bar{D} — регулярная часть D . Коэффициент η_s может быть представлен в аналогичном виде ³⁹:

$$\eta_s = \bar{\eta}_s + r_c^{x_\eta} E(qr_c). \quad (5.3)$$

Регулярная часть $\bar{\eta}_s$ в (5.3) описывается эмпирическим законом

$$\bar{\eta}_s = A_\eta \exp(B_\eta/k_B T),$$

где A_η, B_η — подгоночные константы, x_η — динамический индекс. В ³⁹ было предложено для анализа экспериментальных данных по вязкости при $q = 0$ представлять η_s в виде

$$\eta_s = \bar{\eta}_s (Q_0 r_c)^{x_\eta}, \quad (5.4)$$

где Q_0 — амплитуда, зависящая от системы.

Динамическая скейлинговская функция $\Omega(qr_c)$ точно известна в двух предельных случаях

$$\begin{aligned}\Omega(qr_c) &= R \quad \text{при } qr_c = 0, \\ &= (qr_c)^{1+x_\eta} \quad \text{при } qr_c \gg 1;\end{aligned}\tag{5.5}$$

здесь R — универсальная константа.

Полный вид функции $\Omega(qr_c)$ рассчитывался Кавасаки^{40,41} методом взаимодействующих мод. При использовании приближения Орнштейна — Цернике

$$\Omega(y) = \frac{3}{4y^2} [1 + y^2 + (y^3 - y^{-1}) \operatorname{arctg} y].\tag{5.6}$$

В этом приближении $\Omega(0) = 1$ и $\Omega = (3\pi/8)y$ при $y \gg 1$. Аналогичный расчет для сдвиговой вязкости дает

$$\eta_s = \bar{\eta}_s \left[1 + \frac{8}{15\pi^2} \ln(q_m r_c) \right].\tag{5.7}$$

Эти результаты получаются также методом выделения вкладов колективных переменных⁴².

Из формул (5.1), (5.2) и (5.5) следует, что коэффициент затухания имеет вид

$$\Gamma = q^z g(qr_c),\tag{5.8}$$

где $z = 3 + x_\eta$ и

$$\begin{aligned}g(qr_c) &\sim (qr_c)^{-1-x_\eta} \quad \text{при } qr_c \rightarrow 0, \\ &\sim \text{const} \quad \text{при } qr_c \rightarrow \infty.\end{aligned}\tag{5.9}$$

Значение динамического индекса $x_\eta = 0,054$ было получено из точного решения уравнений Кавасаки в^{43,44} при малом индексе $\eta = 0$. Из ренормгруппы в квадратичном по ϵ приближении⁴⁵ следует, что $x_\eta = 0,065$. Для универсальной константы R также нет единого значения: метод взаимодействующих мод дает $R = 1,03$ ⁴⁶, из метода ренормгруппы получается $R = 1,2$ ⁴⁵, а последующее уточнение привело к значению $R = 1,07$ ⁴⁷.

Экспериментальные исследования подтверждают предсказываемый теоретический характер поведения коэффициентов D и η_s в критической области. В последнее время основное внимание при анализе экспериментальных данных уделяется двум предельным областям температур — далекой и непосредственной окрестности критической точки, так как только для этих случаев, как следует из (5.2) и (5.5), для D известно точное решение.

Для определения показателя x_η в широком интервале температур проводятся измерения коэффициента затухания Γ при разных углах рассеяния, т. е. различных q . Поскольку на конечном расстоянии до T_c функция $g(kr_c)$ в (5.9) неизвестна, то предполагается, что зависимость Γ от q является степенной $\Gamma \sim q^{z_{\text{эфф}}}$ с показателем степени $z_{\text{эфф}}$, зависящим от $(T - T_c)$. Для получения значения $z = 3 + x_\eta$ необходимо экстраполировать z на саму критическую точку. Возможны два способа экстраполяции по τ и r_c , дающие несколько отличающиеся значениям. Для системы 3-метилпентан-изооктан при экстраполяции по температуре ($\tau \rightarrow 0$) $z = 3,063 \pm 0,024$ и $z = 3,054 \pm 0,024$ при экстраполяции по радиусу корреляции ($r_c^{-2} \rightarrow 0$)^{38,48}. Без экстраполяции максимальное значение z для этой системы оказывается равным $z = 2,99 \pm 0,05$ ⁴⁹, что близко к значению $z = 2,992 \pm 0,014$ в⁵⁰. Сходные результаты получаются и в системе полидиметилсилоксан — диэтилкарбонат $z = 3,04 \pm 0,03$ ⁵¹.

Индекс x_η , согласно (5.3), определяется также по температурной зависимости сдвиговой вязкости. Для раствора 3 метилпентан — нитроэтан в рабочих^{52–54} было получено $x_\eta = 0,063 \pm 0,002$ и $Q_0 = 1,4 \pm 0,9 \text{ нм}^{-1}$. Более

детальный анализ данных этих работ³⁸ привел к уточнению значения $x_{\eta} = 0,062 \pm 0,005$. Исследования в растворе изобутиловая кислота — вода⁵⁵ дали значение $x_{\eta} = 0,063 \pm 0,004$ для критической изохоры и $x_{\eta} = 0,057 \pm 0,006$ вдоль кривой сосуществования.

Как мы видим, точность определения x_{η} здесь выше, чем при оптических измерениях, хотя в этом случае также необходимы данные по светорассеянию, поскольку в выражение для η_s входит радиус корреляции.

Для нахождения универсального параметра R , как следует из (5.2), (5.5), используются экспериментальные данные по коэффициенту затухания вдали от критической точки. При этом вклад регулярной части \bar{D} меняется от 0,1 до 2% в зависимости от τ ³⁸. Во всех экспериментах значения R оказались больше 1, и группируются вокруг $R = 1,01 - 1,02$ с погрешностью порядка 4—6%^{10,38,55-57}. Особняком стоит значение $R = 1,06 \pm 0,04$ в недавней работе⁵⁵ для раствора изобутиловая кислота — вода.

Таким образом, для динамического индекса x_{η} получается количественное согласие результатов теоретических расчетов с экспериментальными, хотя опытные данные не дают возможности судить о том, какой из методов расчета критического индекса более надежен.

Для универсальной константы R подобного согласия не наблюдается, и большая погрешность его определения, по-видимому, связана с неточностью в величине r_C .

Проведенное рассмотрение основывалось на предположении, что временная корреляционная функция

$$f^{(1)}(t) = \langle C_q(t) C_{-q}(0) \rangle$$

является чисто экспоненциальной и коэффициент затухания Γ описывается системой уравнений (5.2), (5.3). В работе⁵⁸ было показано, что учет временной дисперсии коэффициента сдвиговой вязкости приводит к отклонению зависимости $f^{(1)}(t)$ от экспоненциального закона. Такое поведение экспериментально наблюдалось в^{59,60} в системе 3 метилпентан-нитроэтан. Логарифм функции $f^{(1)}(t)$ представлялся в виде

$$\ln f^{(1)}(t) = \text{const} - K_1 t + \frac{1}{2} K_2 t^2, \quad (5.10)$$

причем отношение коэффициентов K_2/K_1^2 растет при $T \rightarrow T_c$, и при $\Delta T = 0,0018$ К составляет $0,033 \pm 0,008$, что согласуется с теоретическими предсказаниями⁵⁸.

Так же как и в случае исследований интегральных характеристик рассеянного света, основным искажающим фактором при определении динамических критических параметров является многократное рассеяние света.

Экспериментальное получение спектров или временной корреляционной функции — достаточно сложная и длительная процедура. Поэтому к настоящему моменту времени спектры многократного рассеяния не исследованы так полно, как интегральная интенсивность. Именно по этой причине, как видно из вышеприведенного рассмотрения, основные надежные результаты по динамическим критическим параметрам z , x_{η} и R получены, фактически, для одной бинарной смеси 3 метилпентан — нитроэтан. Для этого раствора из измерений интегральной интенсивности⁷ следует, что поправки на многократное рассеяние даже очень близко от T_c не превышают нескольких процентов (см. раздел 3) и, следовательно, влияние этого искажающего фактора на спектры и временную корреляционную функцию очень мало.

При анализе спектра многократного рассеяния основной интерес представляет выяснение его отличия от формы спектра однократного. Эти особенности легко проиллюстрировать на примере нормированной корреляционной функции двукратного рассеяния $\tilde{f}^{(2)}(t)$ в геометрии опыта рис. 5, а при $h = 0$. Для поляризованной компоненты рассеянного света с использованием

приближения Орнштейна — Цернике⁶¹:

$$\tilde{f}^{(2)}(t) = \frac{b(t)}{b(0)}, \quad (5.11)$$

где

$$b(t) = \int_0^L \sin \theta / r_s d\rho [(\rho^2 + 1)^{1/2} - \rho] \int_0^{2\pi} d\varphi' \frac{\exp \{\sigma r_2 \rho [\tan(\theta/2) \sin \varphi' + \cos \varphi' - 1]\}}{[1 - \alpha \cos(\varphi' - \theta)] (1 - \alpha \cos \varphi')} \times \\ \times \exp [-t (\Gamma(\mathbf{q}_1) + \Gamma(\mathbf{q}_2))]; \quad (5.12)$$

здесь φ' — угол одного из переизлучений, $\alpha = 2(kr_C)^2 [1 + 2(kr_C)^2]^{-1}$. При приближении к критической точке ($\alpha \rightarrow 1$) можно выделить три области углов φ' , вносящих основной вклад в интеграл (5.12): $\varphi' \sim \theta$, $\varphi' \sim 0$, $\varphi' \sim \theta/2$. Так как вблизи T_c индикатриса чрезвычайно сильно вытянута вперед, то резко возрастает вероятность такого двукратного рассеяния, при котором один из актов рассеяния происходит на нулевой угол (\mathbf{q}_1 или \mathbf{q}_2 равно нулю),

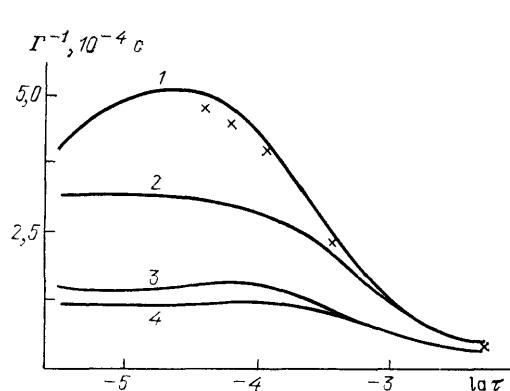


Рис. 11. Рассчитанная температурная зависимость полуширины контура рассеянного света⁶¹.

1 — $I_V^{(2)}$, $\theta = 90^\circ$, \times — эксперимент⁶³; 2 — $I_V^{(1)}$, $\theta = 90^\circ$; 3 — $I_V^{(2)}$, $\theta = 150^\circ$; 4 — $I_V^{(1)}$, $\theta = 150^\circ$

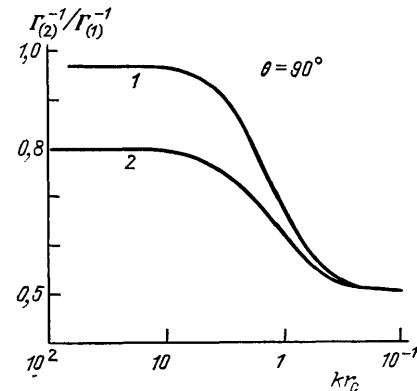


Рис. 12. Зависимость отношения корреляционных времен двукратного рассеяния света $\Gamma_{(2)}^{-1}$ к однократному $\Gamma_{(1)}^{-1}$ в «сферической» геометрии от kr_C в системе метанол — циклогексан⁴⁹.

1 — Поляризованный компонента $I_V^{(2)}$, 2 — деполяризованный компонента $I_H^{(2)}$

а второй — на угол однократного рассеяния. Спектр такого двукратного рассеяния подобен спектру однократного, и его вклад в (5.12) достаточно велик, так как соответствует областям $\varphi' \sim \theta$, $\varphi' \sim 0$. Детально этот случай обсуждался в⁶² в предположении о полном отсутствии экстинкции, $\sigma = 0$. Учет экстинкции приводит к возникновению третьей области углов в окрестности $\varphi' \sim \theta/2$, которая соответствует вкладу лучей, прошедших наименьший путь в среде. Спектр этого вклада отличен от спектра однократного рассеяния.

В общем случае форму временной корреляционной функции или спектр центральной компоненты можно рассчитать только численно. Расчеты по формулам типа (5.12) показывают, что временная корреляционная функция не экспоненциальная и спадает несколько медленнее, чем в случае однократного рассеяния. Полуширина рассчитанных спектров приведена на рис. 11, там же представлены результаты экспериментальных исследований⁶³ спектра центральной компоненты двукратного рассеяния в системе нитробензол — гексан. Экспериментальные данные по полуширине получены в геометрии рис. 6, а при малых значениях h .

