

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

УДК 535.36+534.522

ХУДАЙКУЛОВА САРВИНОЗ УКТАМОВНА

**Тема: Взаимодействию параметра порядка с различными модами
движения среды**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание степени магистра по специальности

5А-140202 - Физика

Работа рассмотрена и

допущена к защите

Зав. кафедрой “ Теоретическая физика ”

Сайдуллаев У.Ж. _____

Научный руководитель:

проф.СабировЛ.М. _____

—

САМАРКАНД – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3.
ГЛАВА I. СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НЕКОТОРИЕ ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ И ОСОБЫХ ТОЧЕК СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЕЙ	7.
1.1. Природа молекулярного рассеяния света	7.
1.2. Основные характеристики и свойства особой точки раствора	14.
1.3. Спектральный состав молекулярного рассеяния света в жидкостях	24.
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗВУКА В ЖИДКОСТЯХ.	30.
2.1. Релаксационная теория распространения звука в жидкостях	30.
2.2. Гидродинамическая теория распространения звука в жидкостях	35.
ГЛАВА III. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНИИ РЭЛЕЯ В РАСТВОРАХ С ОСОБОЙ ТОЧКОЙ	38.
3.1. Некоторые спектральные особенности двухпроходного интерферометра Фабри-Перо	38.
3.2. Лазеры, используемые в экспериментах по рассеянию света	50.
3.3. Оценка возможных ошибок в процессе регистрации компонент Мандельштама-Бриллюэна	54.
ГЛАВА IV АНАЛИЗ СКОРОСТИ И ИЗБЫТОЧНОГО ПОГЛОЩЕНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЗВУКА ПО СПЕКТРОМ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНИИ РЕЛЕ	58
4.1. Теория И. А. Чабан.	58.
4.2. Результаты эксперимента.	66.
4.3. Сравнение экспериментальных результатов с теорией.	69.
ВЫВОДЫ	75.
ЛИТЕРАТУРА	77.

Введение

Актуальность и востребованность темы диссертации.

Молекулярное рассеяние света (МРС) представляет собой одну из центральных проблем молекулярной оптики. Экспериментальные и теоретические исследования этого явления привели к результатам большого значения для статистической физики вообще и для важнейших вопросов оптики, молекулярной динамики и кинетики тепловых флуктуаций, в особенности.

Практическая разработка ряда важных нано-технологических направлений в области биофизики, биохимии и биотехнологии в настоящее время невозможна без глубокого понимания физики процессов, протекающих вблизи критических точек термодинамически неустойчивого равновесия жидкостей на нано-размерных пространственных и временных масштабах. Постановка экспериментальных исследований в этом направлении требует своей срочной реализации.

Исследование МРС позволяет получать обширную и зачастую уникальную информацию о структуре и кинетических свойствах вещества ввиду того, что спектральный состав рассеянного света определяется динамикой флуктуаций различных термодинамических величин исследуемой среды. Особо ценный аспект этого метода заключается в том, что при малых интенсивностях возбуждающего излучения он исключает существенные возмущения, оказываемые на среду со стороны света, взаимодействующего с этими флуктуациями.

Степень изученности проблемы. Внедрение в практику лабораторных исследований монохроматических лазерных источников возбуждающего излучения позволило с высокой точностью определить положение компонент Мандельштама-Бриллюэна (КМБ) в спектре МРС и их спектральную ширину, что представляет собой единственный пока

оптический метод изучения в жидкостях скорости и коэффициента поглощения звуковых волн с частотой порядка 10^{10} Гц (гиперзвук). Полученные экспериментальные результаты позволили подвергнуть прямой проверке предсказания релаксационной теории распространения высокочастотного звука в жидкостях.

Цель исследования. Целью настоящего исследования в диссертационной работе является изучение механизма взаимодействия флуктуации параметра порядка и их проявление в спектральном составе молекулярного рассеяния света в критической точке водного раствора.

Задачи исследования:

1. Изучение проявления неустойчивого термодинамического равновесия в частотном распределении интенсивности поляризованной составляющей рассеянного света в водных растворах неэлектролитов в зависимости от температуры, концентрации и близости к особой точке состояния;
2. Изучение взаимодействия адиабатических флуктуаций плотности и флуктуаций параметра порядка в окрестности особой точки состояния водных растворов по тонкой структуре спектра рассеянного света.

Объектом исследования являются спектры поляризованного рассеяния лазерного излучения в окрестности температуры и концентрации особых точек водных растворов неэлектролитов.

Предмет исследования- физический процесс избыточного поглощения гиперзвука в окрестности критических и особых точек состояния жидкостей и их проявление в спектральном составе рассеянного лазерного излучения, промодулированного временной зависимостью флуктуации давления.

Методы исследования:

– Лазерная спектроскопия рассеяния лазерного излучения (рассеяние Мандельштама-Бриллюэна);

Научная новизна диссертационного исследования. В ходе

проведения диссертационного исследования впервые были получены следующие основные научные результаты:

обнаружено избыточное спектральное уширение компонент Мадельштама-Бриллюэна в ряде растворов вблизи температуры особой точки. В качестве причины избыточной спектральной ширины КМБ обоснован механизм увеличения коэффициента затухания гиперзвука вследствие его рассеяния на флуктуациях параметра порядка. Теория хорошо описывает наблюдаемое явление при $\gamma=1$, где γ - критический индекс обобщенной восприимчивости. Последнее свидетельствует о том, что динамика флуктуаций в окрестности особой точки исследованных водных растворов может быть описана в рамках теории Ландау фазовых переходов второго рода;

Практические результаты исследования:

- совокупность полученных результатов, установленных закономерностей и их обобщение свидетельствует о формировании перспективного научного направления: лазерная спектроскопическая диагностика фазовых неоднородностей в жидкостях, заключающегося в обнаружении и изучении структурных фазовых переходов на масштабах ближнего молекулярного порядка, происходящих из-за возникновения концентрационной и структурной неустойчивости в системах с критическими и особыми точками;
- экспериментальное построение и теоретическое осмысление сложных фазовых диаграмм состояния многокомпонентных жидких систем является одним из основных направлений исследований в настоящее время. Применение метода спектроскопии тонкой структуры рассеянного света дает возможность определения межфазных границ структурных состояний раствора, т.е. линий фазовых переходов плоского двухпроходного интерферометра Фабри-Перо позволили провести исследования между различными структурами;

– разработка и внедрение уникальных стендовых установок, не имеющих промышленных аналогов, на базе высококонтрастного спектрального состава рассеянного света вблизи критических и особых точек жидкостей, ранее представляющиеся невозможными вследствие низкой разрешающей способности стандартной интерферометрической установки;

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 80 страниц, включая 16 рисунка и список литературы из 52 наименований.

ГЛАВА I. СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЙНИЯ СВЕТА НЕКОТОРИЕ ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ И ОСОБЫХ ТОЧЕК СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЕЙ.

1.1. Природа молекулярного рассеяния света

Для рассеяния света необходимо, чтобы на пути падающего (возбуждающего) светового потока встретились оптические неоднородности, например капельки воды облаков или тумана, частички сажи или пылинок, коллоидные частицы и другие подобные оптические неоднородности.

Если в газе средняя длина свободного пробега молекулы больше длины волны света, то молекула представляет собой оптическую неоднородность и на ней происходит рассеяние света. Если представить себе молекулу как осциллятор, то падающая на него световая волна частоты ω заставит осциллятор колебаться с той же частотой ω (вынужденное колебание) и излучать в разные стороны свет той же частоты. Это и будет рассеяние света отдельной молекулой. Общий поток рассеянного света в этом случае определяется суммой вынужденного излучения всех освещенных молекул. Если отдельные молекулы находятся в движении, то частота рассеянного света будет изменена вследствие эффекта Доплера. Обычно такое изменение невелико, и оно ведет к уширению линии рассеянного света, если рассеяние возбуждалось монохроматическим светом.

Если вещество конденсированное, то расстояние между соседними молекулами мало и в этом случае о рассеянии на отдельной молекуле

говорить нельзя, рассеяние будет происходить при таких флуктуациях физических величин, которые ведут к возникновению оптических неоднородностей. Линейные размеры таких неоднородностей вдали от критических точек много меньше длины волны света. Световая волна, встречающаяся на своем пути такую неоднородность, дифрагирует на ней.

В этом случае рассеянный свет и есть дифрагируемый свет.

Расчет интенсивности света, рассеянного вследствие флуктуаций давления, температуры и концентрации, впервые был выполнен А. Эйнштейном (1910 г.) методом статистической физики. Вероятно, что в результате теплового хаотического движения молекул в очень маленьком объеме в определенном месте и в определенное время соберутся молекулы с несколько большим или меньшим импульсом (количеством движения), чем в среднем по большому объему. Это означает, что возникла флуктуация давления. Если в маленьком объеме в определенное время и в определенном месте соберутся молекулы с несколько большей или меньшей энергией, чем средняя по большому объему, то возникнет флуктуация температуры. Аналогично можно определить флуктуацию концентрации. Флуктуации названных здесь величин после классических работ А. Эйнштейна (1910 г.) можно вычислить, выразив их через измеряемые величины. Если среда состоит из анизотропных молекул, то следует ожидать, что будет наблюдаться флуктуация анизотропии, а это означает, что в малом объеме в определенное время в определенном месте оси наибольшей (или наименьшей) поляризуемости направлены в одну определенную сторону больше, чем в среднем по большому объему.

Как сказано, флуктуации происходят благодаря статистическому характеру теплового движения, они возникают, исчезают и вновь возникают по всему объему образца. Разные флуктуации будут возникать и исчезать по разным законам. Так, флуктуация давления не останется в

том месте, где возникла, а побежит по образцу со скоростью звука. Флуктуация концентрации будет возникать и исчезать со скоростью, определяемой коэффициентом диффузии. Флуктуация анизотропии будет возникать и исчезать за время, определяемое временем релаксации анизотропии.

Рассеяние света на непрерывно меняющихся во времени флуктуациях ведет к модуляции интенсивности рассеянного света, а модуляция, как хорошо известно, ведет к изменению частоты рассеянного света. Если рассеянный свет возбуждать монохроматическим светом, например светом лазера, в рассеянном свете появятся смещенные компоненты – так называемые компоненты Мандельштама–Бриллюэна и уширенная несмещенная линия. На эту картину спектра накладывается широкая полоса – крыло линии Рэлея, обусловленное временными изменениями флуктуации анизотропии.

Тонкая структура молекулярного рассеяния света: компоненты Мандельштама-Бриллюэна

Для выяснения природы изменений длины волны рассеянного света, возникающих вследствие рассеяния на флуктуациях давления, можно принять дебаевскую модель твердого тела. При расчете теплоемкости твердого тела П. Дебай (1912 г.) рассматривал твердое тело как сплошную среду, но с конечным числом собственных колебаний $3N$, где N – число атомов или молекул в изучаемом образце. Таким образом, кинетическая энергия теплового движения представляется в виде энергии упругих колебаний, причем минимальная длина упругих волн λ определяется величиной между частичных расстояний d , а следовательно, максимальная частота Ω_{\max} равна отношению скорости звука v в такой среде к между частичному расстоянию: $\Omega_{\max} = \frac{2\pi v}{d}$

Для твердого тела (алмаз, сапфир, кварц и т.п.) эта частота наибольшая: $\sim 10^{13} - 10^{14}$ Гц, для плотных газов $\sim 10^{12}$ Гц. Поскольку N велико, количество упругих волн также огромно, они распространяются по всевозможным направлениям, а их частоты лежат в интервале от 0 до максимальной частоты Ω_{\max} . Рассеяние света есть дифракция света на этих дебаевских тепловых упругих волнах.

Если на среду направить параллельный пучок монохроматического света с частотой ω , а рассеянный (дифрагированный) свет рассматривать под некоторым углом к направлению падающего света (углом рассеяния θ), то выделяется практически единственная тепловая упругая волна Λ , на которой наблюдается дифракция (рассеяние света) (рис. 1).

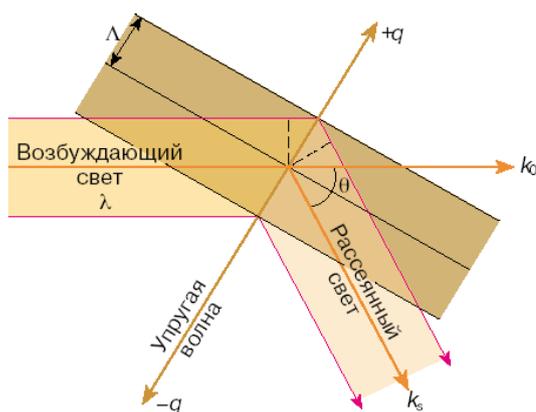


Рис.1.

Схема дифракции (рассеяния) света на тепловой упругой волне.

$|q| = 2\pi/\Lambda$ – волновое число упругой волны, $|k_0|$, $|k_s|$ – волновые числа возбуждающего и рассеянного света соответственно.

Другими словами, свет, дифрагированный на упругой волне Λ под углом θ , определяется так называемым условием Брегга, которое коротко можно записать следующим образом:

$$2n\Lambda \sin \frac{\theta}{2} = \lambda \quad (1.1.1)$$

здесь n – показатель преломления, а λ – длина волны падающего света.

В то же время это – свет, отраженный от сжатия или разряжения в бегущей со скоростью звука v упругой тепловой волне частоты Ω . Вследствие эффекта Доплера частота рассеянного света будет увеличена или уменьшена на величину Ω в зависимости от направления распространения упругой волны. Таким образом, если возбуждающий свет имеет частоту ω , то в спектре рассеянного света будут две компоненты с частотами $\omega + \Omega$ и $\omega - \Omega$. Эти компоненты называются компонентами Мандельштама–Бриллюэна.

С этой точки зрения флуктуацию давления нужно рассматривать как результат интерференции упругих тепловых волн. Задача экспериментального обнаружения смещенных компонент в свете, рассеянном твердым телом, была сформулирована Л.И. Мандельштамом.

Первые экспериментальные результаты обнаружения молекулярного рассеяния в кристалле кварца принадлежат Г.С. Ландсбергу (1926, 1927 гг.) и его ученикам.

После того как Ландсберг обнаружил наличие молекулярного рассеяния в монокристалле кварца, он вместе с Мандельштамом приступил к изучению спектра молекулярного рассеяния света. Это исследование ознаменовалось в 1928 г. обнаружением комбинационного рассеяния света (Раман-эффект) – одного из крупнейших оптических эффектов, обнаруженных в XX в.

Ирония судьбы состоит в том, что и Ландсберг, и Мандельштам, и Раман, и Кришнан почти одновременно обнаружили комбинационное рассеяние света, хотя искали другие явления. Кабан и Дор, которые в газах искали именно это явление, не нашли ничего и не потому, что не было комбинационного рассеяния в газах, а потому, что интенсивность

рассеянного света была слишком мала, чтобы ее зарегистрировать.

Г.С. Ландсберг и И.Л. Мандельштам экспериментально и теоретически исследовали открытое ими явление и только в 1930 г. вернулись к изучению первоначальной задачи – поиску доплеровского смещения в спектре света, рассеянного в конденсированной среде.

Работа продолжалась Ландсбергом и Мандельштамом в Москве, в МГУ, и по их предложению Е.Ф. Гроссом в Ленинграде, в Государственном оптическом институте. Дискретные смещенные компоненты были обнаружены Гроссом (1930 г.) в спектре света, рассеянном в монокристалле кварца и воде.

Свет, рассеянный на флуктуации температуры и концентрации, в спектре дает несмещенную уширенную линию. Таким образом, если рассеянный свет возбуждается монохроматическим светом (лазер), то в спектре рассеянного света должны наблюдаться смещенные линии – компоненты Мандельштама–Бриллюэна и центральная компонента.

Теория спектрального состава рассеянного света, к настоящему времени хорошо развитая, началась работами Л.И. Мандельштама, Л. Бриллюэна, М.А. Леонтовича, Г.С. Ландсберга, А.А. Андропова, И.Е. Тамма, Л.Д. Ландау и Г. Плачека (1922–1934 гг.). Еще до обнаружения самого явления было установлено теоретически, что смещение $\Delta\omega$ компонент Мандельштама–Бриллюэна от возбуждающей частоты ω можно представить простым выражением

$$2\pi\Delta\nu = \Delta\omega = \Omega = \pm 2n \frac{v}{c} \omega \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.1.2)$$

Таким образом, располагая спектром молекулярного рассеяния света (компоненты Мандельштама–Бриллюэна и центральная компонента), можно по расстоянию между компонентами определить скорость

гиперзвука в веществе (частоты гиперзвука $\sim 10^{10}$ Гц), а по ширине компонент Манделъштама–Бриллюэна (КМБ) определить коэффициент поглощения звука, поскольку эта ширина КМБ определяется произведением скорости звука v на коэффициент поглощения α : $\delta\omega_{\text{МБ}} = 2\alpha v$ (см. рис. 2).

