

ФЛУКТУАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА В РАСТВОРАХ

М. Ф. Вукс

Выводится выражение для флуктуационной производной $\left(\frac{\partial n^2}{\partial x}\right)_{\text{фл.}} = \left(\frac{\partial n^2}{\partial x}\right) \times$
 $\times \frac{3n^2}{2n^2+1} \frac{3}{n^2+2}$. Сравниваются с опытными данными рассчитанные по новой формуле интенсивности светорассеяния растворов в системах бензол—метанол, CCl_4 —метанол и CCl_4 —этанол. Обращается внимание на необходимость учета различия между флуктуационным и макроскопическим значениями производной $\frac{\partial n}{\partial c}$ при определении молекулярного веса полимера из интенсивности рассеяния света в растворах.

Оптическая поляризация в растворах

Подробный анализ явления рассеяния света в жидкостях привел нас к выводу, что величина $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}$, определяющая интенсивность рассеяния света на флуктуациях плотности, отличается от той же величины, полученной из опытов по сжатию изолированной макроскопической массы жидкости [1].

Покажем теперь, что аналогичный вывод необходимо сделать в отношении величины $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$, определяющей интенсивность рассеяния света на флуктуациях концентрации в двухкомпонентной смеси [2], согласно формуле

$$R_k = \frac{\pi^2}{2\lambda^4 N_A} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_{\text{фл.}}^2 \frac{x_1 x_2}{g} v, \quad (1)$$

где R_k — коэффициент концентрационного рассеяния света; λ — длина волны; N_A — число Авогадро; x_1, x_2 — мольные доли компонентов смеси; v — молярный объем раствора; $g = \frac{x_1 x_2}{RT} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)_p$, T , Φ — термодинамический потенциал Гиббса.

Обозначим через α_1 и α_2 поляризуемости молекул компонентов смеси, а через N_1 и N_2 их число в 1 см³ раствора. Тогда для вектора поляризации можно будет написать два выражения

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E, \quad P = (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2) F, \quad (2)$$

где $\varepsilon = n^2$ означает оптическую диэлектрическую проницаемость смеси, F — напряженность действующего поля

$$F = \frac{\varepsilon + 2}{3} E. \quad (3)$$

Сделаем два предположения.

1. Допустим, что молярные объемы двух компонентов смеси v_1 и v_2 в точности одинаковы. Это значит, что $\frac{N_A}{v_1} = \frac{N_A}{v_2} = N$, где N — число молекул в 1 см³.

2. Пусть при образовании смеси не происходит изменения объема — объем смеси в точности равен сумме объемов компонентов.

Первое предположение не имеет принципиального значения. От него мы потом легко избавимся. Второе предположение является существенным во всем ходе наших рассуждений.

Из наших предположений следует, что при всех изменениях концентрации число молекул в единице объема не меняется

$$N_1 + N_2 = N = \text{const}, \quad \Delta N_1 + \Delta N_2 = 0. \quad (4)$$

Пусть концентрация немного изменилась, тогда из формул (2) для изменения поляризации в общем виде получаем два выражения

$$\left. \begin{aligned} \Delta P &= \frac{\Delta \epsilon}{4\pi} E + \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \Delta E, \\ \Delta P &= (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta N_1 F + (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2) \Delta F. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Применим эти формулы к двум частным случаям: а) когда концентрация изменяется во всем макроскопическом объеме раствора и б) когда она меняется только в малом сферическом элементе объема, находящегося внутри большого объема раствора.

Макроскопическое изменение концентрации

Мы исходим из условия, что внешнее поле в объеме диэлектрика E задается, поэтому ни о какой зависимости этого поля от ϵ говорить не приходится. Но действующее поле F меняется в соответствии с изменением ϵ по формуле (3), поэтому в данном случае, когда изменяется диэлектрическая проницаемость всего раствора, мы будем иметь

$$\Delta E = 0, \quad \Delta F = \frac{\Delta \epsilon}{3} E, \quad (6)$$

и вместо (5) можем написать

$$\left. \begin{aligned} \Delta P &= \frac{\Delta \epsilon}{4\pi} E, \\ \Delta P &= (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta N_1 \frac{\epsilon + 2}{3} E + (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2) \frac{\Delta \epsilon}{3} E. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Сравнивая эти два выражения, получаем