Интересно отметить, что соотношение полуширин однократного $\Gamma^{(1)}$ и двукратного рассеяния $\Gamma^{(2)}$ зависит от геометрии эксперимента. Так, в⁴⁹

при измерении в широких пучках $r_1 = 5$ мм с использованием очень малых приемных диафрагм (так называемая, сферическая геометрия) выполняется обратное неравенство $\Gamma^{(2)} > \Gamma^{(1)}$ (рис. 12).

Корректная обработка спектров, как это делалось для интегральной интенсивности, к настоящему времени пока не проводилась, и спектры кратности выше второй не изучались.

5.2. Спектр дублета Мандельштама — Бриллюэна

Одним из методов исследования кинетики критических флюктуаций является ультразвуковая спектроскопия⁶⁴. Такие измерения обычно проводятся до частот порядка нескольких сотен мегагерц. В области более высоких частот используется мандельштам-бриллюэновская спектроскопия, которая в принципе дает информацию о высокочастотном поведении звука. Рассмотрим спектральную интенсивность компонент дублета Мандельштама — Бриллюэна в расслаивающихся растворах:

$$I_{V\rho}^{V(1)}(\omega) = \frac{I_0 V R_{sc}(\rho)}{2\pi X^2} e^{-\sigma l} \left[\frac{\Gamma_{MB} q^2}{(\omega - vq)^2 + \Gamma_{MB}^2 q^4} + \frac{\Gamma_{MB}^2 q^2}{(\omega + vq)^2 + \Gamma_{MB}^2 q^4} \right], \quad (5.13)$$

где $R_{sc}(\rho)$ — константа рассеяния на адиабатических флюктуациях плотности, $\Gamma_{MB} = \text{Re}[(4/3)\eta_s + \eta_v]/2\rho$, η_v — коэффициент объемной вязкости, v — скорость звука. Входящие в формулу (5.13) значения скорости звука и коэффициентов вязкости являются высокочастотными, поскольку во всем диапазоне углов рассеяния θ частота компонент дубликата $\Omega_{MB} = vq$ много больше ω_c — характерной частоты флюктуации концентрации. При этом критический вклад в комплексный коэффициент объемной вязкости имеет вид^{65,66}

$$\Delta\eta_v(\Omega_{MB}) = \frac{b_1 + i b_2}{\Omega_{MB}}, \quad (5.14)$$

где b_1 и b_2 — константы, определяющие высокочастотное поведение звука. Аналогичный вклад в коэффициент сдвиговой вязкости мал^{58,64} и обычно не рассматривается. В этом случае скорость звука на частоте Ω_{MB} и полуширины компонент дублета $\delta\Omega_{MB}$ равны

$$v^2(\Omega_{MB}) = v_0^2 + \frac{\Omega_{MB}}{\rho} \text{Im } \eta^{\text{per}}(\Omega_{MB}) + \frac{b_2}{\rho}, \quad (5.15)$$

$$\delta\Omega_{MB} = \Gamma_{MB} q^2 = \frac{q^2}{2\rho} \text{Re } \eta^{\text{per}}(\Omega_{MB}) + \frac{b_1 q}{2\rho v(\Omega_{MB})}, \quad (5.16)$$

где $\eta^{\text{per}}(\Omega_{MB}) (4/3) \eta_s^{\text{per}}(\Omega_{MB}) + \eta_v^{\text{per}}(\Omega_{MB})$, $\eta_v^{\text{per}}(\Omega_{MB})$ и $\eta_s^{\text{per}}(\Omega_{MB})$ — регулярные части коэффициентов объемной и сдвиговой вязкости.

Из формул (5.15), (5.16) следует, что ни скорость звука, ни полуширина компонент дублета не зависят от близости к T_c , что подтверждается экспериментально^{67,68}. Параметры b_1 и b_2 можно в принципе найти из зависимости v и $\delta\Omega_{MB}$ от угла рассеяния, т. е. от q . При этом формула (5.15) позволяет по известным v и Ω_{MB} определить дисперсию $\eta^{\text{per}}(\Omega_{MB})$ и сумму $v_0^2 + (b_2/\rho)$. Для анализа $\delta\Omega_{MB}$ удобно в явном виде выделить его зависимость от угла рассеяния:

$$\delta\Omega_{MB} = \frac{2k^2}{\rho} \text{Re } \eta^{\text{per}} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{k b_1}{\rho v} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (5.17)$$

Для системы типа нитроэтан — изооктан^{67,69} ($k b_1 / \rho v \sim 3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, $(2k^2/\rho)^2 \times \text{Re}[(4/3)\eta_s^{\text{per}} + \eta_v^{\text{per}}] \sim 1,2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$) на углах порядка 90° критический вклад в полуширину составляет около 3%, но при малых углах он резко возрастает и, например, при угле $\theta \sim 5^\circ$ составляет около 35%.

Таким образом, при исследовании компонент дублета наиболее важную информацию о критическом поведении системы должны давать малоугловые измерения⁷⁰.

При таких измерениях искажающим фактором может быть вклад от двукратного рассеяния $I_{(\rho,C)}^{(2)}(\omega)$, где одна кратность происходит на флюктуациях концентрации, а другая — на адиабатических флюктуациях плотности. Общий анализ спектрального состава дважды рассеянного света был проведен в², а конкретный расчет для геометрии рис. 5, a проделан в⁷⁰ для двух растворов: слабоопалесцирующего нитроэтан-изооктан и сильноопалесцирующего нитробензол — гексан. Оказалось, что для слабоопалесцирующей системы из-за малости ее константы рассеяния интегральная интенсивность $I_{V(\rho,C)}^{V(2)}$ мала, и даже при $kr_C \sim 40$ она составляет только 1,5% от интегральной интенсивности $I_{V(\rho)}^{V(1)}$. Ее положение практически совпадает с частотой Ω_{MB} , так как при таких kr_C существует большая вероятность, что один из актов переизлучения происходит на нулевой угол.

В сильноопалесцирующей системе ситуация несколько меняется из-за существования значительной экстинкции и, следовательно, относительно большого веса лучей, прошедших наименьший путь в среде, аналогично тому, что происходит с центральной компонентой. В результате контур $I_{V(\rho,C)}^{V(2)}$ имеет максимум на частотах $\Omega < \Omega_{MB}$. Поэтому получаемый на эксперименте контур компоненты Мандельштама — Бриллюэна $I_{V, MB}^V = I_{V(\rho)}^{V(1)} + I_{V(\rho,C)}^{V(2)}$ расположен несколько ближе к несмешенной линии, и без учета $I_{V(\rho,C)}^{V(2)}$ можно интерпретировать эксперимент как уменьшение скорости звука при приближении к T_c , а следовательно, как наличие отрицательной дисперсии. Кроме того, без учета $I_{V(\rho,C)}^{V(2)}$ получается завышенное значение коэффициента поглощения, так как полуширина контура $I_{V(\rho,C)}^{V(2)}$ больше полуширины $I_{V(\rho)}^{V(1)}$ как для сильно, так и для слабоопалесцирующих систем.

Многократное рассеяние света также проявляется и при изучении низкочастотной части крыла линии Рэлея (КЛР), которое возникает за счет рассеяния на флюктуациях тензорного параметра анизотропии $\hat{\zeta}$. Поскольку характерные частоты флюктуации $\hat{\zeta}$ на несколько порядков выше характерных частот флюктуации концентрации, в спектре I_H^V компоненты появляется узкая сильная линия $I_H^{V(2)} + I_H^{V(p)}$, которая накладывается на КЛР и тем самым искажает его форму^{5,32}.

Соотношение между интегральными интенсивностями многократного концентрационного рассеяния $I_H^{V(2)} + I_H^{V(p)}$ и крыла $I_{H(\zeta)}^{V(1)}$ сильно зависит от близости к критической точке и геометрии эксперимента. Так, для смеси нитробензол-гексан в геометрии¹⁵ отношение $(I_H^{V(2)} + I_H^{V(p)})/I_{H(\zeta)}^{V(1)}$ меняется от 0,1 при $kr_C \sim 0,2$ до 30 при $kr_C \sim 1$. При проведении спектральных измерений из-за необходимости использовать большие апертуры для рассеянного света это отношение возрастает на 1–2 порядка, т. е. во всей критической области при определении параметров КРЛ необходимо учитывать многократное рассеяние.

В работе⁷¹ при исследовании спектра КЛР в этой же смеси было обнаружено возрастание интенсивности компоненты $I_{H(\zeta)}^V$ при приближении к T_c . Одной из причин аномального роста интенсивности может быть многократное рассеяние, в котором одно из рассеяний происходит на флюктуациях $\hat{\zeta}$, а другие — на флюктуациях концентрации, аналогично $I_{(\rho,C)}^{(2)}$. В приближении двукратного рассеяния компонента $I_{H(\zeta)}^{V(2)}$ в геометрии рис. 5, a при $h = 0$ имеет вид⁷²

$$I_{H(\zeta)}^{V(2)} = A \tau^{-\nu} \cdot \frac{2\pi^3 (1-\alpha)}{\alpha^2} \left[\frac{1+\alpha^2}{(1-\alpha^2)^{1/2}} - 1 \right] r_1^3 r_2^2 \ln \frac{2L}{r_2}, \quad (5.18)$$

где $A = I_0 R_{sc} R_{sc}(\xi)/X^2$, $R_{sc}(\xi)$ — константа рассеяния на флюктуациях $\hat{\xi}$. Формула (5.18) получена с логарифмической точностью по малому параметру r_c/L .

Количественная обработка данных⁷² в предположении, что интенсивность КЛР может быть представлена в виде $I_{H(\xi)}^{V(1)} + I_{H(C,\xi)}^{V(2)}$ невозможна из-за отсутствия данных по геометрии эксперимента. Чтобы оценить величину вклада $I_{H(C,\xi)}^{V(2)}$, используем геометрию работы¹⁵. Из формулы (5.18) следует, что интенсивности $I_{H(\xi)}^{V(1)}$ и $I_{H(C,\xi)}^{V(2)}$ становятся сравнимыми при $krc \sim 1$, т. е. наблюдаемая интенсивность КЛР удваивается и, следовательно, такой вид рассеяния не мал в критической области.

6. РАССЕЯНИЕ СВЕТА В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

До сих пор мы рассматривали системы, в которых критическая опалесценция возникает за счет рассеяния света на флюктуациях скалярного параметра порядка. Существует широкий класс жидкостей, состоящих из сильно вытянутых молекул, которые способны образовывать жидкокристаллическое состояние. Для описания критических явлений в таких системах необходимо вводить тензорный параметр порядка. В жидкокристаллическом состоянии наблюдается большое число различных мезофаз⁷³, переходы между которыми разнообразны по своей природе и могут быть как фазовыми переходами I, так и II рода. В экспериментах по светорассеянию особенно ярко проявляется переход из изотропной фазы в жидкокристаллическую, который исследован наиболее полно как теоретически, так и экспериментально.

6.1. Фазовый переход из изотропной фазы — нематик

Здесь мы рассмотрим наиболее простой фазовый переход из изотропной жидкости в нематический жидкий кристалл (I — N), который является фазовым переходом I рода близким ко II, так как теплота плавления в нем очень мала (~ 1 Дж/см³). Этот переход обычно описывается эффективным гамильтонианом H в рамках модели Ландау — де Жена^{74—76}

$$H = \int d\mathbf{r} \left[a\tau \text{Sp} \hat{S}^2 - \frac{1}{2} L_1 \text{Sp} (\hat{S}\Delta\hat{S}) + \frac{1}{2} L_2 \text{Sp} (\nabla\hat{S})^2 - \frac{1}{3} B \text{Sp} \hat{S}^3 + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} C (\text{Sp} \hat{S}^2)^2 + \frac{1}{5} E \text{Sp} \hat{S}^2 \text{Sp} \hat{S}^3 + \frac{1}{6} D_1 (\text{Sp} \hat{S}^2)^3 + \frac{1}{6} D_2 (\text{Sp} \hat{S}^3)^2 \right], \quad (6.1)$$

где $\tau = (T - T^*)/T^*$, $S_{\alpha\beta}$ — тензорный параметр порядка, представляющий собой симметричный тензор со следом, равным нулю. Этот параметр может быть определен через любую физическую величину той же тензорной размерности, например, магнитную восприимчивость, диэлектрическую проницаемость и т. д. В задачах светорассеяния удобно под $S_{\alpha\beta}$ понимать бесследовую часть тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\alpha\beta}$ на оптической частоте. Интенсивность однократно рассеянного света на флюктуациях $\hat{\epsilon}_{\alpha\beta}$ в изотропной фазе имеет вид

$$I_V^V = \frac{2}{3} \frac{I_0 V R_{sc}}{x^2} G_V^V(q) e^{-\sigma l}. \quad (6.2)$$

$$I_H^V = \frac{1}{2} \frac{I_0 V R_{sc}}{x^2} G_H^V(q) e^{-\sigma l}, \quad (6.3)$$

где

$$G_V^V(0) = G_H^V(0) = 1, \quad R_{sc} = \frac{\pi^2}{5\lambda^4} \langle \text{Sp} \delta\hat{\epsilon}^2 \rangle. \quad (6.4)$$

В гауссовом приближении, используя (6.1), получаем^{76,77}

$$G_V^V(q) = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{1+q^2r_{C1}^2} + \frac{1}{1+q^2r_{C2}^2} \right), \quad (6.5)$$

$$G_H^V(q) = \frac{1}{2} \left(\frac{1-\cos\theta}{1+q^2r_{C1}^2} + \frac{1+\cos\theta}{1+q^2r_{C3}^2} \right).$$

Радиусы корреляции r_{C1} , r_{C2} , r_{C3} имеют одинаковую температурную зависимость и связаны между собой соотношением

$$4r_{C3}^2 = r_{C1}^2 + 3r_{C2}^2.$$

В этом приближении

$$R_{sc} = \frac{\pi^2}{\lambda^4} k_B T \chi(\tau), \quad (6.6)$$

где восприимчивость $\chi(\tau) = (a\tau)^{-1}$.