Начало такого применения было положено обнаружением в 1953–1955 гг. дисперсии скорости звука в бензоле, сероуглероде, четыреххлористом углероде и многих других жидкостях. Особенно эффективным этот метод стал тогда, когда после 1960 г. в практику лабораторных исследований вошли лазерные источники света. Первым же плодотворным применением лазеров было определение поглощения звука и гиперзвука в жидкостях и растворах. Была подтверждена справедливость релаксационной теории распространения звука в средах с большой объемной вязкостью. Было получено, что, например, для бензола $\alpha = 4.5 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$, а время релаксации объемной вязкости $\tau = 3 \times 10^{-10} \text{ с}$. Это было первым экспериментальным подтверждением релаксационной теории распространения звука, развитой Манделъштамом и Леонтовичем.

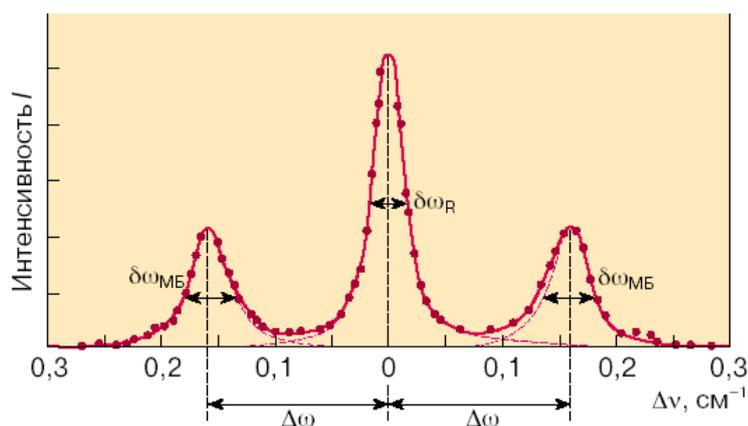


Рис. 2. Спектр света, рассеянного в жидком бензоле при температуре 20°C при возбуждении рассеяния светом неон-гелиевого лазера. Длина волны $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, $\delta\omega_{\text{МБ}}$ – интервал частот, соответствующий ширине компоненты Манделъштама–Бриллюэна на половине максимальной интенсивности;

$\delta\omega_R$ – то же для центральной, или рэлеевской линии. Смещение $\Delta\omega$ определяется скоростью звука и углом рассеяния.

Спектры молекулярного рассеяния света дают возможность определять, в частности, скорость звука с частотой $\sim 10^{10}$ Гц, то есть гиперзвука. Сравнение измеренной таким путем скорости гиперзвука со скоростью в ультразвуковом диапазоне частот $\sim 10^6$ Гц позволяет обнаружить дисперсию скорости звука.

1.2 Основные характеристики и свойства особой точки раствора

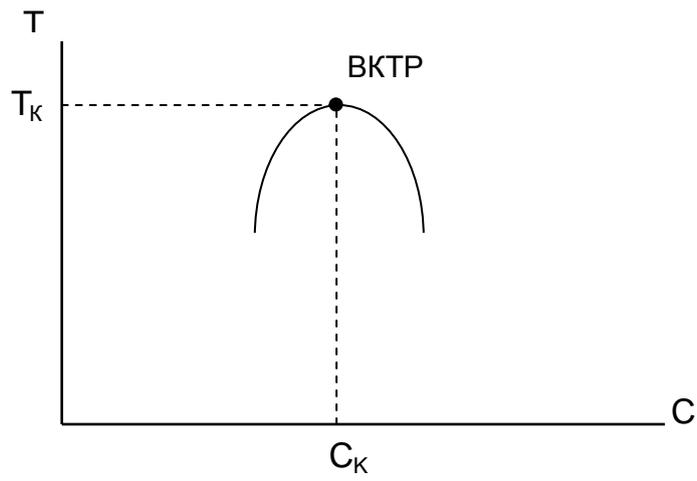
Существуют специфические нерасслаивающиеся бинарные растворы (например, водные растворы неэлектролитов), которые обладают многими свойствами расслаивающихся растворов. В частности, по мере приближения к определенной концентрации и температуре раствора наблюдается рост флуктуаций. Принято говорить, что эти растворы обладают особой точкой. Этой терминологии мы будем придерживаться и дальше. В настоящее время нет единого мнения о природе этих растворов, обладающих температурным минимумом стабильности. В особой точке или вблизи нее в растворах обнаружены максимумы в интенсивности рассеянного света и в коэффициенте поглощения ультразвука. Предполагается, что растворы, имеющие особую точку, можно уподобить растворам с замкнутой областью расслаивания, полагая, что область расслаивания стянута в точку. Соответственно, предполагается, что особая точка раствора родственна двойной критической точке (ДКТ), а последняя генетически связана с верхней и нижней критическими точками расслаивания бинарного раствора [16,35-37].

Механизм, ответственный за образование замкнутой области

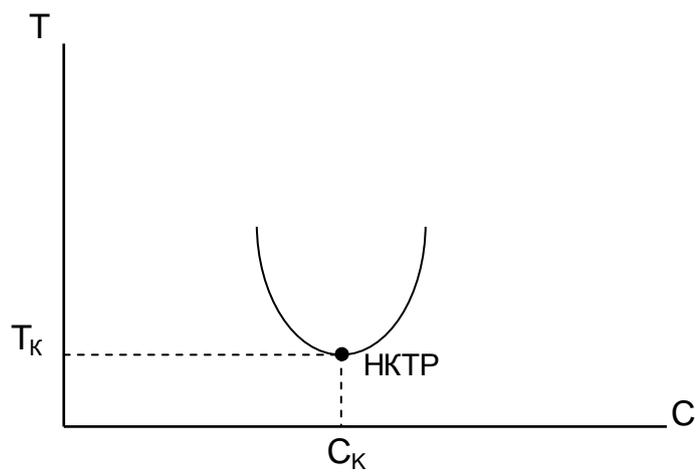
расслаивания и последующую ее трансформацию в особую точку, был предложен в [8,9], и мы изложим его, следуя этим работам.

Известно, что существует класс бинарных смесей, обладающих верхней критической температурой расслаивания (ВКТР). Они гомогенны только при температурах, превышающих критическую (T_K). Кривая сосуществования в этом случае выглядит так, как изображено на рисунке 1.1(а). Если бинарный раствор гомогенен только при температурах ниже, чем T_K , то говорят о наличии нижней критической температуры расслаивания (НКТР) с кривой сосуществования, изображенной на рисунке 1.1(б). Наряду с этим существуют бинарные смеси с замкнутой кривой сосуществования. Такая смесь дважды бывает в гомогенном состоянии: при температурах выше температуры НКТР и ниже температуры ВКТР. Замкнутой кривой сосуществования (рис.1.1(в)) обладают обычно бинарные растворы неэлектролитов, компоненты которых способны при определенной температуре образовывать водородную связь.

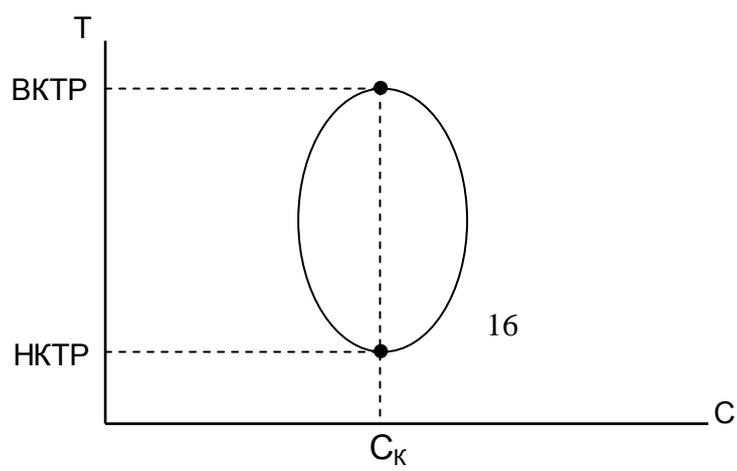
И в том, и в другом случае за счет изменения сил ван-дер-ваальсовского взаимодействия и водородных связей изменяется термодинамическое состояние раствора. Анализ фазовой диаграммы системы метанол-н-гептан [38-40], построенной по изменению теплоемкости, показал, что в результате уменьшения содержания воды область расслаивания смещается. Подобное изменение области расслаивания наблюдается также при наложении избыточного внешнего давления. Ниже, привлекая исследования Шнайдера и др. [41-43], мы покажем, как при изменении давления в растворе происходит «стягивание» замкнутой кривой сосуществования в двойную критическую точку (ДКТ), а затем - трансформация последней в особую точку раствора (точнее, в елую линию особых точек).



a)



(b)



(c)

Рис. 3. Фазовые диаграммы растворов:

a - с верхней критической температурой расслаивания;

b - с нижней критической температурой расслаивания;

c - с замкнутой областью расслаивания;

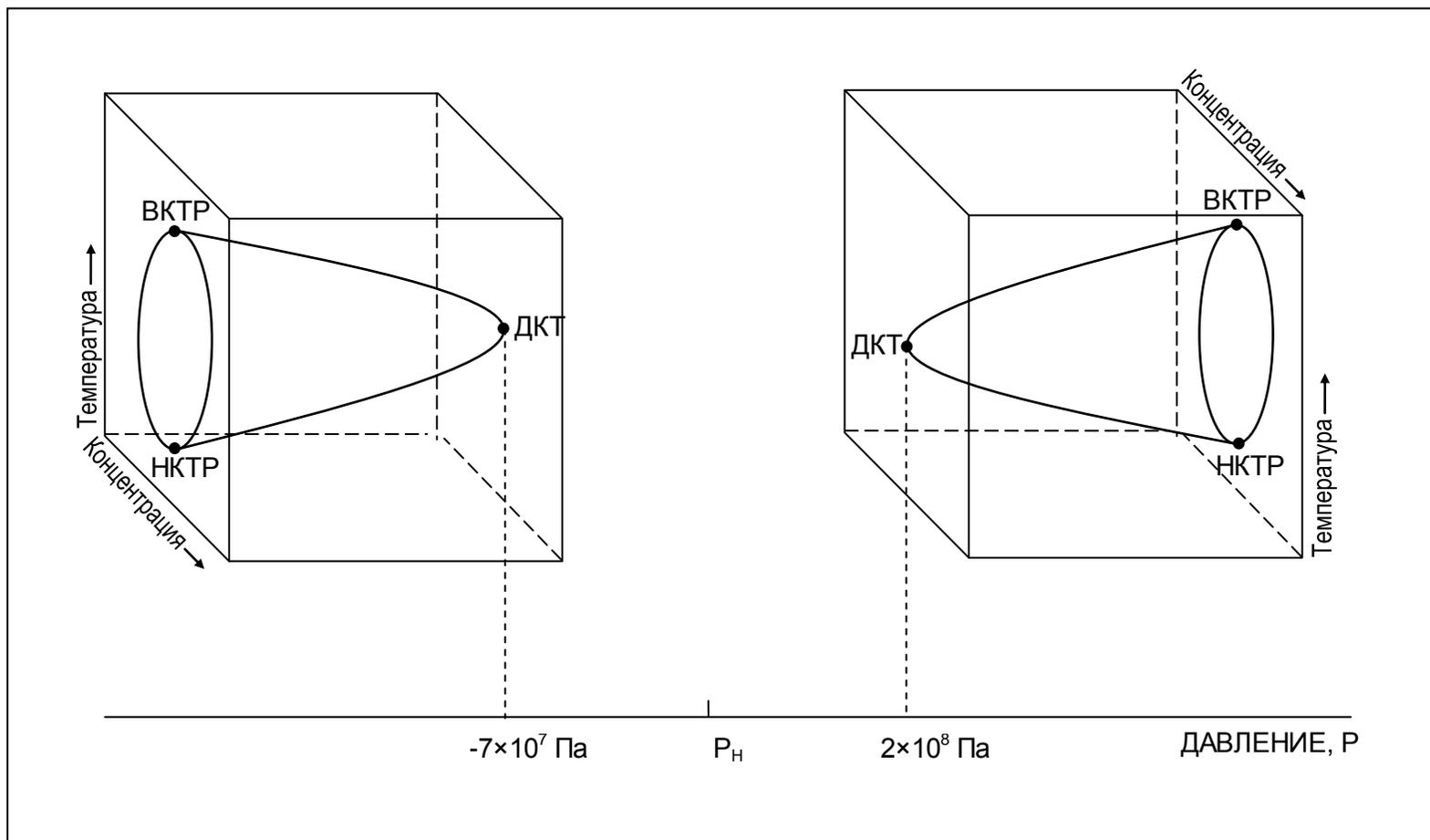


Рис. 4. Схема фазовой диаграммы (P, T, C) для растворов β -пиколин-вода

Особой точкой обладают растворы, концентрационные и температурные координаты которых хотя и совпадают с соответствующими координатами двойной критической точки $C_{\text{ДКТ}}$ и $T_{\text{ДКТ}}$, но из-за отличающегося значения давления (существенно большего или меньшего, чем в критическом растворе) пребывающие в ином термодинамическом состоянии.

Следует отметить, что термодинамическим состоянием раствора можно управлять не только изменением давления (P), но и добавлением к раствору третьей компоненты.

Рисунок 4. заимствован нами из [41-43]. Кривые сосуществования в растворах метилпиридинов в воде представлены в этих работах в трехмерном пространстве с координатами T , C , P . Нулевая точка на оси давлений P соответствует нормальному атмосферному давлению $P_{\text{н}}$. Областью «отрицательных» давлений считается область при $P < P_{\text{н}}$; соответственно, положительными приняты давления $P > P_{\text{н}}$. На рисунке 1.2 схематически представлена кривая сосуществования для водного раствора 3-метилпиридина (γ -пиколина) и ее динамика при изменении давления. С многообразием форм кривых сосуществования в разных растворах можно ознакомиться в работе [35].

Как видно из рисунка, при повышении давления замкнутая область кривой сосуществования растворов метилпиридинов в воде постепенно стягивается в ДКТ. При дальнейшем увеличении давления мы получаем раствор, обладающий особой точкой, точнее - непрерывный ряд растворов, обладающих особой точкой. Дальнейший рост давления приводит к образованию второй ДКТ и области расслаивания при повышенных давлениях. Следует отметить, что для 2-, 3-, 4-метилпиридинов с H_2O , а также для 4-метилпиридина(γ -пиколина) с D_2O «купол расслаивания» (в координатах P , T , C) при низких давлениях смещен в сторону «отрицатель-

ных» давлений, и ДКТ расположены в области «отрицательных» давлений.

При высоких давлениях ($2 \times 10^8 \div 5 \times 10^8$ Па) все монометилпроизводные пиридина с H_2O и D_2O образуют второй «купол расслаивания» (рис.4), причем для 3-метилпиридина с D_2O «купола» сливаются, образуя «перемычку» (то есть расслаивание происходит при всех значениях давления); 2-метилпиридин с D_2O образует уже при нормальном давлении замкнутую область расслаивания, которая при небольшом повышении давления стягивается в ДКТ, а при $P > 2 \times 10^8$ Па образуется новая область расслаивания [35].

Кроме того, в [16,35,41,42] показано для растворов моно метил пиридинов и пиридина с водой, что при добавлении в растворы солей, в зависимости от типа соли и её концентрации, положение «купола расслаивания» сдвигается по координате давления.

Из всего этого следует, что идентификация растворов, обладающих особыми точками, очень затруднительна даже в нашем частном случае. Дело в том, что изучение растворов методом светорассеяния требует тщательной очистки жидкости. Наиболее оптически чистые растворы получают при многократной перегонке раствора под вакуумом. При этом очень трудно в процессе измерений проконтролировать давление в эвакуированной и отпаянной кювете с раствором. Термодинамическое состояние приготовленного раствора метилпиридина с водой может соответствовать любому значению координаты P на линии, соединяющей обе ДКТ. Реальнее всего, по-видимому, эта точка расположена ближе к ДКТ в области «отрицательных» давлений (вследствие эвакуации атмосферного воздуха в процессе подготовки кюветы с раствором).

Вышеизложенное показывает, что природа и свойства особой точки неразрывно связаны с ДКТ, а следовательно - и с ВКТР и НКТР. Поэтому необходимо рассмотреть механизм, ответственный за образование

замкнутой области расслаивания раствора, или, если рассматривать шире, за явление восстановления фаз. Такой механизм был предложен в [44], и мы изложим его, следуя этой работе.

При высоких температурах основную роль в термодинамическом состоянии раствора играет энтропия сращения, и смесь гомогенна. При понижении температуры начинает доминировать ван-дер-ваальсово взаимодействие между однородными молекулами, и в критической точке смесь разделяется на две фазы. Если в системе, кроме ван-дер-ваальсова, проявляются и другие близкодействующие взаимодействия, обладающие высокой направленностью (например, водородная связь), то их образование сильно влияет на свободную энергию системы, и раствор снова становится гомогенным.

Было предложено несколько теорий для количественного описания замкнутых кривых сосуществования бинарных растворов. Наиболее ранняя из них [45] использовала модель решеточного газа в приближении среднего поля. Предсказываемые ею теоретические области расслаивания существенно меньше реальных. Кроме того, в рамках этой теории предполагалось существование явлений, не наблюдаемых в реальных растворах.

