

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ЖИДКОМ ДИОКСАНЕ

Ш. О. Отажонов, А. А. Айвазова и Б. М. Носенко

Проведено измерение температурного хода интенсивности поляризованной и деполаризованной компонент рассеяния, формы контура деполаризованной части рассеяния и температурного изменения формы контура в жидком диоксане. Результаты сравнены с рассеянием в бензоле. Показано, что наблюдаемые в рассеянии закономерности можно трактовать, исходя из механизма заторможенного вращения молекул жидкости с учетом специфики межмолекулярного взаимодействия в диоксане.

Данные о молекулярном рассеянии света в диоксане очень ограничены. Нет данных о температурном ходе рассеяния, о форме контура деполаризованной компоненты рассеяния. Рассеяние в диоксане, особенно деполаризованная часть, представляет интерес, в частности, из-за возможности сопоставления с рассеянием в бензоле. Молекула диоксана сходна с молекулой бензола как по характеру поляризуемости (обе молекулы имеют оси симметрии), так и по форме. Такое сходство молекул позволяет из сопоставления рассеяния в диоксане и бензоле оценить влияние на рассеяние света структуры жидкости.

Нами проведено исследование рассеяния в диоксане, а именно измерены интенсивности поляризованной и деполаризованной компонент рассеяния, их температурный ход, форма контура деполаризованной части рассеяния и температурные изменения интенсивности и формы контура. Измерения проделаны в интервале температур 20—100°С. Методическая часть мало отличается от описанной в работе [1]: прибор ДФС-4, осветитель с цилиндрической оптикой, источник — ртутная лампа низкого давления. Степень чистоты объекта контролировалась по отношению интенсивностей смещенной и несмещенной компонент Мандельштама—Бриллюэна поляризованной части рассеяния.

Измерения показали, что контур деполаризованной компоненты рассеяния хорошо представляется суперпозицией двух лорентцовских контуров. Это иллюстрируется рис. 1, где в координатах $(1/I) - \nu^2$ явно видны две области спрямления.

С изменением температуры форма контура изменяется. Это изменение формы контура связано как с изменением весов, так и полуширин лорентцовских составляющих (кривые 1 и 2). Данные по форме контура — полуширины и вес широкой составляющей — даны в таблице, где α_2 — вес широкого контура, δ_1 , δ_2 — полуширины узкого и широкого контуров соответственно, I_0 — интегральная интенсивность.

Сложный характер контура в настоящее время трактуется несколькими способами [2-5]. Нами рассматривается механизм, предложенный

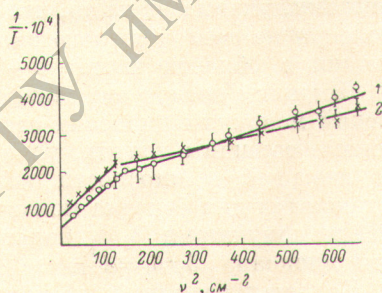


Рис. 1. Зависимость обратной интенсивности рассеяния от квадрата частоты для диоксана, при 20 (1) и 100°С (2).

Вещество	T, °C	δ_1 , см ⁻¹	δ_2 , см ⁻¹	α_2	I_0	Число обработанных контуров
C ₄ H ₈ O ₂	20	—	12	0.4	2100	14
	35	—	13	0.4	1600	12
	50	—	13	0.5	1550	12
	65	0.5	14.5	0.45	1600	12
	75	—	13	0.5	1800	16
	90	—	14	0.48	1900	16
Статистическая ошибка	100	—	14	0.52	2100	14
	—	—	±2	±0.02	±4%	—

ранее [6], а именно лорентцовские компоненты связаны с заторможенным вращением молекул относительно главных осей моментов инерции. Согласно этим представлениям, полуширины лорентцовских компонент определяются временами релаксации поворотных движений относительно соответствующих осей, а веса контуров должны быть близки к 0.5 для молекул, обладающих осью симметрии, приближаясь к этому значению с повышением температуры (из-за понижения корреляций ориентаций молекул). Такое следствие теории ранее хорошо было подтверждено измерениями на бензоле и его производных. Данные по диоксану, как видно из таблицы, также подтверждают эту точку зрения.