Таким образом, из формул (6.2) — (6.6) следует, что по мере понижения температуры и приближения к T^* интенсивность рассеянного света обеих поляризаций должна возрастать с одновременным изменением формы индикаторы. В действительности, температура T^* недостижима, поскольку раньше происходит переход Г рода при температуре T_c .

Экспериментально возрастание интенсивности рассеяния света наблюдалось в жидким кристалле МББА⁷⁸⁻⁸⁰. Если не принимать во внимание близкую окрестность T_c , то в широком диапазоне температур $\Delta T = T - T_c \sim 20$ К обратная интенсивность линейно меняется с температурой, рис. 13. Аппроксимация экспериментальной зависимости прямой дает значение $T_c - T^* \sim 1,6$ К. Достаточно большая разность $T_c - T^*$ ограничивает величину радиусов r_{Ci} , $i = 1, 2, 3$. Поэтому асимметрия угловой зависимости светорассеяния должна быть невелика. Определение величины радиуса корреляции было проведено

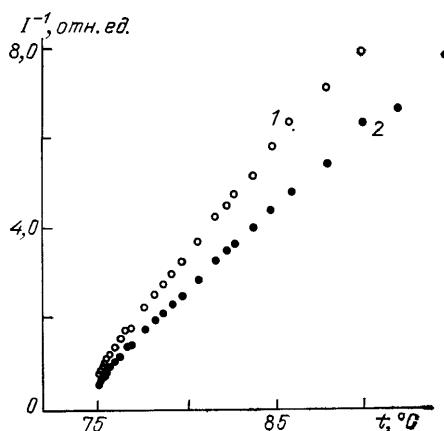
Рис. 13. Температурная зависимость обратной интенсивности рассеянного света в изотропной фазе БМОАБ под углом 90°⁸⁰.

2 — компонента I_V^V , 1 — компонента I_H^V

в⁸⁰, где интенсивность рассеянного света измерялась с точностью 0,1 % на двух фиксированных углах рассеяния в непосредственной близости к T_c составляла 1 %, что соответствовало радиусу корреляции $r_C \approx 100$ Å с $r_0 = 5,5 \pm 0,3$ Å. Столь малая асимметрия не позволяет на опыте различить радиусы корреляции r_{Ci} и поэтому описания проводятся в приближении одного радиуса корреляции, что соответствует $L_2 = 0$ в (6.1).

В непосредственной близости от T_c характер температурной зависимости интенсивности светорассеяния изменяется, и она начинает быстрее расти с температурой⁷⁹. Детальный анализ этого явления был проведен в⁸¹ в жидким кристалле БМОАБ, у которого очень широкая область существования нематической фазы и отсутствует смектическая фаза.

Измерялись интенсивности обеих компонент рассеянного света под углом 90°, а также интенсивность света, прошедшего через кювету I_{np} . Точность измерений составляла 0,7 %. Так как индикаторы рассеяния практически круговая ($krc \ll 1$), эти данные позволяют определить абсолютную константу



рассеяния. Действительно, в этом случае

$$\begin{aligned} I_{\text{расc}} &= I_0 \frac{VR_{sc}}{X^2} e^{-\sigma l}, \\ I_{\text{пп}} &= I_{\text{пп(0)}} e^{-\sigma l_{\text{пп}}}, \end{aligned} \quad (6.7)$$

где $\sigma = (40\pi/9) R_{sc}$ ⁸¹. Из системы (6.7) методом наименьших квадратов с достаточной точностью определяется величина $R_{sc}(\tau)$ в абсолютных единицах. В интервале температур $0 < T - T_c < 20$ К она меняется от 10^{-3} см⁻¹ до $2 \cdot 10^{-2}$ см⁻¹. Такое большое значение R_{sc} может привести к заметному вкладу рассеяний высших кратностей.

Был проведен расчет интенсивности двукратного рассеяния света в геометрии рис. 5, а как функции h на флуктуациях тензорного параметра порядка. Экспериментальные измерения и обработка с помощью полученных формул позволила оценить величину двукратного рассеяния. Даже при $T \sim T_c$ она не превышала 3 %. Это означает, что отклонение от линейного закона на рис. 13, максимальное значение которого около 30 %, не объясняется рассеянием высших кратностей.

Следовательно, неуниверсальность в поведении интенсивности свето-рассеяния должна иметь физическую природу. Естественно предположить, что далеко от T_c система описывается классической теорией Ландау, а вблизи T_c происходит переход во флуктуационную область, где становится важным вклад в восприимчивость за счет взаимодействия флуктуации параметра порядка⁸².

При интерпретации экспериментальных данных использовались расчеты, полученные в рамках теории возмущений. Основанием к этому служило малое отклонение температурной зависимости обратной восприимчивости χ^{-1} от линейной. При вычислении флуктуационных поправок для устранения расходимостей в диаграммах ряда теории возмущений интегралы по волновым числам обрезались предельным волновым числом q_m . В окончательное выражение для коэффициента восприимчивости q_m входило в качестве параметра. В работе⁸¹ при вычислении поправок в χ и теплоемкости C_p расходящиеся при $q_m \rightarrow \infty$ части диаграмм включались в коэффициенты модели. С помощью таких переномированных коэффициентов в диаграммах допустим предельный переход $q_m \rightarrow \infty$ и тем самым, параметрами, входящими в выражения для χ и C_p становятся коэффициенты модели Ландау — де Жена и T^* , но не q_m , как в^{82,83}.

Из обработки экспериментальных данных по температурной зависимости рассеянного света в жидком кристалле 8СВ ($C_8H_{17} - \langle \overline{\square} \rangle - \langle \overline{\square} \rangle - CN$) при аппроксимации $I^{-1}(\tau)$ прямой линией было получено $T_c - T^* \approx 1$ К.

Использование q_m в качестве подгоночного параметра⁸³ показало, что согласие теории с опытом очень чувствительно к выбору величины q_m . При использовании в качестве q_m обычного дебаевского значения $q_m \sim 2\pi/l_0$, где l_0 — размер порядка межмолекулярного ($q_m \sim 5 \cdot 10^7$ см⁻¹), величина $T_c - T$ получилась равной 0,03 °C, что противоречит экспериментальным данным, например, по радиусу корреляции. Для получения $T_c - T^* \sim 1$ К необходимо $q_m \sim 2,5 \cdot 10^6$ см⁻¹, что соответствует минимальному размеру порядка 100 Å. По мнению авторов⁸³ этот размер представляется несколько завышенным.

В⁸¹ $\chi(\tau)$ с точностью до членов порядка τ^{-2} было получено в виде

$$\begin{aligned} \chi^{-1}(\tau) &= a\tau \left[1 + y_D - y_C \tau^{-1/2} - \left(\frac{1}{7} y_C^2 - y_B \right) \tau^{-1} \ln \tau^{-1} - y_B \tau^{-3/2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{5}{14} y_B y_C \tau^{-2} - \frac{1}{2} y_B \left(\frac{1}{7} y_C^2 - y_B \right) \tau^{-5/2} \ln \tau^{-1} - \frac{25}{63} y_B^2 \tau^{-3} \right], \quad (6.8) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} y_D &= y_{D_1} + 18y_{D_2}, \quad y_C = 7M \frac{C}{a}, \quad y_{BE} = \frac{77}{30} M^2 \frac{BE}{a^2}, \\ y_B &= \frac{7}{12} M \frac{B^2}{a^2}, \quad y_{D_i} = \frac{7}{2} M^2 \frac{D_i}{a} \quad (i = 1, 2), \quad M = \frac{k_B T}{4\pi a r_0^3}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Область применимости этих формул, как асимптотического разложения, определяется убыванием соответствующих членов. В частности, это условие заведомо выполнено при

$$y_C \tau^{-1/2} \ll 1, \quad y_B \tau^{-3/2} \ll 1, \quad y_{BE} \tau^{-1} \ln \tau^{-1} \ll 1, \quad y_D \ll 1.$$

Эти неравенства играют для данной модели роль критерия Гинзбурга. Из выражения для восприимчивости видно, что наличие флюктуационных поправок за счет кубического инварианта $(1/3) B \operatorname{Sp} \hat{S}^3$ в значительной мере определяет поведение жидкого кристалла в непосредственной близости от T_c .

С помощью формулы (6.8) удается описать температурную зависимость R_{sc} во всем измеренном диапазоне температур с точностью порядка 1 %. Аналогичное выражение для теплоемкости также хорошо описывает эксперимент⁸⁴ в изотропной фазе за исключением области температур $T - T_c \leqslant \leqslant 1$ К. Эти эксперименты и данные по температурной зависимости среднего значения параметра порядка $\epsilon_a = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ в нематической фазе⁸⁵ были использованы для определения параметров модели Ландау — де Жена. В частности, было получено $a = 39 \pm 2$ Дж/см³, $r_0 = 5,5 - 6,5$ Å. Важно отметить, что коэффициент C при члене четвертого порядка оказывается меньше нуля. Это указывает на необходимость учета в (6.1) членов вплоть до шестого порядка для обеспечения устойчивости системы. Кроме того, оказалось, что модель (6.1) с найденными параметрами хорошо описывает температурный ход ϵ_a (с точностью не хуже 0,2 %).

Проведенный в работе⁸¹ анализ показывает, что предельное критическое поведение, соответствующее флюктуационной области, здесь не достигается, хотя флюктуационные поправки при $T \sim T_c$ довольно велики. Таким образом, для нематиков с широкой областью существования нематической фазы использованный подход позволяет описать эксперимент во всем интервале температур.

Более сложная картина наблюдается при исследовании жидких кристаллов, в которых нематическая фаза существует в небольшом интервале температур. В этом случае существующая при более низких температурах смектическая А-фаза может оказывать влияние на интенсивность светорассеяния. Этот вопрос обсуждался в ряде работ как теоретических⁸⁶⁻⁸⁸, так и экспериментальных^{83, 86, 89}.

В работе⁸⁶ измерялась температурная зависимость интенсивности рассеянного света в гомологическом ряду жидких кристаллов $\bar{n}0\bar{4}$ (4-n-алкоксибензилиден-4'-n'-бутиланилинов), в которых ширина нематической фазы меняется от десятков градусов при $\bar{n} \sim 3-4$ до единиц градусов при $\bar{n} \sim 6-7$ вплоть до полного исчезновения нематической фазы. Результаты измерений приведены на рис. 14, где показано отклонение от линейной зависимости $I^{-1}(\tau)$. Из рисунка видно, что существует корреляция между величиной отклонения и шириной нематической фазы.

При изучении рассеяния в ряду жидких кристаллов nCB (акилцианбифенилов)⁸³, где ширина нематической фазы изменяется от 11 К при $n = 5$ до 1,7 К при $n = 9$, несмотря на сильное отклонение от линейности в обратной восприимчивости, строгой корреляции, такой, как в ряду $\bar{n}0\bar{4}$, обнаружено не было.

Несколько другой подход к этой проблеме был использован в работах^{89, 90}, где исследовалось рассеяние света в смеси жидких кристаллов p-n-

гексилоксифенил-*p*'-н-гексилоксинитробензоат ($\bar{6}0\bar{6}\text{NO}_2$) и *p*-н-гексилоксифенил-*p*'-н-деканобензоат (6010) в широком диапазоне концентраций. В этом растворе можно плавно изменять ширину нематической фазы от ~7 K при 100 % нематика 6010 до нуля при концентрации НЖК 6010 около 60 мольных процентов. При более низких концентрациях этого нематика существует только смектик A. Соответствующая фазовая диаграмма показана на рис. 15.

