

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ШИРИНЫ ДЕПОЛЯРИЗОВАННЫХ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ В РАСТВОРАХ

Л. П. Калашикова и Н. К. Сидоров

Исследовано концентрационное уширение деполаризованных линий комбинационного рассеяния (ДЛКР) бензола, хлорбензола, циклогексана, CCl_4 , этилового спирта в растворах. Установлено, что уширение линии одного компонента при изменении концентрации раствора сопровождается или сужением или неизменностью ДЛКР другого компонента. Ширина многих ДЛКР очень слабо изменяется с концентрацией, тогда как при заданной концентрации раствора ширина сильно зависит от температуры. Высказано предположение, что концентрационное уширение ДЛКР имеет иную природу, чем температурное уширение (объясняемое броуновскими тепловыми переориентациями).

Введение

В работах [1-3] (там же дана библиография) установлено, что ширина деполаризованных линий комбинационного рассеяния (ДЛКР) в основном связана с хаотическими переориентациями молекул данной жидкости. Если это так, то ширина этих линий должна изменять свою величину в растворах при различных концентрациях, т. е. при различной величине межмолекулярного взаимодействия, которое в той или иной степени может затруднять тепловые хаотические переориентации молекул жидкости. Поэтому представляет интерес провести исследования ширины ДЛКР в растворах при различных концентрациях.

По этой проблематике в последнее время появился ряд работ [4-8], в основном для растворов с взаимодействием молекул типа водородной связи. Исследования в этих работах проводились лишь при нескольких отдельных концентрациях, что затрудняло получение наглядной картины изменения ширины ДЛКР с концентрацией раствора. Концентрационные изменения ширины некоторых поляризованных линий КР в растворах с молекулами, образующими водородные связи, изучались в работах [4-12].

В настоящей работе нами произведено исследование зависимости ширины ДЛКР бензола, хлорбензола, циклогексана, CCl_4 и этилового спирта в широком диапазоне изменений концентраций раствора. При исследовании концентрационной зависимости ширины линий КР данного вещества остальные четыре использовались в качестве растворителя.

Экспериментальная часть

Контуры линий КР регистрировались на спектрометре ДФС-12 с узкими щелями при возбуждении раствора линией 4358 Å от ртутной лампы низкого давления ДРС-600. Температура исследованных растворов была одинаковой и равнялась $30 \pm 5^\circ \text{C}$; изменялась только концентрация растворов. При данной концентрации раствора каждая линия КР регистрировалась не менее 6-10 раз. Ввиду того что наблюдаемые контуры ДЛКР имеют дисперсионную форму, а контур суммарной аппаратной функции

спектрометра близок к гауссовой форме, истинная ширина линии КР находилась по графику свертки дисперсионного контура с гауссовым. Эта процедура подробно описана в работе [1].

Полученные результаты и их обсуждение

Как показали эксперименты, ширина многих ДЛКР ($\rho \approx \frac{6}{7}$) крайне слабо изменяется при изменении концентрации растворов, однако некоторые из них обнаруживают значительное изменение ширины с концентрацией, что представлено на рис. 1—3. На этих же рисунках приведено несколько кривых, демонстрирующих неизменность ширины с концентрацией раствора (кривая 4 на рис. 1, кривые 2 и 3 на рис. 2). На рис. 1—3 по оси абсцисс откладывалось процентное содержание молекул исследуемого вещества (и одновременно вязкость раствора η), по оси ординат — истинная ширина ДЛКР.

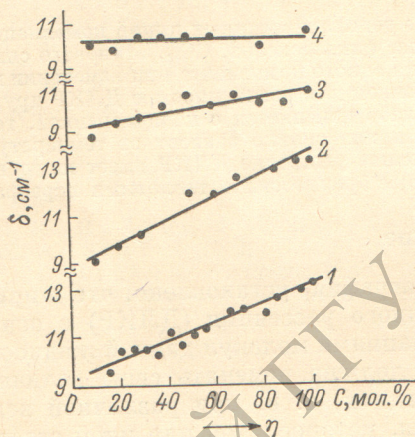


Рис. 1. Зависимость ширины ДЛКР от концентрации растворов.

Кривые 1 и 2 — для линии 1445 см^{-1} циклогексана в хлорбензоле и бензоле соответственно; кривые 3 и 4 — для линии $313 \text{ см}^{-1} \text{ CCl}_4$ в хлорбензоле и бензоле соответственно.

