

Н. И. ЧЕРНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯНИЯ В СИЛЬНО ОПАЛЕСЦИРУЮЩИХ СРЕДАХ (критическая опалесценция)

Изложена экспериментальная методика, позволяющая получать действительное угловое распределение интенсивности рассеянного света в сильно опалесцирующих средах. Приведена эмпирическая зависимость, связывающая интенсивность вышедшего из кюветы рассеянного света с размерами кюветы для различных углов рассеяния. Установлена угловая зависимость ослабления падающего и рассеянного лучков в опалесцирующем слое, окружающем рассеивающий объем.

В сильно опалесцирующих системах первичное рассеяние видимого излучения осложнено явлениями, механизм которых можно представить так. Во-первых, рассеянный и падающий свет, проходя ячейку, наполненную опалесцирующей смесью с некоторой оптической толщиной, претерпевает ослабление в слое, окружающем рассеивающий объем. Во-вторых, рассеянный свет обогащается некоторой долей света, рассеянного в этом же слое и распространяющегося по направлению первично рассеянного пучка. И первое и второе явление связаны с эффектом многократного рассеяния, если предполагать, что коэффициент экстинкции полностью обусловлен рассеивающей способностью среды.

Сложная теоретическая и экспериментальная задача учета многократного рассеяния при исследовании критической опалесценции в малых объемах (приемник радиации вынесен за пределы опалесцирующей среды) насчитывает сравнительно небольшое число работ [1—4], в которых приводится экспериментальный метод исключения многократного рассеяния [1, 2] и метод приближенного численного расчета [3, 4] для угла рассеяния 90° . Для измерения интенсивности рассеянного света под различными углами Б. Чу [5] предложил поправочный коэффициент, который для малых значений коэффициента экстинкции среды становится равным $\sin\theta$.

В настоящей работе излагается один из возможных экспериментальных методов выяснения зависимости многократного рассеяния от угла рассеяния и получения действительного углового распределения рассеянной радиации.

За основу метода, как и во многих других работах такого рода, взято исследование изменения интенсивности рассеянного света при изменении длины светового пути в кювете.

В качестве сильно опалесцирующих сред выбраны двойные жидкие расслаивающиеся системы, находящиеся в состоянии, близком к критическому. Особенно сильная критическая опалесценция возникает у расслаивающихся растворов полимеров и у жидких смесей низкомолекулярных веществ, если компоненты смесей сильно отличаются по показателю преломления. В этой статье приведены экспериментальные результаты для системы нитробензол — нонан, имеющей чрезвычайно сильную

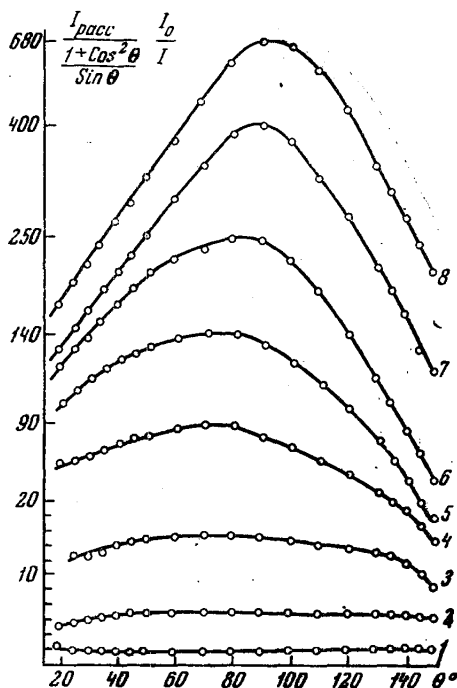


Рис. 1. Угловая зависимость интенсивности рассеянного света для систем $C_2H_5NO_2 - C_9H_{20}$: 1 — $\Delta t = 3,52$, 2 — $\Delta t = 2,32$, 3 — $\Delta t = 0,92$, 4 — $\Delta t = 0,47$, 5 — $\Delta t = 0,28$, 6 — $\Delta t = 0,12$, 7 — $\Delta t = 0,04$, 8 — $\Delta t = 0,01^\circ C$; $\lambda = 436$ мμ, $X = 0,5400$ мол. долей $C_2H_5NO_2$