Экспериментальные данные по интенсивности светорассеяния анализировались в рамках модели, исследованной в⁸⁶⁻⁸⁸. Согласно этой модели

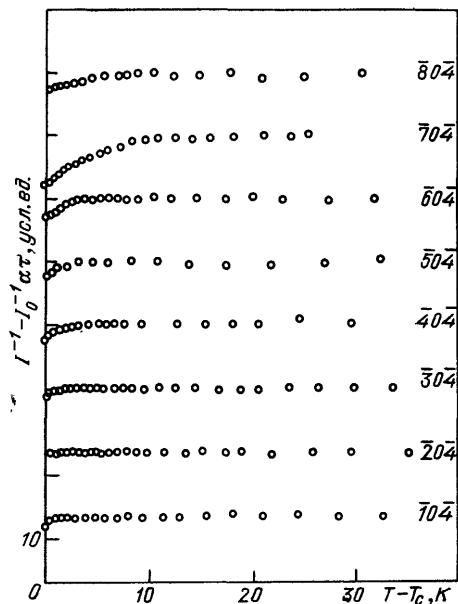


Рис. 14. Отклонение температурной зависимости обратной интенсивности светорассеяния в изотропной фазе НЖК от линейной $I^{-1} - I_0^{-1}A\tau$ в гомологическом ряду $\bar{n}0\bar{n}$ ⁸⁶

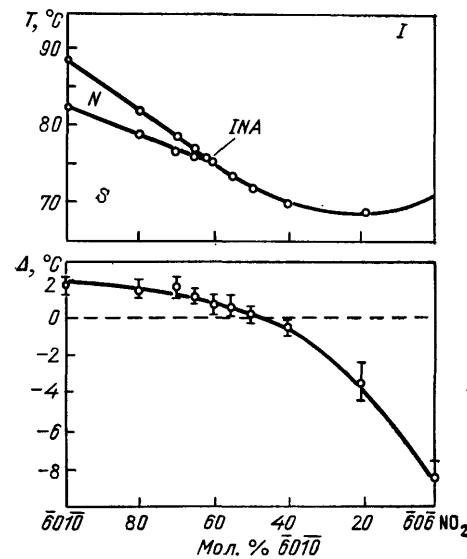


Рис. 15. Фазовая диаграмма и концентрационная зависимость параметра Δ в смеси жидких кристаллов $\bar{6}0\bar{1}0$ и $\bar{6}0\bar{6}\text{NO}_2$ ^{89,90}. INA — тройная точка, S — смектическая фаза

в изотропной фазе жидкого кристалла вблизи точки перехода гамильтониан системы содержит члены, описывающие нематические и смектические флуктуации и перекрестные члены, ответственные за их взаимодействие. В однопетлевом приближении было получено выражение для обратной интенсивности рассеянного света:

$$I^{-1} = I_0^{-1} \left[\frac{T - T_{IN}^*}{T_{IN}^*} - \frac{B_{NS}^3 T_{IN}^{*3/2}}{(T - T_{IN}^* + \Delta)^{3/2}} \right] \frac{T}{a},$$

где T_{IN}^* и T_{IS}^* температуры расходимости соответственно нематических и смектических флуктуаций в отсутствие взаимодействия между ними, $\Delta = T_{IN}^* - T_{IS}^*$, B_{NS} — константа взаимодействия.

При обработке эксперимента были получены значения параметров a , B_{NS} , Δ и T_{IN}^* , которые позволили описать опытные данные во всем интервале температур.

Наибольший интерес представляет параметр Δ , который определяет крутизну температурного хода восприимчивости. Его значения приведены на рис. 15. Видно, что в окрестности тройной точки Δ близко к нулю, и становится отрицательным при исчезновении нематической фазы. Такой результат соответствует тому, что $T_{IS}^* > T_{IN}^*$, т.е. трансляционный порядок стремится установиться раньше ориентационного.

В последние годы начал исследоваться еще один интересный класс жидкокристаллов — лиотропные нематические жидкости кристаллы. Они возникают за счет взаимодействия несферических мицелл (подробно мицеллярные растворы обсуждаются в разделе 7). Фазовый переход изотропная жидкость — нематик в лиотропных жидкокристаллах изучался в работах ^{91, 92}. В ⁹¹ измерялась интенсивность рассеянного света и двойное лучепреломление Δn в магнитном поле H (эффект Коттона — Мутона) в жидкокристалле хлорид дециламмония (DAC), со стороны изотропной фазы. Обратная интенсивность рассеянного света и отношение $H^2/\Delta n$ линейно меняются с температурой, причем $T_c - T^* = 0,8$ К. Никакого отклонения от линейности не наблюдалось. Был определен коэффициент a и r_0 . Интересно, что $a \sim 1$ Дж/см³, т.е. раз в 30—40 меньше, чем в обычных НЖК, а r_0 несколько больше, $r_0 = 16$ Å.

Среди лиотропных нематиков существует недавно синтезированное соединение перфтороктанат цезия ⁹², в водном растворе которого очень мала разница $T_c - T^* \sim 0,035 \pm 0,007$ К. Это значение $T_c - T^*$ было найдено из измерений эффекта Коттона — Мутона ⁹¹. Интересно отметить, что, начиная с $T - T_c \sim 2$ К, отношение $\Delta n/H^2$ зависит от напряженности магнитного поля, т.е. в зависимости $\Delta n(H)$ необходимо учитывать следующий член H^4 . Измеренный критический индекс γ оказался равным $1,01 \pm 0,04$.

6.2. Кинетика флюктуации параметра порядка в изотропной фазе НЖК

Кинетика тензорного параметра порядка в критической области к наступающему времени исследована менее подробно, чем скалярного. Это связано с тем, что проведение спектральных измерений здесь гораздо сложнее, так как характерные частоты флюктуации параметра порядка слишком велики (порядка нескольких мегагерц) для методов корреляционной спектроскопии, а с другой стороны находятся на пределе разрешения современных эталонов Фабри — Перо.

Как и в системах со скалярным параметром порядка, в окрестности точки перехода I — N наблюдается критическое замедление флюктуации ⁹³. Экспериментально оно исследовалось с помощью конфокального интерферометра Фабри — Перо с расстоянием между зеркалами d порядка нескольких десятков сантиметров. Применение обычного однопроходного интерферометра с $d < 10$ см не позволяет подойти ближе, чем за 20—30 К до точки перехода в таких жидкокристаллах, как МББА ^{94, 95}. Использование стандартных многопроходных интерферометров заметно расширяет диапазон температур, доступных для измерений. Это связано с тем, что у таких эталонов заметно возрастает контрастность, характеризующая соотношение между максимальной и минимальной интенсивностью в интерференционной картине, и достигает значений, например, для трехпроходных эталонов $\sim 10^7$. Аппаратная функция многопроходных эталонов гораздо резче спадает с частотой, чем аппаратная функция обычного интерферометра, имеющая вид, близкий к лоренцевскому контуру ¹⁵.

Идея метода, позволяющая расширить диапазон частот, доступных для измерений многопроходными эталонами с небольшой базой d , основана на различии в форме физического сигнала (обычно лоренцов контур или близкий к нему) и аппаратной функции. Обработка проводится методом наименьших квадратов с использованием всего массива данных для аппаратной функции и изучаемой спектральной линии ^{96—98}.

Типичная зависимость времени релаксации от температуры для МББА показана на рис. 16. К сожалению, точность получаемых результатов недостаточна для того, чтобы обсуждать тонкие детали природы кинетики фазового перехода I — N, как это удается сделать при анализе интегральной интенсивности.

Кинетика тензорного параметра порядка описывается феноменологическими уравнениями, предложенными де Женом⁷³:

$$\begin{aligned} -a\tau\delta\varepsilon_{\alpha\beta} &= 2\mu_0\dot{u}_{\alpha\beta} + v_0\dot{\varepsilon}_{\alpha\beta}, \\ \sigma_{\alpha\beta} &= 2\eta_{s0}\dot{u}_{\alpha\beta} + 2\mu_0\dot{\varepsilon}_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (6.10)$$

где $\dot{u}_{\alpha\beta}$ — тензор скоростей деформаций, $\sigma_{\alpha\beta}$ — тензор напряжений, η_{s0} — коэффициент сдвиговой вязкости на нулевой частоте, μ_0 и v_0 — феноменологические коэффициенты, имеющие размерность вязкости. Уравнения (6.10) представляют собой обобщение теории Леоновича⁹⁹ на случай жидких кристаллов.

Использование этих уравнений позволяет рассчитать спектр рассеянного света. При этом деполяризованная компонента $I_H^V(\omega)$, целиком обусловленная рассеянием на флуктуациях $\delta\varepsilon_{\alpha\beta}$, имеет вид

$$I_H^V(\omega) \sim \frac{[\omega^2 + \eta_{s\infty}\eta_{s0}(q^4/\rho^2)] \cos^2(\theta/2)}{[\omega^2 - (\eta_{s\infty}q^2/\rho\tau_\Phi)]^2 + \omega^2 [\tau_\Phi^{-1} + (\eta_{s\infty}q^2/\rho)]} + \frac{\sin^2(\theta/2)}{\omega^2 + \tau_\Phi^2}, \quad (6.11)$$

где $\tau_\Phi = v_0/a\tau$ — время ориентированной релаксации, $\eta_{s\infty} = \eta_{s0} - (2\mu_0^2/v_0)$ — нерелаксирующая часть сдвиговой вязкости.

Изучение спектра позволяет, в принципе, определить все параметры, входящие в систему уравнений (6.10), если привлечь дополнительные данные по измерению статической сдвиговой вязкости, а коэффициент a определить из измерений интегральной интенсивности светорассеяния, как это было описано выше. Однако на практике такую программу трудно осуществить, так как вблизи T_c форма контура $I_H^V(\omega)$ не сильно отличается от лоренцовой, а по нему необходимо найти два параметра τ_Φ и η_{s0} , а затем μ_0 и v_0 . Существует два подхода к решению этой задачи. Параметры можно найти, изучая спектр $I_H^V(\omega)$ в той области температур, где наблюдается тонкая структура⁹⁵, с последующей экстраполяцией найденных значений μ_0 и v_0 на критическую область. К сожалению, тонкая структура появляется в МББА при температурах порядка 150 °C, что примерно на 100 K выше T_c .

Другой подход состоит в проведении дополнительных экспериментов в критической области. Таким экспериментом является изучение двулучепреломления в потоке. Как следует из уравнения (6.10), при нашем выборе в качестве параметра порядка $\delta\varepsilon_{\alpha\beta}$, оптическая анизотропия δn связана с градиентом скорости $\partial v_x/\partial z$ соотношением

$$\delta n = -\frac{\mu_0}{a\tau} \frac{\partial v_x}{\partial z}, \quad (6.12)$$

из которого можно определить коэффициент μ_0 . В работе¹⁰⁰ для МББА и БМОАБ получена температурная зависимость для τ_Φ и константы Максвелла $M_0 = -\mu_0/a\tau$, которые хорошо описываются соотношением $\exp(T_i/T)/(T - T^*)$, где $\exp(T_i/T)$ описывает некритическую зависимость от температуры, причем T_i для τ_Φ и M_0 разные. Температурная зависимость μ_0

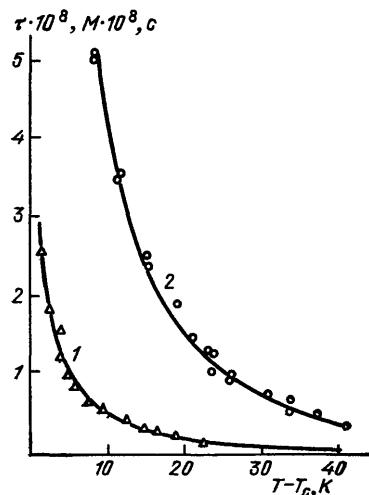


Рис. 16. Температурная зависимость константы Максвелла (1) и времени ориентационной релаксации (2) в изотропной фазе МББА¹⁰⁰

оптическая анизотропия δn

и ν_0 приведена на рис. 17. Там же показана релаксирующая часть сдвиговой вязкости:

$$\Delta\eta_s(\omega) = \frac{2\mu_0^2}{\nu_0} \frac{1}{1+\omega^2\tau_\phi^2} \quad (6.13)$$

на нулевой частоте. Видно, что $\Delta\eta_s$ — слабая функция температуры, в то время как характерная частота $\omega_\phi = 1/\tau_\phi$ убывает критическим образом.

Ориентационный вклад в вязкость $\Delta\tau_s$ не велик и составляет, например, в МББА около 25 %.

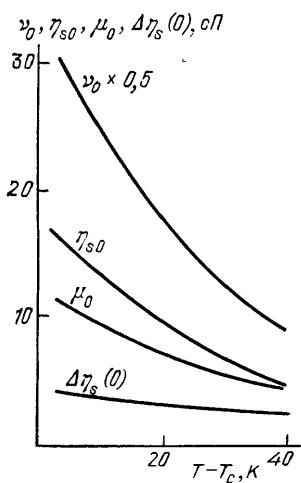


Рис. 17. Температурная зависимость сдвиговой вязкости η_{s0} , релаксирующей части $\Delta\eta_s(0)$ и параметров модели де Жена μ_0 и ν_0 в МББА

ния осей молекул по углам. Однако в задачах светорассеяния при описании порядка можно ограничиться симметричным бесследовым тензором второго ранга $S_{\alpha\beta}$. Равновесное значение этого тензора $S_{\alpha\beta}^0$ в одноосном НЖК имеет вид

$$S_{\alpha\beta}^0 = S \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right). \quad (6.14)$$

Как и в изотропной фазе, под $S_{\alpha\beta}$ будем понимать тензор диэлектрической проницаемости, S — анизотропия этого тензора.