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial N_1} = (\epsilon + 2) \frac{\frac{4}{3} \pi (\alpha_1 - \alpha_2)}{1 - \frac{4}{3} \pi (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}. \quad (8)$$

Воспользовавшись формулой Лорентц—Лоренца для растворов, преобразуем знаменатель

$$1 - \frac{4}{3} \pi (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2) = 1 - \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{3}{\epsilon + 2},$$

после чего формула (8) приобретает более простой вид

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial N_1} = (\epsilon + 2) \frac{4}{3} \pi (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\epsilon + 2}{3}. \quad (9)$$

Перейдем теперь от числа молекул в единице объема N_1 и N_2 к объемным концентрациям φ_1 и φ_2 .

$$\varphi_1 = \frac{N_1}{N}, \quad \varphi_2 = \frac{N_2}{N}, \quad \varphi_1 + \varphi_2 = 1, \quad N_1 = N\varphi_1, \quad N_2 = N\varphi_2, \quad \Delta N_1 = N\Delta\varphi_1$$

и, кроме того, сделаем замену с помощью формулы Лорентц—Лоренца

$$\frac{4}{3} \pi (\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{1}{N} \left(\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} \right),$$

где $\epsilon_1 = n_1^2$, $\epsilon_2 = n_2^2$ — оптические диэлектрические проницаемости компонентов в смеси. После этого формуле (9) можно придать окончательный вид

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi_1} \right) = (\epsilon + 2) \left(\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} \right) \frac{\epsilon + 2}{3}. \quad (10)$$

Полученную формулу легко обобщить на случай, когда молярные объемы компонентов неодинаковы. Пусть молярный объем второго компонента в m раз меньше, чем первого $v_1 = mv_2$. Обозначим через α'_2 поляризуемость небольшого коллектива из m молекул второго компонента, а через N'_2 их число в 1 см³ раствора $\alpha'_2 = m\alpha_2$, $N'_2 = \frac{N_2}{m}$, тогда по-прежнему можем написать

$$N_1 + N'_2 = N = \text{const}, \quad \Delta N_1 + \Delta N'_2 = 0$$

и весь предыдущий вывод остается неизменным, если мы везде заменим α_2 на α'_2 и N_2 на N'_2 . Но если мы также учтем, что

$$\alpha'_2 N'_2 = \alpha_2 N_2 \quad \text{и} \quad \frac{4}{3} \pi (\alpha_1 - \alpha'_2) = \frac{1}{N} \left(\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} \right),$$

то снова приходим к формуле (10). Таким образом, мы видим, что формула (10) остается справедливой во всех случаях независимо от молярных объемов компонентов смеси. Необходимым условием справедливости этой формулы является сохранение объема при смешении компонентов.

Флуктуационное изменение концентрации

Здесь мы рассматриваем изменение диэлектрической проницаемости в малом элементе объема, лежащего внутри большой массы раствора, которое в данном случае обязано флуктуации концентрации. Эти флуктуации вызывают отклонение поля E от его среднего значения. Не будем повторять всего того, что было сказано по этому поводу в предыдущей статье [1]. Напомним только, что всякое изменение ϵ на $\Delta\epsilon$ сопровождается отклонением поля от его среднего значения E на величину $\Delta E = -\frac{\Delta\epsilon}{3\epsilon} E$.

Иначе обстоит дело с действующим полем F . Здесь тоже, ссылаясь на предыдущую работу [1], мы ограничимся кратким замечанием: нельзя говорить о флуктуациях действующего поля, так как это поле в любой точке тела определяется диэлектрической проницаемостью всего диэлектрика, а не его локальным значением в данной точке.

Таким образом, при флуктуационных изменениях концентрации будем иметь

$$\Delta E = -\frac{\Delta\epsilon}{3\epsilon} E, \quad \Delta F = 0 \quad (11)$$

и вместо (5) получаем

$$\left. \begin{aligned} \Delta P &= \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} E - \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \frac{\Delta \varepsilon}{3\varepsilon} E, \\ \Delta P &= (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta N_1 \frac{\varepsilon + 2}{3} E. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Сравнивая последние два выражения, находим

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial N_1} = (\varepsilon + 2) \frac{4}{3} \pi (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1},$$

или после таких же преобразований, как в предыдущем случае, получаем окончательно

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi_1} \right)_{\text{фл.}} = (\varepsilon + 2) \left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \right) \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}. \quad (13)$$

Нет надобности доказывать, что эта формула также справедлива при любых соотношениях молярных объемов компонентов. Единственным условием является аддитивность объема при смешении.

