

**ДОПЛЕРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ОКОЛОКРИТИЧЕСКОГО CO₂ В СВОБОДНОМ ОБЪЕМЕ
И НАНОПОРАХ**

**¹В. Н. Баграташвили, ²К. П. Бестемьянов, ²В. М. Гордиенко,
²М. В. Кондратьев, ¹А. Н. Коновалов, ¹В. К. Попов**

¹*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН*

²*Физический факультет и МЛЦ МГУ им. М.В. Ломоносова*

Поступила в редакцию 15.05.2007 г.

Методом оптического гетеродинамирования обратно рассеянного лазерного излучения проведены сравнительные исследования оптических свойств CO₂ вблизи критической точки в свободном объеме и в нанопористых средах. Для CO₂ в свободном объеме получена степенная зависимость ширины спектра рассеянного излучения от температуры вблизи критической точки согласно универсальному закону $[(T - T_c)/T_c]^{0,63}$. В то же время в аэрогеле и нанопористом стекле обнаружено существенное изменение в поведении параметров рассеянного излучения от CO₂. Для CO₂ в нанопористом стекле не обнаружено изменений критических параметров, определяемых по максимуму динамического рассеяния, что объясняется существованием на поверхности пор адсорбированного слоя молекул CO₂.

Ключевые слова: критическая точка, фазовый переход, критическая опалесценция, нанопористые структуры, оптическое гетеродинамирование.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие технологий, основанных на применении сверхкритических сред (СКС) (см., например, [1, 2] и публикации в данном журнале), стимулировало новый интерес к исследованию микроструктуры различных систем, включающих СКС. Переход через критическую точку является фазовым переходом второго рода. Для всех фазовых переходов второго рода можно отметить общие черты. Так, определяющую роль в этих явлениях играет взаимодействие аномально растущих флуктуаций. Для каждого конкретного случая фазового перехода второго рода — это флуктуации разных параметров системы, однако всегда есть такой параметр (называемый параметром порядка), для которого характерен аномальный рост флуктуаций при приближении к критической точке. При этом флуктуации растут по закону [3]:

$$\xi = \xi_0 \tau^{-\nu}, \tag{1.1}$$

где ξ — размер флуктуации, $\tau = (T - T_c)/T_c$ — приведенная температура, $\nu \approx 0,63$ — критический показатель.

Для простых жидкостей параметром порядка является плотность. При этом наиболее существенными следствиями аномального роста флуктуаций являются сингулярный характер изменения физических свойств вблизи критической точки, а также универсальность поведения объектов, испытывающих фазовый пере-

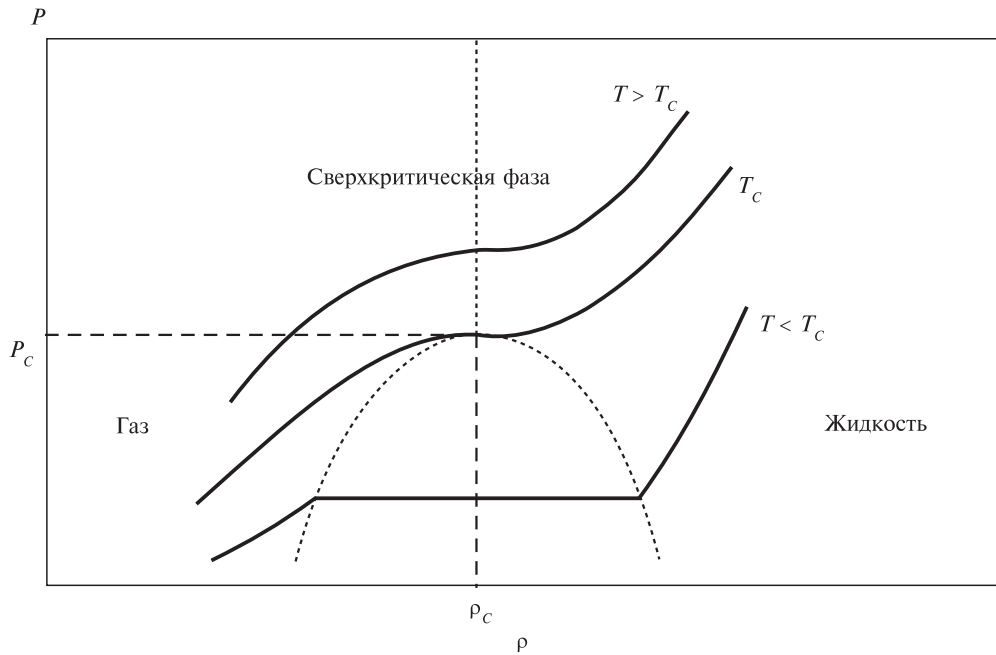


Рис. 1. Изотермы в координатах «давление — плотность» для обычной жидкости

ход второго рода. Критическая точка однокомпонентной среды — один из наиболее простых примеров такого фазового перехода.

При описании фазовых переходов второго рода обычно исследуются простейшие модельные системы, такие как модель Изинга [4, 5] для несжимаемого анизотропного ферромагнетика или эквивалентная ей модель решеточного газа, описывающая конденсацию. Однако не ясна применимость подобных моделей к фазовым переходам второго рода в реальных системах. Поэтому исследование поведения вблизи критической точки простых жидкостей/газов очень важно, поскольку для них легче, чем для твердых объектов, можно добиться соответствия идеальным системам. Среди простых жидкостей CO_2 наиболее удобен для исследования, поскольку его критические температура и давление ($P_c = 74$ атм, $T_c = 31$ °С [6]) наиболее близки к нормальным условиям и достигаются в лаборатории без особых трудностей.

Достаточно эффективными методами исследования таких процессов являются оптические методы. Возможность применения оптических методов, в частности методов рассеяния, следует из фазовой диаграммы (рис. 1). Известно, что интенсивность рассеяния пропорциональна среднему квадрату флуктуаций диэлектрической проницаемости ϵ [3]. В простой жидкости рассеяние возникает в основном за счет флуктуаций плотности. Используя теорию термодинамических флуктуаций, Эйнштейн показал (см. [3]), что

$$\langle (\Delta\rho)^2 \rangle = k_B T \rho^2 k_T / V, \quad (1.2)$$

где $\langle (\Delta\rho)^2 \rangle$ — средний квадрат флуктуации плотности среды, находящейся в объеме V ; $k_B = 1,38054 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; T — температура; k_T — изотермическая сжимаемость.

Следовательно,

$$I \sim \langle (\Delta\epsilon)^2 \rangle = (\partial\epsilon/\partial\rho)^2 \langle (\Delta\rho)^2 \rangle \sim k_T, \quad (1.3)$$

где I — интенсивность рассеянного излучения; $\langle (\Delta\epsilon)^2 \rangle$ — средний квадрат флуктуации диэлектрической проницаемости.

Таким образом, при приближении к критической точке интенсивность рассеяния должна так же значительно возрастать (явление критической опалесценции), как и изотермическая сжимаемость k_T . Метод светорассеяния широко применяется для исследования критических явлений [3].

Несмотря на огромное количество работ по исследованию поведения вещества вблизи критической точки (в том числе и методом светорассеяния), остается открытым вопрос о поведении вещества вблизи критической точки в более сложных системах и, в частности, в структурах с внутренним свободным объемом (нанопористые и полимерные системы). Практический интерес к поведению СКС в нанопористых системах вызван разработкой технологических процессов сверхкритической (СК) экстракции [7] и импрегнации [8], а также СК обработки полимеров для получения пористых полимерных сред [9, 10].