Флуктуации $\delta\epsilon_{\alpha\beta}$

$$\delta\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - \epsilon_{\alpha\beta}^0$$

могут быть разбиты на три типа ⁷⁴:

$$\delta\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \delta\epsilon_{\alpha\beta}^{\perp 1}(\mathbf{r}) + \delta\epsilon_{\alpha\beta}^{\perp 2}(\mathbf{r}) + \delta\epsilon_{\alpha\beta}^{\parallel}(\mathbf{r}), \quad (6.15)$$

где

$$\begin{aligned} \delta\epsilon_{\alpha\beta}^{\perp 1}(\mathbf{r}) &= \xi_1(\mathbf{r})(n_\alpha e_{1\beta} + n_\beta e_{1\alpha}) + \xi_2(\mathbf{r})(n_\alpha e_{2\beta} + n_\beta e_{2\alpha}), \\ \delta\epsilon_{\alpha\beta}^{\perp 2}(\mathbf{r}) &= \xi_3(\mathbf{r})(e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) + \xi_4(\mathbf{r})(e_{1\alpha} e_{1\beta} - e_{2\alpha} e_{2\beta}), \\ \delta\epsilon_{\alpha\beta}^{\parallel}(\mathbf{r}) &= \xi_5(\mathbf{r}) \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right); \end{aligned} \quad (6.16)$$

здесь $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5$ — скалярные переменные e_x, e_y, e_z — тройка ортов ортогональной системы координат. Эти флуктуации имеют наглядный геометрический смысл изменений, происходящих с диэлектрическим эллипсоидом, которые показаны на рис. 18. На рис. 18, а получено равновесное состоя-

6.3. Рассеяние света в нематической фазе

Основной особенностью нематической фазы является существование преимущественной ориентации молекул, характеризуемой вектором директора \mathbf{n} . В отличие от систем со скалярным параметром порядка, в которых флуктуации связаны с локальным изменением плотности числа частиц или состава, флуктуации в нематической фазе возникают за счет локального изменения ориентационной упорядоченности. В этом случае происходит поворот больших групп молекул, что требует малых затрат энергии, и поэтому такие флуктуации очень велики. В результате во всей области существования нематической фазы наблюдается сильное рассеяние света, и R_{sc} имеет значения порядка единиц обратных сантиметров, что в $10^5 - 10^6$ раз превышает обычное некритическое рассеяние света ^{73, 101}. Строго говоря, упорядоченность в НЖК описывается функцией распределения

ние эллипсоида; на рис. *б* — $\delta\epsilon_{\alpha\beta}^{\perp(1)}$ — поворот эллипсоида как целого, эти флуктуации называют поперечными одноосными или флуктуациями директора; на рис. *в* — $\delta\epsilon_{\alpha\beta}^{\perp 2}$ — переход эллипсоида вращения в двуосный, это двуосные поперечные флуктуации; на рис. *г* — $\delta\epsilon_{\alpha\beta}^{||}$ — изменение соотношения между осями эллипсоида вращения, т.е. продольные флуктуации, соответствующие изменениям степени анизотропии^{74,76}.

Нужно подчеркнуть, что нематическая фаза с точки зрения молекулярной оптики является уникальным состоянием вещества. С одной стороны,

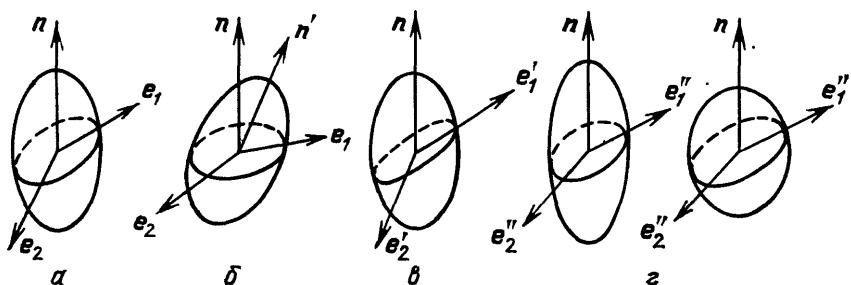


Рис. 18. Изменение диэлектрического эллипса при различных видах флуктуации

в этой системе значительная оптическая анизотропия, подобная тому, что мы имеем в твердых телах, с другой стороны, сильно развиты флуктуации трех типов с совершенно различными амплитудами и зависимостью от температуры, которые выражают через флуктуации переменных ξ_1, \dots, ξ_5 . Основной вклад в рассеяние вносят флуктуации величин ξ_1, ξ_2 . В гауссовом приближении

$$\langle |\xi_{i,q}|^2 \rangle = \frac{k_B T \epsilon_a^2}{[K_{ii} + (K_{33} - K_{ii}) \cos^2 \theta] q^2}, \quad (6.17)$$

где K_{ii} , $i = 1, 2$ и K_{33} — модули Франка, слабо зависящие от температуры. Флуктуации такого типа называются голдстоуновскими. Они неограниченно растут при $q \rightarrow 0$, и во всей области существования нематической фазы подобна самой критической точке по отношению к флуктуациям директора.

Довольно часто измерения в НЖК проводят в присутствии магнитного поля. В этом случае флуктуации ξ_1 и ξ_2 становятся конечными при $q \rightarrow 0$, поскольку в знаменателе (6.17) добавляется член χH^2 , где χ — магнитная восприимчивость. Двуосные флуктуации ξ_3 и ξ_4 не имеют особенностей, а флуктуации ξ_5 растут критическим образом по мере приближения к точке перехода N — I. Так же, как в изотропной фазе, их рост ограничен срывом на фазовый переход I рода¹⁰².

Рассеяние света на флуктуациях директора является основным и на два-три порядка превосходит рассеяние на флуктуациях ξ_3, ξ_4 и ξ_5 ^{73, 74}. Поэтому, прежде всего, рассмотрим этот — основной — механизм рассеяния. По сравнению с обычными изотропными средами индикатором светорассеяния здесь имеет более сложный характер^{103, 104}. Распределение интенсивности в ней зависит не только от угла рассеяния и поляризаций, но и от направления вектора директора по отношению к падающему и рассеянному свету. Подробный численный анализ этих индикаторов в присутствии магнитного поля проведен в¹⁰⁴, где показана принципиальная возможность измерения всех трех модулей Франка по данным светорассеяния. Здесь, как и в обычных критических точках, основным искажающим фактором является многократное рассеяние света. В частности, вклад двукратного рассеяния может достигать 10 % от измеряемой интенсивности светорассеяния¹⁰⁴.

Существуют геометрии эксперимента, в которых вклад от однократного рассеяния на флуктуациях директора отсутствует^{4, 73, 74, 76, 105}. С учетом

оптической анизотропии среды это реализуется в следующих случаях:

- 1) $\alpha n = \beta n = 0$,
 - 2) $\alpha \parallel \beta \parallel n, k_n n = k_p n = 0$,
 - 3) $n \parallel k_n \pm k_p$;
- (6.18)

α и β лежат в плоскости рассеяния. α и β — разрешенные направления поляризации падающего и рассеянного света. На опыте наиболее легко осуществляются условия 1 и 2 из (6.18), поскольку они соответствуют рассеянным компонентам I_H^H и I_V^V с n , направленным по оси z (см. рис. 1).

Необычным образом в нематической фазе ведет себя и коэффициент экстинкции. Если определить его как интеграл по всем углам рассеяния,

то наличие полюса $1/q^2$ в (6.17), где $q = k_n - k_p$, должно приводить к логарифмической расходимости в σ при $k_n \rightarrow k_p$ ¹⁰¹. В силу одноосности в НЖК могут распространяться лучи двух типов — обычные (0) и необычные (e). Вклад в σ от световой волны с поляризацией, противоположной падающей, конечен в силу того, что волновые числа $k^{(0)} = 2\pi n^{(0)}/\lambda$ и $k^{(e)} = 2\pi n^{(e)}/\lambda$ не равны друг другу. Поэтому расходящийся вклад в интеграл может вносить только рассеянный свет с той же поляризацией, что и падающий. Однако расходимость может отсутствовать, если по геометрическим причинам нет рассеяния на нулевой угол при совпадающих поляризациях,

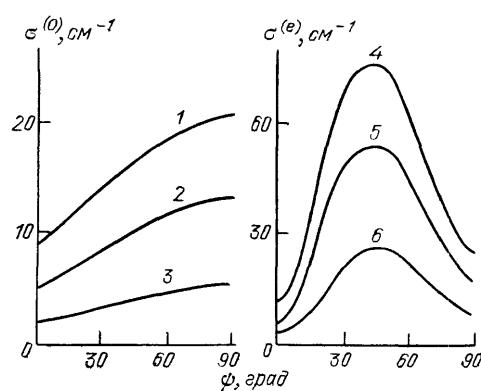


Рис. 19. Рассчитанная угловая зависимость коэффициентов экстинкции обычного $\sigma^{(0)}$ и необычного $\sigma^{(e)}$ лучей¹⁰⁵. 1, 4 — БМОАБ; 2, 5 — МББА; 3, 6 — Н-106

т. е. для этого угла выполняется условие в (6.18). Из первого условия в (6.18) следует, что это всегда выполняется для обычного луча. Из второго условия следует, что для необычного луча расходимость отсутствует, только если угол ψ между $k_n^{(e)}$ и n равен 90° .

Для трех таких геометрий $k_n \parallel n$; $k_n \perp n$, $\alpha \perp n$ и $k_n \perp n$, $\alpha \parallel n$ коэффициент экстинкции измерялся в ориентированных магнитным полем от 10^3 до $3 \cdot 10^3$ Гц образцах МББА толщиной $1-2$ мм¹⁰³. Из найденных значений коэффициента экстинкции были получены все модули Франка, которые находятся в хорошем согласии с результатами измерений другими методами.

Угловая зависимость коэффициента экстинкции обычного луча при наличии магнитного поля была рассчитана в¹⁰⁴, а без магнитного поля — в^{105, 106}. Для необычного луча при всех углах падения ψ кроме $\psi = 90^\circ$, расходимость в пределе малых углов сохраняется. В присутствии магнитного поля, как уже говорилось выше, эта расходимость устраняется членом $1/(\chi H^2)$, а без магнитного поля проводится обрезание на малых углах $\theta_{min} \sim \lambda/L$, где L — характерный размер системы^{101, 105, 106}, при этом $\sigma^{(e)} \sim \ln(L/\lambda)$. Угловая зависимость $\sigma^{(e)}$ показана на рис. 19. Аналогичный ход получается и при наличии магнитного поля¹⁰⁴. Расчеты $\sigma^{(e)}$ путем суммирования главных инфракрасных особенностей диаграмм¹⁰⁷ показывают, что $\sigma^{(e)}$ зависит от пути l , пройденного светом в среде, $\sigma^{(e)}(l) \sim \ln(l/\lambda)$.

Экспериментально коэффициент экстинкции необычного луча не измерялся. Это связано с тем, что из-за чрезвычайно вытянутой индикаторы почти все потери света на рассеяние в необычном луче происходят за счет рассеяния вперед на длинноволновых флуктуациях директора. В результате необычный луч из-за многократных рассеяний вперед переходит из когерентного в диффузный с небольшим расширением пучка света. Экспе-

риментально такая картина наблюдалась в 106 и изображена на рис. 20. Здесь показан световой луч с поляризацией (e), прошедшей через образец планарно ориентированного НЖК Н-106 толщиной около 2 мм при двух углах падения ψ . Наблюдаемая картина качественно объясняется резкой зависимостью $\sigma^{(e)}$ от ψ (рис. 19). Размеры центрального размытого пятна достигали 1° . Пятно состояло из областей с различной яркостью, структура

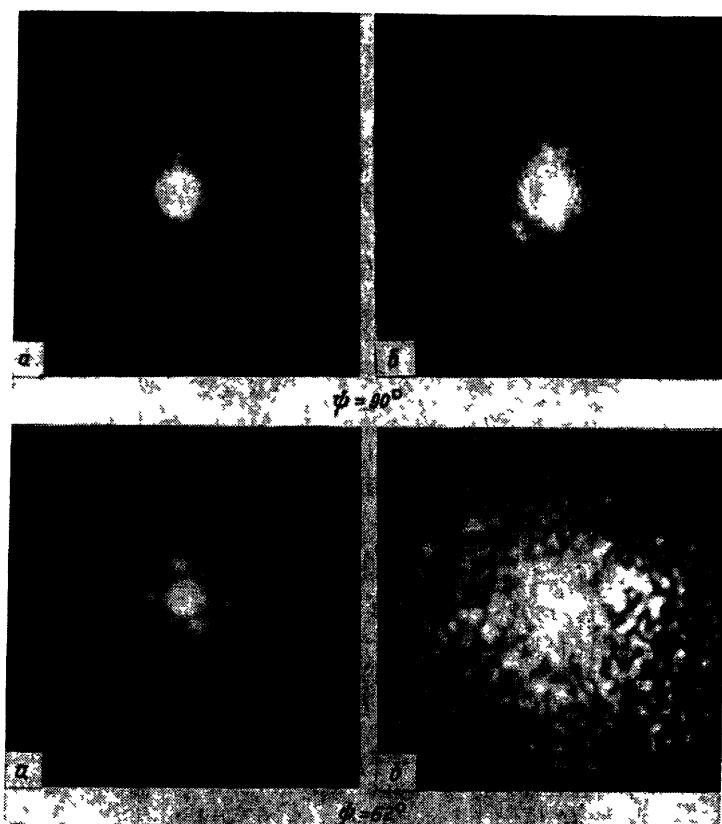


Рис. 20. Изображение луча, прошедшего через кювету с планарно ориентированным жидким кристаллом Н-106, толщиной 2 мм, при двух углах падения ψ^{106} .
а — Обыкновенный луч. б — Необыкновенный луч

которых медленно менялась со временем. Характерные времена этих изменений определяются кинетикой длинноволновых флуктуаций директора 104 и в самом центре пятна достигают долей секунды.