В другом подходе [46,47] с использованием декорированных решеточных моделей устранялись слабые места предыдущей теории, но при этом появились новые затруднения. Например, в [46,47] все переходы, даже описывающие процесс стеклования, являются переходами изинговского типа. Кроме того, в представленных моделях, узлы решетки не эквивалентны по всей области решетки. В частности, частицы в некоторых узлах проявляют ориентационные степени свободы, а в других – нет. Запрещено также взаимодействие частиц по ориентационным степеням свободы. По этой причине, в рамках предложенной в [46,47]

модели невозможно образование связанных больших агрегатов молекул, которое может стать весьма существенным в реальных растворах.

Эти недостатки были устранены в новой решеточной модели [48-50], считающей все молекулярные степени свободы равноправными. Модель потенциала взаимодействия [48-50] состоит из сильно зависящей от направления в пространстве системы ориентационной части, обусловленной водородными связями, и части, связанной с конфигурационным ван-дер-ваальсовским взаимодействием. Фазовые диаграммы, полученные методами ренорм-группы, хорошо согласуются с экспериментальными.

Воздействие факторов, изменяющих прочность водородной связи (давление, изотопное замещение, добавление третьей компоненты и т.д.), приводит к изменению размеров гетерогенной области и, в частности, к достижению ДКТ.

Рассмотрим подробнее микроскопическую картину явления восстановления фаз, рассмотренную в [48-50]. Неограниченная взаимная растворимость компонент смесей при высоких температурах выражается фундаментальным принципом термодинамики: любая система при изменении условий её существования перестраивается таким образом, что минимизируется не её энергия, а величина, называемая свободной энергией. В соответствии с терминологией авторов работ [48-50], свободная энергия системы равна её энергии за вычетом произведения температуры и энтропии.

При высоких температурах смесь гомогенна, и её энтропия высока. Молекулы компонентов хаотически перемешаны друг с другом, то есть имеют высокую «композиционную» энтропию. Кроме того, молекулы хаотически ориентированы относительно друг друга, то есть система

обладает высокой ориентационной энтропией.

При охлаждении системы роль энергии возрастает. Ван-дер-ваальсово взаимодействие, обеспечивая снижение энергии, влияет на свободную энергию больше, чем «композиционная» энтропия. В результате смесь разделяется на две фазы.

При дальнейшем понижении температуры уже гетерогенной смеси возникает новая взаимосвязь между энергией и энтропией. Теперь нужно рассматривать уменьшение «ориентационной» энтропии гетерогенной смеси и соответствующее снижение её энергии вследствие образования водородных связей.

Таким образом, рост энергии водородной связи между молекулами раствора приводит к стягиванию замкнутой области раствора и слиянию линий верхних и нижних критических точек раствора в ДКТ. При этом, в соответствии с предположениями рассмотренных выше теорий, критические индексы ряда физических характеристик раствора должны возрасти по сравнению со значениями вблизи ВКТР или НКТР. Кроме того, даже после полного исчезновения области гетерогенности раствора вблизи ДКТ, все еще должны существовать критические флуктуации в гомогенной смеси. В последние годы ряд исследований в бинарных и псевдобинарных смесях, растворах жидких кристаллов, а также в микроэмульсиях и мицеллярных растворах подтвердил эти предположения.

Согласно [51], принцип удвоения критических индексов ряда физических характеристик является следствием геометрических представлений о фазовом переходе. Геометрическая интерпретация фазового перехода рассматривает различные пути подхода к критической точке. Если расстояние до температуры критической точки T_K определяется через интенсивную полевою переменную (в данном случае -

через температуру), то все пути подхода к двойной критической точке эквивалентны (с одними и теми же одинарными значениями критических индексов), за исключением пути, тангенциального к кривой сосуществования. Поскольку линия критических точек проходит через максимум в ДКТ, такой тангенциальный подход возможен вблизи ДКТ. Кривизна линии критических точек в первом приближении квадратична; вследствие этого критические индексы вдоль тангенциального пути удваиваются.

Очень наглядно принцип удвоения критических индексов представлен в [3] на фазовой диаграмме, где параметры K_1 и K_2 характеризуют энергию системы (рис.1.3). Кривая ABC представляет линию критических точек расслаивания системы, где в точке C происходит слияние ВКТР и НКТР в ДКТ. Изменение температуры раствора на T градусов представлено пунктирной прямой. В то же время, как видно из рисунка, реальное приближение к критической поверхности имеет не линейную, а параболическую форму, пропорциональную T^2 . Таким образом свободная энергия, изменяющаяся как $T^{2-\alpha}$ (где α - критический индекс для удельной теплоемкости) вблизи одинарной критической точки, меняется как $|T^2|^{2-\alpha} \equiv T^{4-2\alpha}$ вблизи ДКТ.

1.3. Спектральный состав молекулярного рассеяния света в жидкостях

Молекулярное рассеяние света в чистых жидкостях обусловлено, главным образом, флуктуациями плотности и анизотропии [1]. Флуктуаций, возникающие вследствие случайного отклонения системы от равновесного состояния, меняются во времени и пространстве.

что и сказывается на спектре рассеянного света. Рассеянный свет, таким образом, будет модулирован в соответствии с характером временного изменения тензора диэлектрической проницаемости среды $\tilde{\epsilon}_{ik}$. В растворах значительный вклад в молекулярное рассеяние света вносят также и флуктуации концентрации. Доклад в интенсивности молекулярного рассеяния света флуктуации температуры существенно меньше вклада других типов флуктуации [1]. При рассмотрении спектрального состава молекулярного рассеяния света, удобно использовать следующие характеристики флуктуации в среде: флуктуации давления ΔP энтропии ΔS , концентрации $\Delta \tilde{C}$ и анизотропии $\Delta \xi_{ik}$. Причем предполагается, что отмеченные флуктуации статистически независимы. В этом случае отклонение тензора диэлектрической постоянной $\Delta \tilde{\epsilon}_{ik}$ от среднего значения, вследствие указанных выше флуктуаций, можно представить в следующем виде [1]:

$$\Delta \tilde{\epsilon}_{ik} = \left\{ \left(\frac{\partial \tilde{\epsilon}}{\partial P} \right)_{S, \tilde{\epsilon}_{ik}, \tilde{C}} \cdot \Delta P + \left(\frac{\partial \tilde{\epsilon}}{\partial S} \right)_{P, \tilde{\epsilon}_{ik}, \tilde{C}} \cdot \Delta S + \left(\frac{\partial \tilde{\epsilon}}{\partial \tilde{C}} \right)_{P, S, \tilde{\epsilon}_{ik}} \right\} \delta_{ik} + \left(\frac{\partial \tilde{\epsilon}}{\partial \xi_{ik}} \right)_{P, S, \tilde{C}} \cdot \Delta \xi_{ik} \quad (1.3.1)$$

В (1.3.1) введен символ Кронекера δ_{ik} , который позволяет в жидких системах выделить скалярные типы рассеяния. Первое слагаемое в (1.3.1) приводит к появлению в спектре рассеянного света смещенных относительно частоты возбуждающего света ω_0 компонент Мандельштама-Бриллюэна (КМБ). Спектральное распределение интенсивности в КМБ можно выразить следующим соотношением [1]:

$$I_{MB} = \frac{\Omega_0^2}{\pi} \cdot \frac{\delta}{\Omega_0^2 - \omega^2 \pm \omega^2 \delta^2} \quad (1.3.2)$$

Здесь ω - текущая частота, отсчитываемая от частоты возбуждающего света ω_0 ; $\delta = 2\alpha V$; V, α - скорость и амплитудный коэффициент поглощения гиперзвука с частотой Ω_0 , определяемой формулой Мандельштама-Бриллюэна

$$\Omega_0 = 2\pi f = 2n\omega_0 \frac{V}{C} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.3.3)$$

где θ - угол рассеяния, n - показатель преломления среды. Из (1.3.2) следует, что максимумы КМБ смещены относительно частот возбуждающего света на величину

$$\omega_{\max} = \pm \Omega_0 \left(1 - \frac{\delta^2}{2\Omega_0^2} \right)^{1/2} \quad (1.3.4)$$

Спектральная ширина этих компонент:

$$\delta\omega \approx \delta \left(1 + \frac{1}{8} \cdot \frac{\delta}{\Omega_0^2} + \dots \right), \quad \delta < \Omega_0 \quad (1.3.5)$$

При выполнении условия $\delta \ll \Omega_0$ смещение КМБ определяется

выражением (3), а их ширину можно вычислить по формуле:

$$\delta\omega = \delta = 2\alpha V = \Gamma q^2 \quad (1.3.6)$$

где $q = k_0 - k_p$; k_0, k_p - волновые векторы возбуждающей и рассеянной световой волны соответственно, а Γ определяется выражением

$$\Gamma = \frac{1}{\rho} \left\{ \frac{4}{3} \eta_s + \eta_v + \rho \chi \left(\gamma - 1 \right) \right\} \quad (1.3.7)$$

Здесь ρ - плотность, η_s, η_v - сдвиговый и объемный коэффициенты вязкости, χ - коэффициент температуропроводности, γ - отношение удельных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме.

Если, как это часто принято, выражать ширину в обратных сантиметрах, то

$$\delta v_{MB} = \frac{\alpha V}{\pi C} \quad (1.3.7)$$

Таким образом, измеряя смещение $\Delta v_{MB} = \frac{\omega_{\max}}{2\pi C}$ и ширину $\delta\omega_{MB}$

КМБ можно из (1.3.4) и (1.3.5) определить скорость и коэффициент поглощения гиперзвука известной частоты $f = \Omega_0/2\pi$. После того, как в работах [2-4] этим методом было надежно установлено существование положительной дисперсии скорости звука в ряде чистых жидкостей, а в работах [5, 6] был измерен коэффициент поглощения гиперзвука с частотой порядка $10^9 \cdot 10^{10}$ Гц, этот метод стал широко использоваться для гипер акустических исследований в различных средах. На некоторых

результатах таких исследований мы остановимся ниже.

Рассеяние на флуктуациях энтропии (второе слагаемое в (1.3.1)) приводит к появлению в спектре рассеянного света несмещенной относительно частоты возбуждающего света компоненты лоренцевой формы со спектральной шириной $\delta\omega_s$, равной

$$\delta\omega_s = \chi \vec{q}_s^2 \quad (1.3.8)$$

где χ - коэффициент температуропроводности. Экспериментально справедливость соотношения (1.3.8) удалось проверить лишь после использования лазеров в качестве источника возбуждающего света [7, 8]. Рассеяние света на флуктуациях концентрации в растворах (третье слагаемое в (1.3.1)) приводит к появлению в спектре рассеянного света еще одной несмещенной компоненты, имеющей лоренцево распределение по частоте с полушириной $\delta\omega_c$ равной

$$\delta\omega_c = D_t \vec{q}_c^2 \quad (1.3.9)$$

где D_t - коэффициент трансляционной диффузии. Справедливость соотношения (1.9) экспериментально также удалось проверить лишь с появлением лазеров [9]

Весьма эффективным оказалось использование метода светорассеяния для изучения особенностей динамических коэффициентов χ и D_t вблизи критической точки жидкость - пар и критической точки расслаивания (см., например, [10, 11]). Эти исследования позволили проверить применимость теории подобия для описания поведения сильно развитых вблизи критической точки флуктуации давления (жидкость - пар) и флуктуации концентрации.

Отношение интегральной интенсивности центральной компоненты

I_C к интенсивности компонент Мандельштама-Бриллюэна $2I_{М-Б}$ (соотношение Ландау-Плачека) в чистых жидкостях выражается следующей формулой [1]:

$$\frac{I_C}{2I_{МБ}} = k \cdot \frac{\sigma^2 T}{C_p \rho \beta_S} \quad (1.3.10)$$

где

$$k = \frac{\left(\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial T} \right)_\rho^2}{\rho \left(\frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial \rho} \right)_S^2}$$

Здесь σ - коэффициент объемного расширения, β_S адиабатическая сжимаемость, C_p - удельная теплоемкость при постоянном давлении. Это отношение при приближении к критической точке, вследствие сильного рассеяния на флуктуациях концентрации (опалесценции), растет по закону [12]

$$\frac{I_C}{2I_{МБ}} \sim \left(\frac{\Delta T}{T_k} \right)^{-\tilde{\gamma} - \tilde{\alpha}} \quad (1.3.11)$$

где $\tilde{\gamma} \approx 1,26$ и $\tilde{\alpha} \approx 0,2$ - критические индексы изотермической сжимаемости и теплопроводности соответственно. Соотношение Ландау-Плачека исследовали в чистых жидкостях и растворах [6], [13, 17].

В частности, было показано, что вблизи критической точки соотношение (1.3.11) вытекающее из теории подобия, хорошо выполняется в изученных системах.

Последний член в (1.3.1) приводит к возникновению деполяризованного рассеяния света. Для жидких сред, состоящих из оптически, анизотропных молекул, основной вклад во флуктуации анизотропии

вносят флуктуации в угловом распределении осей анизотропных молекул. Если возникшая флуктуация анизотропии рассасывается во времени по экспоненциальному закону, то спектр деполаризованного рассеянного света, или, как его часто называют, крыло линии Рэлея (КЛР), должен иметь лоренцеву форму

$$I(\omega) = \text{const} \frac{k_B T}{\tilde{\mu}} \cdot \frac{\tau_a}{1 + \omega^2 \tau_a^2} \quad (1.3.12)$$

где $\tilde{\mu}$ - модуль сдвига, с полушириной

$$\delta\nu_a = \left(\frac{\pi C \tau_a}{\lambda^2} \right)^{-1} \quad (1.3.13)$$

определяемой временем релаксаций анизотропии τ_a .

Процесс рассасывания флуктуации анизотропии может определяться не одним временем релаксации анизотропии, а двумя или даже большим числом времен [1]. В высокочастотной области крыла линии Рэлея на его спектральное распределение может оказывать влияние инерционность при поворотном движении молекул за короткие промежутки времени. Кроме того, учет в тензорном члене соотношения (1.3.1) тензора деформаций объясняет появление тонкой структуры крыла линии Рэлея, обнаруженной экспериментально в жидкостях Старуновым, Тигановым и Фабелинским [23]. Детальное исследование результатов этого явления будет изложено в главе IV. В выражение (1.3.1) не включены члены, обусловленные флуктуациями внутренних скалярных параметров, приводящими к появлению в спектре рассеянного света так называемого крыла сжатия [24]. Это вид рассеяния мы здесь рассматривать не будем.

Из вышеизложенного следует, что исследование спектров молекулярного рассеяния света позволяет изучать различные молекулярно-кинетические свойства веществ а, в том числе характер распространения звука высокой

частоты порядка $10^9 \div 10^{10}$ Гц.

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗВУКА В ЖИДКОСТЯХ.

2.1. Релаксационная теория распространения звука в жидкостях

Звук с частотой $\sim 10^9$ Гц и выше относится к гиперзвуковому диапазону частот. Возбуждение гиперзвука в среде сопряжено с трудностями экспериментального характера, связанными с тем, что звук такой высокой частоты сильно поглощается средой. В то же время метод молекулярного рассеяния света позволяет изучать скорость распространения гиперзвука по спектрам тонкой структуры рэлеевского рассеяния света.

Из предсказаний гидродинамической теории распространения упругих волн следует, что звук с частотой порядка 10^9 Гц должен сильно затухать в жидкости, и по этой причине тонкая структура линии Релея в жидкостях не должна наблюдаться.

Факт существования тонкой структуры линии Релея в жидкостях объясняет релаксационная теория Мандельштама-Леонтовича, которая позволила снять ряд трудностей, стоявшей перед классической теорией, а также предсказала явление зависимости скорости высокочастотного звука от частоты – дисперсию скорости звука.

Обнаружить заметную дисперсию скорости звука в маловязких жидкостях на основании сопоставления измерений скорости гиперзвука по положению компонент Мандельштама-Бриллюэна и скорости ультразвука впервые удалось Фабелинскому и его сотрудникам. Обнаруженная ими дисперсия обусловлена релаксацией объемной вязкости.

Исследования Фабелинского и Песина в жидкостях с большой сдвиговой вязкостью привели к обнаружению тонкой структуры линии Рэлея в весьма вязких средах и стеклах. В этих случаях была обнаружена дисперсия скорости звука $\sim 70\%$, обусловленная релаксацией сдвиговой вязкости.

Применение в качестве источника возбуждающего света газовых лазеров позволило повысить точность измерений скорости гиперзвука на порядок величины, приблизив их к точности измерений скорости ультразвука. Такое повышение точности измерений позволило расширить круг объектов, в которых обнаруживается дисперсия скорости звука, и уточнить ряд прежних определений дисперсии.

Релаксационная теория распространения звука Мандельштама и Леонтовича представляет собой общую феноменологическую теорию, не использующую какой-либо молекулярной модели релаксации объемной вязкости.

В теории предполагается, что состояние жидкости описывается не только плотностью ρ и температурой T , но и некоторым параметром ξ , характеризующим состояние жидкости. Величина ξ есть функция плотности и температуры и в состоянии равновесия $\xi = \xi_0$.

Разлагая скорость изменения ξ во времени в ряд по разности $\xi - \xi_0$, получаем

$$\dot{\xi} = \frac{1}{\tau} (\xi - \xi_0) \quad (2.1.1)$$

Величина τ имеет размерность времени и называется временем релаксации данного процесса. С увеличением τ замедляется процесс восстановления равновесия в системе.