Поведение даже обычных жидкостей и газов в таких системах является достаточно сложным [11], а в случае СКС ситуация еще сложнее. Необходим детальный учет размера и топологии внутреннего свободного объема, влияния взаимодействия молекул СКС с твердой нанопористой матрицей [4]. Существуют теоретические модели (случайно-полевая модель Изинга [5], модель одиночной поры [12]), предсказывающие наличие таких эффектов, как снижение критической температуры, уменьшение диаметра кривой сосуществования, образование замороженных микродоменов ниже критической точки. Некоторые из этих эффектов были качественно подтверждены экспериментально, однако требуются дальнейшие исследования для получения полной физической картины процесса.

Теоретические работы по исследованию поведения критических параметров однокомпонентных сред и их смесей в пористых структурах предсказывают изменение значений критической температуры (вплоть до нескольких десятков градусов) и давления, деформацию формы кривой сосуществования, отсутствие макроскопического разделения фаз, замедление кинетики (диффузии, теплопередачи) и образование долгоживущих метастабильных состояний в двухфазной области [13]. Однако экспериментальных работ, однозначно подтверждающих или опровергающих эти заключения, на сегодняшний день явно недостаточно. Так, известны экспериментальные исследования, подтверждающие значительный сдвиг критической температуры [13]. В то же время в других экспериментах либо вообще не наблюдают изменение критической температуры, либо детектируемое смещение по величине заметно меньше предсказанного (менее одного градуса вместо нескольких десятков) [14, 15]. Столь серьезное расхождение результатов, по-видимому, связано с тем, что в этих работах для определения критической температуры использовались разные признаки фазового перехода. В одних случаях критическая точка определялась по гистерезису на адсорбционной изотерме (то есть определялась температура размежевания двух фаз), в других — по поведению корреляционной длины параметра порядка (максимум корреляционной длины соответствует критической температуре).

Для этих исследований применялись различные термодинамические методы, корреляционная спектроскопия, малоугловое нейтронное рассеяние. Эксперименты проводились с использованием как индивидуальных простых газов (N₂, CO₂),

так и бинарных смесей. В качестве пористых структур использовались либо аэрогели с высокой (80÷95 %) пористостью, либо пористые стекла (пористость порядка 20÷30 %).

В работе [16] методом статического оптического рассеяния наблюдался эффект замораживания среды — образование «замороженного» состояния с сильным рассеянием, практически не зависевшем от температуры в широком диапазоне ($-10 \text{ К} < (T - T_c) < 0$). При этом наблюдалась стационарная картина рассеяния на «замороженных» флуктуациях.

В работе [14] с помощью техники малоуглового нейтронного рассеяния измерена корреляционная длина флуктуаций плотности CO_2 в кварцевом аэрогеле пористостью 96 %, плотностью $0,1 \text{ г/см}^3$ и средним диаметром пор $6 \div 7 \text{ нм}$. При температуре выше критической в диапазоне плотностей CO_2 от $0,3$ до $0,65 \text{ г/см}^3$ обнаружено подавление флуктуаций плотности. Корреляционная длина при этом не превосходила радиуса пор. При температуре меньше критической и при критической плотности ($0,468 \text{ г/см}^3$) также наблюдалось образование «замороженного» состояния с сильным рассеянием. Критический показатель в пористой среде оказался равен $\nu = 0,5 \pm 0,04$, тогда как для свободного объема он был практически равен ранее известному из литературы показателю $\nu = 0,630 \pm 0,001$.

В этих экспериментах использовалось явление критической опалесценции, хотя измерения проводились по статическому рассеянию. Для исследования критических параметров среды в свободном объеме также успешно применялись методики, основанные не только на статическом, но и на динамическом рассеянии света (гетеродинные и прямого детектирования) [3, 17].

Данная работа направлена на изучение методом оптического гетеродинирования критической динамики CO_2 , находящегося в свободном объеме, а также CO_2 , находящегося в пористых материалах. Важным преимуществом метода лазерного доплеровского гетеродинирования обратно рассеянного сигнала по сравнению с обычным измерением интенсивности светорассеяния является возможность независимой регистрации светорассеяния лишь от подвижной молекулярной компоненты (за счет измерения сигнала на сдвинутой вследствие эффекта Доплера частоте). Это позволяет получить высокое отношение сигнал — шум, что особенно важно для измерений в сильно рассеивающих пористых системах. Кроме того, имеется возможность регистрации спектра независимо от статистики исследуемого поля [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поведение CO_2 в свободном объеме

Экспериментальная установка, методы и материалы

В наших экспериментах исследовалось поведение гетеродинных спектров обратного рассеяния в CO_2 вблизи критической точки, при различных температурах. Температура устанавливалась с помощью системы термостабилизации с точностью $0,005 \text{ К}$; уход температуры за время одного эксперимента составлял также не более $0,005 \text{ К}$. Шаг, с которым происходило переключение температуры, составлял $0,01 \text{ К}$. Давление выставлялось перед началом эксперимента с помощью поршня при температуре на $0,1 \text{ К}$ ниже критической температуры (T_c). Давление измерялось с помощью манометра с точностью $0,5 \text{ атм}$. После установки давления кювета отсоединялась от остальной системы с помощью кранов. Таким образом, все измерения проводились при фиксированном объеме. Ис-

пользовалась кювета цилиндрической формы с внутренним диаметром 10 мм. Рабочий объем толщиной 10 мм с вершины и основания ограничивался оптическими окнами (кварц) толщиной 10 мм.

Схема данного эксперимента показана на рис. 2. Излучение ЛДИС (лазерный доплеровский измеритель скорости) мощностью 5 мВт подавалось и фокусировалось ($f = 6$ см) внутри кюветы CO_2 . ЛДИС регистрировал обратное рассеянное излучение. Сигнал с ЛДИС подавался на аналоговый спектроанализатор, сопряженный с компьютером, что позволяло усреднять регистрируемые спектры гетеродинного сигнала. Время развертки спектроанализатора составляло 1 с. Нами производилось измерение усредненных спектров (усреднение по 100 сканам спектроанализатора) при различных температурах. Характерные спектры имели лоренцеву форму (рис. 3). Отношение сигнал — шум (S/N) для записанных спектров изменялось от 100 до 10^4 . Подробно схема ЛДИС и его измерительные возможности описаны в [18].

Поскольку на частоте гетеродина (72 МГц) доплеровского измерителя существовал высокий паразитный сигнал, не связанный с рассеянием, это вносило ошибку в определении характеристик рассеянного излучения. Ширина ($\Delta\nu$) паразитной линии составляла $\sim 0,8$ кГц. При обработке спектров паразитный сигнал на частоте 72 МГц вырезался, что приводило для узких спектров к ошибке измерения $\Delta\nu \pm 1$ кГц. Затем производилось вычитание спектра шума из сигнала и аппроксимация лоренцианом. Результат обработки спектра представлен на рис. 3. В случае, когда отношение S/N мало ($1 \div 10$), аппроксимация лоренцианом дает слегка заниженное значение ширины спектра, что приводит к ошибке ~ 2 кГц при отношении $S/N = 2$ (по спектру).