Таким образом изучение флуктуаций тензорного параметра порядка в НЖК оптическими методами оказалось очень эффективным. Наибольший прогресс был достигнут в понимании природы фазового перехода I рода I—N, хотя экспериментальные данные менее информативны по сравнению с обычными критическими явлениями из-за того, что этот переход является переходом I рода.

7. ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ И МИКРОЭМУЛЬСИЯХ

При исследовании обычных критических точек и фазовых переходов в жидкких кристаллах большинство экспериментальных фактов нашло достаточно строгое теоретическое объяснение. Несколько другая ситуация существует для расслаивающихся мицеллярных растворов и микроэмulsionей,

экспериментальное изучение которых методами молекулярной оптики интенсивно проводится в течение последних нескольких лет. Здесь имеется много опытных фактов, которые пока не поддаются теоретическому обобщению.

Мицеллярные растворы представляют собой гетерогенную систему, одной из компонент которой являются мицеллы — небольшие коллоидные частицы, содержащие от десятков до тысяч удлиненных молекул. Основная особенность этих молекул состоит в том, что характер взаимодействия их концов с окружающей средой существенно различный. В частности, один из концов обладает ярко выраженным полярными свойствами. В практических важных случаях окружающей средой является вода, а молекулы относятся к поверхностно активным веществам (ПАВ). В многокомпонентных системах ПАВ образуют поверхностный слой мицелл.

При изучении мицеллярных растворов оптическими методами вдали от критической точки интенсивность светорассеяния записывается в виде¹⁰⁸

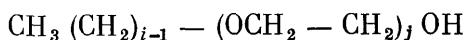
$$I_V^V \sim \left(\frac{\partial n}{\partial \tilde{C}} \right)_{P,T}^2 \tilde{C} k_B T \left(\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \Pi} \right)_{P,T}, \quad (7.1)$$

где \tilde{C} — объемная доля мицелл, Π — осмотическое давление мицеллярной компоненты. Для Π используется вириальное разложение

$$\Pi = \frac{\tilde{C} k_B T}{v_m} (1 + B \tilde{C} + \dots), \quad (7.2)$$

где v_m — объем мицеллы, B — второй вириальный коэффициент. Угловая зависимость не учитывается, поскольку размер мицелл много меньше длины световой волны. Если измерять I_V^V в абсолютных единицах как функцию концентрации, то можно определить размер мицеллы v_m , а также второй вириальный коэффициент B , характеризующий взаимодействие между мицеллами. Для четверной системы вода — додекан — додецилосульфат натрия DCN — спирт *) оказалось, что характер взаимодействия между мицеллами зависит от длины молекул спирта: по мере возрастания гомологического номера спирта от C_5 до C_7 притяжение меняется на отталкивание. При заданном номере молекул спирта сила притяжения увеличивается с ростом радиуса мицелл r_m , величина которого сопоставлялась с результатами измерений коэффициента затухания временной корреляционной функции $\Gamma = k_B T q^2 / 6 \pi r_m \eta_s$.

Прежде чем перейти к рассмотрению критических явлений в мицеллярных растворах и микроэмulsionях, кратко рассмотрим основные типы встречающихся фазовых диаграмм. На рис. 21 изображена типичная фазовая диаграмма бинарного расслаивающего мицеллярного раствора, где в качестве одной из компонент выступает неионногенное поверхностно-активное вещество с мономером



эфир полиэтиленгликоля, которое мы будем обозначать $C_i E_j$ (в данном случае $i \sim 12$, $j = 8$), а вторая компонента вода. На этой диаграмме область L_1 — мицеллярный раствор, $L'_1 + L''_1$ — область сосуществования двух мицеллярных растворов с разными концентрациями, P_c — нижняя критическая точка. Резкая асимметрия кривой сосуществования фаз L_1 и $L'_1 + L''_1$ и малая величина C_c часто встречаются в растворах полимеров. Такой тип кривой сосуществования был получен численным методом для сферических мицелл путем специального подбора потенциала взаимодействия¹¹⁰. Область H соответствует лиотропному жидкому кристаллу. Вид диаграммы не сильно меняется при изменении давления.

*) Мицеллярные фазы в тройных и четверных системах обычно называют микроэмulsionями.

Для тройной системы фазовая диаграмма схематически показана на рис. 22¹¹¹, где приведены только основные интересующие нас фазовые состояния. Для определения состава любой точки на диаграмме необходимо опустить перпендикуляры на три стороны треугольника, и точки пересечения определяют соотношения между тремя компонентами смеси. Как и на рис. 21,

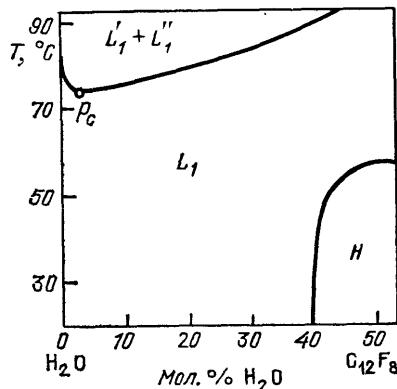


Рис. 21. Фазовая диаграмма системы $C_{12}E_8 - H_2O$ ¹⁰⁹.

L_1 — Мицеллярный раствор, $L'_1 + L''_1$ — расслоенный мицеллярный раствор, H — анизотропная фаза, P_c — нижняя критическая точка

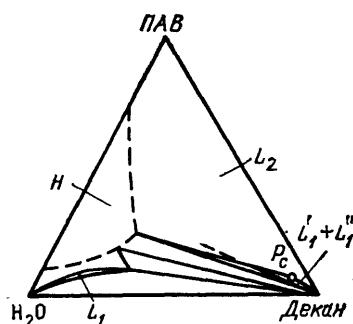


Рис. 22. Фазовая диаграмма тройной смеси при $T = 25^{\circ}\text{C}$ ¹¹¹.

L_1 — Мицеллярный раствор, L_2 — инвертированный мицеллярный раствор, $L'_1 + L''_1$ — расслоенный мицеллярный раствор, P_c — нижняя критическая точка

фазы L_1 , $L'_1 + L''_1$, H — микроэмulsionь, бинарная смесь двух микроэмulsionий и жидкокристаллическая фаза, L_2 — инвертированная микроэмulsionь¹¹², P_c — нижняя критическая точка расслаивания. Площади, относящиеся к каждой из фаз, меняются с температурой.

В настоящее время также интенсивно исследуются более сложные микроэмulsionии. Примером может служить фазовая диаграмма для смеси вода — додекан — пентанол и DCN¹¹³. На рис. 23, *a* области L_1 , $L'_1 + L''_1$, H такие же, как на рис. 21, 22, причем в данном случае H — чисто смектическая фаза, где на пентанол и додекан приходится до 98 весовых процентов. Ось x

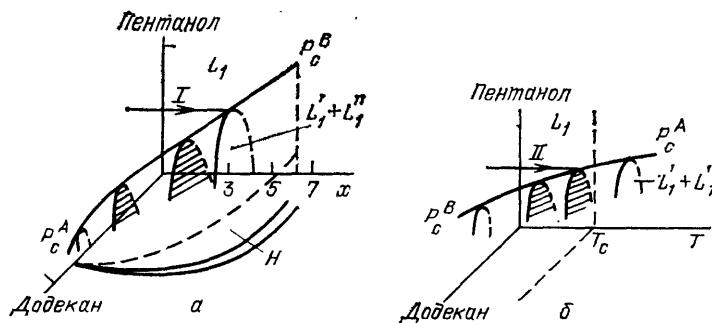


Рис. 23. Фазовая диаграмма четверной бинарной смеси¹¹³.

a — Диаграмма при $T = \text{const}$; x — отношение DCN к H_2O , $P_c^B P_c^A$ — линия нижних критических точек, I — движение к критической точке путем изменения x . *б* — Фазовая диаграмма при фиксированном x ; II — движение к критической точке по температуре; на обеих диаграммах L_1 — мицеллярный раствор, $L'_1 + L''_1$ — расслоенный мицеллярный раствор, H — смектическая фаза

определяет отношение содержания H_2O и DCN. Особенность этой диаграммы заключается в том, что при фиксированной температуре существует ограниченная с двух концов линия критических точек $P_c^B P_c^A$. Причем в окрестности точки P_c^A существует область, где смектическая фаза находится в равновесии

с мицеллярными. На диаграмме рис. 23, б проиллюстрировано поведение раствора при изменении температуры с фиксированным значением x . Из рисунка хорошо видно, что линия $P_c^B P_c^A$ является линией нижних гиперкритических точек.

К настоящему времени в литературе имеется обширная информация, посвященная изучению бинарных расслаивающихся мицеллярных растворов, а также сложных растворов, состоящих из четырех компонент, где исследовался достаточно большой отрезок линии гиперкритических точек $P_c^A P_c^B$. Что касается тройных систем, в них исследованный диапазон изменений параметров значительно уже.

Методом светорассеяния изучалась зависимость интегральной интенсивности от близости к критической точке и угла рассеяния, а также временная корреляционная функция. В работе¹¹⁴ были получены критические индексы в бинарных растворах C_iH_j в H_2O и D_2O при изменении номеров гомологического ряда от $i = 6$ до 14 и $j = 3$ до 7. Для оценки величины многократного рассеяния измерялся коэффициент экстинкции. Был сделан вывод, что в использованной геометрии эксперимента многократным рассеянием можно пренебречь только при $T - T_c > 0,2$ К. Значения индексов, полученных для разных членов гомологического ряда C_iE_j приведены в табл. IV. Из

Таблица IV. Значения критических параметров для разных членов гомологического ряда¹¹⁴

	C_6E_3	C_8E_4	$C_{12}E_6$	$C_{12}E_8$	$C_{14}E_7$
ν	0,63	0,57	0,53	0,44	
γ	1,25	1,15	0,97	0,92	
$r_0, \text{ \AA}$	3,4	5,4	20	17,5	0,87

таблицы видно систематическое уменьшение критических индексов ν и γ с ростом размеров молекул C_iE_j с одновременным увеличением r_0 , причем индексы меняются от скейлинговых значений до классических и, что самое удивительное, становятся меньше классических. Самой простой причиной такого поведения может быть узкий интервал температур, в котором проводились измерения. Поэтому авторы¹¹⁴ провели дополнительные исследования в системе $C_{12}E_8 - H_2O$ ¹¹⁵. Уменьшив размер кюветы и тем самым интенсивность многократного рассеяния света, им удалось получить надежные результаты вплоть до $T - T_c \sim 0,02$ К. Оказалось, что значения критических показателей ν и r_0 практически не изменились: $\gamma = 0,88 \pm 0,03$, $\nu = 0,43 \pm 0,03$, $r_0 = 23 \pm 3$ Å.

Кроме того, исследовалась система $C_{12}E_6 - H_2O$ другой группой авторов¹¹⁶. Для температурного интервала $5 \cdot 10^{-4} < \tau < 2 \cdot 10^{-2}$ значения показателей, полученные из угловых измерений, оказались равными $\gamma = 1,04 \pm 0,03$, $\nu = 0,51 \pm 0,01$ ($r_0 = 33 \pm 2$ Å) — это вполне согласуется с данными, приведенными в табл. IV. В близкой окрестности при $9 \cdot 10^{-5} < \tau < 5 \cdot 10^{-4}$ было обнаружено, что температурная зависимость восприимчивости и радиуса корреляции становится более слабой и не описывается простыми степенными законами.

Приведенные экспериментальные факты в настоящее время интерпретируются следующим образом. Для малых номеров гомологов (C_6E_3 и C_8E_4) в окрестности критической точки расслаивания интенсивность светорассеяния растет за счет увеличения флуктуации концентрации, как в обычных бинарных системах. Только одной из компонент здесь являются мицеллы, форма и размеры которых не меняются.

Заметное уменьшение γ и v для более длинных молекул может быть связано с тем, что наряду с обычными критическими явлениями происходит рост мицелл и изменение их формы от сферической к цилиндрической. В пользу такой картины говорит близость критической точки смешения к жидкокристаллической фазе для больших номеров гомологов.

Интересно отметить, что в мицеллярных растворах критические индексы оказались чувствительными к изотопному составу раствора¹¹⁵. Так, в системе $C_{12}E_8 - D_2O$ $\gamma = 1,20 \pm 0,03$, $v = 0,59 \pm 0,03$, $r_0 = 23 \pm 3 \text{ \AA}$, что заметно отличается от значений, полученных в аналогичном водном растворе (см. табл. IV). При использовании в качестве растворителя 50 % смеси H_2O и D_2O для критических показателей и r_0 получаются промежуточные значения, что связывается с изменением степени взаимодействия мицелл с растворителем.