Сравнение с другими формулами

Полученные нами формулы (10) и (13) показывают, что флуктуационное значение производной $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} \right)_{\text{фл.}}$ не совпадает с ее макроскопическим значением. Сравнение этих двух величин приводит к соотношению

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} \right)_{\text{фл.}} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} \right) \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{3}{\varepsilon + 2}, \quad (14)$$

которая показывает, что первая величина меньше второй. Соотношение (14) остается в силе при замене объемной концентрации φ молярной x . Если заменить одновременно ε на n^2 , то будем иметь

$$\left(\frac{\partial n^2}{\partial x} \right)_{\text{фл.}} = \left(\frac{\partial n^2}{\partial x} \right) \frac{3n^2}{2n^2 + 1} \frac{3}{n^2 + 2}. \quad (14')$$

Мысль о том, что флуктуационная величина производной не совпадает с ее макроскопическим значением, не является новой. Этой идеей мы обязаны Рокару [3]. Багавантам [4] вывел соотношение

$$\left(\frac{\partial n^2}{\partial x} \right)_{\text{фл.}} = \left(\frac{\partial n^2}{\partial x} \right) \frac{3}{n^2 + 2}, \quad (15)$$

которое отличается от нашего отсутствием множителя $\frac{3n^2}{2n^2 + 1}$. В его выводе не была учтена флуктуация поля E .

При вычислении интенсивности рассеяния света в растворах сероуглерод-ацетон Руссе, Лоше и Дестрио [5] также опирались на идею Рокара. Для нахождения $\left(\frac{\partial n^2}{\partial c} \right)_{\text{фл.}}$ они пользовались соотношением

$$n^2 - n_2^2 = Bc_1, \quad (16)$$

где B — постоянная, c_1 — весовая концентрация сероуглерода, n_2^2 — диэлектрическая проницаемость чистого ацетона. Эта формула также дает другой результат, чем наша.

Но ни формула (15), ни (16) не дают удовлетворительного согласия с опытом. В литературе отмечалось [6], что, если для вычисления интенсивности светорассеяния растворов пользоваться формулой (15), то получаются сильно заниженные значения интенсивности. С другой стороны, было отмечено, что если вообще не делать никакого различия между флук-

туационным и макроскопическим значениями производной $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$, то, напротив, получаются завышенные интенсивности светорассеяния растворов.

Сравнение новой формулы с опытом

Прежде всего сравним теоретические значения микроскопической величины $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$ с опытом. Совпадения можно ожидать только в тех случаях, когда при смешении компонентов не происходит изменения объема. Действительно сравнение показывает, что во всех случаях, когда отклонения от аддитивности незначительны, теоретические и опытные значения $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$

практически совпадают или сравнительно мало различаются между собой. На рис. 1 приведены кривые зависимости $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$ от объемной концентрации φ для систем: бензол—метанол, CCl_4 —метанол, CCl_4 —этанол. Теоретические зависимости изображаются всегда очень слабо вогнутыми линиями. Опытные кривые также во многих случаях являются почти прямыми. В приведенных примерах опытные кривые имеют чуть меньший наклон, чем теоретические, что связано со слабым отрицательным отклонением объема от аддитивности. В других случаях, когда имеет место положительное отклонение, наблюдается обратная картина — опытные кривые имеют больший наклон, чем теоретические. Но во всех случаях опытная и теоретическая кривая пересекаются. Все это свидетельствует о том, что формула (10) дает правильную величину для $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$ во всех случаях, когда объем аддитивен. Если этого не будет, то формулы (10), (13) примут, конечно, другой вид, но соотношение (14) всегда остается в силе. Поэтому в формуле (14) вместо теоретической величины $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$ можно подставить опытную, полученную из измерения зависимости показателя преломления от концентрации.

Переходим к сравнению теоретической и экспериментальной интенсивностей светорассеяния. Для выполнения теоретического расчета необходимо знать термодинамическую величину g в формуле (1). Мы выбрали системы: бензол—метанол, CCl_4 —метанол и CCl_4 —этанол, для которых имеются как термодинамические данные [7-9], так и измерения интенсивности светорассеяния. Значения $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$ были приведены выше (рис. 1).