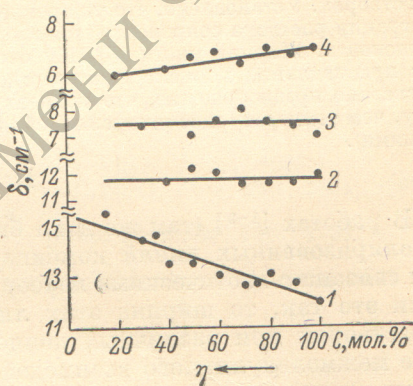


Рис. 2. Зависимость ширины ДЛКР от концентрации растворов.

Кривые 1 и 2 — для линии 1583 см^{-1} хлорбензола в циклогексане и CCl_4 соответственно; кривые 3 и 4 — для линии 606 см^{-1} бензола в циклогексане и CCl_4 соответственно.

Из представленных экспериментальных данных следует, что уширение линии одного компонента при изменении концентрации раствора сопровождается или сужением, или неизменностью ширины ДЛКР другого компонента, но нами не наблюдались случаи, чтобы ширины ДЛКР обоих компонент одновременно увеличивались (или уменьшались) с изменением концентрации раствора.

Например, ширина линии 1445 см^{-1} циклогексана растет при возрастании концентрации циклогексана в хлорбензоле и в CCl_4 (кривые 1 на рис. 1 и 3), тогда как ширины линий 1583 см^{-1} хлорбензола и $313 \text{ см}^{-1} \text{ CCl}_4$ уменьшаются в циклогексановых растворах (кривые 1 на рис. 2 и 2 на рис. 3). Наблюдаемый рост с концентрацией раствора ширины ДЛКР $313 \text{ см}^{-1} \text{ CCl}_4$ в хлорбензоле, 606 см^{-1} бензола в CCl_4 и 1445 см^{-1} циклогексана в бензоле (кривые 3 на рис. 1, 4 на рис. 2 и 2 на рис. 1) происходит при неизменной ширине линий КР 1583 см^{-1} хлорбензола в CCl_4 , $313 \text{ см}^{-1} \text{ CCl}_4$ в бензоле и 606 см^{-1} бензола в циклогексане (кривые 2 на рис. 2, 4 на рис. 1 и 3 на рис. 2).

В растворах этилового спирта не наблюдалось изменения ширины ДЛКР бензола, хлорбензола, циклогексана и CCl_4 (аналогично и линии

спирта не меняли своей ширины в этих растворителях), поэтому на рис. 1—3 не построено и соответствующих кривых.

Если считать [1-3], что уширение ДЛКР обусловлено главным образом броуновскими переориентациями молекул жидкости, то на основании приведенных экспериментальных данных можно было бы сделать заключение, что в растворе молекулы одного компонента увеличивают свою вращательную подвижность с повышением концентрации этого компонента, в то время как вращательная подвижность молекул другого компонента при этом либо уменьшается, либо остается неизменной. Однако, как выяснится из дальнейшего, такое заключение, по-видимому, неверно.

Из теории броуновского движения следует, что увеличение вязкости жидкости затрудняет хаотическое вращательное движение молекул и должно приводить к сужению ДЛКР. Действительно, для всех без исключения чистых жидкостей с увеличением их вязкости при понижении температуры ДЛКР сужаются, причем ширина изменяется линейно с изменением текучести $\frac{1}{\eta}$ [1-3]. В растворах при изменении их концентрации такое сужение ДЛКР с увеличением вязкости, по-видимому, тоже иногда имеет место. Например, при уменьшении концентрации бензола в CCl_4 вязкость раствора увеличивается по линейному закону и одновременно наблюдается монотонное сужение ДЛКР бензола 606 см^{-1} (кривая 4 на рис. 2).

Однако, как следует из наших измерений, в растворах часто наблюдается обратная картина, а именно: уширение ДЛКР с возрастанием вязкости раствора (кривые 1, 2, 3 на рис. 1 и 1 на рис. 2). На рис. 1 вязкость раствора монотонно возрастает с концентрацией, на рис. 2 — монотонно убывает, а на рис. 3 вязкость остается практически независимой от концентрации раствора. Имеют место также случаи изменения ширины ДЛКР при почти неизменной вязкости раствора (кривые 1 и 2 на рис. 3). В подавляющем же большинстве случаев ширина ДЛКР в растворах практически не зависит от вязкости раствора (см., например, кривые 4 на рис. 1, 2 и 3 на рис. 2; число таких примеров можно было бы значительно расширить, мы этого не делаем из-за экономии места).