Пусть жидкость подвергается периодическому адиабатическому сжатию и разряжению, причем все величины, характеризующие состояние жидкости, будут зависеть от времени пропорционально $e^{-i\omega t}$ (ω – циклическая частота звука). В этом случае $\xi_0 = \xi_{00} + \xi'$, где ξ_{00} – постоянная составляющая ξ_0 , а ξ' – переменная часть, пропорциональная $e^{-i\omega t}$. Аналогичным образом можно записать ξ и в виде $\xi = \xi_{00} + \xi'$.

В результате вычислений получается, что наличие медленных процессов установления равновесия макроскопически эквивалентно наличию второй (объемной) вязкости:

$$\eta' = \frac{\tau\rho}{1+i\omega\tau} (V_\infty^2 - V_0^2) \quad (2.1.2)$$

здесь V_∞ и V_0 – скорости звука для частот $\omega \rightarrow \infty$ и $\omega \rightarrow 0$, соответственно.

При медленных процессах, когда справедливо неравенство $\omega\tau \ll 1$,

$$\eta'_0 = \tau\rho (V_\infty^2 - V_0^2) \quad (2.1.3)$$

Подставив (2.1.3) в (2.1.2), получим выражение для частотной зависимости коэффициента объемной вязкости

$$\eta' = \frac{\eta'_0}{1+i\omega\tau} \quad (2.1.4)$$

Как следует из гидродинамической теории, амплитудный коэффициент поглощения звука выражается формулой

$$\alpha = \alpha_\eta + \alpha_{\eta'} = \frac{\omega^2}{2V_0^3\rho} \left(\frac{4}{3}\eta + \eta' \right) \quad (2.1.5)$$

где η и η' – коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости.

Используя выражения (2.1.3)-(2.1.5), получаем, взяв действительные части:

$$\alpha_{\eta'} = \frac{\omega^2 \tau (V_{\infty}^2 - V_0^2)}{2V_0^3 (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.1.6)$$

Как видно из (2.1.6), часть поглощения, обусловленная объемной вязкостью, релаксируя, стремится к определенному, постоянному значению. Таким образом, противоречие между выводами гидродинамической теории и экспериментальными результатами по тонкой структуре Рэлеевской линии устраняется.

Кроме выражения (2.1.6) для поглощения звука Мандельштам и Леонтович получили также выражение для скорости распространения звука:

$$V^2 = V_0^2 + (V_{\infty}^2 - V_0^2) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.1.7)$$

Выражение (2.1.7) показывает, что с увеличением частоты звука его скорость должна расти и стремиться к V_{∞} . Время релаксации объемной вязкости τ является одним произвольным параметром релаксационной теории. Определение его представляется очень существенным и может быть сделано двумя независимыми путями, поскольку τ входит в выражение для скорости звука (2.1.7) и в выражение для коэффициента поглощения звука (2.1.6).

В реальных жидкостях распространение звука может описываться целым набором времен релаксаций. Тогда значение τ , определенное по формулам (2.1.6) или (2.1.7), конечно, должно рассматриваться как среднее эффективное значение.

Мандельштам и Леонтович указали также путь для решения более общей задачи, когда состояние жидкости описывается не одним, а несколькими параметрами ξ . Однако, в настоящее время в большинстве случаев не удастся разделить релаксационные процессы в жидкостях,

приводящие к дисперсии скорости звука, и, следовательно, применить указанные путь решения более общей задачи.

Релаксационная теория распространения звука, развитая Мандельштамом и Леонтовичем, имеет большое значение благодаря тому, что она носит феноменологический характер, хотя и не дает конкретного представления о характере релаксационного процесса. Теория позволила правильно поставить эксперименты как в ультразвуковой, так и в гиперзвуковой области. Основываясь на выводах теории, была обнаружена дисперсия скорости звука в ряде жидкостей.

2.2. Гидродинамическая теория распространения звука в жидкостях

Остановимся сначала на определении скорости звука в газах. Формула для адиабатической скорости звука (лапласова скорость)

$$V = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}$$

($\gamma = C_p/C_v$ – отношение теплоемкостей при постоянном давлении и объеме, p и ρ – равновесные значения давления и плотности) хорошо оправдывающаяся на опыте, получена в предположении адиабатичности процесса распространения. При этом считается, что между участками сжатия и разрежения в волне температура не успевает выравняться. В первом приближении значение V не зависит ни от частоты звука, ни от его амплитуды, хотя при определенных условиях такие зависимости имеются.

Теоретическое нахождение V даже для одноатомного газа представляет собой сложную задачу, которая решается лишь приближенно. При нахождении V для двухатомного газа на основе газокINETического рассмотрения следует пользоваться модельным представлением. При решении задач по теоретическому вычислению V нужно, кроме учета теплового движения, сделать определенные предположения о характере столкновений молекул, учесть распределение скоростей в тепловом движении, нецентральные удары, вращение молекул при соударениях и т. д. Такого рода задачи относятся к молекулярной и

статистической физике; по этим вопросам имеется обширная литература.

Жидкости занимают промежуточное положение между твердыми телами и газами, обладая, в отличие от твердых тел, лишь ближним порядком. Теория жидкого состояния не разработана в такой степени, как для газов и твердых тел (кристаллов). По этой причине теоретические расчеты скорости звука в жидкостях, основанные на молекулярных представлениях, оказываются в еще меньшей степени обоснованными, чем для реальных газов. Имеются только эмпирические и полуэмпирические выражения для V в жидкостях, дающие связь между V и такими макроскопическими параметрами, как плотность ρ и температура T .

Поскольку скорость звука V определяется структурой среды и взаимодействием между молекулами, измерение V дает существенные сведения о равновесной структуре газов или жидкостей. Измерения V представляют собой важный метод определения термодинамических величин - адиабатической $\beta_S = 1/\rho V^2$ и изотермической $\beta_T = 1/\beta_S$ сжимаемостей (в последнем случае при дополнительном измерении теплоемкости при постоянном объеме C_v).

По мере распространения звуковой волны амплитуда ее уменьшается. Это связано с рядом причин: с убылью плотности энергии волны вследствие увеличения поверхности, занимаемой фронтом волны (сферические, цилиндрические и вообще расходящиеся волны), поглощением энергии волны вследствие диссипативных процессов, вызываемых вязкостью и теплопроводностью среды, рассеянием на неоднородностях. Для плоской бегущей волны убыль ее амплитуды из-за процессов диссипации характеризуется коэффициентом поглощения α , который показывает, на каком расстоянии амплитуда волны (например, звуковое давление p') убывает в e раз, т. е.

$$p' = p'_0 \cdot e^{-\alpha x}$$

Относительная убыль амплитуды на единицу расстояния будет

$$\alpha = p'^{-1} \cdot \frac{dp'}{dx}$$

(амплитудный пространственный коэффициент поглощения).

С учетом вязкости и теплопроводности среды, в которой распространяется звуковая волна, гидродинамическая теория дает следующее выражение для коэффициента поглощения звука:

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2V_0^3 \rho} \left[\frac{4}{3} \eta + \eta' + \chi \left(\frac{1}{C_V} - \frac{1}{C_P} \right) \right] \quad (2.2.1)$$

где η и η' - коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости, χ - коэффициент теплопроводности, ω - циклическая частота звука, V_0 - скорость звука для бесконечно малой частоты ($\omega \rightarrow 0$).

Подчеркнем, что коэффициент поглощения пропорционален квадрату частоты звука и диссипативным коэффициентам η , η' и χ . Впервые эта формула была получена Стоксом без учета теплопроводности χ , влияние которой затем учел Кирхгоф. Хотя Стокс и понимал роль и значение объемной вязкости η' , тем не менее включение ее в (2.2.1) впервые было сделано, по-видимому, только Рэлеем. Поэтому обычно формулой Стокса-Кирхгофа называют формулу для α (т.н. классическое или Стоксово поглощение) без учета η' :

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2V_0^3 \rho} \left[\frac{4}{3} \eta + \chi \left(\frac{1}{C_V} - \frac{1}{C_P} \right) \right]$$

ГЛАВА III. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНИИ РЭЛЕЯ В РАСТВОРАХ С ОСОБОЙ ТОЧКОЙ

3.1. Некоторые спектральные особенности двухпроходного интерферометра Фабри-Перо

Способ повышения контраста спектральной картины методом неоднократного пропускания света через интерферометр был указан давно [9], но реально, в широких масштабах, этот способ получил развитие лишь с недавнего времени [8]. Широкие возможности использования многопроходных интерферометров Фабри-Перо обобщены в обзоре [8].

Условие существования интерференционной картины определяется выражением:

$$2tn \cos \varphi = m\lambda \quad (3.1.1)$$

где t , n , φ , m , λ - расстояние и коэффициент преломления среды между зеркалами, угол падения плоской волны на зеркало, порядок интерференции и длина волны света, соответственно. «Инструментальная функция» интерферометра определяется известной формулой Эйри [9], которая для случая, когда на плоские и одинаковые зеркала интерферометра падает параллельный поток монохроматического света и его интенсивность принята за единицу, может быть записана в виде:

$$Y(m) = \left(\frac{T}{1+R} \right)^2 \frac{1}{1 + \left(\frac{2F}{\pi} \right)^2 \sin^2 \pi m} \quad (3.1.2)$$

где R и T – коэффициенты отражения и пропускания света зеркалами интерферометра, а для идеально плоских зеркал

$$F = F_R = \frac{\pi \sqrt{R}}{1-R} \quad (3.1.3)$$

Величину F называют остротой интерференционной картины.

Приняв в (3.1.2) $m = m_0 + \gamma$, где m_0 – целое число, а γ – дробная часть порядка, и предполагая γ малым, формулу (3.1.2) можно записать в виде:

$$Y(\gamma) = \left(\frac{T}{1+R} \right)^2 \frac{1}{1 + 4F^2 \gamma^2} \quad (3.1.4)$$

Из (2.1.4) следует, что полная инструментальная (или аппаратная) полуширина $\delta \nu_a$ в долях области дисперсии $\Delta \nu^*$ (в долях порядка) будет составлять

$$\frac{\delta \nu_a}{\Delta \nu^*} = 2\gamma = F^{-1} \quad (3.1.5)$$

Контраст C интерференционного спектра для однопроходного интерферометра определяется отношением максимальной интенсивности Y_{\max} в максимуме к минимальной интенсивности Y_{\min} между порядками интерферограммы. В случае использования для освещения интерферометра монохроматического источника света с собственной шириной линии, существенно меньшей ширины аппаратного контура, контраст C определяется выражением

$$C = \frac{Y_{\max}}{Y_{\min}} = \left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 \approx 1 + \frac{4}{\pi^2} F^2 \quad (3.1.6)$$

Острота F , обычно, для плоского интерферометра Фабри-Перо ограничивается значением величины R , которая, в свою очередь, лимитируется несовершенством изготовления плоских поверхностей и отражающих покрытий зеркал. Если плоскость зеркала изготовлена с точностью до λ/m , то в этом случае максимальная острота $F_S = m/2$ [76].

Для многопроходных интерферометров вместо выражений (3.1.5) и (3.1.6) имеем [80]:

$$\frac{\delta \nu_a}{\Delta \nu^*} = \left(2^{1/n} - 1 \right)^2 F^{-1} \quad (3.1.7)$$

$$C_n = C^n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right)^{2n} \approx \left(\frac{2}{\pi} F \right)^{2n} \quad (3.1.8)$$

Из (3.1.8) следует, что при увеличении числа проходов контраст меняется очень сильно. Действительно, при $R=0.95$ и $n=1$ будет $C=10^3$, а для $n=2$ при том же R получим $C_n=10^6$. Это означает, что с помощью двухпроходного интерферометра Фабри-Перо можно изучать линии, различающиеся по интенсивности более, чем на шесть порядков.

а) Трипль-призма

Для создания стабильно работающего двухпроходного интерферометра используется уголкового отражатель (угол куба) или, другими словами, трипль-призма, которая обладает свойством отражать падающий на нее луч точно под углом 180° , причем точность антипараллельного отражения зависит только от точности изготовления трипль-призмы и не зависит от угла падения света.

Трипль-призма представляет собой трехгранную призму, три ребра

которой пересекаются в вершине под углом 90° друг к другу, а три другие ребра образуют основание призмы, как показано на рис. 7. Луч, падающий на призму со стороны основания, проникает в призму и, после трехкратного отражения от ее боковых граней, выходит из призмы назад, параллельно падающему лучу. Последовательные проходы между зеркалами интерферометра должны быть одинаковы по оптической длине [8]. Вследствие неидеальности обработки поверхности пластин интерферометра желательно иметь возможность выполнения этого условия на практике с помощью специальных условий юстировки.

б) Устройство двухпроходного интерферометра

Принципиальная схема двухпроходного интерферометра представлена на рис.8. Как видно из рис.9, корпусом интерферометра является барокамера (1). Один из торцов камеры представляет собой стеклянное окно (2) толщиной 10 мм и диаметром 80 мм, закрепленное кольцевыми фланцами. Окно камеры расположено под небольшим углом [1] относительно оси интерферометра, чтобы исключить паразитные отражения. Конструкция камеры предусматривает использование стандартных деталей (зеркал, колец, прокладок, дополнений) интерферометра ИТ-28-30. Основание трипль-призмы устанавливается перпендикулярно к направлению оси интерферометра. Призма крепится на металлическом кольце. Положение кольца легко можно менять, меняя тем самым положение призмы.

Для юстировки интерферометра используются юстировочные винты (3), которые фиксируются пружинами (4). Юстировочные винты имеют резьбу с достаточно мелким шагом – 0.5 мм, что дает возможность осуществлять тонкую юстировку интерферометра. Винты для юстировки пластин интерферометра выведены из барокамеры. Герметизация барокамеры осуществлялась с помощью сифонов (5). Поскольку

интерференционный спектр сканируется изменением давления, была предусмотрена специальная фиксация юстировки пластин интерферометра контргайками, зажимающими юстировочные винты (4).

Юстировка двухпроходного интерферометра проводилась в два этапа. Снималась трипль-призма и интерферометр юстировался в режиме работы одного прохода так, как это описано в [9]. Затем устанавливалась трипль-призма. Изменением положения призмы достигалось совмещение интерференционных картин от двух проходов. При этом мы стремились получить максимальную яркость и, по возможности, равномерную освещенность порядков интерферограммы, а также уменьшить всегда существующий слабый ореол по обе стороны максимума интерферограммы. По мере приближения к оптимальному качеству юстировки ореол с обеих сторон максимума интерференционных порядков исчезал, а яркость этого максимума становилась наибольшей.

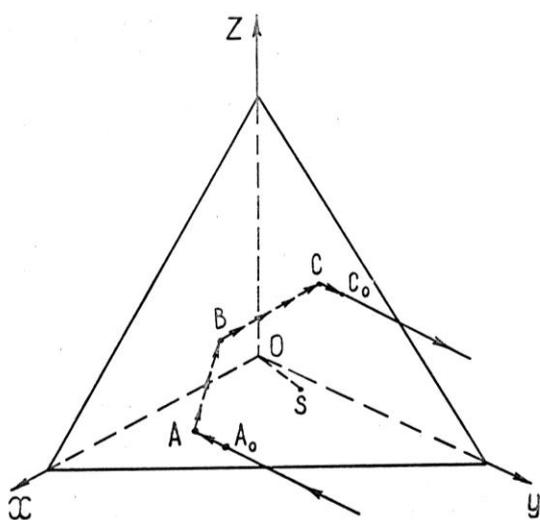


Рис. 5. Ход лучей в трипль-призме.

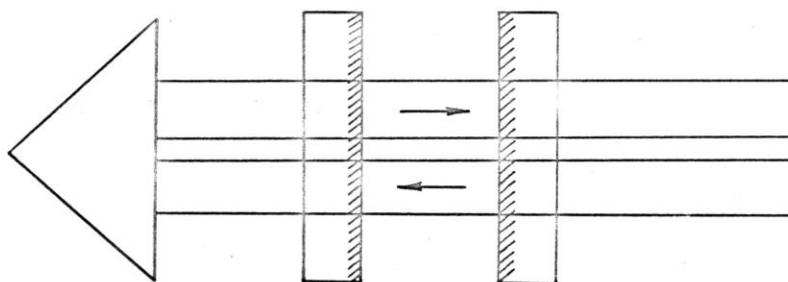


Рис. 6. Ход лучей в двухпроходном интерферометре.