Для перевода относительных интенсивностей светорассеяния, измеренных при 20°C и $\lambda 5460 \text{ \AA}$, в абсолютные мы приняли для бензола коэффициент рассеяния $R = 12.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, откуда для рассеяния на флуктуациях плотности получается $R_{пл} = 4.40 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Соответственно для CCl_4 и метанола будем иметь $R_{пл} = 3.95 \cdot 10^{-6}$ и $2.10 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [1].

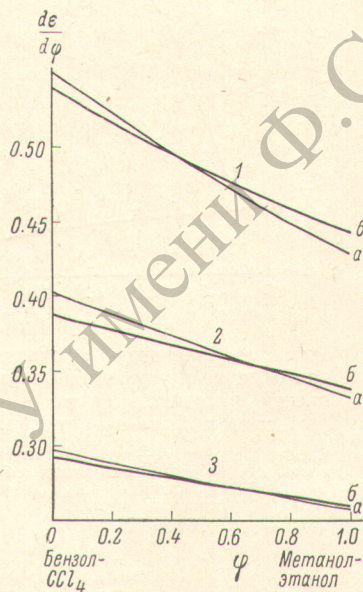


Рис. 1. Сравнение теоретических значений производной $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$, рассчитанных по формуле (10), с опытными, полученными из измерения зависимости показателя преломления от концентрации для систем: 1 — бензол—метанол, 20°C ; 2 — CCl_4 —метанол, 20°C ; 3 — CCl_4 —этанол, 25°C . а — теоретическая кривая, б — опытная.

На опыте измеряется полная интенсивность изотропного рассеяния

$$R_{\text{из.}} = R_{\text{пл.}} + R_{\text{к.}} \quad (17)$$

где $R_{\text{пл.}}$ — интенсивность рассеяния света на флуктуациях плотности раствора. Для расчета последней мы пользовались линейной интерполяцией

$$R_{\text{пл.}} = \varphi_1 R_1 + \varphi_2 R_2,$$

где R_1 и R_2 обозначают интенсивности рассеяния света на флуктуациях плотности чистого бензола (или CCl_4) и спирта; φ_1, φ_2 — их объемные доли.

Расчет по сжимаемости и показателю преломления с помощью формулы (13) предыдущей статьи [1] дает практически те же результаты.

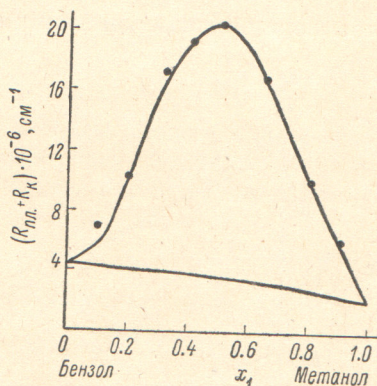


Рис. 2. Сравнение с опытными данными теоретических интенсивностей рассеяния света в растворах бензол—метанол.

Верхняя кривая — полная интенсивность изотропного рассеяния $R_{\text{из.}} = R_{\text{пл.}} + R_{\text{к.}}$, нижняя — $R_{\text{пл.}}$, точки — опытные данные.

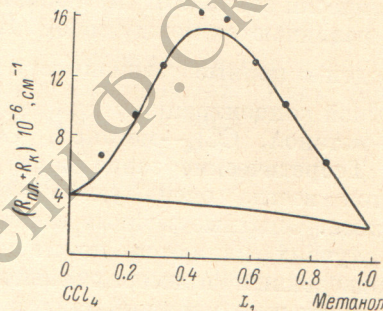


Рис. 3. Сравнение с опытными данными теоретических интенсивностей рассеяния света в растворах CCl_4 —метанол.

Результаты расчета и эксперимента для системы бензол—метанол представлены на рис. 2. Верхняя кривая изображает рассчитанную по формулам (1), (14), (17) интенсивность изотропного рассеяния раствора в зависимости от концентрации. Нижняя кривая выделяет рассеяние на флуктуациях плотности. Точками отмечены экспериментальные данные Шапаронова и Шленкиной [6]. Мы видим, что экспериментальные точки очень хорошо ложатся на теоретическую кривую. Лучшего согласия нельзя ожидать. Экспериментальные данные других авторов [10, 11], приведенные к «низким» значениям коэффициента рассеяния бензола, также хорошо укладываются на нашу теоретическую кривую.