опалесценцию перед расслаиванием ($\tau = 3$ см⁻¹ для $\Delta t = |t - t_k| = 0,01^\circ C$, τ — коэффициент экстинкции, $\lambda = 436$ мμ). Критический состав этой системы, полученный методом, описанным в работе [6], имеет значение 0,5407 мол. долей $C_6H_5NO_2$ [7]. Аналогичные результаты получены на системах нитробензол-пентан, -гептан, -октан, -декан. Момент расслаивания наблюдался визуально. Температурный контроль осуществлялся с помощью термометра Бекмана. Стабильность термостатирования была не хуже $0,005^\circ C$ в течение времени, достаточном для измерения.

Измерения проводились на установке с фотоэлектрической регистрацией в пределах углов от 15° до 150° . Проверка установки проводилась на чистом бензоле. В указанном пределе углов распределение интенсивности рассеяния совпадало с релейским с точностью до 1% для углов, близких к 90° , и 3—4% для углов, близких к 15° .

Апертурный угол рассеянного пучка мог изменяться от 0,0092 до 0,0013 рад. На рис. 1 приведены результаты измерения интенсивности рассеяния на системе нитробензол — нонан. Здесь показано семейство кривых, представляющих угловую зависимость приведенной интенсивности света, рассеянного небольшим объемом (4 мм³, рис. 2) окруженным довольно толстым опалесцирующим слоем (кювета $\varnothing 12$ мм) для различных Δt . Для того чтобы кривые не накладывались друг на друга, а располагались в порядке уменьшения Δt , ординаты каждой из них умножены на коэффициент $I_0/I_{пр}$, учитывающий ослабление прошедшего света, где I_0 и $I_{пр}$ — интенсивность падающего на кювету и вышедшего из кюветы света соответственно. Для $\Delta t = 3,51^\circ$, где коэффициент экстинк-

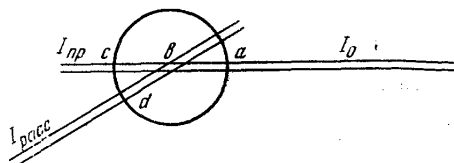


Рис. 2. Измерения интенсивности рассеяния на системе нитробензол — нонан

ции τ сравнительно невелик ($0,19 \text{ см}^{-1}$), угловая зависимость, за исключением малых углов, хорошо следует закону Релея. Для малых Δt , где опалесценция значительная и коэффициент экстинкции возрастает до 3 см^{-1} , интенсивность рассеяния спадает для углов $\theta < 90^\circ$. Максимум интенсивности, возникающий при малых Δt для углов θ , близких к 90° ,