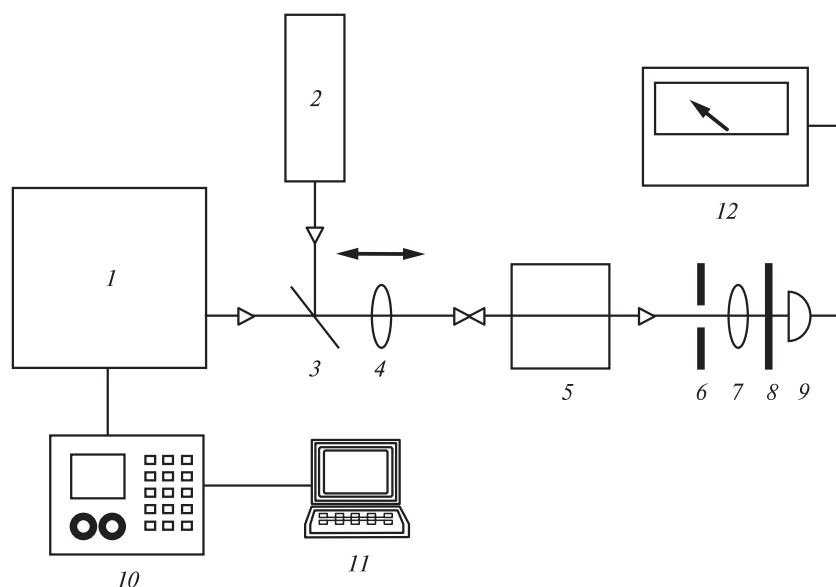


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:

1 — ЛДИС на $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ чип-лазере; 2 — He-Ne лазер; 3 — стеклянная плоскопараллельная пластинка; 4 — линза ($f = 6$ см), фокусирующая излучение в кювету; 5 — кювета, содержащая CO_2 ; 6 — диафрагма; 7 — линза; 8 — светофильтр, отсекающий излучение 1,06 мкм; 9 — фотоприемник ФД-256; 10 — спектроанализатор С4-74; 11 — компьютер Pentium 100 MHz; 12 — вольтметр

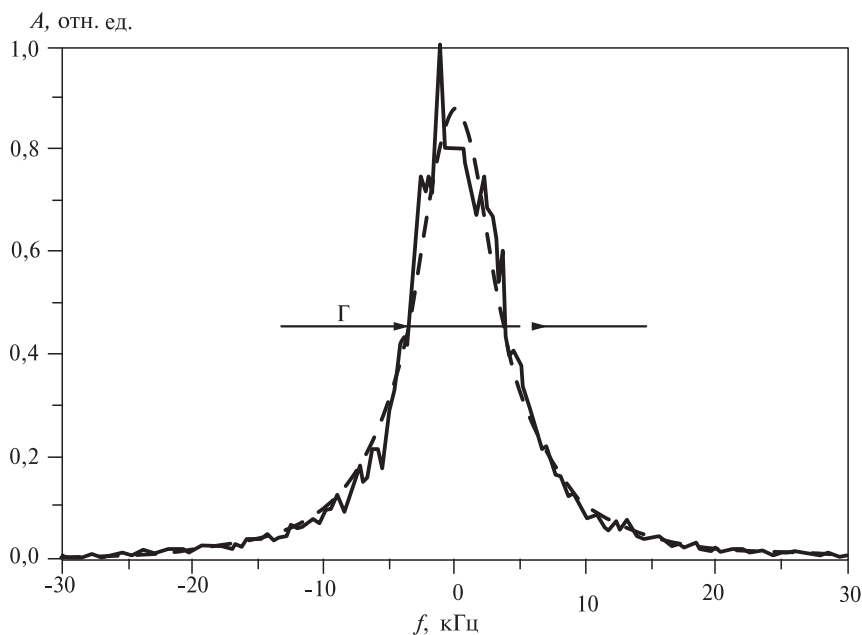


Рис. 3. Характерный гетеродинный спектр, усредненный по 100 реализациям. Пунктирная линия — аппроксимация лоренцианом: $A = A_0/[1 + (2f/\Gamma)^2]$

По аппроксимационной лоренцевой кривой нами находились площадь спектра и его полуширина, которые характеризуют, соответственно, мощность обратно рассеянного излучения и ширину его спектра.

С излучением Nd:YAG лазера было совмещено излучение He—Ne лазера. Прошедшее через кювету 0,63-мкм излучение регистрировалось фотоприемником. Излучение на длине волны 1,06 мкм при этом блокировалось фильтром. Такая схема измерений позволяла сопоставлять данные, получаемые при различных длинах волн и в различных схемах измерений.

При изменении температуры термостата необходимо выждать некоторое время для установления температуры в кювете. Это время определяется теплопроводностью среды. Время ожидания (20 минут) было выбрано как время, после которого спектры среды (мощность и ширина доплеровских спектров) уже не меняются (см. ниже).

СО₂ в пористых материалах

Экспериментальная установка, методы и материалы

Измерительная схема была аналогична случаю исследования поведения СО₂ в свободном объеме (рис. 2), за исключением термостата и кюветы. Термостабилизация в этих экспериментах осуществлялась с точностью 0,0005 К.

Схема оптической кюветы высокого давления представлена на рис. 4. Кювета оборудована системой напуска газа, обеспечивающей получение необходимой плотности исследуемой среды, и электронной системой термостабилизации, позволяющей поддерживать заданную температуру с точностью ± 1 мК. Рабочий объем представляет собой цилиндр диаметром 10 мм и высотой 9 мм. В кювету помещен выточенный из фторопласта держатель, в котором крепится пористый образец. В держателе также имеется отверстие, сквозь которое свободно может

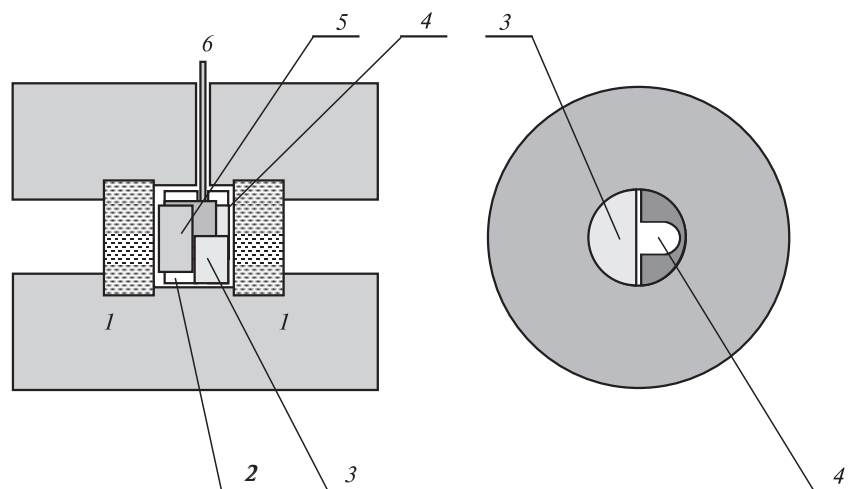


Рис. 4. Схема оптической кюветы высокого давления для исследования динамики CO_2 , находящегося в пористом материале, вблизи критической точки:

1 — кварцевые окна кюветы; 2 — фторопластовый держатель образца; 3 — пористый образец; 4 — отверстие для проведения измерений вне пористого образца; 5 — стеклянный диск-заглушка для подавления сигнала из свободного объема; 6 — термопара

проходить луч доплеровского измерителя. Перемещая кювету по горизонтали (с помощью микрометрической подвижки), можно получать сигнал рассеяния как из пористого образца, так и из свободного объема кюветы.