Такие же факты, по-видимому, наблюдались в работах [4-8]. Например, с ростом концентрации хлороформа ширина ДЛКР 261 см^{-1} неизменна в диоксане, этиловом спирте и ацетоне [4, 5], а также в тиофене и пирроле [8], хотя при этом вязкость растворов изменялась значительно. Также неизменна ширина ДЛКР этилового эфира 2979 см^{-1} при возрастании концентрации эфира в хлороформе [4, 5], хотя вязкость раствора с концентрацией сильно уменьшается. Наблюдалось уширение ДЛКР 1305 и 1440 см^{-1} диоксана в воде, хлороформе и CCl_4 [6, 7] с ростом концентрации и одновременным ростом вязкости растворов.

Эти факты заставляют признать, что броуновское поворотное движение молекул жидкости не является главной причиной концентрационного уширения ДЛКР в растворах, хотя оно и дает вклад в уширение этих линий. По-видимому, причины изменения ДЛКР в растворах гораздо более сложны, чем в чистых жидкостях, где эти изменения довольно хорошо объясняются изменением хаотических переориентаций молекул с температурой (а следовательно, и вязкостью) жидкости [1-3].

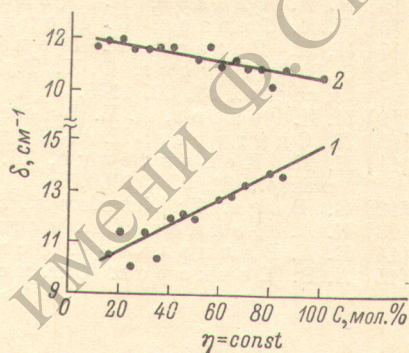


Рис. 3. Зависимость ширины ДЛКР от концентрации растворов.

Кривая 1 — для линии 1445 см^{-1} циклогексана в CCl_4 , кривая 2 — для линии 313 см^{-1} CCl_4 в циклогексане.

В растворах концентрационное изменение ширины ДЛКР обусловлено, вероятно, главным образом другими причинами [13-15]: уширением колебательных уровней при взаимодействии молекулы с ее ближайшим окружением, диссипативными процессами (связанными с переходом колебательной энергии в тепловое движение), диполь-дипольным взаимодействием, уширением линий при образовании ассоциатов и др.

В заключение авторы выражают сердечную благодарность Л. С. Стальмаховой за подробное обсуждение и М. Л. Кацу за интерес к данной работе.

Литература

- [1] А. В. Раков. Тр. ФИАН, 27, 111, 1964.
- [2] Н. И. Резаев. Вестн. МГУ, физ., астр., № 3, 24, 1969.
- [3] А. И. Соколовская. Тр. ФИАН, 27, 63, 1964.
- [4] Н. И. Резаев, К. Щепаняк. Опт. и спектр., 16, 436, 1964.
- [5] Н. И. Резаев, К. Щепаняк. Вестн. МГУ, физ., астр., № 2, 13, 1965.
- [6] Н. И. Резаев, К. Щепаняк. Опт. и спектр., 19, 738, 1965.
- [7] Н. И. Резаев, К. Щепаняк. Вестн. МГУ, физ., астр., № 3, 3, 1966.
- [8] Э. В. Сагитова, Ф. Х. Тухватуллин, А. К. Атаходжаев. Опт. и спектр., 26, 80, 1969.
- [9] Н. И. Резаев, А. Н. Васильева. Вестн. МГУ, физ., астр., № 1, 15, 1966.
- [10] Л. Сингурел, П. А. Бажулин. Вестн. МГУ, физ., астр., № 1, 11, 1967.
- [11] И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов, Хунь Хуэ. Опт. и спектр., 26, 956, 1969.
- [12] G. D ö g e. Zs. Naturforsch., 23a, 1130, 1968.
- [13] К. А. Валиев. Опт. и спектр., 11, 465, 1961.
- [14] К. А. Валиев, Л. Д. Эскин. Опт. и спектр., 12, 758, 1962.
- [15] А. В. Сечкарев. Опт. и спектр., 19, 724, 1965.

Поступило в Редакцию 19 января 1970 г.