Кроме того, необычным образом ведет себя и сдвиговая вязкость η_s ¹¹⁶. Для смеси $C_{12}E_5 - H_2O$ при измерениях на ротационном вискозиметре была обнаружена сильная зависимость сдвиговой вязкости от градиента скорости: $\eta_s \sim (\partial v_z / \partial x)^{-\omega}$, где $\omega = 0,13$ при $\tau \geq 5 \cdot 10^{-4}$ и $\omega \rightarrow 0,23$ при более близких к T_c температурах. Такие значения ω очень сильно отличаются от полученных теоретически значений $\omega = 0,013$ ¹¹⁷. Для контроля авторы¹¹⁶ провели измерения η_s на той же установке для обычной расслаивающейся смеси и обнаружили, что эффект наблюдается только в очень близкой окрестности T_c , причем $\omega = 0,02$.

Также аномально велик и индекс температурной расходимости вязкости $x_\eta = 0,17$ по сравнению с обычным значением для расслаивающихся смесей $x_\eta \approx 0,06$.

Заметные аномалии были обнаружены также в многокомпонентных системах. Наиболее подробно в работе¹¹³ изучалась четырехкомпонентная система. Существование линии точек фазовых переходов $P_c^A P_c^B$ на рис. 22, *a* позволяет изучать критическое поведение микроэмulsionей с плавно меняющимся составом, а, следовательно, с различной структурой раствора. Подход к критической точке осуществлялся двумя способами — изменением взаимной концентрации H_2O и DCN (путь *I* на рис. 23, *a*) и по температуре при фиксированном составе (путь *II* на рис. 23, *b*). Результаты измерений приведены в табл. V.

Таблица V. Критические параметры в четырехкомпонентной микроэмulsionии¹¹³

а) Движение в критической точке по температуре

x_c	1,034	1,207	1,372	1,552	3,448	5,172
$T_c, ^\circ C$	36,35	37,54	34,52	32,25	33,43	35,47
v_t	$0,21 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,03$
γ_t	$0,40 \pm 0,04$	$0,63 \pm 0,06$	$0,87 \pm 0,06$	$1,01 \pm 0,06$	$1,14 \pm 0,06$	$1,24 \pm 0,06$
$r_0, \text{ \AA}$	331 ± 20	141 ± 10	65 ± 6	47 ± 5	28 ± 3	31 ± 3

б) Движение к критической точке по концентрации

x_c	1,207	1,550	3,424
$T_c, ^\circ C$	21,84	25,4	21,80
v_x	$0,38 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,03$
γ_x	$0,78 \pm 0,06$	$1,10 \pm 0,06$	$1,20 \pm 0,06$

Значения критических показателей v и γ падают при уменьшении концентрации x . Авторы¹¹³ высказывают предположение, что такое поведение критических параметров также как и для двойной системы связано с существованием в области малых концентраций смектической фазы, близость к которой и меняет значения v и γ за счет кроссовера.

Для тройной системы исследовалась зависимость интенсивности рассеяния как при изменении температуры, так и состава¹¹¹ в системе, фазовая диаграмма которой приведена на рис. 21. Значения показателей v и γ , найденные при приближении к критической точке путем изменения соотношения $x = \text{H}_2\text{O}/\text{ПАВ}$, оказались равными $\gamma_x = 1,26 \pm 0,06$, $v_x = 0,61 \pm 0,06$. Температурные измерения дали значения $\gamma_t = 1,30 \pm 0,05$, $v_t = 0,76 \pm 0,05$. Причем значение v оказалось близким к величине $v = 0,72 \pm 0,04$, найденной из рассеяния медленных нейтронов^{118,119}. Завышенные значения v и γ авторы¹¹¹ объясняют, используя представление об изоморфности критических явлений^{64,120,121}, которое приводит к перенормировке критических индексов $\gamma_t \rightarrow \gamma/(1 - \alpha)$, $v_t \rightarrow v/(1 - \alpha)$, где α — критический индекс теплоемкости.

Обычное значение $v = 0,62 \pm 0,03$ было получено в близкой по составу тройной смеси при температурных измерениях в¹²².

Кинетика критических флуктуаций исследовалась методами корреляционной спектроскопии. Для коэффициента затухания использовалось приближение функции Кавасаки (5.6). В рамках такого приближения наблюдается хорошее согласие теории с опытом^{109,111,114,122}.

Хотя результаты по мицеллярным растворам и микроэмulsionям несколько выпадают из общей картины, основанием для интерпретации экспериментальных данных с точки зрения критических явлений служит существование степенных законов для восприимчивости и радиуса корреляции в широком интервале температур. В пользу этого же говорят и данные о кинетике флуктуаций, которая имеет диффузионный характер, как и в обычных растворах.

8. ОСОБЕННОСТИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА В СИСТЕМАХ С ЗАМКНУТОЙ ОБЛАСТЬЮ РАССЛАИВАНИЯ

В отдельный класс расслаивающихся растворов можно выделить смеси, у которых кривая сосуществования представляет собой замкнутую область в плоскости C , T и поэтому она обладает двумя критическими точками — верхней (ВКТ) и нижней (НКТ). В некоторых смесях величина двухфазной области может заметно изменяться при варьировании давления или при добавлении малых концентраций C третьей компоненты. В последнее время большое внимание уделяется^{123—125} изучению фазовых переходов в системе гвяжол (1-окси-2-метоксибензол $C_6\text{H}_4(\text{OH})\text{OC}_6\text{H}_4$) — глицерин с малой добавкой воды. Фазовая диаграмма этой системы представляет собой в координатах C , T , C_x куполообразную поверхность, изображенную на рис. 24. Как видно из рисунка, при каждой концентрации C_x существует замкнутая область расслаивания, величина которой зависит от C_x . При уменьшении C_x (ось z) линии верхних и нижних критических точек сходятся в двойной критической точке T_0 . Необходимо отметить, что вблизи этой точки при критических концентрациях гвяжола и глицерина кривая в плоскости C_x , T является симметричной.

Теоретический анализ этого фазового перехода предсказывает, что при приближении к двойной критической точке все температурные показатели удваиваются из-за изменения вида первых членов разложения свободной энергии по степеням параметра порядка.

Экспериментально изучалась зависимость свойств этого раствора от ширины двухфазной области ΔT . В¹²⁴ были проведены измерения интенсивности рассеянного света и его угловой зависимости как функции температуры в однофазной области при приближении к нижней критической точке. Результаты измерений для восприимчивости приведены на рис. 25. Видно, что при уменьшении двухфазной области от $65,9^\circ$ до $1,6^\circ$ показатель γ меняется от обычного значения 1,24 до практически удвоенной величины. В этой же работе аналогичные результаты были получены для критического показателя v из измерений индикатрисы.

Методы корреляционной спектроскопии были использованы в ¹²³, ¹²⁶, для определения радиуса корреляции по обе стороны от области расслаивания при приближении как к нижней, так и верхней критической точкам.

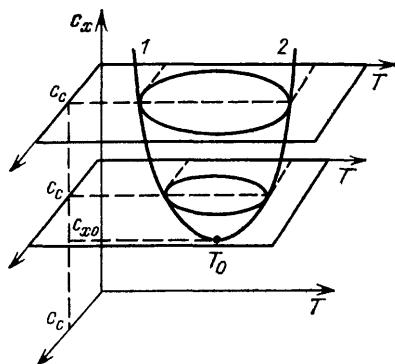


Рис. 24. Фазовая диаграмма системы гвяжкол — глицерин ¹²³. С — концентрация смеси, C_x — концентрация воды; 1, 2 — линии верхних и нижних критических точек; T_0 — двойная критическая (точка)

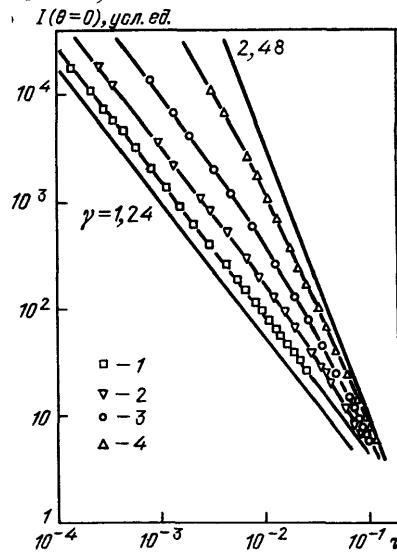


Рис. 25. Температурная зависимость логарифма интегральной интенсивности рассеянного света на нулевом угле от логарифма приведенной температуры при разной ширине двухфазной области ΔT ¹²⁴. 1 — 65,9 °C; 2 — 26,3 °C; 3 — 9,4 °C; 4 — 1,6 °C

Критические показатели v были определены из данных, изображенных на рис. 26. Интересно отметить, что в пределах погрешности при данном ΔT значения $v_{\text{вкт}}$ и $v_{\text{нкт}}$ совпадают и их максимальное значение составляет

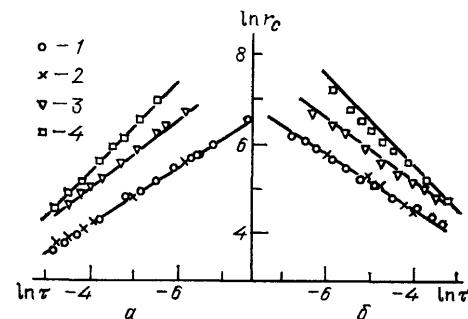


Рис. 26. Зависимость радиуса корреляции от температуры при приближении к нижней (a) и верхней (b) критическим точкам при разных значениях ΔT ¹²⁶.

1 — 39,7 °C; 2 — 32,67 °C; 3 — 7,84 °C;
4 — 1,32 °C

$v = 1$ при $\Delta T = 1,3^\circ$. Аналогичный рост показателя v был обнаружен из экспериментальных данных по температурной зависимости сдвиговой вязкости ¹²⁷.

При изучении раствора с $C_x < C_{x0}$ (см. рис. 24), где не существует двухфазной области, как и следовало ожидать, вдали от T_0 восприимчивость и радиус корреляции меняются с удвоенными значениями показателей, а непосредственно под куполом их величина практически не меняется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенного обзора видно, что методы рассеяния света начинают все шире применяться при изучении фазовых переходов в самых разнообразных по своей природе системах. Это, прежде всего, связано с тем, что

развитая в последнее время техника оптических измерений интенсивности рассеянного излучения и его временных характеристик достигла точности, сравнимой с другими термодинамическими и кинетическими методами, а в некоторых случаях и превзошла их. Результаты оптических экспериментов в значительной мере способствовали формированию современных представлений о физической природе фазовых переходов и критических явлений. Вместе с тем они показали, что существует целый ряд проблем, касающихся тонких деталей поведения вещества в критической области, выяснение которых продолжается в настоящее время.

Это, прежде всего, относится к определению точного значения показателя аномальной размерности корреляционной функции и выяснения вопроса о форме корреляционной функции, для которой теоретически найдены только точные асимптотики в области больших и малых значений kr_c . Определение же вида корреляционной функции во всем диапазоне kr_c экспериментально требует, так же как и для нахождения η , повышения точности измерений интенсивности до 0,1 %.

В жидких кристаллах наиболее детально изучена только изотропная фаза в окрестности точки перехода в нематическую. Аналогичных измерений со стороны нематической фазы практически не проводилось, что в значительной степени связано с малостью флуктуаций, меняющихся критическим образом, по сравнению с обычными флуктуациями директора. Более сложная и интересная система — холестерические жидкые кристаллы, где фазовый переход в упорядоченное состояние сопровождается яркими оптическими эффектами (так называемая голубая фаза), методами светорассеяния до сих пор почти не изучалась.

О фазовых переходах в мицеллярных растворах и микроэмulsionях пока известно очень мало, и здесь необходимы дальнейшие исследования, как экспериментальные, так и теоретические и, возможно, выработка совершенно иных подходов к описанию поведения таких необычных систем.

С точки зрения методики эксперимента изучение критической опалесценции в значительной мере способствовало созданию надежных и точных методов учета многократного рассеяния. Это связано с тем, что в критической области очень легко изменять уровень и характерный размер неоднородностей. Весьма перспективным представляется применение этих методов к сильно рассеивающим системам самой разнообразной природы. Это, прежде всего, относится к атмосферной оптике и оптике океана, исследованию коллоидных и биологических систем, поскольку здесь возникают те же трудности при получении информации о свойствах рассеивающих неоднородностей, что и при изучении критической опалесценции.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. а) А нисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах.— М.: Наука, 1987.
б) Рытов С. М., Кравцов Ю. А., Татарский В. И. Введение в статистическую радиофизику. Ч. II.— М.: Наука, 1978.
2. Лакоза Е. Л., Чалый А. В.//УФН, 1983. Т. 140. С. 393.
3. Sengers J. V., Levelt Sengers J. M. B.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. V. 37. P. 189.
4. Патанинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.
5. Oxtoby D. W., Gelbart W. M.//J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 3359.
6. Puglielli V. G., Ford Jr. N. C.//Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. P. 143.
7. Chang R. F., Burstin H., Sengers J. V.//Phys. Rev. Ser. A. 1979. V. 19. P. 866.
8. Кияченко Ю. Ф. Автореферат диссертации... канд. физ.-мат. наук.— М.: ВНИИФТРИ, 1976.
9. Korelman R. B., Gammon R. W.//Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 29. P. 2048.
10. Chen S., Lai C., Rouch J., Tartaglia P.//Ibidem. 1983. V. 27. P. 1086.

11. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Зубков Л. А., Романов В. П.// ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 1051.
12. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов/Под ред. Г. Камминса, Э. Пайка.— М.: Мир, 1978.
13. Фабелинский И. Л., Чистый И. Л.//УФН, 1976. Т. 119. С. 487.
14. Beysens D., Bourgou A., Calmettes P.//Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 26. P. 3589.
15. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Зубков Л. А., Романов В. П.// ЖЭТФ. 1981. Т. 80. С. 551.
16. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Зубков Л. А., Романов В. П.// ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 539.
17. Анисимов М. А., Воронель А. В., Оводова Т. М.//ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 1092.
18. Fisher M. E.//J. Math. Phys. 1964. V. 5. P. 944.
19. Fisher M. E., Langer J. S.//Phys. Rev. Lett. 1968. V. 20. P. 665.
20. Stell G.//Phys. Lett. 1968. V. 27. Ser. A. P. 550.

21. Bresin E., Amit D. J., Zinn-Justin J.//Phys. Rev. Lett. Ser. A. 1974. V. 32. P. 151.
22. Fisher M. E., Aharonov A.//Phys. Rev. Ser. B. 1974. V. 10. P. 2818.
23. Bray A. J., Chang R. F.//Ibidem. Ser. A. 1975. V. 12. P. 2594.
24. Ferrell R. A., Scalapino D. J.//Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 200.
25. Le Guillou J. C., Zinn-Justin J.//Ibidem. 1977. V. 39. P. 95.
26. Анисимов М. А., Берестов А. Т., Воронов В. П., Кияченко Ю. Ф., Ковалчик Б. А., Малышев В. М., Смирнов В. А.// ЖЭТФ, 1979. Т. 76. С. 1660.
27. Camp W. J., Saul D. M., Van Dyke J. P., Wortis M.//Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 14. P. 3990.
28. Wegner F. J.//J. Phys. Ser. A. 1975. V. 8. P. 740.
29. Beysens D., Zalczer G.//Opt. Commun. 1978. V. 26. P. 172.
30. Анисимов М. А., Евтушенков А. М., Кияченко Ю. Ф., Юдин И. К.//Письма ЖЭТФ, 1974. Т. 20. С. 378.

31. Schwahn D., Belkovra L., Woermann D.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986. Bd 90. S. 339.
32. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Зубков Л. А., Романов В. П.// Письма ЖЭТФ. 1975. Т. 22. С. 11.
33. Reith L. A., Swinney H. L.//Phys. Rev. Ser. A. 1975. V. 12. P. 1094.
34. Garrabos Y., Tufeu R., Le Neidre B.//J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 495.
35. Аджемян Л. Ц., Зубков Л. А., Романов В. П.//ОС. 1982. Т. 52. С. 91.
36. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Зубков Л. А., Романов В. П.// ОС 1979. Т. 46. С. 967.
37. Shoetler J. P., Kim D. M., Kobayashi R.//Phys. Rev. Ser. A. 1983. V. 27. P. 1134.
38. Burstyn H. C., Sengers J. V., Bhattacharjee J. K., Ferrell R. A.//Phys. Rev. Ser. A. 1983. V. 28. P. 1567.
39. Hohenberg P. C., Halperin B. I.//Rev. Mod. Phys. 1977. V. 49. P. 435.
40. Kawasaki K.//Ann. Phys. 1970. V. 61. P. 1.

41. Kawasaki K. Phase Transitions and Critical Phenomena.— New York Academic Press. 1975.— V. 5A. P. 165.
42. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Романов В. П.//ТМФ. 1976. Т. 27. С. 104.
43. Ohta T.//Progr. Theor. Phys. 1975. V. 54. P. 1556.
44. Ohta T., Kawasaki K.//Ibidem. 1976. V. 55. P. 1384.
45. Siggia E. G., Halperin B. I., Hohenberg P. C.//Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 13. P. 2110.
46. Kawasaki K., Lio S. M.//Phys. Rev. Lett. 1975. V. 29. P. 48.
47. Paladin G., Peliti L.//J. de Phys. Lett. 1982. T. 43. P. L-15.
48. Burstyn H. C., Sengers J. V.//Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 25. P. 448.
49. Sorenson C. M., Mockler R. C., O'Sullivan W. J.//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 777; Opt. Commun. 1977. V. 20. P. 140; Phys. Rev. Ser. A. 1977. V. 16. P. 365.
50. Chang R. F., Keyes P. H., Sengers J. V., Alley C. O.//Phys. Lett. 1971. V. 27. P. 1706.

51. Hamano K., Nomura T., Kawazura T., Kuwahara N.//Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 26. P. 1153.
52. Stein A., Allegra J. C., Allen G. F.//J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 4265.
53. Sorenson C. M.//Intern. J. Thermophys. 1982. V. 3. P. 365.

54. Tsai B. C., McIntyre D.//J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 937.
55. Hamano K., Teshigawara S., Koynan T., Kuwahara N.//Phys. Rev. Ser. A. 1986. V. 33. P. 485.
56. Burstyn H. C., Sengers J. V., Esfadiari P.//Ibidem. 1980. V. 22. P. 282.
57. Guttinger H., Cannell D. S.//Ibidem. P. 285.
58. Bhattacharjee J. K., Ferrell R. A.//Ibidem. 1981. V. 23. P. 1541.
59. Burstyn H. C., Chang R. F., Sengers J. V.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 410.
60. Burstyn H. C., Sengers J. V.//Phys. Rev. Ser. A. 1983. V. 27. P. 1071.
61. Романов В. П., Салихов Т. Х.//ОС. 1985. Т. 58. С. 1091.
62. Fegell R. A., Bhattacharjee J. K.//Phys. Rev. Ser. A. 1979. V. 19.—Р. 348.
63. Beysens D., Zalczer G.//Ibidem. 1977. V. 15. P. 765.
64. Анисимов М. А.//УФН. 1974. Т. 114. С. 249.
65. Kawasaki K., Shiva Y.//Physica. 1982. Ser. A. V. 113. P. 27.
66. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Романов В. П., Соловьев В. А.//Акуст. ж. 1979. Т. 25. С. 23.
67. Gargabos Y., Zalczer G., Beysens D.//Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 25. P. 1147.
68. Колосников Г. Н., Старунов В. С., Фабелинский И. Л.//Акустическая спектроскопия, квантовая акустика, акустоэлектроника.—Ташкент: ФАН. 1978. С. 226.
69. Анисимов М. А., Воронов В. П., Малышев В. М.//Письма ЖЭТФ. 1973. Т. 18. С. 224.
70. Аджемян Л. Ц., Романов В. П., Салихов Т. Х.//ОС. 1985. Т. 58. С. 339.
71. Beysens S., Zalczer G.//Opt. Commun. 1978. V. 26. P. 172.
72. Аджемян Л. Ц., Зубков Л. А., Романов В. П.//ОС. 1982. Т. 52. С. 91.
73. Де Жен П. Физика жидкых кристаллов.—М.: Мир. 1977.
74. Покровский В. Л., Кац Е. И.//ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 774.
75. Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах.—М.: Наука, 1982.
76. Вальков А. Ю., Романов В. П.//ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 1777.
77. Стратонович Р. Л.//ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 1290.
78. Stinson T. W., Litster J. D.//Phys. Rev. Lett. 1973. V. 30. P. 688.
79. Stinson T. W., Litster J. D.//Ibidem. 1970. V. 25. P. 503.
80. Gulagu E., Chy B.//J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 795.
81. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Вальков А. Ю., Зубков Л. А., Мельник И. В., Романов В. П.//ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 1244.
82. Stephen M. J., Fan C. P.//Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. P. 500.
83. Gramsbergen E. F., Longa L., de Jeu W. H.//Phys. Rept. 1986. V. 135. P. 195.
84. Анисимов М. А., Мамницкий В. М., Соркиш Е. Л.//Инж. физ. ж. 1980. Т. 39. С. 1100.
85. Haller I., Huggins H. A., Liliental H. R., McGuire T. R.//J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 950.
86. Gohin A., Destrude C., Gusragoux H., Prost J.//J. de Phys. 1983. Т. 44. Р. 427.
87. Анисимов М. А., Городецкий Е. Е., Поднек В. Э.//Письма ЖЭТФ. 1983. Т. 37. С. 352.
88. Городецкий Е. Е., Поднек В. Э.//Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 1054.
89. Anisimov M. A., Labko V. I., Nikolaenko G. L., Yudin I. K.//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. Lett. 1985. V. 2. Р. 77.
90. Анисимов М. А., Лабко В. И., Николаенко Г. А., Юдин И. К.//Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 88.
91. Kumar S., Litster J. D., Rosenblatt C.//Phys. Rev. Ser. A. 1983. V. 28. P. 1890.
92. Rosenblatt C.//Ibidem. 1985. V. 32. P. 1115.
93. Stinson T. W., Litster J. P.//J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 996.
94. Gierke T. D., Flugare V. H.//J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 2231.
95. Alms G. R., Gierke T. D., Patterson G. D.//Ibidem. 1977. V. 67. P. 5779.
96. Vandervall J., Mudare S. M., Walton D.//Opt. Commun. 1981. V. 37. P. 33.
97. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Зубков Л. А., Орехов Н. В., Романов В. П.//ОС. 1985. Т. 59. С. 1169.
98. Wang C. H., Ma R. I., Lin Q. L.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 617.

99. Леонтьевич М. А.//*J. Phys. USSR.* 1941. V. 4. P. 499.
 100. Зубков Л. А., Орехова Н. В., Романов В. П., Алимов С. В.//
 ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 859.
101. Ландau Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Наука. 1982.
 102. Stephen M. J., Straley J. P.//*Rev. Mod. Phys.* 1974. V. 46. P. 615.
 103. Langevin D., Bouchiat M. A.//*J. de Phys.* 1975. Т. 36. Colloq. Nr. C—1.
 P. 195.
 104. Miraldi E., Troissi I., Taverna Valabreda P.//*Nuovo Cimento. Ser. B.* 1980. V. 60. P. 165.
 105. Вальков А. Ю., Романов В. П.//ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 1264.
 106. Вальков А. Ю., Зубков Л. А., Ковшик А. П., Романов В. П.//
 Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 40. С. 281.
 107. Аджемян Л. Ц., Васильев А. Н., Письмак Ю. М.//ТМФ, 1986. Т. 68.
 С. 323.
 108. Bagnetti S., Roux D., Bellocq A. M., Fourche G., Bothorel P.//
 J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 1028.
 109. Geggio V., Piazza R., Corti M., Miner G. C.//*J. Chem. Phys.* 1985.
 V. 82. P. 1025.
 110. Ratto L., Tan M.//*Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 108. P. 292.
111. Нопогат Р., Roux D., Bellocq A. M.//*J. de Phys. Lett.* 1984. Т. 45.
 Р. 961.
 112. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмulsionи/Под ред. К. Миттела.— М.:
 Мир, 1980.
 113. Roux D., Bellocq A. M.//*Chem. Phys. Lett.* 1983. Т. 94. P. 156.
 114. Corti M., Miner G. C., Geggio V.//*J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 309.
 115. Corti M., Geggio V.//*Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 2005.
 116. Hamano K., Sato T., Koyama T., Kawahara N.//*Ibidem.* P. 1472.
 117. Onuki A., Kawasaki K.//*Phys. Lett. Ser. A.* 1981. V. 75. P. 485.
 118. Huang J. S., Kim M. W.//*Phys. Rev. Ser. B.* 1982. V. 26. P. 2703.
 119. Kotlarchyk M., Chen S. H., Yang J. S., Kim M. W.//*Phys. Rev. Ser. A.* 1984. V. 29. P. 2054.
 120. Widom B.//*J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. P. 3324.
121. Griffits R. B., Wheeler J. C.//*Phys. Rev. Ser. A.* 1970. V. 2. P. 1047.
 122. Abillon D., Chatenay D., Langevin D., Meuneir J.//*J. de Phys. Lett.* 1984. Т. 45. Р. L 223.
 123. Крикохижа С. В., Луговая О. А., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л.//ЖЭТФ. 1985. Т. 89. С. 85.
 124. Jonston R. G., Clark N. A., Wiltzius P., Cannell D. S.//*Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 54. P. 49.
 125. Walker J. S., Vause C. A.//*J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 2660.
 126. Зайцев В. П., Крикохижа С. В., Фабелинский И. Л., Цитровский А., Чайков Л. Л., Швец Е. В., Яни П.//Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 86.
 127. Крикохижа С. В., Чайков Л. Л.//Кр. сообщ. физ., ФИАН СССР. 1985.
 № 9. С. 50.