В качестве нанопористых структур использовались пористое стекло типа Vucor (средний размер пор ~ 4 нм, пористость 30 %) и аэрогель (средний размер пор ~ 8 нм, пористость ~ 95 %). Пористый образец помещался в кювету вплотную к окнам, так, что он заполнял половину кюветы в поперечной проекции. Это позволяло передвиганием кюветы менять зондируемую область с пористой среды на свободный объем.

В отличие от предыдущих экспериментов для случая CO_2 в свободном объеме, выход на стационарное значение параметров спектра был более медленный, поскольку термостабилизация была более высокой и измерения проводились ближе к критической точке (для диапазона температур менее 100 мК). Поэтому время ожидания между измерениями было 45 минут.

РЕЗУЛЬТАТЫ

CO_2 в свободном объеме

Результаты измерений мощности обратно рассеянного излучения представлены на рис. 5. На рис. 5а показана зависимость интегральной мощности рассеянного излучения (P_S) He — Ne лазера. Данная зависимость получена из измеренной мощности P_I прошедшего через кювету излучения ($P_S = P_0 - P_I$). Видна сильная асимметрия полученных зависимостей для обеих длин волн, причем для He — Ne лазера в двухфазной области получили отличное от нуля значение вдали от критической точки. Это связано с тем, что кривая характеризует потери, которые определяются как рассеянием, так и отражением от стенок кюветы. Таким образом, ненулевой уровень потерь связан с асимметрией коэффициента преломления в двухфазной

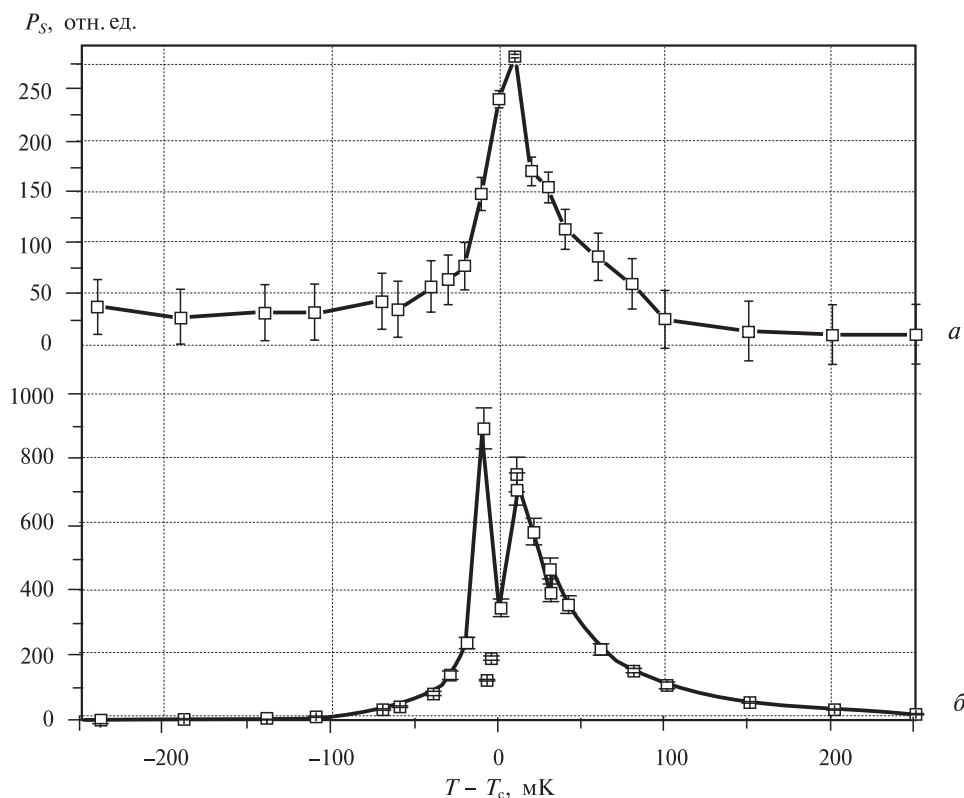


Рис. 5. Зависимость мощности рассеянного критическим CO_2 излучения от температуры: *a* — интегральная мощность рассеянного излучения длиной волны 0,63 мкм; *б* — мощность обратно рассеянного излучения длиной волны 1,06 мкм;

и однофазной областях. Отметим, что для более точных измерений малых потерь с использованием He—Ne лазера необходимо отслеживать малые изменения проходящего излучения на фоне большой падающей мощности. Измерения по проходящему излучению He—Ne лазера носят качественный, ориентировочный характер, поскольку нами не проводилось усреднение, а также на такие измерения может влиять и нестабильность лазера. В то же время измерение мощности обратного рассеянного излучения осуществлено более детально, поскольку амплитудная нестабильность лазера практически не влияет на измерения с использованием гетеродинамирования.

Как видно из рис. 5б, в критической точке интенсивность обратного рассеянного излучения заметно уменьшается. Это связано с тем, что падающая мощность зондирующего излучения $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ лазера заметно ослабляется при распространении в среде. Зависимость ширины спектра рассеянного излучения от температуры представлена на рис. 6.

Нами была экспериментально получена динамика рассеянного излучения при резком переключении температуры термостата на 10 мК, что позволило оценить реальное время прихода к равновесию. На рис. 7 показана зависимость мощности рассеянного излучения от времени. Видно, что характерное время установления температурного равновесия в зоне наблюдения составляет около 20 минут, что гораздо больше, чем время стабилизации термостата при переключении температуры на 10 мК (~1 мин).

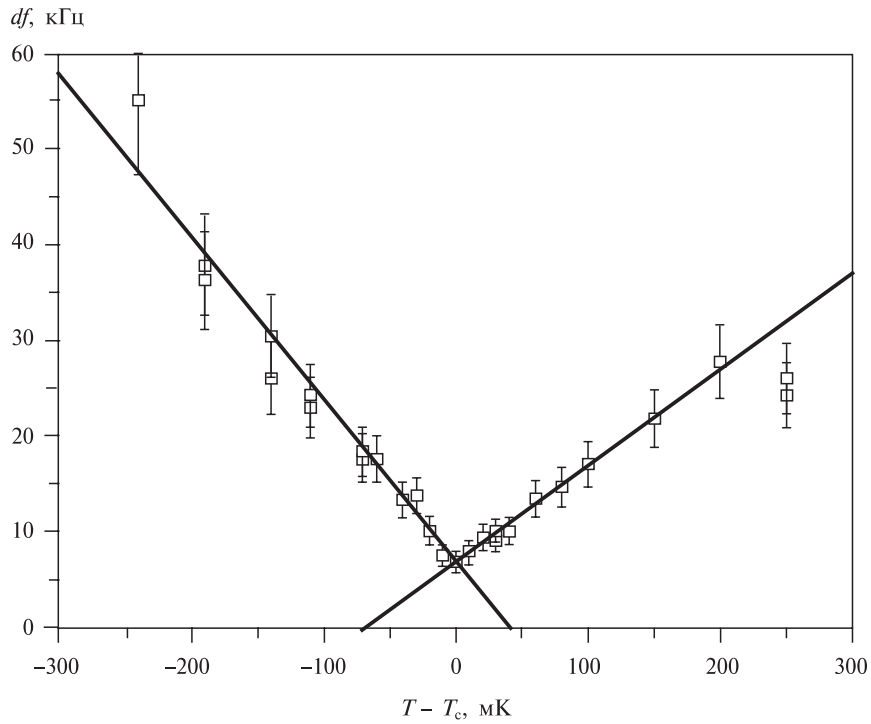


Рис. 6. Зависимость от температуры ширины спектра рассеянного в CO_2 излучения вблизи критической точки

