

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В РАСТВОРАХ С ПОВЫШЕННОЙ ВЯЗКОСТЬЮ

Н. К. Сидоров, Л. С. Стальмахова и Г. Л. Новикова

Исследована концентрационная зависимость деполаризованных линий (ДЛКР) и поляризованных линий (ПЛКР) комбинационного рассеяния в смесях пиридин—уксусная кислота, этиловый спирт—вода, уксусная кислота—вода, серная кислота—вода. Эти смеси благодаря сильному специфическому межмолекулярному взаимодействию имеют большие вязкости, причем почти для всех концентраций вязкость смесей выше вязкостей отдельных компонент и имеет максимум при определенных концентрациях. Показано, что ширины ДЛКР изменяются симбатно с вязкостью смеси, а не с ее текучестью. Это свидетельствует об очень малом влиянии броуновских переориентаций на концентрационное изменение ширины ДЛКР в изученных смесях (тогда как при температурном уширении деполаризованных линий это влияние является определяющим). Изменение ширины ПЛКР также проходит через максимум, однако уже при другой концентрации, чем это имело место для ДЛКР.

Введение

Ширина деполаризованной линии комбинационного рассеяния (ДЛКР) в жидкости, как известно, состоит из двух частей — ширины собственно колебательной линии и ширины ориентационного спектра и, следовательно, несет сведения как об энергетических состояниях молекулы, так и о модуляции колебательного движения молекулы броуновским поворотным движением. Очевидно, что межмолекулярное взаимодействие в жидкости должно оказывать влияние на обе составляющие комбинационной линии, с одной стороны, изменяя колебательные состояния и уширяя энергетические уровни, а с другой, — меняя подвижность молекул.

Обширные экспериментальные исследования влияния хаотических переориентаций на ширину ДЛКР при изменении температуры, а также при фазовых превращениях, проведенные различными исследователями [1-3], показали, что ориентационная составляющая ДЛКР во многом определяется вязкостью жидкости и существует прямая пропорциональная зависимость между шириной линии и текучестью $1/\eta$ (η — вязкость). В этих же работах [1-3] исследовалась концентрационная зависимость ширины ДЛКР в бинарных смесях, включая и смеси с сильным специфическим взаимодействием, причем предполагалось, что и в этом случае уширение ДЛКР определяется главным образом броуновскими поворотами молекул. Действительно, при растворении вещества в маловязких инертных растворителях при условии, что взаимодействие между разнородными молекулами меньше, чем между одинаковыми, следует ожидать аналогичной зависимости ширины ДЛКР от текучести раствора.

Однако, как показано в работе [4], даже в смесях, в которых отсутствует специфическое межмолекулярное взаимодействие, не существует закономерной связи между шириной ДЛКР и текучестью смеси. Этот же результат был получен и для смесей, компоненты которых в несколько раз отличаются по вязкости, хотя сами вязкости оставались все еще незначительными (менее 2 спз при 20° С). Отсюда был сделан вывод, что измене-

ние ширины ДЛКР в смесях (растворах) практически не связано с броуновским поворотным движением молекул.

Еще меньшего влияния броуновского поворотного движения на ширину ДЛКР следует ожидать в смесях, имеющих большие значения вязкости компонент. К числу таких смесей, как известно [5-8], относятся растворы, компоненты которых проявляют склонность к сильному специфическому взаимодействию, т. е. к образованию ассоциатов. Очень часто вязкость таких смесей превосходит вязкости отдельных компонент. Уменьшение вращательной подвижности молекул в этом случае должно было бы привести к сужению ориентационной части деполяризованной линии КР. Однако уширение собственно колебательной линии за счет сильного специфического взаимодействия может полностью завуалировать влияние броуновского поворотного движения на ДЛКР. В таких смесях сильные специфические межмолекулярные взаимодействия способны значительно уширить и поляризованные линии КР (ПЛКР) в растворах, которые при отсутствии специфического взаимодействия испытывают сравнительно малые изменения ширины при изменении концентрации [9, 10].