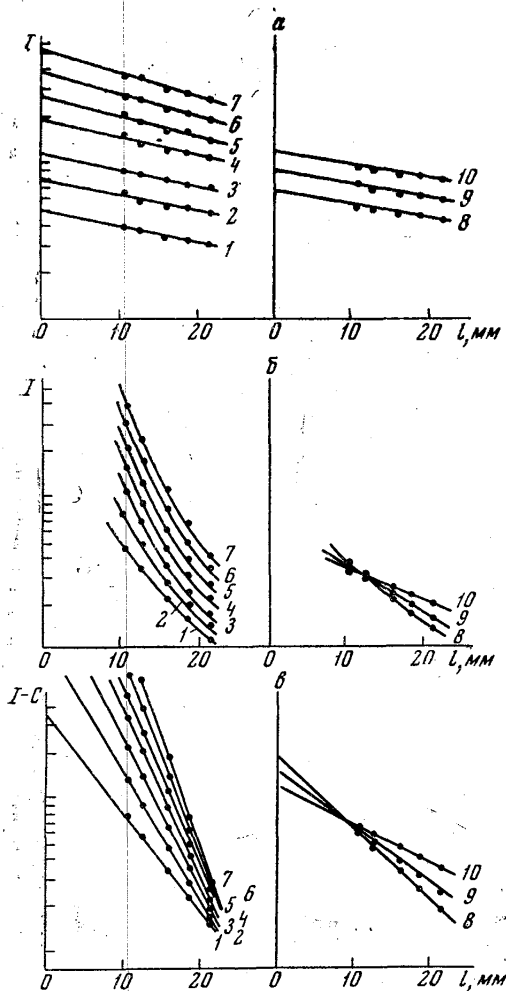


Рис. 3. Зависимость $\lg I, l$ (а и б) и $\lg(I-C), l$ (а и б), для системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2-\text{C}_9\text{H}_{20}$; $\lambda=436 \text{ м}\mu$, $2 u=0,0092 \text{ рад}$: 1 — $\theta=90^\circ$, 2 — $\theta=60^\circ$, 3 — $\theta=45^\circ$, 4 — $\theta=30^\circ$, 5 — $\theta=25^\circ$, 6 — $\theta=20^\circ$, 7 — $\theta=15^\circ$, 8 — $\theta=120^\circ$, 9 — $\theta=135^\circ$, 10 — $\theta=150^\circ\text{C}$; а — $\Delta t=1,93^\circ\text{C}$, $\tau=0,31 \text{ см}^{-1}$, б — $\Delta t=0,02^\circ\text{C}$, $\tau=3,4 \text{ см}^{-1}$, в — $\Delta t=0,02^\circ\text{C}$, $\tau=3,4 \text{ см}^{-1}$

В связи с этим были проведены следующие измерения. Исследуемой системой заполнялась кювета правильной конусной формы. При перемещении такой кюветы по высоте длина светового пути в кювете (abc и abd , рис. 2) изменялась (у нас от 5 до 12 мм). Погрешность, вызванная изменением действующего рассеивающего объема (из-за изме-

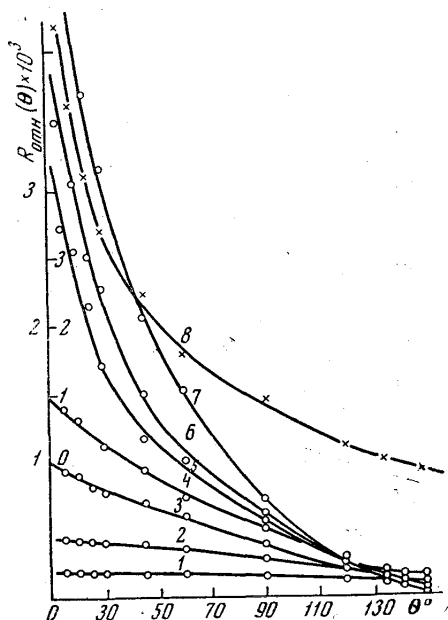


Рис. 4. Угловая зависимость интенсивности рассеянного света для системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2-\text{C}_9\text{H}_{20}$ после введения поправки для: 1 — $\Delta t=0,5$, 2 — $\Delta t=0,2$, 3 — $\Delta t=0,15$, 4 — $\Delta t=0,1$, 5 — $\Delta t=0,07$, 6 — $\Delta t=0,04$, 7 — $\Delta t=0,02$, 8 — $\Delta t=0,01^\circ$; $\lambda=436 \text{ м}\mu$, $X=0,5400$ мол. долей $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, о — по внешней шкале, х — по внутренней шкале

перемещается к большим углам с ростом опалесценции. С увеличением длины световой волны максимум интенсивности перемещается к малым углам.