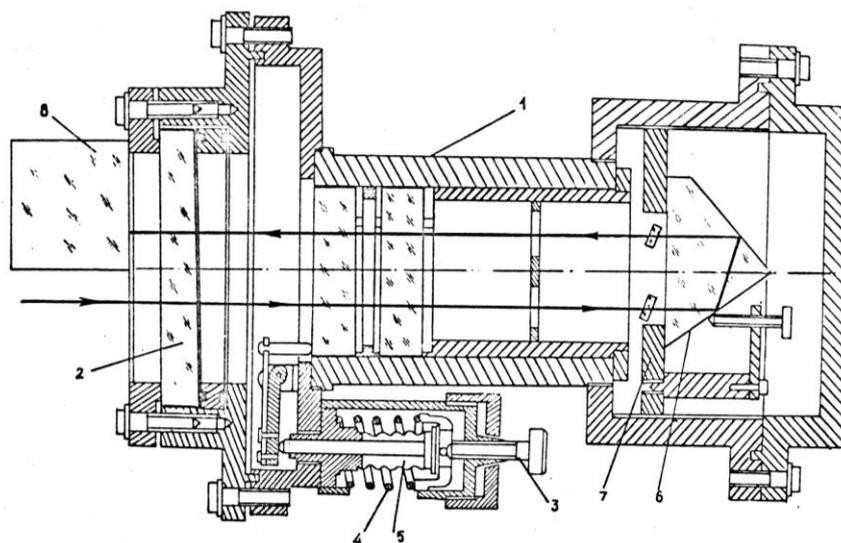


Рис.7. Конструкция двухпроходного интерферометра Фабри-Перо

1 – корпус интерферометра; 2 – стеклянное окно; 3 – юстировочные винты; 4 – фиксирующая пружина; 5 – сильфоны; 6 – трипль-призма; 7 – металлическое кольцо для крепления трипль-призмы; 8 – поворотная призма.

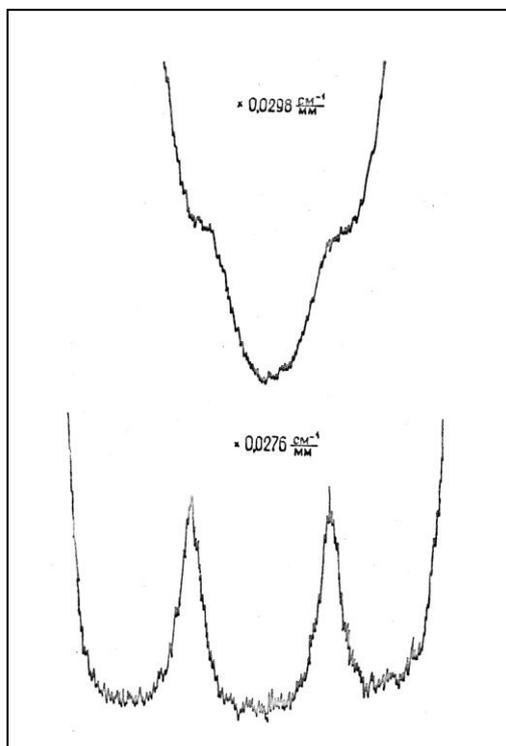


Рис.8. Спектрограммы, полученные при одинаковых условиях с однопроходным (верх) и двухпроходным интерферометром Фабри-Перо.

Наш двухпроходный интерферометр при используемом методе юстировки и зеркалах с коэффициентом отражения $R=95\%$ позволял достигать остроты порядка 40 и контрастности 4×10^5 . На рис.2.4 приведены для сравнения спектры, полученные, при одинаковых условиях, с однопроходным и двухпроходным интерферометрами Фабри-Перо.

Экспериментальная установка

а) Принципиальная схема экспериментальной установки

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис.9. В качестве источника возбуждающего света (1) использовался He-Ne лазер типа ЛГ-38 (длина волны 632.8 нм, мощность излучения около 15 мвт). Луч лазера фокусировался длиннофокусной линзой (3) в кювету (4). Угол рассеяния устанавливался с помощью пентапризмы (точность $\pm 0.2^\circ$). На пути рассеянного света находилась призма Франка-Риттера (7), позволяющая выделить рассеянный свет требуемой поляризации. Точность юстировки поляризатора ($\pm 0.5^\circ$) вполне удовлетворяла задаче эксперимента. Рассеивающий объем находился в фокусе объектива (6), который формировал параллельный пучок лучей, проходящий через призму Франка-Риттера и затем падающий на интерферометр Фабри-Перо (8).

Чтобы обеспечить линейность натекания газа при сканировании, мы использовали игольчатый сверхзвуковой натекатель (17). Для повышения линейности сканирования применялся балластный объем. Давление газа

(азота) на входе натекаателя составляло 6-8 атм. Такая система подачи газа позволила нам добиться того, чтобы нелинейность сканирования на трех порядках интерферограммы составляла не более 0.5%.

После двухпроходного интерферометра рассеянный свет, пройдя поворотную призму (9), собирался в фокальной плоскости камерного объектива (10) с фокусным расстоянием 270 мм. В фокальной плоскости камерного объектива установлена диафрагма (11). Радиус диафрагмы подбирался опытным путем, исходя из условия минимального уширения аппаратной функции. Например, в случае, когда использовался интерферометр с областью дисперсии 0.417 см, диафрагма имела диаметр 0.25 мм.

Полуширина аппаратной функции становится минимальной в том случае, когда выходная диафрагма помещена в центре интерференционной картины. Юстировка диафрагмы проводилась с помощью двух микрометрических винтов, перемещающих ее во взаимно перпендикулярных направлениях в фокальной плоскости объектива (10).

В качестве фотоприемника в нашей установке использовался охлаждаемый фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79, работающий в режиме счета фотонов.

Схема охлаждения ФЭУ собрана на основе полупроводникового микрохолодильника, работающего на принципе эффекта Пельтье. Охлаждение ФЭУ до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигалось в течение 1 часа. При охлаждении до этой температуры число темновых импульсов уменьшалось со 100-150 имп./с до 10-15 имп./с, при той же чувствительности фотокатода.

Импульсы с анода ФЭУ подавались на вход эмиттерного повторителя (14). Эмиттерный повторитель обладает достаточно высоким входным сопротивлением и низкой входной емкостью, что, наряду с низким

выходным сопротивлением, необходимо для передачи импульса. Далее сигнал попадал на вход дискриминатора линейного аналогового интенсиметра ПИ-4-1 (15), который пропускал импульсы с амплитудой, заданной дискриминатором. На выходе интенсиметра появлялось постоянное по знаку напряжение, величина которого была пропорциональна числу импульсов в секунду, подающееся затем на потенциометр КСП-4 (16), самописец которого записывал сигнал на диаграммной ленте.

Систематическая ошибка при определении смещения КМБ, связанная с неточностью определения угла рассеяния, находилась по формуле,

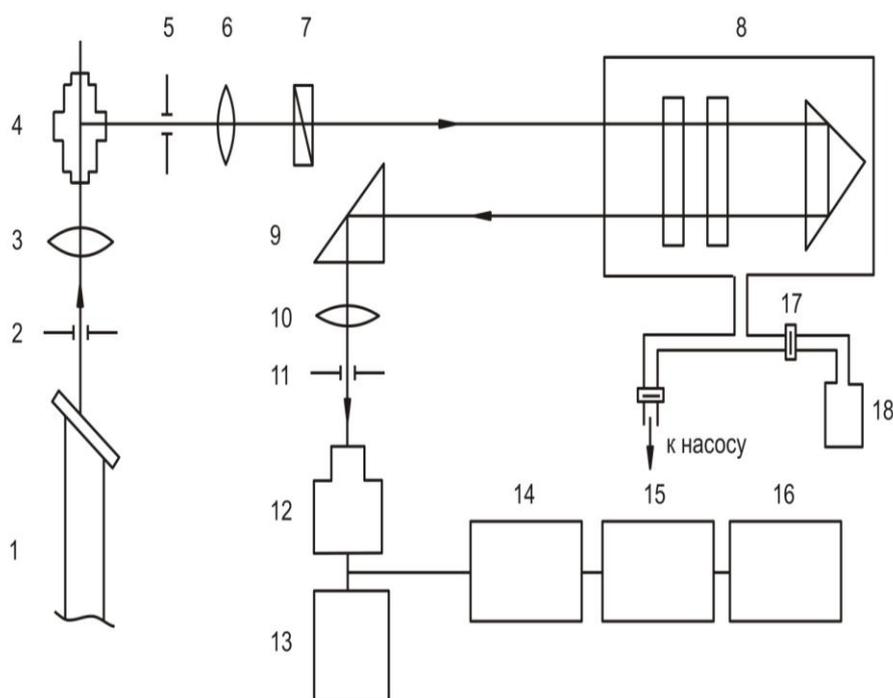


Рис.9. Принципиальная схема экспериментальной установки для регистрации спектров тонкой структуры линии Рэля:

1- He-Ne лазер; 2 – диафрагма; 3 – объектив (120 мм); 4 – сосуд с исследуемой жидкостью; 5 – диафрагма; 6 – коллиматорный

объектив (210 мм); 7 – поляризатор (призма Франка-Риттера); 8 – барокамера с двухпроходным интерферометром Фабри-Перо; 9 – поворотная призма; 10 – камерный объектив (270 мм); 11 – диафрагма (0.25 мм); 12 – ФЭУ-79; 13 – блок питания ФЭУ; 14 – эмиттерный повторитель; 15 – линейный интенсиметр; 16 – самописец КСП-4; 17 – сверхзвуковой игольчатый натекагель; 18 – баллон с азотом.

Оказалось, что при нашей точности установки углов ($\pm 0.2^{\circ}$) ошибка в определении смещения КМБ для угла рассеяния 90° не превышала 1%. Для уменьшения влияния случайных ошибок спектры записывались не менее четырех раз (четыре порядка спектрограммы), и результаты обработки спектров усреднялись.

б) Термостатирование образца

Использованные нами цилиндрические кюветы имели диаметр $40 \div 20$ мм и высоту 60-70 мм. Для этих кювет был специально изготовлен термостатирующий кожух, между стенками которого циркулировала жидкость из термостата (типа ТС-24). Термостат (изображен на рис. 3.6) имеет тройные стенки. Первая и вторая изготовлены из металла, а третья, внешняя, из теплоизоляционного материала (пенопласта). Между первой и второй стенками циркулируют термостатирующая жидкость (вода). Кювета с исследуемой жидкостью помещается между пластинками (а) и (в) и закрепляется зажимами (4). Желаемая высота устанавливается регулировочным винтом (9). Крышка (7) изготовлена из теплоизоляционного материала - тестолита. Температура внутри термостата контролировалась вдали от критической точки обычными ртутными термометрами (точность 0.1°), а вблизи критической точки (по мере необходимости) - термометром Бекмана.

в) Методика очистки и приготовления оптически чистых объектов

В любом образце рассеивающей среды, не приготовленном специально, как правило, существуют посторонние включения (пыль, коллоидные частицы) с коэффициентом преломления, отличным от показателя преломления окружающей среды. Естественно, что такие посторонние включения дают гораздо более интенсивное светорассеяние, чем статистические флуктуации

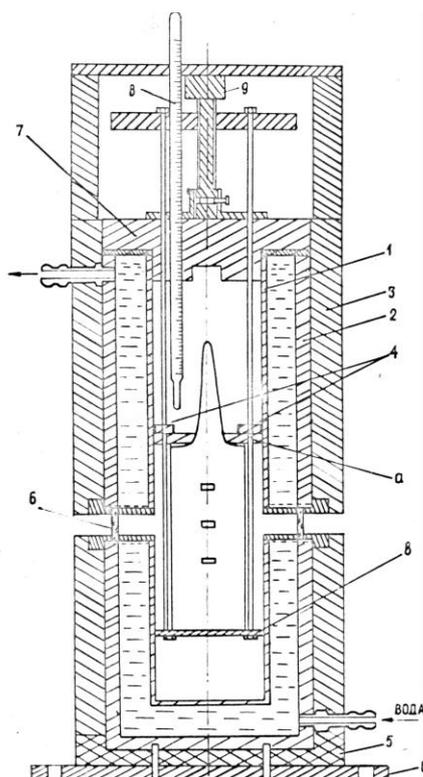


Рис.10. Схема термостата для цилиндрических кювет:

1 и 2— металлические стенки; 3 — стенки, изготовленные из теплоизоляционного материала; 4 — зажимы; 5 — подставки (теплоизоляционный материал); 6 — окошки; 7 — крышки (теплоизоляционный материал); 8 — контрольный термометр; 9 — регулировочный винт; а, б — металлические пластинки.

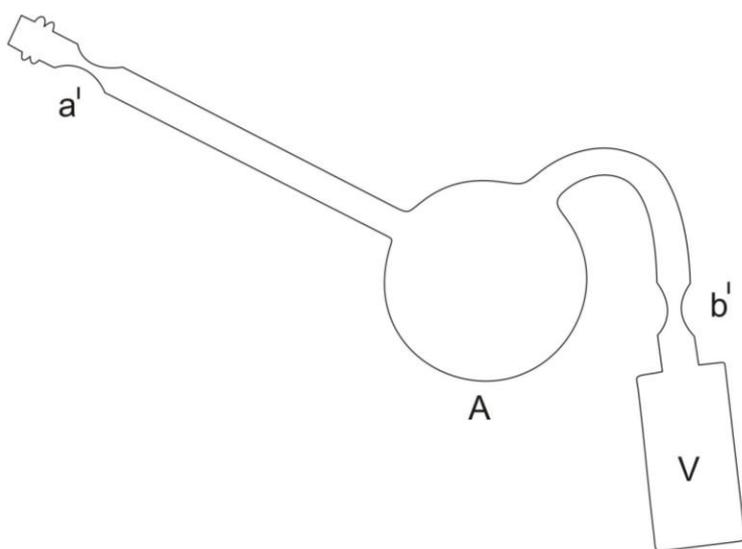


Рис. 11. Общий вид системы для оптической очистки жидкостей.

показателя преломления. Поэтому возникает серьезная задача о способах очистки рассеивающей среды от посторонних включений – приготовления оптически «пустой» молекулярно рассеивающей среды.

В настоящей работе для приготовления оптически чистых объектов использовался метод, предложенный Мартином [8] и описанный в [1].

Принцип метода Мартина состоит в следующем: к сосуду V , в котором затем будет изучаться рассеяние (рис. 11), припаивается колба A . В колбу A перегоняется уже предварительно очищенная от примесей и взвесей жидкость. Затем отросток a' отпаивается, и сосуд эвакуируется через отросток b' , который после достижения желаемого вакуума также отпаивается. Затем колба A подогревается на водяной или масляной бане, а сосуд V охлаждается проточной водой или льдом.

Когда после медленного испарения из колбы A в сосуде V собирается некоторое количество жидкости, прибор снимают со штатива и энергично встряхивают жидкость, обливая стенки сосуда V , и выливают жидкость обратно в колбу A . Такая операция повторяется несколько раз, после чего медленным испарением сосуд V полностью заполняется жидкостью. Качество очистки проверяется при просвечивании раствора лазерным

лучом.

3.2. Лазеры, используемые в экспериментах по рассеянию света

В исследованиях рассеяния света чаще всего используют четыре типа лазеров: 1) гелий-неоновый газовый лазер, 2) аргоновый ионный газовый лазер, 3) твердотельный лазер на алюмоиттриевом гранате с неодимом и 4) газовый лазер на CO_2 . В таблице приводятся некоторые основные характеристики этих широко распространенных лазеров.

Лазер	Длина волны, используемая наиболее часто	Типичная мощность в непрерывном режиме, Вт	Ширина кривой усиления, ГГц
Гелий-неоновый	6328 Å	0.1	<1
Аргоновый	4880 Å	2	~5
	5145 Å	2	~5
На алюмоиттриевом гранате с неодимом	1.06 мкм	10	~7
На CO_2	10.6 мкм	300	0.06

Гелий-неоновый лазер, несмотря на свою относительно низкую

мощность, является, несомненно, наиболее популярным в экспериментах по рассеянию света. Этот лазер самый простой, наиболее надежный и наименее дорогой из указанных четырех лазеров. Работа в красной части спектра

(6328 Å) позволяет использовать эффективные фотоэлектрические приемники и дает преимущество, связанное с тем, что эффективности многих процессов рассеяния пропорциональны ω^4 .

Оба эти преимущества еще более очевидны в случае аргонового ионного лазера. Будучи значительно более дорогим и сложным (из-за проблем накала, связанных с большим разрядным током), аргоновый ионный лазер обычно на порядок мощнее гелий-неонового лазера сравнимых размеров. Кроме того, он может генерировать на девяти различных длинах волн в сине-зеленой части спектра с самыми мощными линиями 4880 и 5145 Å. Любая из этих волн может быть выделена простым внесением призмы в резонатор лазера. При этом дискретная «настройка» на заданную длину волны осуществляется незначительным поворотом призмы. Это свойство лазера очень удобно, например, при решении вопроса, обусловлен ли наблюдаемый спектр флуоресценцией или неупругим рассеянием.

Основные преимущества лазера на алюмоиттриевом гранате с неодимом заключаются в его относительно высокой мощности и в генерировании большей длины волны, которая позволяет исследовать объемное рассеяние в веществах, непрозрачных для видимого света. Поскольку фотоумножители на два порядка менее чувствительны при длине волны 1 мкм, чем при длине волны 5000 Å, первое преимущество имеет меньшее практическое значение. С другой стороны, лазер на алюмоиттриевом гранате проще изготовить и эксплуатировать, чем аргоновый ионный лазер. В нем также с успехом можно осуществить

режим модулированной добротности и получить импульсы порядка киловатт со скважностью несколько миллисекунд. Это обстоятельство делает лазер на алюмоиттриевом гранате полезным для экспериментов по нелинейной оптике.