В связи со сказанным представляло интерес исследовать поведение ширины линий КР в вязких смесях в зависимости от концентрации смеси и сопоставить результаты с характером концентрационного изменения вязкости этих растворов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для исследования были выбраны смеси, обладающие относительно высокой вязкостью: пиридин—уксусная кислота (I), этиловый спирт—вода (II), уксусная кислота—вода (III), серная кислота—вода (IV). Эти смеси принадлежат к системам, имеющим экстремум на изотермах вязкости. Почти для всех концентраций вязкость выбранных смесей выше вязкостей чистых жидкостей и имеет максимум при определенных концентрациях.

Исследованы следующие деполяризованные и поляризованные линии КР в растворах: 1217 см^{-1} ($\rho=0.74$) и 1030 см^{-1} ($\rho=0.05$) пиридина в уксусной кислоте; 1047 см^{-1} ($\rho=0.52$) и 882 см^{-1} ($\rho=0.22$) этилового спирта в воде; 447 см^{-1} ($\rho=0.6$) и 894 см^{-1} ($\rho=0.2$) уксусной кислоты в воде; 560 см^{-1} ($\rho=0.81$) и 912 см^{-1} ($\rho=0.16$) серной кислоты в воде. Данные по частотам колебаний и степени деполяризации ρ взяты из книг [11, 12]. Измерения производились на спектрометре ДФС-12. Методика измерений ширины линий КР описана ранее [4].

Полученные результаты по концентрационной зависимости ширины линий КР для исследованных растворов представлены на рис. 1—4. Для сравнения там же (правая шкала) изображены изотермы вязкости [5, 6] изученных смесей при температуре 20—25° С. В связи с сильной гигроскопичностью серной кислоты и возможной неточностью в определении концентрации при приготовлении растворов, нами были проведены измерения вязкости и построена изотерма вязкости для смеси IV.

Д е п о л я р и з о в а н н ы е л и н и и. Как видно из рисунков, ни в одном случае не оказалось пропорциональности между шириной ДЛКР и текучестью раствора. Более того, наблюдается симбатное с вязкостью изменение ширины в зависимости от концентрации смеси. Это наиболее отчетливо проявляется в растворах, обладающих наиболее сильным изменением вязкости (рис. 1 и 4). Здесь кривые зависимости ширины ДЛКР от концентрации имеют максимумы, положение которых почти совпадает с максимумами на изотермах вязкости. Только в смеси III при малых концентрациях уксусной кислоты (рис. 3) и в смеси II при больших концентрациях этилового спирта (рис. 2) ширина ДЛКР практически не изменяется с вязкостью.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что вклад броуновского вращательного движения в концентрационное уширение ДЛКР крайне незначителен. Основной вклад в ширину деполаризованной линии в вязких растворах вносит специфическое взаимодействие, приводящее к образованию ассоциатов.

Известно [5, 7], что появление сингулярной точки на изотермах вязкости свидетельствует о процессах ассоциации в смеси, приводящих

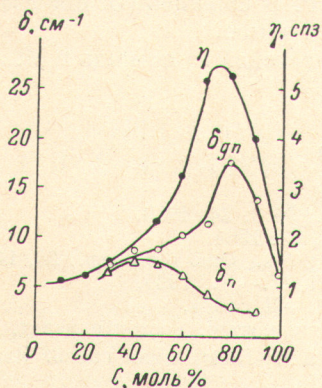


Рис. 1. Зависимость ширины ДЛКР 1217 см^{-1} (δ_{gn}), ПЛКР 1030 см^{-1} (δ_n) и вязкости (η) от концентрации пиридина в уксусной кислоте (C).

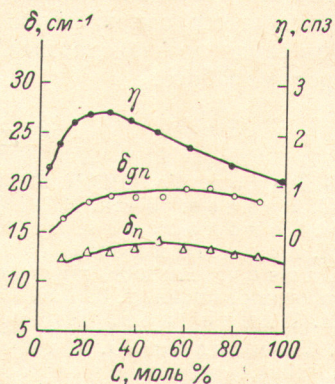


Рис. 2. Зависимость ширины ДЛКР 1047 см^{-1} (δ_{gn}), ПЛКР 882 см^{-1} (δ_n) и вязкости (η) от концентрации этилового спирта в воде (C).