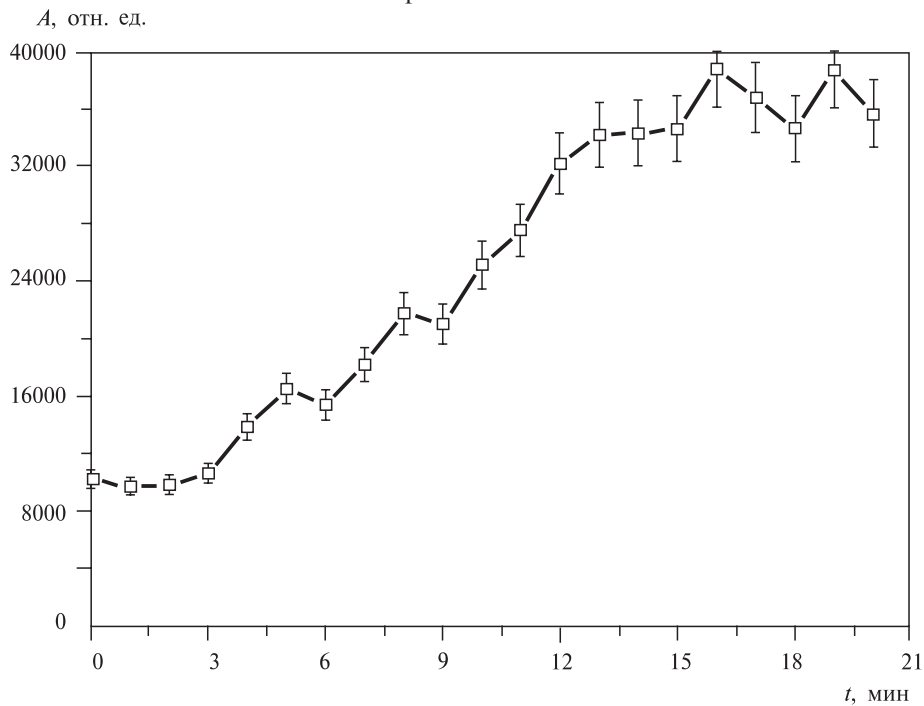


Рис. 7. Динамика мощности излучения, рассеянного критическим CO_2 , при переключении температуры термостата на 10 мК при начальной отстройке температуры среды от критической 20 мК

Подобная картина наблюдалась и при других начальных значениях температуры, однако вдали от критической точки равновесие достигалось быстрее.

CO₂ в пористых материалах

Зависимость мощности гетеродинного сигнала от температуры для свободного объема и пористых сред представлена на рис. 8а. Явно видно, что в пористой среде мощность рассеянного излучения значительно ниже по сравнению с мощностью рассеянного излучения в свободном объеме.

Зависимость ширины спектра от температуры при рассеянии в CO₂, находящемся в аэрогеле, представлена на рис. 8б. Видно, что ширина спектра внутри пористой среды ниже, чем в свободном объеме, и наклоны зависимости также отличаются от случая свободного объема. Для пористого стекла ширина спектра составляла ~1 кГц и практически не менялась в узком диапазоне температур (от -5 мК до 25 мК), для которого еще наблюдался сигнал рассеяния.

Необходимо отметить, что лоренцева форма спектра характерна как для CO₂ в свободном объеме, так и для CO₂ в пористой среде, однако ширина и мощность спектра заметно отличаются. Для CO₂, локализованного в ограниченном объеме, характерна меньшая ширина спектра и меньшая мощность, что, по-видимому, связано с ограничением длины корреляции за счет границ пор.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

CO₂ в свободном объеме

Для газа, находящегося в свободном объеме, сечение рассеяния на единицу объема описывается выражением [3]

$$\frac{1}{V} = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \rho S(q), \quad (2.1)$$

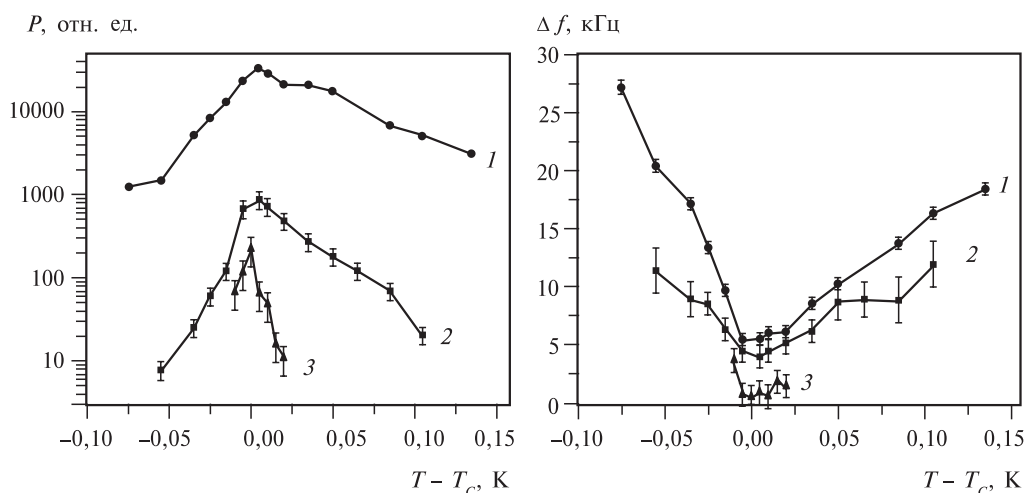


Рис. 8. Зависимости мощности (а) и ширины спектра (б) излучения, рассеянного в CO₂, находящемся в свободном объеме и в пористых средах:

1 — рассеяние в свободном объеме; 2 — рассеяние в аэрогеле; 3 — рассеяние в пористом стекле

где Ω — телесный угол рассеяния; $q = |\vec{k}_0 - \vec{k}_S|$ — волновой вектор рассеяния; $S(q)$ — структурный фактор, связанный с корреляционной функцией.

При прохождении излучения через слой толщиной L такой среды мощность P будет определяться законом Бугера:

$$P = P_0 \exp(-\mu L). \quad (2.2)$$

Полная мощность рассеяния будет

$$P_S = P_0 [1 - \exp(-\mu L)]. \quad (2.3)$$

Достаточно хорошим приближением для корреляционной функции является формула Орнштейна — Цернике $G_{OИ}(r) \approx \exp(-r/\xi)/r$ [3], для которой структурный фактор $S(q)$ имеет вид

$$S(q) \approx \frac{1}{R^2} \frac{\xi^2}{1 + q^2 \xi^2}, \quad (2.4)$$

где ξ — радиус корреляции флуктуации плотности (размер неоднородности); $q = |\vec{k}_0 - \vec{k}_S|$ — волновой вектор рассеяния; R — константа с размерностью $[M^{-1}]$.