На рис. 3 аналогичным образом изображены результаты теоретического расчета и эксперимента [6] для системы CCl_4 —метанол. Здесь согласие несколько хуже, но тоже можно считать вполне удовлетворительным, если учесть все возможные погрешности эксперимента, в том числе определения термодинамической величины g . Система CCl_4 —этанол изучалась Рождиной с соавторами [12], а также у нас. Для нее мы нашли удовлетворительное согласие между новой теоретической формулой и опытом.

Применение к растворам полимеров

Все вышеизложенное можно перенести на рассеяние света в растворах полимеров. При переходе от низкомолекулярных растворов к растворам полимеров очень слабых концентраций формуле (1) можно придать другой более удобный для этих целей вид

$$R_{\text{к.}} = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{\text{пл.}}^2 cM, \quad (18)$$

где c — весовая концентрация, M — молекулярный вес полимера. Совершенно очевидно, что в этой формуле также нельзя отождествлять флуктуационную производную $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{\text{фл.}}$ с макроскопической величиной, полученной из сравнения показателя преломления раствора и чистого растворителя согласно равенству

$$\frac{\partial n}{\partial c} = \frac{n - n_1}{c}. \quad (19)$$

Вместо этого в формулу (18) необходимо подставить выражение

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{\text{фл.}} = \frac{n - n_1}{c} \frac{3n^2}{2n^2 + 1} \frac{3}{n^2 + 2}. \quad (20)$$

Подобная замена естественно приводит к снижению теоретической интенсивности светорассеяния против прежней величины на 25—35% в зависимости от показателя преломления растворителя. При опытном определении молекулярного веса из интенсивности рассеяния света новая формула (20) приведет к более высокому молекулярному весу, чем старая (19).

Для получения правильного молекулярного веса при использовании старой формулы необходимо было градуировать установку по так называемым «высоким» значениям интенсивности рассеяния эталонных жидкостей. Теперь же при использовании новой формулы, учитывающей отличие $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{\text{фл.}}$ от $\frac{\partial n}{\partial c}$, правильный молекулярный вес может быть получен только при градуировке установки по «низким» значениям интенсивности. Для бензола эти значения равны при 20° С: для $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ — $12.6 \cdot 10^{-6}$ и $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ — $34.0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [1]. Интересно отметить, что поправочный множитель $\left(\frac{3n^2}{2n^2 + 1} \frac{3}{n^2 + 2}\right)^2$ в новой формуле для интенсивности светорассеяния, когда растворителем является бензол, почти в точности равен отношению «низкого» и «высокого» значений коэффициентов рассеяния бензола. Таким образом, получаемый из опытов по светорассеянию молекулярный вес остается неизменным, если одновременно с заменой выражения (19) на (20) мы изменим также градуировку установки.

Литература

- [1] М. Ф. Вукс. *Опт. и спектр.*, 25, 857, 1968.
- [2] Л. И. Лиснянский, М. Ф. Вукс. *Вестн. ЛГУ, сер. физ. и химия*, № 4, 67, 1962.
- [3] Y. Rosard. *J. Phys. et Rad.*, 4, 165, 1933.
- [4] S. Bhagavantam. *Scattering of light and the Raman effect*. India, 1940.
- [5] M. Destriau, R. Lochet, A. Rousset. *C. R. Acad. Sci.*, 298, 61, 1954; A. Rousset. *J. Phys. et Rad.*, 15, 71S, 1954.
- [6] М. И. Шахпаронов, Н. Г. Шленкина. *ЖФХ*, 28, 1910, 1954; Сб. «Термодинамика и строение растворов». Изд. АН СССР, 239, 1959.
- [7] G. Satchard, L. D. Ticknor. *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 3724, 1952.
- [8] J. A. Barker, J. Brown, F. Smith. *Disc. Farad. Soc.*, 15, 142, 1953.
- [9] A. Niini. *Ann. Acad. Sci. Fennicæ*, A55, № 8, 1940.
- [10] D. J. Coumou, E. L. Maskor. *Trans. Farad. Soc.*, 60, 1726, 1964.
- [11] M. Giurgea, L. Chita, C. Chita. *Studi Sic. Acad. R. P. Roum.*, 12, 805, 1961.
- [12] Г. П. Рощина, М. Н. Даденкова, В. А. Тарапон. *Укр. физ. ж.*, 1, 183, 1956.

Поступило в Редакцию 25 января 1969 г.