Для выяснения причин возникновения индикатрис столь необычной формы необходима проверка угловой зависимости эффектов, связанных с многократным рассеянием.

нения радиуса кривизны кюветы) для угла рассеяния $\theta=15^\circ$, где она наибольшая, не превышает 1%.

На рис. 3 показана зависимость интенсивности вышедшего из кюветы рассеянного света в логарифмическом масштабе от длины светового пути в кювете для различных углов рассеяния θ и различных температур. Для $\Delta t=1,93^\circ\text{C}$ (рис. 3, а) для малого τ зависимость $\lg I, I$, как и следовало ожидать, имеет линейный характер.

Совсем иная картина наблюдается при температурах очень близких к температуре расслаивания. На рис. 3, б представлена та же зависимость при $\Delta t=0,02^\circ\text{C}$. Кривые приобретают некоторый изгиб и не являются параллельными при спрямлении (рис. 3, в).

Приведенные на графике рис. 3 зависимости аппроксимируются выражением вида

$$I_{\text{расс}} = I_0 \exp(-\tau al) + C, \quad (1)$$

где $I_{\text{расс}}$ и I_0 — интенсивности наблюдаемого, т. е. вышедшего из кюветы и первичного рассеяния, l — длина светового пути в кювете. В полном соответствии с интерпретацией, данной Хвольсоном [8], первый член должен представлять долю дошедшей до приемника однократно рассеянной радиации. Причем эта доля неодинакова для различных углов рассеяния, о чем свидетельствуют изменяющиеся углы наклона прямых (рис. 3, в) к оси x .

Угловой коэффициент этих прямых $\text{tg} \alpha \sim \tau'$, где $\tau' = a\tau$ и $a = a(\theta, \tau)$, пропорционален коэффициенту ослабления рассеянного света под некоторым углом $\theta \neq 0$.

Второй член выражения (1) $C = C(\theta, \tau)$ является добавкой к I_0 при $l=0$. Он должен представлять долю многократно рассеянной радиации, примешивающуюся к первичному рассеянию. Правильность этого предположения подтвердилась характером изменения величины C с изменением апертурного угла рассеянного света [9, 10]. Для некоторых значений апертурных углов (у нас $\sim 0,003 \text{ рад.}$) величина C становится настолько малой для всех τ , что ей можно пренебречь.

Из выражения (1) величины $\ln I_0$ и τa вычисляются методом наименьших квадратов. Средние погрешности определения I_0 и τa не превышают 6% и 1,5% соответственно.

На рис. 4 представлено семейство индикатрис, полученных после применения описанного метода исключения влияния многократного рассеяния. Приведенные индикатрисы по мере приближения к температуре расслаивания показывают характерное для критической опалесценции преобладание рассеяния вперед.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шахпаронов М. И. «Вестн. Моск. ун-та», сер. химии, № 5, 3, 1962.
2. Беридзе Д. К., Шахпаронов М. И. «Укр. физич. журн.», 7, 771, 1962.
3. Скрипов В. П., Колпаков Ю. Д. «Оптика и спектроскопия», 19, 616, 1965.
4. Скрипов В. П., Колпаков Ю. Д. Сб. «Оптические исследования в жидкостях и растворах». Ташкент, «Наука», 1965.
5. Chu V. J. Chem. Phys., 41, 226, 1964.
6. Чернова Н. И. «Журн. физ. химии», 39, 2388, 1965.
7. Чернова Н. И., Блинова А. В. «Журн. физ. химии», 41, 1792, 1967.
8. H w o l s o n O. D. Bull. de l'Academie imp. de St. Petersburg Nouvelle serie, 1(33), 221, 1890.
9. Heller W., Tabibian R. M. J. Colloid. Sci., 12, 25, 1957.
10. Tabibian R. M., Heller W. J. Colloid Sci., 13, 6, 1958.

Поступила в редакцию
19.1 1968 г.

Кафедра
молекулярной физики