Для получения коэффициента рассеяния μ необходимо проинтегрировать по всем направлениям выражение (2.1). Используя $S(q)$ для приближения Орнштейна — Цернике можно получить:

$$\mu = \frac{\pi}{4\lambda^2 R^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \rho \ln(1 + 4q^2 \xi^2). \quad (2.5)$$

Далеко от критической точки, когда $(q\xi)^2 \ll 1$ (гидродинамическая область), имеет место рэлеевское рассеяние $d\sigma \sim \lambda^{-4}$:

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \rho \frac{\xi^2}{R^2}, \quad (2.6)$$

$$P_S \approx P_0 \mu L. \quad (2.7)$$

Ширина рэлеевской компоненты спектра рассеяния в однокомпонентной жидкости или бинарной смеси равна скорости затухания флуктуаций параметра порядка, которая дается выражением [19]

$$\Gamma = (L/X)q^2, \quad (2.8)$$

где q — волновой вектор рассеяния, L — кинетический коэффициент Онсагера (теплопроводность для простой жидкости), X — обобщенная восприимчивость (ρC_p для простой жидкости). В работе [20] было отмечено следующее обстоятельство: по мере приближения к критической точке X сильно возрастает, тогда как L остается практически постоянным, то есть скорость затухания флуктуаций параметра порядка должна стремиться к нулю по мере приближения к критической точке. Этим объясняется тот факт, что при приближении к критической точке системе требуется все больше времени для установления равновесия.

Экспериментальные результаты для ширины линии вблизи критической точки можно аппроксимировать простой степенной зависимостью [3]

$$\Gamma/q^2 = D_0 t^{\gamma-\psi}, \quad (2.9)$$

где γ и ψ — показатели, характеризующие расходимость для параметров X и L соответственно. Фактически для простой жидкости величина, стоящая в правой части выражения (2.9), является температуропроводностью. Первоначально предполагалось, что «теплопроводность» (кинетический коэффициент Онсагера для однокомпонентной жидкости) вблизи критической точки не расходится. Тогда $\psi = 0$ и, поскольку $\gamma \approx 1,2$ (закон изменения теплоемкости был подтвержден экспериментально калориметрическими методами [6]), $(\gamma - \psi) \approx 1,2$. Однако эксперименты по измерению ширины линии рассеянного излучения для различных однокомпонентных жидкостей дали значения $\sim 0,7$, а для бинарных жидкостей — $0,63$ [21]. Таким образом получается, что «теплопроводность» также сильно расходится.

Универсальность критических свойств позволяет предполагать, что показатель расходимости $\phi = (\gamma - \psi)$ должен быть одинаков для всех простых жидкостей и бинарных смесей, однако наблюдалось явное различие: для CO_2 и ксенона $\phi \approx 0,74$, а для бинарных жидкостей $\phi \approx 0,63$. Предположение о влиянии примесей в чистых жидкостях опровергается результатами исследований, описанных в работах [22, 23], которые показали, что для достаточно высоких концентраций примесей критические свойства сохраняются, тогда как изменяется только критическая температура. Зенгерс [24] предположил, что более высокие значения ϕ , наблюдаемые для простых жидкостей, объясняются наличием нерасходящегося фонового члена в теплопроводности. Зенгерсом и Кейсом в работе [25] был предложен метод, позволяющий вычестить фоновую часть теплопроводности, в результате чего показатель расходимости ϕ для простых жидкостей уменьшается до $0,61 \div 0,64$ [25]. Измерения ширины линии Рэлея показывают, что вклад фоновой части в кинетический коэффициент Онсагера значительно меньше в случае бинарных смесей.

Для получения выражений для ширины линии рэлеевского рассеяния была предложена теория связанных мод, и было получено выражение для ширины линии рассеяния в среде вблизи критической точки [3]:

$$\Gamma^{\tilde{N}} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_S^* \xi} K_0(q\xi), \quad (2.10)$$

где $K_0(x) = \frac{3}{4} x^{-2} [1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \arctg(x)]$ — функция Кавасаки, η_S^* — сдвиговая вязкость.

Эта формула своим множителем перед функцией Кавасаки аналогична формуле для ширины линии из упрощенной капельной модели критической опалесценции, которая справедлива для «гидродинамической» области $\xi q \ll 1$. В такой модели среда вблизи критической точки рассматривается как капельки размером ξ , на которых происходит рассеяние. Ширина спектра будет определяться диффузией этих капелек и рассчитываться по формуле:

$$\Gamma = \frac{k_B T}{6\pi\eta \xi}, \quad (2.11)$$

где η — вязкость, T — температура, k_B — постоянная Больцмана.

Следует отметить, что как капельная модель, так и более усложненная модель связанных мод не дают для поведения ширины линии для чистых газов согласие

с экспериментальными данными. Известно, что для чистых газов экспериментальные зависимости не подчинялись соответствующим степенным законам, если не учитывать дополнительно фоновый член [3].

В более поздних работах [26] была предложена модель, базирующаяся на неасимптотической теории ренормгрупп. Авторами получены соотношения для ширины линии рэлеевского рассеяния вблизи критической точки. Эта модель хорошо согласуется с экспериментальными данными для чистых газов. При этом в фоновом члене уже не нужно учитывать нерегулярную часть зависимости теплоемкости от температуры, что значительно упрощает анализ экспериментальных данных. Показано, что в зависимости от величины волнового вектора рассеяния q , волнового вектора k_0 и величины корреляционной длины флуктуаций ξ могут осуществляться несколько степенных зависимостей Γ : $\Gamma \sim \xi^{-2+x_\lambda}$ при $\xi k_0 \rightarrow \infty$, $\Gamma \sim \xi^{-2}$ при $\xi k_0 \rightarrow 0$, где $x_\lambda + x_\eta = 1$, $x_\eta = 0,063$.

Из полученных нами измерений видна асимметрия поведения мощности обратно рассеянного излучения от температуры (рис. 4).

Отобразим амплитуду и ширину спектра выше критической точки в двойном логарифмическом масштабе (рис. 9). Для ширины спектра получилась линейная функция, что соответствует показателю ~ 1 для зависимости $f(\tau)$. При этом фоновый член в зависимости $f(\tau)$ брался как постоянная величина. Это хорошо согласуется с теорией, представленной в [26], в которой фоновый член не учитывает нерегулярное поведение теплофизических величин вблизи критической точки. Согласно соотношениям, полученным в [26], степенная зависимость f может лежать в интервале от $f \sim \xi^{-2+x_\lambda}$ до $f \sim \xi^{-2}$, что соответствует температурным зависимостям $\tau^{0,67}$ и $\tau^{1,87}$. Согласно этой теории в гидродинамической области ($\xi\tau \ll 1$) мощность рассеяния должна также подчиняться степенной зависимости, но с показателем 2η (см. выражение 2.6). Из экспериментальных результатов видна сильная асимметрия в зависимости $P(\tau)$ относительно критической точки. В однофазной области зависимость медленная и не степенная, тогда как для двухфазной области рост мощности рассеяния происходит значительно быстрее и по степенному закону с показателем, равным 1,9. Значительно меньшее рассеяние в двухфазной области по сравнению с однофазной при равных значениях τ объясняется тем, что мощность рассеянного излучения определяется изотермической сжимаемостью (см. выражения 1.2 и 1.3). В двухфазной области эта величина заметно меньше, поскольку при переходе через критическую точку измерения происходят уже не в среде с плотностью ρ_c , а в жидкой фазе, для которой сжимаемость значительно меньше.

На наш взгляд, нестепенная зависимость в однофазной области связана с тем, что при приближении к критической точке рассеяние становится достаточно сильным и сам зондирующий пучок ослабляется, т. е. обратное рассеяние подчиняется закону: $[1 - P_0 \exp(-2\mu(\tau)L)] \exp(-2\mu(\tau)L)$, где L — расстояние, на котором находится измерительный объем (в экспериментах $L \approx L_0$ — длина кюветы). Для больших τ , когда рассеяние малое, т. е. $\mu(\tau)L \ll 1$, получим степенную зависимость, т. к. $\exp[-2\mu(\tau)L] \approx 1 - 2\mu(\tau)L$. Это видно из рис. 9 а для больших $T - T_C$. Но наклон этого спада, так же как и для двухфазной области, соответствует показателю степени $\sim 1,9$. Такое поведение мощности рассеяния (со степенным показателем 1,9) не может быть объяснено в рамках известной теории критической опалесценции [3, 17].