В работе [5] периферийные части контура рассеяния связываются с вибрационным броуновским движением молекул. Близкое совпадение весов, предсказываемых нашим механизмом с экспериментальными значениями, указывает на то, что рассеяние за счет вибрационного движения молекул не дает заметного вклада в контур деполаризованной части рассеяния в области частот 0—30 см⁻¹.

Широкий контур мы связываем с рассеянием за счет поворотных движений молекулы диоксана относительно оси ξ , проходящей через кислородные вершины кольца, узкий — с вращением относительно второй оси η , лежащей в плоскости кольца. Сопоставление полученных данных с таковыми для бензола показывает, что в диоксане контуры уже и отношение полуширин δ_2/δ_1 больше, чем в бензоле (для бензола $\delta_2/\delta_1=11$, для диоксана $\delta_2/\delta_1=24$).

Большая разница в полуширинах, т. е. во временах заторможенного вращения, в случае бензола вызывалась разной протяженностью молекулы относительно осей ξ и η (отношение длин $l_\xi/l_\eta=0.84$). В случае диоксана разница во временах релаксации может быть вызвана не только разной протяженностью молекулы (отношение протяженностей молекулы по осям η , вычисленное по длинам связей в приближении равенства углов, во всех вершинах кольца равно 0.81), но и большей анизотропией внутреннего поля из-за более низкой симметрии молекул. Большие времена релаксации в диоксане по отношению к таковым в бензоле макроскопически проявляются в большем значении вязкости диоксана.

Интенсивность деполаризованной части рассеяния в диоксане в 2.5 раза меньше, чем в бензоле. Степень деполаризации при комнатной температуре несколько выше, чем в бензоле. Уже это указывает на большую разницу структуры этих жидкостей. Действительно, анизотропия молекулы диоксана значительно меньше анизотропии молекулы бензола и близкие значения степеней деполаризации можно объяснить разной структурой ближнего порядка (корреляцией ориентации молекул). Еще в работе Ансельма [7] приводятся данные в пользу отрицательного значения фактора корреляции молекул бензола. Этот же результат следует из температурного хода деполаризованной составляющей рассеяния [8] и из электронографических исследований бензола [9]. Естественно, что при отрицательной корреляции анизотропия областей ближнего порядка будет меньше анизотропии молекулы; при положительной корреляции анизо-

тропия ближнего порядка может приближаться к анизотропии молекулы. Таким образом, можно предположить, что в диоксане высокие по отношению к бензолу значения степени деполаризации связаны с положительной корреляцией ориентации молекул. Такое предположение хорошо подтверждается и температурным ходом анизотропной части рассеяния (уменьшение интенсивности с ростом температуры до 55°C). Повышение температуры ведет к уменьшению степени корреляции и, следовательно, уменьшению интенсивности при положительной корреляции [7].

Температурный ход интенсивности рассеяния представлен на рис. 2. Температурный ход поляризованной части обычен — линейный рост с температурой (кривая 1 на рис. 2). Интенсивность деполаризованной части рассеяния проходит через минимум в области температур порядка $50\text{—}55^{\circ}\text{C}$ (кривая 2). Эту немонотонность температурного хода естественно

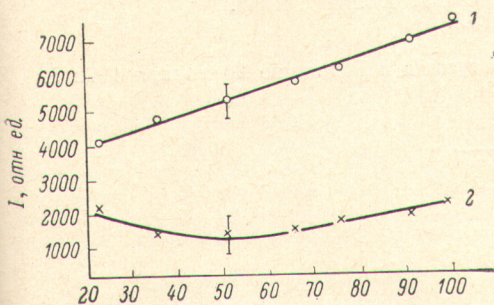


Рис. 2. Температурный ход интенсивности поляризованной (1) и деполаризованной (2) компонент рассеяния в диоксане.