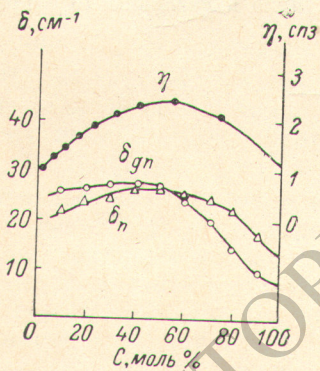


Рис. 3. Зависимость ширины ДЛКР 447 см^{-1} (δ_{gn}), ПЛКР 984 см^{-1} (δ_n) и вязкости (η) от концентрации уксусной кислоты в воде (C).

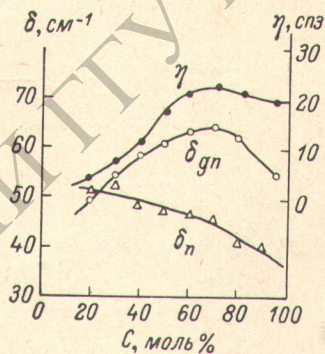


Рис. 4. Зависимость ширины ДЛКР 560 см^{-1} (δ_{gn}), ПЛКР 912 см^{-1} (δ_n) и вязкости (η) от концентрации серной кислоты в воде (C).

к образованию прочных химических комплексов при концентрациях, соответствующих этой точке. Если имеет место и обратный процесс диссоциации, сингулярная точка исчезает, максимум становится более сглаженным и широким. Изученные смеси принадлежат именно к таким системам. Вязкость таких смесей определяется не только тепловым движением, а главным образом структурой молекул, их взаимным расположением и величиной потенциала взаимодействия.

Аналогично этому и ширина деполаризованной линии и ее изменение с концентрацией обуславливается теми же причинами.

Поляризованные линии. Казалось бы, что только что перечисленные причины должны аналогичным образом влиять и на изменение ширины ПЛКР; ширина этих линий, как известно, от теплового движения почти не зависит, а определяется лишь характером внутримоле-

кулярных и межмолекулярных взаимодействий. Однако, как видно из рис. 1—4, эта аналогия, по-видимому, не имеет места. Лишь в отдельных случаях имеется сходство в концентрационных изменениях δ_n и δ_{gn} (рис. 2 и 3). В других же случаях поведение ПЛКР сильно отличается от поведения ДЛКР: на значительном участке концентраций δ_{gn} растет, а δ_n уменьшается с возрастанием концентрации (рис. 1 и 4). Практически ширина всех исследованных ПЛКР проходит через максимум, но при другой концентрации, чем это имело место для ДЛКР. К сожалению, пока затруднительно дать этому однозначную интерпретацию.

Авторы сердечно благодарны С. И. Дергачевой за помощь и М. Л. Кацу за интерес к 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] Л. П. Калашникова, Н. К. Сидоров. Опт. и спектр., 28, 1121, 1970.
- [5] Э. Гатчек. Вязкость жидкостей. ОНТИ, М.—Л., 1935.
- [6] Справочник химика, т. 3. Изд. «Химия», М.—Л., 1964.
- [7] Г. М. Панченков. Теория вязкости жидкостей. Гостоптехиздат, М., 1947.
- [8] Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. Изд. «Мир», М., 1964.
- [9] И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов, Хунь Хуэ. Опт. и спектр., 26, 956, 1969; 28, 680, 1970.
- [10] А. Е. Болдескул, И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов, Хунь Хуэ. Опт. и спектр., 29, 270, 1970.
- [11] К. Кольрауш. Спектры комбинационного рассеяния. ИЛ, М., 1952.
- [12] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.

Поступило в Редакцию 19 февраля 1973 г.