Отметим, что вклад в ослабление пучка вносят как рассеяние, вызванное критической динамикой флуктуаций параметра порядка ($\mu \approx 0,3 \text{ см}^{-1}$ при $T - T_C = 10 \text{ мК}$),

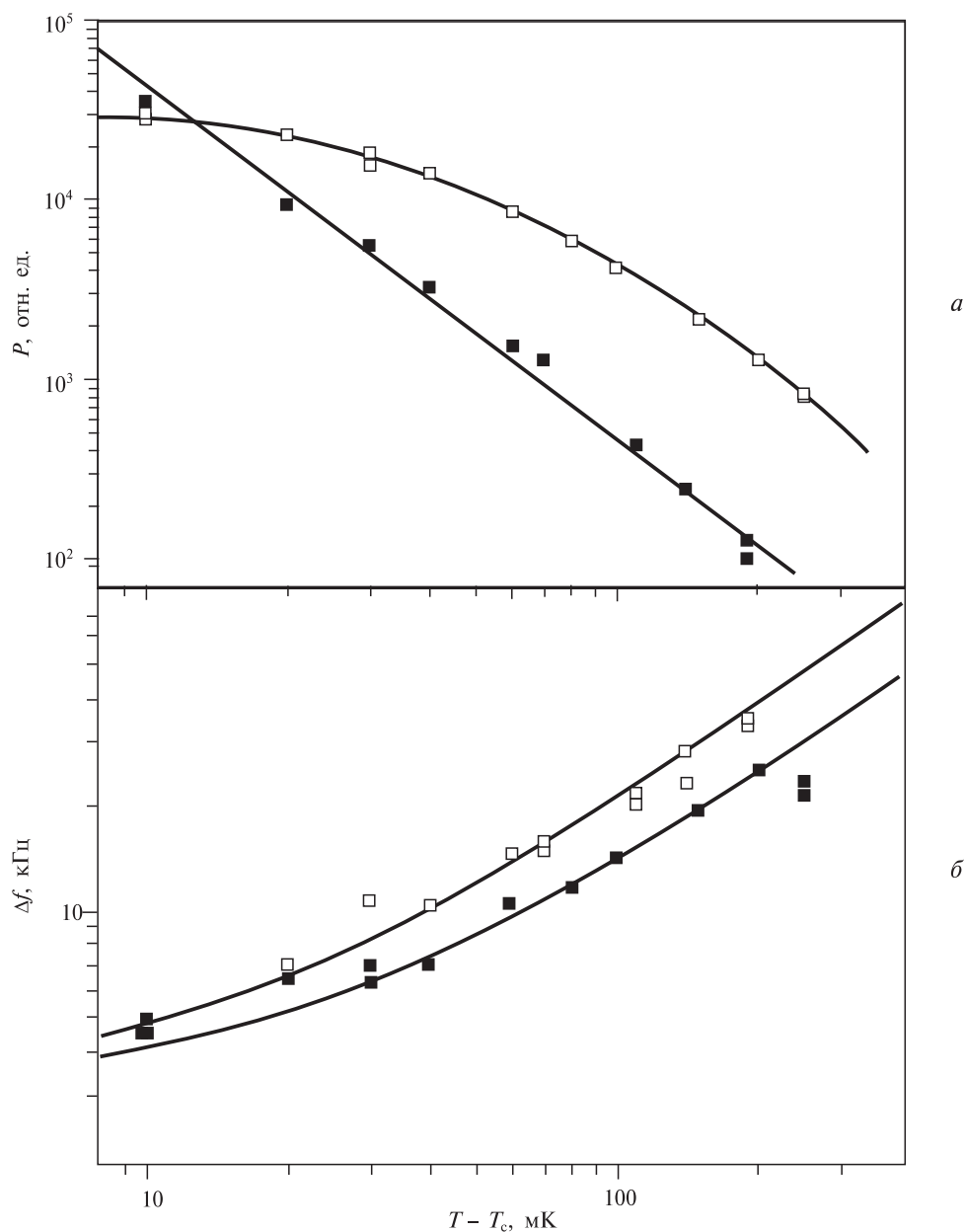


Рис. 9. Температурные зависимости (в двойном логарифмическом масштабе) мощности (а) и ширины спектра (б) излучения, рассеянного критическим CO_2 :

□ — однофазная область ($T > T_C$); ■ — двухфазная область ($T < T_C$)

так и более крупномасштабные флуктуации, вызванные нестабильностью температуры в кювете (нестабильность ± 5 мК), которое приводит иногда к полной блокировке проходящего через кювету пучка (на рисунке — провал при $T - T_C < 10$ мК). Это приводит к тому, что зависимость мощности обратно рассеянного излучения от температуры отличается от теоретической зависимости мощности рассеяния.

Также следует отметить, что для полученных зависимостей $P(\tau)$ и $f(\tau)$ степенные показатели не соответствуют капельной модели, тогда как соотношение между этими величинами сохранилось: $P(\tau) \sim f(\tau)^{-2}$.

CO₂ в пористых структурах

Ситуация радикально меняется, когда CO₂ находится в пористой среде. Из рис. 8 видно, что зависимости ширины спектра и мощности рассеяния сильно отличаются как по величине, так и по закону зависимости, которая уже существенно не степенная. На наш взгляд, это связано с ограничением размера флуктуаций размером пор. Известны измерения корреляционной длины флуктуаций параметра порядка (размера кластеров) вблизи критической точки (в свободном объеме), в которых она оказалась ~100 нм при температуре $T - T_c = 0,01$ К [3]. Для CO₂, находящегося в пористом аэрогеле (размер пор $8 \div 10$ нм) или пористом стекле типа Vycor (размер пор ~4 нм), стенки пор должны влиять на развитие кластеров молекул CO₂.

Таким образом, мощность и ширина спектра рассеянного излучения перестают подчиняться простым степенным зависимостям от размера кластера, и нарушается обратно-квадратичная зависимость между мощностью рассеяния и шириной спектра, согласно которой уменьшение частоты флуктуаций свидетельствует об увеличении масштаба флуктуаций, которое приводит к увеличению рассеяния. В случае наличия пор происходит уменьшение ширины линии и одновременное уменьшение мощности рассеяния.

Отметим, что уменьшение мощности рассеяния в $50 \div 200$ по сравнению со свободным объемом невозможно объяснить только наличием пористого вещества, которое приводит к уменьшению объема рассеяния. Такое влияние должно приводить к уменьшению сигнала лишь в несколько раз (~2 ÷ 3 раза при пористости $50 \div 90$ %). Это обстоятельство может указывать на то, что эффективный объем (в пределах каустики зондирующего пучка), из которого формируется гетеродинный сигнал, значительно меньше объема CO₂, находящегося в порах. Можно также предположить, что и длина корреляции флуктуаций параметра порядка (плотности) оказывается меньше, чем в свободном объеме.