Хотя лазер на CO_2 - наиболее мощный из указанных четырех, он находит меньшее применение в экспериментах по рассеянию света. Зависимость интенсивности рассеянного света от частоты и существенное уменьшение чувствительности приемников в спектральной области 10 мкм не благоприятствуют применению лазера на CO_2 в опытах по обычному рассеянию света. Однако этот лазер с большим успехом использовался для изучения подвижности носителей в полупроводниках с очень узкой межзонной щелью. Этот лазер почти всегда используется в режиме модулированной добротности, чтобы уменьшить среднюю генерируемую мощность и, следовательно, нагревание, разрушающее образцы.

В настоящее время продаются различные варианты всех описанных лазеров, но многие экспериментаторы все еще предпочитают конструировать свои собственные лазеры.

Обычно излучение лазера состоит из ряда продольных мод, разделенных по частоте на величину $c/2L$ (L - оптическое расстояние между зеркалами лазерного резонатора) и занимающих частотный интервал порядка ширины кривой усиления в активной среде. Разработаны различные схемы «одночастотных» лазеров, основанные на

- 1) укорачивании резонатора, так чтобы $c/2L > \Delta\nu_g$ и могла генерироваться только одна продольная мода,
- 2) соединении длинного лазерного резонатора с коротким оптическим резонатором таким образом, чтобы лазер мог генерировать только на частоте, принадлежащей модам обоих резонаторов,

3) модуляции собственной частоты резонатора и последующей демодуляции лазерного излучения.

На практике чаще всего используется второй вариант, так как в этом случае нет ограничения мощности, свойственного очень коротким резонаторам, которые требуются в первом методе, и вместе с тем не требуется такой сложной электронной аппаратуры, как в третьем варианте.

Для некоторых приложений эффективная ширина линии излучения ~ 100 МГц является неприемлемой. В таких случаях можно использовать сложные электронные схемы управления с обратной связью, позволяющие устранить флуктуации конфигурации лазерного резонатора, ответственные за блуждание частоты одной продольной моды. В этом случае эффективная спектральная ширина линии излучения лазера может быть сделана меньше 1 МГц.

Ширина аппаратной функции, допустимая в данном эксперименте, определяет необходимость применения одномодового лазера. Вообще говоря, одномодовый лазер необходим для изучения тех возбуждений, частоты которых много меньше 1 ГГц, если для анализа спектра используется оптический спектрометр или интерферометр.

3.3. Оценка возможных ошибок в процессе регистрации компонент Мандельштама-Бриллюэна

а) Систематическая ошибка, связанная с конечностью апертуры коллимирующего устройства.

При измерении спектральных характеристик рассеянного света (смещения и ширины КМБ) необходимо иметь строго ограниченную апертуру возбуждающего и рассеянного пучков света. Конечность апертуры приводит к систематической погрешности в измерениях ширины КМБ.

Произведем оценку этой погрешности. Из (1.1.3) легко получить, что при апертурном угле $\pm\delta\vartheta$ компоненты будут размыты на величину

$$\pm \delta \Delta \nu \approx \pm n \nu \frac{V}{c} \cos \frac{\theta}{2} \delta \theta \quad (3.3.1)$$

Тогда при угле рассеяния ϑ , равном 90° , получим:

$$\pm \frac{\delta \Delta \nu}{\Delta \nu} = \pm \frac{1}{2} \delta \theta \quad (3.3.2)$$

На рис.12 схематически показано максимальное отклонение рассеянного излучения от оптической оси, в случае использования кюветы, изображенной на рис. 9.

В этом случае апертура рассеянного света ограничивалась диафрагмами D_1 и D_2 , апертурный угол $2\delta\theta$ составлял 0,024 при фокусном расстоянии коллиматора f , равном 210 мм и диафрагме D_2 диаметром 5 мм. Такая величина апертурного угла вносит систематическую погрешность при определении ширины компонент порядка $\pm 0.001 \text{ см}^{-1}$.

Оценим теперь апертурный угол регистрируемого рассеянного излучения в кювете цилиндрической формы. На рис. 13. приведен

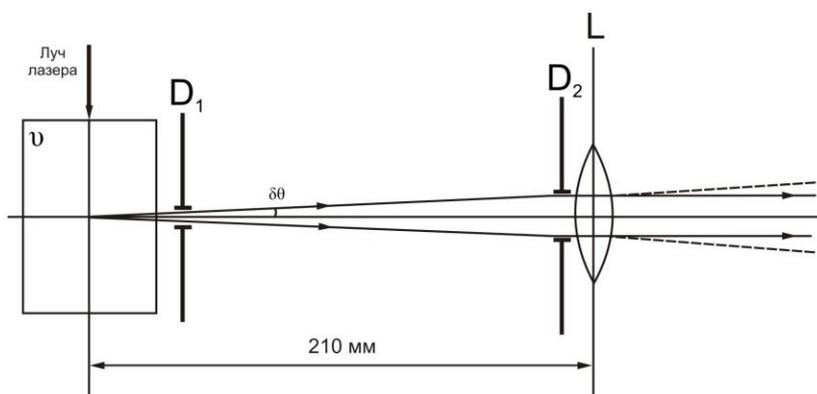


Рис.12. Схема учета апертуры коллимирующего устройства

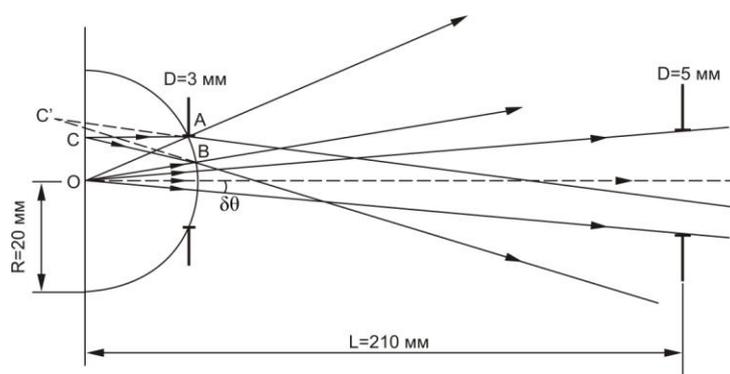


Рис.13. Схема учета апертуры коллиматора при использовании кюветы цилиндрической формы.

схематический чертеж и указаны размеры диафрагм. На рисунке

изображена половина кюветы. Укажем, что диафрагма находится непосредственно на коллиматорном объективе с фокусным расстоянием 210 мм. Диафрагмой D_1 служит незокрашенный участок кюветы. Из рисунка видно, что так же, как и в первом случае, угол определяется размером диафрагм D_2 , т.е. $2\delta\vartheta \approx 0.024$. Луч возбуждающего света можно рассматривать как протяженный источник (OC).

Рассмотрим, к примеру, лучи CA и CB , т.е. свет, рассеянный точкой C . Цилиндрическую кювету можно рассматривать как линзу. После преломления лучи CA и CB дадут мнимое изображение точки C в точке C' . Точка C' находится за фокусным расстоянием коллиматорного объектива и, поэтому, эти лучи участвуют в формировании параллельного потока рассеянного света, падающего на интерферометр.

Выше рассматривались случаи регистрации рассеянного углах излучения при угле рассеяния 90° . Покажем теперь что при углах, существенно больших и меньших 90° , значение апертурного угла $2\delta\vartheta$, равное 0.024, дает размытие КМБ не более чем на 0.001 см^{-1} .

На рис. 14. приведена оптическая схема установки, предназначенной для одновременного наблюдения света, рассеянного под углами ϑ и $180^\circ - \vartheta$. Как видно из чертежа, возбуждающий луч направляется в кювету зеркалом Z_1 , и с помощью конфокального ему зеркала Z_2 возвращается обратно. Изображения точек K и M ложатся ближе и дальше точки O , лежащей в фокальной плоскости коллиматорного объектива. В этом случае, так же как и в предыдущем, апертурный угол $2\delta\vartheta$ равен 0.024.

Рассчитаем допустимое значение $2\delta\vartheta$ для углов рассеяния 45° и 135° при условии, чтобы «размытие» компонент было не более чем $\pm 0.001 \text{ см}^{-1}$. При угле рассеяния, равном 45° , имеем:

$$\frac{\delta \Delta \nu}{\Delta \nu} = \frac{1}{2} \operatorname{tg} 22.5^\circ \delta \theta \quad (3.3.3)$$

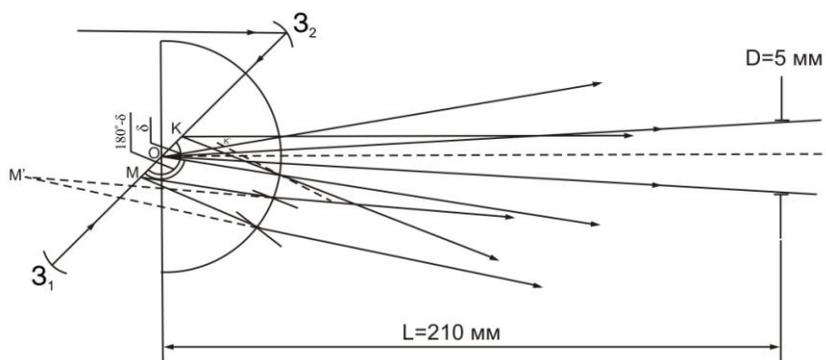


Рис. 14. Схема учета апертуры коллиматора в случае регистрации КМБ при существенно различных углах рассеяния.

Например, для раствора ацетон-вода при $\theta=45^\circ$, величина смещения КМБ $\Delta \nu=0.2 \text{ см}^{-1}$ находим допустимую апертуру $2\delta\theta=0.05^\circ$. Найденное допустимое значение апертуры почти в два раза превышает значения, используемые в наших экспериментах, что свидетельствует о несущественном влиянии «размытия» КМБ при углах, превышающих 90° .

б) Случайная ошибка

Источником случайных ошибок является некоторая нелинейность записи спектра. В наших опытах линейная дисперсия при использовании области дисперсии интерферометра 0.625 см^{-1} была равна $0.002 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$. Ошибка в 0.5 мм на спектрограмме вносила при измерении ширины КМБ неопределенность, равную $\pm 0.001 \text{ см}^{-1}$. Эта величина, в зависимости от ширины КМБ, составляла от 1% до 10% ошибки при определении истинной ширины КМБ. При уменьшении области дисперсии интерферометра ошибка уменьшается.

Для повышения точности измерений в каждой серии измерений производилась запись не менее 6 порядков интерферограммы. Окончательный результат получался посредством усреднения результатов

измерений по всем спектрограммам.

ГЛАВА IV. АНАЛИЗ СКОРОСТИ И ИЗБЫТОЧНОГО ПОГЛОЩЕНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЗВУКА ПО СПЕКТРОМ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНИИ РЕЛЕ

4.1. Теория И. А. Чабан.

Экспериментальные и теоритические исследования распространения ультра- и гиперзвука вблизи критических точек и фазовых переходов второго рода предпринимались уже давно [16-18].

Фиксман и Кавасаки на основе теории взаимодействующих мод описали поведение скорости и поглощения ультразвука вблизи критических точек расслаивания. Формулы этих теорий удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами, полученными в ультразвуковом диапазоне частот, где $\Omega_r \leq 1$

Однако в области высоких частот, где $\Omega_r > 1$, формулы указанных теорий дают уменьшение затухания звука при приближении к критическим точкам, между тем как в нашем эксперименте наблюдается его резкий рост.

Ранее одним из авторов была разработана [19,20] теория распространения звука вблизи критических точек расслаивания с учетом нелокальности, которая в сочетании с теорией взаимодействующей мод позволила получить выражения, описывающие экспериментальные данные также и при $\Omega_\tau > 1$. Сравнение экспериментом проводилось в области $0 \leq \Omega_\tau \leq 50$ (частоты ультразвука до 75 МГц)

В теории Чабан [19,20] флуктуации концентрации разлагаются в спектр Фурье по волновому вектору k . Тогда термодинамический потенциал Φ (на единицу объема), связанный с флуктуациями концентрации, имеет следующий вид [21]:

$$\Phi - \Phi_0 = \frac{B}{(2\pi)^3} \int dk \frac{\overline{|C_k|^2}}{\chi(r_c)}$$

Здесь $\overline{|C_k|^2}$ - спектральная интенсивность флуктуаций концентрации с волновым вектором k . $\chi(r_c) = \frac{1}{1 + r_c^{-2}}$ - функция Орнштейн-Цернике, r_c - радиус корреляции флуктуаций концентрации. Величина B при критических концентрациях стремится к нулю при приближении к критическим точкам. Приведем выражения для B при приближении к обычной критической точке, к критическим точкам замкнутой области расслаивания, к двойной критической точке и к особой точке:

$$B = B_1^{\gamma} [|T - T_c| + d_1(c - c_c)^2]^{\gamma} \quad (4.1.1)$$

$$B = B_1^{\gamma} [(T - T_U)(T - T_1) + d_1(c - c_c)^2]^{\gamma} \quad (4.1.2)$$

$$B = B_1^0 [(T - T_0)^2 + d_0(c - c_c)^2]^{\gamma} \quad (4.1.3)$$

$$B = B_1^{\text{PP}} [(T - T_{\text{PP}})^2 + a_1(c - c_{\text{PP}})^2 + a_2]^{\gamma} \quad (4.1.4)$$

Здесь γ - критический индекс обобщенной восприимчивости, c - средняя

концентрация, T_C , c_c , T_0 , c_0 и T_{PP} , c_{PP} - абсолютные температуры и концентрации соответственно обычной, критической, двойной критической и особой точек, d , d_1 , d_0 , a_1 , a_2 и B_1 , B_1' , B_1^0 , B_1^{PP} - некоторые постоянные. Сглаживание вершины бинодали вблизи критической точки, приводящее к зависимости $B \propto (c - c_c)^3$, здесь не учитывается. Для критических точек в случае больших замкнутых областей расслаивания $\gamma=1,25$. Интенсивность рассеянного света I , радиус корреляции r_c , коэффициент диффузии D и характерное время $\tau = r_c^2 / D$ релаксации флуктуаций выражаются через B следующими формулами:

$$I = A \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_c} \right)^2 \frac{k_B T}{2B} \quad (4.1.5)$$

$$r_c = r_{c1} \left(\frac{B_1}{B} \right)^{1/2} \quad (4.1.6)$$

$$D \left[6\pi\eta r_c \left(\frac{B_1}{B} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad (4.1.7)$$

$$\tau = \tau_1 \left(\frac{B_1}{B} \right)^{3/2} \quad (4.1.8)$$

Здесь ϵ - диэлектрическая постоянная, k_B - постоянная Больцмана, η - сдвиговая вязкость, r_{c1} , τ_1 , A - постоянные. Для двойной критической и особой точек в этих формулах следует заменить B_1 соответственно на B_1 и B_1^{PP} .

Как показано в [19, 20], коэффициент поглощения ультразвука, отнесенный к квадрату частоты Ω , как функция температуры и концентрации описывается следующим выражением:

$$\frac{\alpha}{\Omega} = \frac{k_B T \rho V_0 \tau}{4\pi^2 r_c^3 B^2} \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)^2 F_1(\Omega_\tau) \quad (4.1.9)$$

Здесь ρ – плотность раствора, V_0 – скорость звука, экстраполированная из области, далекой от критической точки, $F_1(\Omega_\tau)$ – функция Ω_τ , приведенная в [20] в интегральной форме. Там же приведен график этой функции в интервале $0 < \Omega_\tau \leq 40$. С помощью этой теории удастся достаточно хорошо описать поведения ультразвука вблизи критических точек вплоть до $\Omega_\tau \approx 50$.

Однако попытки применить теорию, развитую в работах [19, 20], к расчету коэффициента затухания гиперзвука в растворе с куполом расслаивания не увенчались успехом [22]. Экспериментальные данные [11- 14] относятся к диапазону $10^4 \leq \Omega_\tau \leq 10^{10}$. В этом диапазоне верхний предел интегрирования функции $F_1(\Omega_\tau)$ нельзя считать равным бесконечности, а следует полагать равным обрезающему фактору $b=5$, введенному в работе [20]. Это значение примерно соответствует условию равенства радиуса корреляции и длины волны фурье-компоненты флуктуаций концентрации. При таком верхнем пределе в интервале $10^4 \leq \Omega_\tau \leq 10^{10}$ функция $F_1(\Omega_\tau)$ оказывается пропорциональной Ω_τ^{-2} . Эта зависимость приводит к резкому уменьшению коэффициента затухания при приближении к критическим и особой точкам.

Коэффициент затухания оказывается пропорциональным $B^{\frac{2+3\gamma}{\gamma}}$ и уменьшается в критической области.