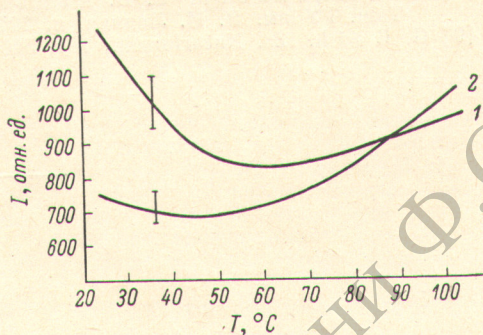


Рис. 3. Температурный ход деполаризованной составляющей по узкой (1) и по широкой (2) компонентам.

связать с какими-либо изменениями состояния жидкости. Такие процессы, как разрушение ассоциатов, нам кажутся маловероятными, так как температурный ход интенсивности поляризованной части рассеяния не обнаруживает отклонений от линейности.

На рис. 3 представлен температурный ход деполаризованной составляющей отдельно по узкой (кривая 1) и широкой (кривая 2) компонентам. Довольно отчетливо видно, что падение интенсивности до 50°C обусловлено в основном изменением интенсивности узкого контура, тогда как рост интенсивности после 50°C обусловлен в основном широким контуром. Такой характер температурных изменений можно трактовать следующим образом: ближний порядок в жидком диоксане характеризуется положительной корреляцией молекул по оси ξ (ось более заторможенного поворота) и отрицательной корреляцией по оси η (ось облегченного поворота). С ростом температуры разрушается сначала корреляция ориентации по осям ξ , а затем по осям η . Частично рост интенсивности в области температур выше 50°C связан с вкладом в деполаризованную часть рассеяния на флуктуациях анизотропии, вызванных вибрационным движением молекул. С этим же следует связать отклонение веса широкого контура при высоких температурах от теоретического значения.

В области температур около 50°C наблюдаются незначительные, но достоверные изменения полуширины широкого контура. Изменение ближнего порядка, естественно, ведет к изменению характера внутреннего поля, а следовательно, к изменению потенциальных барьеров, разделяющих квазиустойчивые состояния. Это в свою очередь ведет к изменению времени релаксации, определяющему ширину лорентцовских компонент контура рассеяния. Как видно из таблицы, такие изменения полуширин действительно наблюдаются. Об изменениях ширины узкого контура ничего нельзя сказать вследствие недостаточно высокого разрешения. Мы надеемся в дальнейшем за счет использования лазерных осветителей, повышения точности измерений и измерений во всем температурном ин-

тервале существования жидкой фазы более достоверно оценить ближний порядок и анизотропию межмолекулярного поля в диоксане и других жидкостях.

Литература

- [1] А. А. Айвазова, Б. М. Носенко. Научные тр. Таш. ГУ им. В. И. Ленина, в. 262, физика, Ташкент, 1964.
- [2] М. А. Леонтович. J. of Phys., 4, 499, 1941.
- [3] С. М. Рытов. ЖЭТФ, 33, 166, 1957.
- [4] К. А. Валиев. Опт. и спектр., 13, 505, 1962.
- [5] В. С. Старунов. Опт. и спектр., 18, 300, 1965.
- [6] А. А. Айвазова, Б. М. Носенко. Тр. комиссии по спектр. АН СССР, вып. 1, 3, М., 1965.
- [7] А. И. Ансельм. ЖЭТФ, 17, 439, 1947.
- [8] А. А. Айвазова, С. В. Деньгина, Б. М. Носенко. Научные тр. Таш. ГУ им. В. И. Ленина, в. 221, физика, Ташкент, 1963.
- [9] G. Roth. Zs. Naturforsch., 18a, 516, 1963.

Поступило в Редакцию 20 января 1972 г.