Наконец, есть еще один эффект, к которому может приводить наличие границ пор, — сдвиг критической температуры [13]. В проведенных нами экспериментах этот эффект не наблюдался. На наш взгляд, подобное расхождение связано с тем, что в работах [14, 15] внутри пористой среды критическую точку определяют по излому зависимости амплитуды рассеяния от температуры. При этом рассеянное излучение регистрировалось по схеме прямого детектирования без анализа спектра флуктуаций. Мы же изучали спектр обратно рассеянного сигнала, т. е. ту часть рассеяния, которая формируется на динамических флуктуациях в объеме пор, приводящих к уширению спектра гетеродинного сигнала. В то же время ожидаемый и измеренный ранее сдвиг критической температуры [13 — 15] возникает из-за взаимодействия свободных молекул или кластеров CO₂ со стенками пор, которые имеют другие химические и физические свойства. Отсутствие в наших экспериментах сдвига критической температуры CO₂ в нанопорах по сравнению со свободным объемом может быть вызвано взаимодействием молекул CO₂, движущихся внутри поры, не непосредственно с материалом стенки поры, а со слоем адсорбированного на стенках пор CO₂. При этом наличие такого адсорбированного слоя приводит к дополнительному ограничению роста флуктуаций (за счет уменьшения объема поры, где могут свободно двигаться молекулы), а также к

уменьшению числа подвижных молекул CO_2 (и их кластеров), дающих вклад в сигнал на сдвинутой частоте (где и регистрируется сигнал). Все это и может вызывать наблюдаемое значительное уменьшение сигнала рассеяния в нанопористых стеклах по сравнению со свободным объемом.

ВЫВОДЫ

1. Методами обратного светорассеяния исследовано поведение флуктуаций плотности CO_2 , находящегося вблизи критической точки. Измерены зависимости мощности обратно рассеянного излучения и ширины его спектра от температуры для случая свободного объема и для CO_2 в пористых материалах (пористое стекло, аэрогель). В случае свободного объема получено, что ширина спектра флуктуаций обратно рассеянного излучения описывается степенной зависимостью: $df = f_0 \tau^{x_f}$, где $x_f \approx 0,98$.

2. Мощность обратно рассеянного излучения в двухфазной области имеет степенную зависимость вида τ^{-x_p} , где $x_p \approx 1,9$, тогда как в однофазной области зависимость не степенная, что, на наш взгляд, связано с ослаблением зондирующего пучка при приближении к критической точке.

3. Уровень сигнала обратного рассеяния в пористой среде (пористое стекло, аэрогель) существенно (в $10 \div 100$ раз) ниже по сравнению со свободным объемом.

4. С ростом температуры в однофазной области мощность сигнала рассеяния в свободном объеме спадает медленнее, чем мощность рассеяния в пористой структуре, что указывает на эффект влияния пористой структуры (ограниченного объема) на формирование критических флуктуаций.

5. В пористых материалах происходит уменьшение ширины доплеровского спектра рассеяния на флуктуациях плотности CO_2 (1 кГц в пористом стекле и 4 кГц в аэрогеле по сравнению с 6 кГц в свободном объеме при $T - T_C = 10$ мК). При удалении температуры от критической ширина спектра рассеяния в аэрогеле растет медленнее, чем в свободном объеме.

6. В нанопористом стекле не обнаружено изменений критических параметров CO_2 , определяемых по максимуму динамического рассеяния, что может объясняться существованием на поверхности пор адсорбированного слоя молекул CO_2 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность профессору Н. В. Кравцову и канд. физ.-мат. наук В. В. Фирсову за техническое содействие, а также РФФИ за финансовую поддержку (грант № 06-08-01629).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Darr J.A., Poliakoff M. Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 495.
2. Поляков М., Баграташвили В.Н. Российский химический журнал. 1999. Т. XLIII. № 2. С. 93.
3. Свинни Г., Камминз Г. Критические свойства жидкостей // Камминз Г., Пайк Э. Спектроскопия оптического смещения и корреляции фотонов. М.: Мир, 1978. С. 583.
4. Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M. Rep. Prog. Phys. 1999. Vol. 62. P. 1573.

5. MacFarland T., Barkema G.T., Marko J.F. Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. No. 1. P. 148.
6. Анисимов М.А. УФН. 1974. Т. 114. Вып. 2. С. 249.
7. McHugh M.A., Krukonis V.J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. 2nd edition. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994.
8. Cooper A.I.J. Mater. Chem. 2000. Vol. 10. P. 207.
9. Kazarian S.G. Polymer Science. Ser. C. 2000. Vol. 42. P. 78.
10. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: Изд-во ФЭН, 2000.
11. Зимняков Д.А. и др. Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. №4. С. 237.
12. Liu A.J., Durian D.J., Herbolzheimer E., Safran S.A. Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 65. P. 15.
13. Gelb L., Gubbins K., Radhakrishnan R., Sliwinski-Bartkowiak M. Rep. Prog. Phys. 1999. Vol. 62. P. 1573.
14. Melnichenko Y., Wignall G., Cole D., Frielinghaus H. Phys. Rev. 2004. Vol. E 69. P. 057102.
15. Wong P.Y., Kim S.B., Goldberg W.I., Chan M.H.W. Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 70. P. 954.
16. Chutko E.A., Tsygina S.I., Sviridova A.A., Bagratashvili V.N. Proc. SPIE. 2004. Vol. 5399. P. 115.
17. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
18. Гордиенко В.М., Коновалов А.Н., Кравицов Н.В., Путивский Ю.Я., Савин В.И., Фирсов В.В. Квантовая электроника. 1998. Т. 25. № 9. С. 849—852.
19. Swinney H.L., Henry D.L. Phys. Rev. A. 1969. Vol. 8. No. 5. P. 2586—2617.
20. Van Hove L. Phys. Rev. 1954. Vol. 95. No. 2. P. 249—262.
21. Swinney H.L., Cummins H.Z. Phys. Rev. 1968. Vol. 171. No. 1. P. 152—160.
22. Bak C.S., Goldberg W.I. Phys. Rev. Lett. 1969. Vol. 23. No. 21. P. 1218—1220.
23. Bak C.S., Goldberg W.I., Pusey P.N. Phys. Rev. Lett. 1970. Vol. 25. No. 20. P. 1420—1426.
24. Sengers J.V. Critical Phenomena. New York: Academic Press, 1971. P. 445.
25. Sengers J.V., Keyes P.H. Phys. Rev. Lett. 1970. Vol. 26. No. 2. P. 70—73.
26. Flossmann G., Folk R. Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62. P. 2460—2470.

DOPPLER SPECTROSCOPY OF NEAR-CRITICAL CARBON DIOXIDE IN FREE VOLUME AND NANO-PORES

¹V.N. Bagratashvili, ²K.P. Bestemyanov, ²V.M. Gordienko,
²M.V. Kondratyev, ¹A.N. Konovalov, ¹V.K. Popov

¹Institute of Laser and Information Technologies RAS, Troitck, Russia

²Physical Department and ILC, M.V. Lomonosov Moscow State University, Russia

The comparative study of optical properties of near-critical carbon dioxide in free volume and in nanopores is performed by optical heterodyning of laser light back-scattering. The universal $(T - T_c)/T_c^{0.63}$ law for temperature dependence of scattering spectral width is obtained for CO₂ in free volume, while for CO₂ in nanopores of aerogel and Vycor glass the significant change of scattering parameters is revealed. No alteration in the critical temperature of CO₂ (detected by the maximum of dynamic scattering) is found in nanopores relative to free volume; the latter is explained by the effect of adsorbed CO₂ layer on the nanopore surface.

Key words: critical point, phase transition, nanopores materials, optical heterodyning, critical opalescence.