Неудача в попытке описать поведение коэффициента затухания гиперзвука с помощью теории работ [19, 20] стимулировала поиск иного механизма, ответственного за экспериментальные факты, установленные в [11- 14]

Заметим, что указанные выше теории [17- 20] описывали именно поглощение ультразвука, т. е. потери звуковой волны из- за перехода ее энергии в тепло. Такой переход обусловлен запаздыванием изменения плотности среды относительно изменения давления в волне при наличии релаксации в среде - релаксации флуктуаций концентрации в данном случае. Однако затухание звуковой волны может быть обусловлено как поглощением, так и рассеянием звук на неоднородностях. Мы предположили, что основным механизмом затухания гиперзвука в среде развитыми флуктуациями при больших величинах Ω_τ является рассеяние гиперзвуковой волны на флуктуациях концентрации. Коэффициент затухания, вызванной рассеянием звуковой волны, будет описывать ширину компонент Мандельштама-Бриллюэна подобно коэффициенту поглощение звука в [5]. Для ультразвука этот механизм был несуществен, поскольку длина волны ультразвука много больше радиуса корреляции в условиях стандартных экспериментов. Длина гиперзвуковой волны в экспериментах [11 - 14] сравнима с радиусом корреляции. Это обстоятельство приводит к сильному рассеянию гиперзвука, связанному с некогерентным сложением рассеянных волн (складываются их интенсивности). [51]

При измерениях концентрации меняются сжимаемость β жидкости и ее плотность. Для простоты изложения считаем, что относительное изменение сжимаемости значительно больше относительного изменения плотности. Полученные окончательные формулы нетрудно обобщить на случай учета изменения плотности. Пусть в среде имеется сферическая область радиуса a , в которой сжимаемость β_1 отличается от средней по объему сжимаемости β . Давление в рассеянной на этой области звуковой волне дается известным выражением [23]

$$p_{sc} = p_0 \frac{q^2 a^3}{3} \frac{\beta_1 - \beta}{\beta} \frac{\exp(-qr)}{r} \quad (4.1.10)$$

Где p_0 - давление в падающей плоской звуковой волне, q - волновое число звуковой волны, r - расстояние от центра этой области до рассматриваемой точки. Интенсивностью I_{sc} рассеянной волны будем считать средний по времени поток энергии через какую-либо сферу радиуса L с центром в центре рассматриваемой области:

$$I_{sc} = 4\pi L^2 \overline{\rho v_s} \Big|_{r=L} = \frac{2\pi p_0^2}{pV_0} \left(\frac{q^2 a^3}{3} \frac{\beta_1 - \beta}{\beta} \right)^2 \quad (4.1.11)$$

Где v_s – скорость смещения частиц в звуковой волне.

Представим отношение $(\beta_1 - \beta) / \beta$ в следующем виде:

$$\frac{\beta_1 - \beta}{\beta} = \frac{\partial \beta}{\partial c} \cdot \frac{\Delta c}{\beta},$$

Где Δc – отклонение концентрации от средней внутри рассматриваемой области. Далее под областью радиуса a будем понимать область с радиусом корреляции r_c . Интенсивность рассеянного на флуктуациях концентрации гиперзвука, приходящаяся на единицу объема, описывается выражением

$$I_{sc} = I_0 \frac{2\pi r_c^3}{9\Lambda^4} \left(\frac{\partial \beta}{\partial c} \right)^2 \overline{\left(\frac{\Delta c}{\beta} \right)^2} \quad (4.1.12)$$

Здесь I_0 – интенсивность падающей звуковой волны, Λ - длина волны гиперзвука, $\overline{\left(\frac{\Delta c}{\beta} \right)^2}$ - средний по объему квадрат отклонения концентрации от средней:

$$\overline{\left(\frac{\Delta c}{\beta} \right)^2} = \frac{2\pi k_B T}{B} \int_0^b \chi(r_c) \overline{k^2} dk = \frac{2\pi k_B T}{B r_c^3} \left(-\arctg b \right) \quad (4.1.13)$$

Здесь b , как и выше, - обрезающий фактор. Подставляя (4.1.13) и (4.1.12) и полагая $b=5$, получаем

$$I_s = I_0 G / B$$

$$\text{Где } G = \frac{7,3 \pi^2 k_B T \left(\frac{\partial \beta}{\partial c} \right)^2}{9 \Lambda^4 \beta^2}$$

По истечении времени, равного $1c$, интенсивность гиперзвуковой волны станет равной

$$I = I_0 (1 - G V_0 / B) \quad (4.1.14),$$

что соответствует следующему коэффициенту затухания гиперзвука в расчете на единицу длины:

$$\alpha = \frac{G}{B} \quad (4.1.15)$$

Подставляя в (4.1.15) выражения для B вблизи обычных критических точек, критических точек раствора с замкнутой областью расслаивания, двойной критической и особой точек, находим соответственно

$$\alpha = \frac{G}{B_1'} \left[-T_c \right] + d_1 \left[-c_c \right]^{-\gamma} \quad (4.1.16)$$

$$\alpha = \frac{G}{B_1} \left[-T_U \right] \left[-T_L \right] + d_1 \left[-c_c \right]^{-\gamma} \quad (4.1.17)$$

$$\alpha = \frac{G}{B_1^0} \left[-T_o \right] + d_0 \left[-c_c \right]^{-\gamma} \quad (4.1.18)$$

$$\alpha = \frac{G}{B_1^{PP}} \left[-T_{PP} \right] + a_{PP} \left[-c_{PP} \right]^{-\gamma} + a_2 \quad (4.1.19)$$

При приближении к температуре двойной критической точки формула (4.1.18) при $c=c_c$ дает следующую зависимость α от температуры:

$$\alpha \propto (T - T_0)^{-2\gamma} \quad (4.1.20)$$

Обсудим теперь, какое значение γ следует брать в этой формуле. Для обычных критической точек расслаивания $\gamma = 1,25$. Для двойной критической точки значение γ , по-видимому, другое. В работах [24, 25] было показано, что критический индекс радиуса корреляции вблизи двойной критической точки приблизительно равен 0,5. В этой области $r_c \propto B^{-\frac{1}{2}} \propto (T - T_0)^{-1}$, следовательно $\gamma = 1$ и $\alpha \propto (T - T_0)^{-2}$ (4.1.21)

Для достаточно больших замкнутых областей расслаивания коэффициент затухания гиперзвука будет описываться формулой (4.1.17), где $T - T_L \approx const$, (или $T - T_U \approx const$), и при $c = c_c$ зависимость $\alpha(T)$ при приближении к температуре T_c имеет вид $\alpha \propto |T - T_c|^{-\gamma}$ где $\gamma = 1,25$. Для малых областей расслаивания выражение, стоящее в квадратных скобках в (4.1.17), удобно представить в виде

$$\alpha \propto B^{-1} \left[(T - T_0)^2 - \frac{\Delta T^2}{4} + d \right]^{-\gamma} \quad (4.1.22)$$

Где $\Delta T = T_U - T_L$, а T_0 , - по-прежнему температура, соответствующая двойной критической точке и совпадающая с центром области расслаивания. Таким образом, для малых областей расслаивания при $c = c_c$ имеем

$$\alpha \propto \left[(T - T_0)^2 - \frac{\Delta T^2}{4} \right]^{-\gamma} \quad (4.1.23)$$

А для особой точки -

$$\alpha \propto \left[(T - T_{PP})^2 + a_2 \right]^{-\gamma} \quad (4.1.24)$$

Остается открытым вопрос, какое значение γ следует брать в этих выражениях. Для замкнутых областей расслаивания различной ширины

оно должно меняться от 1 до 1,25.[46]

4.2. Результаты эксперимента.

В качестве объекта исследования был выбран раствор ацетон- вода с замкнутой областью расслаивания и двумя критическими точками. Он удобен, во- первых, тем, что его критические температуры близки к комнатной, а во- вторых, тем, что он имеет широкую критическую область размером в несколько градусов, в то время как в монокристаллах и растворах с одной критической точкой вся критическая область укладывается в температурный интервал всего в доли градуса [4]. Наличие у этого раствора одновременно двух критических точек расслаивания, верхней T_U и нижней T_L , приводит к необычно сильному росту радиуса

корреляции r_c флуктуаций концентрации и характерного времени τ их рассасывания. Благодаря этому в таком растворе относительно просто удастся очень близко подойти к критическому состоянию, т.е. выполнять исследования в среде с большим радиусом корреляции параметра порядка.

Скорость гиперзвука определялась по смещению компонент Мандельштама- Бриллюэна в спектре молекулярного рассеяния света, а коэффициент затухания – по ширине этих компонент. Спектры исследовались на установке с двухпроходным интерферометром Фабри-Перо. [50,51]

При критическим концентрации 0,4 м.д. в раствор ацетон- воде в температуре $18^0 - 43,4^0$ С коэффициент поглощения высокочастотного звука α наблюдается 2800- 1400 нм расстояние. Если, экспериментальные

данные подставим на $\alpha = \frac{\alpha_{\max} \cdot a_2^\gamma}{k - T_{pp} + a_2}$ формулу тогда мы вычисляем a_2 и

γ . За место a_2 и γ подставим разные значение и найдем среднегеометрические сумму $a_2 = 0,7$ и $\gamma = 0,98 \approx 1$ С помощью на этим значением сравним α экспериментальные результаты с теорией.

T^0C	$\alpha_t (sm^{-1})$	$\alpha_k (sm^{-1})$	$\alpha_t - \alpha_k (sm^{-1})$	$\alpha_n (sm^{-1})$
18	2800	2700	100	2754,43539
19	2800	2650	150	2725,5412
20	2500	2600	100	2711,59905
23,3	2600	2400	200	3492,52336
24	2400	2400	0	4861,05263
24,2	3700	2370	1330	5329,49367
24,5	5700	2360	3340	5700

24,6	5600	2350	3250	5642,95775
24,8	4100	2340	1760	5299,49367
25	3400	2310	1090	4771,05263
26,8	2200	2250	50	2640,3172
28,2	2400	2150	250	2312,47394
39,1	2200	1600	600	1610,93239
43,4	1400	1390	10	1396,53237

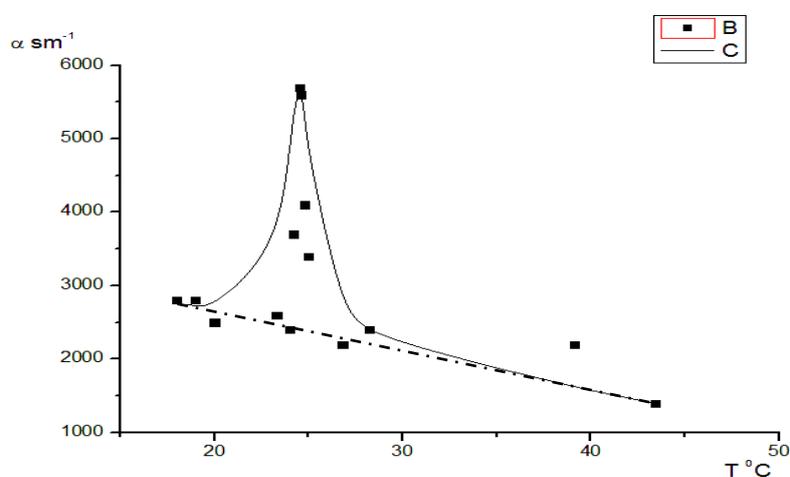


Рис. 15. а) сплошная линия- результат подгонки. б) квадратные точки – результат эксперимента. с) штриховая линия фоновое затухания.

Исследование скорости гиперзвука осуществлялось по спектрам линейно-поляризованного молекулярного рассеяния света путем измерения величины частотного смещения компонент Манделъштама-Бриллюэна (КМБ).[52]

Как было найдено в работе [12] при измерении поглощения ультразвука в растворе ацетон-вода, концентрация ацетона, соответствующая максимуму поглощения ультразвука и минимуму стабильности раствора, составляет 0.4 мольной доли ацетона. Измерения в настоящей работе проводились именно для раствора этой концентрации.

Температура особой точки $T_0 \approx 24$ °С [13].

Сопоставление экспериментальных данных, полученных нами для раствора ацетон-вода, показывает, что в исследованных растворах температурные зависимости скорости распространения высокочастотного звука обнаруживают ряд закономерностей, присущих обоим растворам.

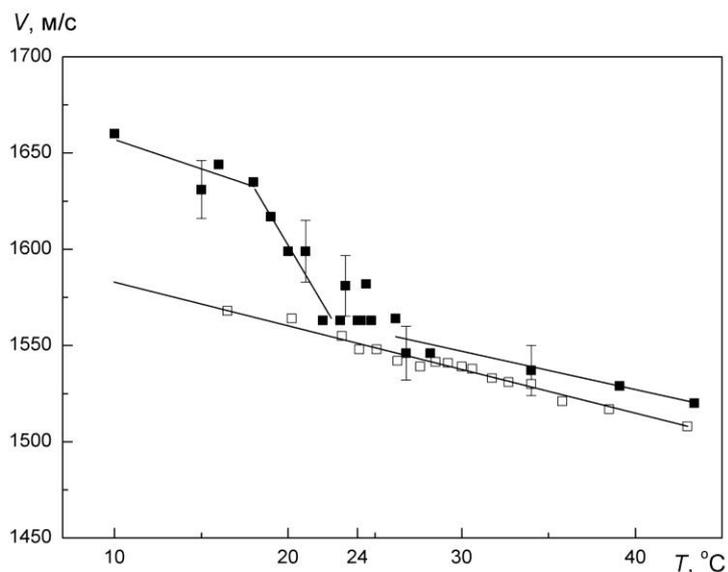


Рис. 16. Температурная зависимость скорости ультразвука (□) и гиперзвука (■) в растворе ацетон-вода. Температура особой точки $T_0 \approx 24$ °С. Сплошные линии – сглаживание линейных участков методом наименьших квадратов.

Перечислим сначала те закономерности температурного поведения скорости распространения высокочастотного звука, в растворе ацетон-вода:

1. При температурах выше T_0 скорости ультразвука и гиперзвука линейно зависят от температуры. Дисперсия скорости звука практически отсутствует – значения скоростей ультразвука и гиперзвука совпадают в пределах ошибок эксперимента. Температурные коэффициенты (dV/dT) скорости ультразвука и гиперзвука одинаковы;
2. В небольшом температурном интервале вблизи T_0 скорость гиперзвука не зависит от температуры ($dV/dT=0$);

3. При температурах ниже ОТ скорость гиперзвука также линейно зависит от температуры, но уже с другим температурным коэффициентом. Для ультразвука изменение температурного коэффициента скорости не наблюдается.

4.3. Сравнение экспериментальных результатов с теорией.

Обсудим в начале поведение скорости гиперзвука вблизи критических и особой точек, а затем сравним экспериментальные данные по затуханию с теоретическими зависимостями, полученными в предыдущем разделе.

Рассеяние гиперзвука на флуктуациях концентрации не приводит к изменению скорости гиперзвука. Механизм же, рассмотренный в работах

[19, 20], дает следующее выражение для скорости звука:

$$V = V_0 \left[1 - \frac{k_B T \rho V_0^2}{4\pi^2 r_c^3 B^2} \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)^2 F_2(\Omega_\tau) + \frac{k_B T \rho V_0^2}{8\pi^2 r_c^3 B} \frac{\partial^2 B}{\partial p^2} \left(-\arctg b \right) \right]. \quad (4.3.1)$$

Функция $F_2(\Omega_\tau)$ в интегральной форме приведена в [20]. При Ω_τ в диапазоне $10^4 - 10^{10}$ функция $F_2(\Omega_\tau)$, как и $F_1(\Omega_\tau)$ пропорциональна Ω_τ^{-2} . Оценки показывают, что второе слагаемое в квадратных скобках много меньше последнего. Поэтому имеем

$$\frac{V - V_0}{V} = \frac{k_B T \rho V_0^2}{8\pi^2 r_c^3 B} \frac{\partial^2 B}{\partial p^2} \left(-\arctg b \right) \quad (4.3.2)$$

Зависимость V^{-1} от температуры и концентрации для малых областей расслаивания имеет вид (4.1.22), и единственный член в этом выражении, зависящий от p , есть ΔT . Для нашего раствора зависимость $\Delta T(p)$ не измерялась, но для аналогичного раствора α -пиколин – D₂O она имеет вид

$$\Delta T = A_p \sqrt{p_0 - p} \quad (4.3.3)$$

где $p_0 = 208$ атм, $A_p = 0.01 \pm 0.12 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{см} \cdot \text{дин}^{-\frac{1}{2}}$ [22,26]. Заметим что в нашем случае аналогичный вид имеет измеренная зависимость $\Delta T(C_x)$ [9,10].

Полагая, что в растворе зависимость $\Delta T(p)$ имеет вид, аналогичный

$$(4.3.3), \text{ получаем } \frac{1}{B} \frac{\partial^2 B}{\partial p^2} = \frac{A_p^4}{16} \gamma \left(-1 \right) \left[\left(-T_0 \right) - \frac{\Delta T^2}{4} + d \left(-c_c \right) \right]^{-2} \quad (4.3.4)$$

$$\text{Поскольку } r_c^{-3} = r_0^{-3} \left[\left(-T_0 \right) - \frac{\Delta T^2}{4} + d \left(-c_c \right) \right]^{3\nu}, \quad (4.3.5)$$

поставляя выражения (4.3.4) и (4.3.5) в (4.3.2), получаем

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{k_B T \rho V_0^2}{128 \pi^2 r_0^3} A_p^4 \gamma \left(-1 \right) \left(-\arctg b \right) \left[\left(-T_0 \right) - \frac{\Delta T^2}{4} + d \left(-c_c \right) \right]^{3\nu-2}, \quad (4.3.6)$$

где ν - критический индекс радиуса корреляции, $3\nu - 2 < 0$.

Таким образом, согласно формуле (4.3.6), при постоянной температуре на концентрационной зависимости скорости гиперзвука на фоне плавного изменения скорости от ее значения в глицерине до значения в гваяколе должен наблюдаться максимум при критической концентрации. Ширина этого максимума уменьшается, а величина растет по мере приближения температуры к критической. Качественно именно такой характер концентрационных зависимостей скорости гиперзвука наблюдался ранее [27].

Результаты измерений коэффициента затухания гиперзвука [11-14] позволили сделать не только качественное сравнение приведенного выше теоретического описания с экспериментом. Для этого была проведена аппроксимация формулами (17)- (24) экспериментально измеренной температурной зависимости затухания гиперзвука в растворах ацетон- вода с областями $\Delta T = 7,27$ °C и $\Delta T = 0,062$ °C (т. е. с двойной критической точкой) и особой точкой [11, 14] при критической

концентрации.

Для удобства аппроксимации измеренных зависимостей $\alpha(T)$ формулами (17)- (24) была введена нормированная приведенная температура:

$$\varepsilon = \frac{(T - T_L)(T - T_U)}{T_0^2} = \frac{(T - T_0) - (T/2)}{T_0^2} \quad (4.3.7)$$

Тогда $B = B_0 \varepsilon^\gamma$, где $B_0 = B_1 T_0^{2\gamma}$ постоянная C учетом того, что $\beta = 1/\rho V^2$ и что полное затухания $\alpha(T)$ складывается из части, связанной с критическими флуктуациями и описываемой формулой (4.1.16), и из фонового затухания $\alpha_B(T)$, получим выражение

$$\alpha(T) = \alpha_B(T) + 0,811 k_B T q^4 \rho^2 V_0^4 \left(\frac{\partial \beta}{\partial c} \right)^2 \frac{\varepsilon^{-\gamma}}{B_0} \quad (4.3.8)$$

Заметим, что если обычно фоновое затухание определяется как затухание в отсутствие критических флуктуаций, то в данном случае в качестве $\alpha_B(T)$ нужно использовать эффективное фоновое затухание. В него кроме затухания, обусловленного механизмами, не связанными с критическими флуктуациями (релаксация в вязкой жидкости и т.д.), должно входить и поглощение, обусловленное всеми другими механизмами. Поэтому вне критической области т.е. при $T - T_U > 7^\circ\text{C}$ и при $T_L - T > 7^\circ\text{C}$, эффективное фоновое затухание $\alpha_B(T)$ проведено непосредственно по экспериментальным точкам.

Аппроксимация экспериментальных данных проводилась по методу наименьших квадратов для линейной зависимости логарифма нормированного критического затухания,

$$\ln \frac{\alpha(T) - \alpha_B(T)}{0,811 k_B T q^4 \rho^2 V_0^4 (\partial \beta / \partial c)^2} \quad (4.3.9)$$

от логарифма приведенной температуры.

Входящие в (33) значения ρ, V_0 и показателя преломления n , необходимого для вычисления значений q , для различных растворов и температур известны [11- 14] и составляют (индекс "7,28" соответствует ширине области расслаивания)

$$\begin{aligned} \rho_{7,28} \left[\frac{g}{sm^2} \right] &= 1,1892 - (T - 20^{\circ}C) \cdot 8,912 \cdot 10^{-4}, \\ \rho_{DCP} \left[\frac{g}{sm^2} \right] &= 1,1892 - (T - 20^{\circ}C) \cdot 8,9075 \cdot 10^{-4}, \\ n_{7,28} &= 1,497 - (T - 50^{\circ}C) \cdot 4,6 \cdot 10^{-4}, \\ n_{DCP} &= 1,497 - (T - 50^{\circ}C) \cdot 4,593 \cdot 10^{-4}, \\ V_{0L} \left[\frac{1}{s} \right] &= 2410 - 11,83T \quad [C^{-1}], \\ V_{0U} \left[\frac{1}{s} \right] &= 2129 - 6,77T \quad [C^{-1}]. \end{aligned}$$

для раствора с $\Delta T = 7,28^{\circ}C$ и для раствора с двойной критической точкой

$$\begin{aligned} V_{0L} \left[\frac{1}{s} \right] &= 2410 - 11,39T \quad [C^{-1}], \\ V_{0U} \left[\frac{1}{s} \right] &= 2046 - 5,67T \quad [C^{-1}]. \end{aligned}$$

Здесь V_{0L} и V_{0U} - скорости гиперзвука соответственно при $T < T_L$ и $T > T_U$.

Температурная зависимость величины $\frac{\partial \beta}{\partial c}$ определяется $\frac{\partial V}{\partial c}$ и $\frac{\partial \rho}{\partial c}$ при различных температурах:

$$\frac{\partial \beta}{\partial c} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial c} \frac{1}{V_0^2} - \frac{2}{\rho V_0^3} \frac{\partial V_0}{\partial c}. \quad (3.10)$$

Оказалось, что если концентрация c измеряется в объемных долях, то во всем интересующем нас температурном интервале $33^{\circ}C < T < 85^{\circ}C$ температурная зависимость величины $\frac{\partial V_0}{\partial c}$, полученная из данных работы [27], хорошо описывается выражением

$$\frac{\partial V_0}{\partial c} \left[\frac{sm}{s} \right] = -1,4644 \cdot 10^6 + 7,9280 \cdot 10^4 T - 1783T^2 + 18,3067T^3 - 0,0708T^4, \quad (4.3.11)$$

где T выражено в $^{\circ}\text{C}$. При том же условии выражением (4.3.11) можно записать через разность плотностей компонент раствора $\Delta\rho=0,126 \text{ г/см}^3$:

$$\frac{\partial\beta}{\partial c} = \left(\frac{0,126}{\rho} - 2 \frac{\partial V}{\partial c} \frac{1}{V_0} \right) \frac{1}{\rho V_0^2} \quad (4.3.12)$$

Подставляя сюда выражение (4.3.11) и приведенные выше значение $\rho(T)$, получим эмпирическое выражение для температурной зависимости величины $\frac{\partial\beta}{\partial c}$, используемое для нормировки (4.3.9).

Для раствора с особой точкой аппроксимация проводилась так же, только приведенная температура вместо (4.3.7) имела вид

$$\varepsilon_{PP} = \frac{-T_{PP}^2 + a_2}{T_{PP}^2} \quad (4.3.13)$$

Параметр a_2 , имеющий смысл квадрата расстояния от особой точки до двойной критической точки вдоль оси C_x , заранее был не известной и определялся с помощью минимизации остаточной среднеквадратичной ошибки аппроксимации: $\sqrt{a_2} = 2,39^{\circ}\text{C}$. Значения ρ и n были такими же, как для раствора с двойной критической точкой, а скорость гиперзвука ниже и выше особой точки определялась как $V_{0L} = 2332 - 11,26T$ [C], $V_{0U} = 2008 - 6,167T$ [C] [14].

Заметим, что формулы (4.1.10) - (4.1.19) описывают ослабление звука за счет рассеяния на шарообразных флуктуациях и верны до тех пор, пока $r_c \ll \Lambda$. При размерах рассеивателей $r \geq \Lambda/4$ рост коэффициента рассеяния с ростом r значительно замедляется, при $r \approx 1,5\Lambda$ коэффициент рассеяния имеет максимум, а затем уменьшается

[28]. Поэтому экспериментальные точки, для которых $r_c > 2500 \text{ \AA}$, при аппроксимации не учитывались. Заметим, что полученная теоретически в [28] зависимость коэффициента рассеяния от размера частицы объясняет и не монотонность поведения зависимости $\alpha(T)$ в непосредственной близости к верхней и нижней критическим точкам расслаивания, когда величина r_c становится сравнимой с λ .

В результате аппроксимации получены следующие критические индексы γ : $\gamma = 1,14 \pm 0,21$ для раствора $\Delta T = 7,28 \text{ }^\circ\text{C}$, $\gamma = 0,9 \pm 0,21$ для раствора с двойной критической точкой, $\gamma = 1,03 \pm 0,10$ для раствора с особой точкой. Эти значения γ соответствуют теоретическому предсказанию, даваемому формулами (4.1.17)- (4.1.19), (4.1.23), (4.1.24), (4.3.8)[46]

ВЫВОДЫ

1. Для решения поставленных задач были использованы разработанные нами экспериментальные акусто-оптические установки, не имеющие промышленных аналогов, и методики исследования спектров рассеяния

света в окрестности особых точек водных растворов.

2. Получение достоверной информации о частотном распределении интенсивности в спектре рассеянного света обеспечивалось применением в качестве источника возбуждающего излучения по частоте Ne-He лазера и высококонтрастного двухпроходного интерферометра Фабри-Перо;
3. Методами лазерной и акусто-оптической спектроскопии исследована температурная и концентрационная динамика фурье-компонент адиабатических флуктуаций плотности и флуктуаций параметра порядка в окрестности особых и критических точек фазовых переходов в водных растворах;
4. Практически показана высокая чувствительность и перспективность метода спектроскопии тонкой структуры рассеяния света применительно к решению проблемы обнаружения и изучения структурных фазовых переходов в жидкостях;
5. В окрестности температуры особой точки растворов водных растворов обнаружено избыточное спектральное уширение КМБ. Определенная по избыточной ширине КМБ температурная зависимость критической части поглощения гиперзвука напоминает λ -кривую, что противоречит классическим теориям поглощения звука вблизи критической точки;
6. Теория И.А. Чабан, учитывающая рост коэффициента затухания гиперзвука за счет его рассеяния на флуктуациях параметра порядка вблизи критической точки, адекватно описывает наблюдаемое явление при значении критического индекса обобщенной восприимчивости $\gamma=1$. Последнее означает, что динамика флуктуаций в окрестности особой точки исследованных водных растворов описывается в рамках теории Ландау фазовых переходов второго рода;
7. В работе изучено поведение скорости и коэффициента затухания с замкнутой областью расслаивания, двойной критической и особой точками и предложено объяснение наблюдавшемуся резкому возрастанию

коэффициента затухания гиперзвука при приближении к критическим и особой точкам. Предложена теория, описывающая поведение гиперзвука на флуктуациях концентрации. Сравнение полученных формул с экспериментальными данными обнаружило хорошие согласие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. ч. 1.

2. Фабелинский И.Л. Избранные труды. В 2 т. Т.1. Под ред. В.Л. Гинзбурга. М.: Физматлит, 2005.
3. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света – М:Наука, 1965г. 511;
4. Вукс М.Ф «Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах». А.ЛГУ, 1977, стр 320;
5. Фабелинский И.Л. // УФН. 1994. т.164. №9. с.897.
6. Walker J.S., Vause C.A. // Phys. Lett. A. 1980. v.79. p.421.
7. Walker J.S., Vause C.A. // J. Chem. Phys. 1983. v.79. p.2660.
8. Анисимов М.А., Воронель А.В., Городецкий Е.Е. // ЖЭТФ. 1971. т.60. с.1117.
9. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
10. Andon R.J.L, Cox J.D. // J. Chem. Soc. (London). 1952. p.4601.
11. Andon R.J.L, Cox J.D. // J. Chem. Soc. (London). 1952. p.4606.
12. Рощина Г.П., Антонова М.Г., Ищенко Э.Д. // Укр. физ. журн. 1967. т.12. №2. с.315.
13. Shneider G.M. // Ber. Bun. Gessel for Phys. Chem. 1972. v.76. p.325.
14. Garland C.W., Nishigaki K. // J. Chem. Phys. 1976. v.65. p.5298.
15. Larsen G.A., Sorensen C.M. // Phys. Rev. Lett. 1985. v.54. p.343.
16. Sorensen C.M., Larsen G.A. // J. Chem. Phys. 1985. v.83. p.1835.
17. M. Fixman, // J. Chem. Phys. 36, 1961(1962)
18. K. Kawasaki, in Phase Transition and Critical Phenomena, ed by M. S. Green and C.Dome, Acad. Press, New York- London(1976), Vol. 5A, p. 165
19. Jacob J., Kumar A., Asokan S., Sen D., Chitra R., Mazumder S. // Chem. Phys. Lett. 1999. v.304. p.180.
20. Давидович С.А., Шиндер И.И. // ЖЭТФ. 1989. т.95. с.1289.
21. Кривохижа С.В., Луговая О.А., Фабелинский И.Л., Чайков Л.Л. // ЖЭТФ. 1985. т.89. №1, с.85.

22. Кривохижа С.В., Фабелинский И.Л., Чайков Л.Л. // Известия ВУЗов. Сер. Радиофизика. 1987. т.30. №2. с.308.
23. Кривохижа С.В., Луговая О.А., Фабелинский И.Л., Чайков Л.Л., Цитровский А., Яни Л. // ЖЭТФ. 1993. т.103. №1. с.115.
24. Кривохижа С.В., Фабелинский И.Л., Чайков Л.Л. // Письма ЖЭТФ. 1994. т.60. №5. с.333.
25. Лиснянский Л.И., Вукс М.Ф. // Вестник Ленингр. ун-та. 1962. №4. с.67.
26. Эскин В.Е., Нестеров А.Е. // Укр. физ. журн. 1964. т.9. №5. с.540.
27. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1977.
28. Родникова М.Н., Ланшина Л.В., Чабан И.А. // Докл. АН СССР. 1990. т.315. №1. с.148.
29. Ланшина Л.В., Родникова М.Н., Чабан И.А. // Журн. физ. химии. 1992. т.66. №1. с.204.
30. Корсунский В.И., Наберухин Ю.И. // Журн. структ. химии. 1977. т.18. №3. с.587.
31. Ernst S., Marczak W. // Bull. Pol. Acad. Sci. - Chem. 1995. v.43(3). p.259.
32. Ernst S., Marczak W. // Bull. Pol. Acad. Sci. - Chem. 1998. v.46(4). p.375.
33. Ernst S., Marczak W. // Bull. Pol. Acad. Sci. - Chem. 1992. v.40(4). p.307.
34. Кашаева Л.М., Сабиров Л.М. Сидиков Ш., Утарова Т.М., Туракулов Я.Т. // Акустический журнал. 1998. т.44. №3. с.369.
35. Юшкова И.К., Белавина И.Г., Харлампович Г.Д. // Журн. прикл. химии (Ленинград). 1974. т.47. с.2313.
36. Юшкова И.К., Белавина И.Г., Харлампович Г.Д. // Журн. прикл. химии (Ленинград). 1975. т.48. с.1067.
37. Almasy L., Cser L., Jancso G. // Physica B. 2000. v.276-278. p.446.
38. Almasy L., Jancso G. // J. Mol. Liq. 2004. v113 (1-3). p.61.
39. Almasy L., Banki P., Bellissent-Funel M.C., Bokor M., Cser L., Jancso G.,

- Tompa K., Zanotti J.M. // Appl. Phys. A. 2002. v.74 [Suppl.]. S516.
40. Papai I., Jancso G. // J. Phys. Chem. A. 2000. v.104. p.2132.
41. Sinoti A.L.L., Politi J.R.S., Freitas L.C.G. // J. Braz. Chem. Soc. 1996. v.7. p.133.
42. Сабилов Л.М., Семенов Д.И., Хайдаров Х.С. // Оптика и спектроскопия. 2007. т.102. №6. с.955.
43. Сабилов Л.М., Семенов Д.И., Хайдаров Х.С. // Оптика и спектроскопия. 2008. т.105. №3. с.405.
44. Бункин Н.Ф., Горелик В.С., Сабилов Л.М., Семенов Д.И., Хайдаров Х.С. // Квантовая электроника. 2010. т.40. №9. с.817.
45. Сабилов Л.М. Спектры молекулярного рассеяния света и распространение гиперзвука в жидкостях и растворах. Дисс. док. физ.-мат. наук. Самарканд. 1984.
46. С. В. Кривоожа, И. А. Чабан, Л. Л. Чайков // Скорость и затухание гиперзвука в критической области раствора. // 28 июля 2004 г
47. Хайдаров Х.С. // Спектры тонкой структуры рассеяния в окрестности особой точки водных растворов. // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Самарканд. 2010.
48. Л.М. Сабилов, Д.И. Семенов, Х.С. Хайдаров, Ф.Р. Исмоилов, Ш. Хайдаров // Экспериментальное изучение скорости распространения высокочастотного звука в окрестности температуры особой точки раствора ацетон-вода // с-я Сам. Вестник. 2013 г.
49. Семенов Д. И., Хайдаров Х. С., Исмаилов Ф. Р., Худойкулова С. У., Бадалов К., Зарифова З. З. // Спектры крыла линии релеев в изотропной фазе нематического жидкого кристалла ПАА // Тошкент 2015 й.
50. Sobirov L. M., Xudaykulov S. U., // Eritmalarda turli fluktuatsion jarayonlarning tartiblanish parametric tabiatiga ta'siri // Samarqand-2015 y.
51. Xudaykulova S. U // Elektrolit bo'lmagan eritmalarda turli fluktuatsion jarayonlarga tartiblanish parametrining ta'siri. // Mag.II.T.Samarqand

2015 y.

52. Sabirov L. M., Xaydarov X. S., Semenov D. I., Ismailov F. R., Xudaykulova S. U. // Eritmalarning maxsus nuqtasi yaqinida yuqori chastotali tovushning yutilishini tadqiq etish.// Res. Il. an. mat. Toshkent-2016 y.