

ШИРИНА И ФОРМА КОНТУРА ЛИНИИ РЕЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ АНИЛИНА, ХИНОЛИНА И ДРУГИХ ЖИДКОСТЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Ф. Х. Тухватуллин, Ф. Ганиев, А. К. Атаходжаев и И. П. Клейнер

Исследовано распределение интенсивности в крыле линии Релея нитробензола, хинолина, анилина, бензола, сероуглерода и толуола в широкой области частот (0—100 см⁻¹) с применением гелий-неонового лазера. Показано, что распределение интенсивности для нитробензола, хинолина и анилина сложное и не описывается одной дисперсионной кривой. Для таких веществ предполагается наличие двух времен релаксации анизотропии. Для остальных жидкостей характер распределения интенсивности несколько отличается от первых. Показано, что с повышением температуры различные участки крыла линии Релея уширяются по-разному.

Исследования последних лет показывают, что распределение интенсивности в крыле линии Релея, если рассматривать широкую область частот, довольно сложно и не описывается одной дисперсионной релаксационной кривой. Однако исследование крыла проведено, на наш взгляд, недостаточно полно. Тщательное изучение распределения интенсивности во всей широкой области частот и для различного класса жидкостей позволило бы, как нам кажется, лучше понять происхождение крыла. Следует заметить, что именно с распределением интенсивности в крыле линии Релея и его изменением с температурой связывается температурное поведение тонкой структуры крыла.

В данном сообщении мы приводим результаты изучения контура линии Релея шести жидкостей: анилина, нитробензола, хинолина, бензола, сероуглерода и толуола. Первые три из шести указанных жидкостей при комнатной температуре имеют тонкую структуру в крыле [1, 2], остальные такой структуры не обнаруживают.

Исследования проводились на спектрометре ДФС-12 способом, описанным ранее [3]. В качестве возбуждающего света использовался лазер ЛГ-36А. Результаты приведены на рис. 1, 2. На рис. 1 в координатах $\sqrt{n-1}$ от $\Delta\nu$ (где $n = I_0/I$) приведены результаты, полученные по распределению интенсивности в линии рассеяния нитробензола, сероуглерода, толуола и бензола, а на рис. 2 — анилина и хинолина. Для этих жидкостей, как видно из рис. 2, распределение интенсивности в крыле изучено вплоть до 80—100 см⁻¹ от центра линии. Исключение составляет лишь анилин. Для этой жидкости нам удалось проследить за распределением интенсивности в области частот от 0 до 25 см⁻¹ рис. 2, А. Слабая интенсивность не позволила нам изучить более удаленные точки контура. Как видно из рисунков, при комнатной температуре в исследованной области частот распределение интенсивности для всех жидкостей не передается одной дисперсионной кривой. В случае дисперсионного распределения мы имели бы в этих координатах прямую линию. Для всех приведенных на графиках жидкостей зависимость $\sqrt{n-1}$ от $\Delta\nu$ имеет довольно сложный вид. Причем эта зависимость для разных жидкостей разная. Дело здесь

не только в различной ширине линий и разном наклоне этих кривых вблизи начала координат. Различие имеется в самом характере этой зависимости. Мы пока не будем рассматривать данные для анилина, так как нам удалось изучить для этой жидкости лишь сравнительно небольшой участок крыла. Сравнивая зависимость $\sqrt{n-1}$ от $\Delta\nu$ для нитробензола (рис. 1) и хинолина (рис. 2), с одной стороны, и бензола, сероуглерода и толуола (рис. 1), с другой, можно заметить, что для первых двух жидкостей на кривой зависимости $\sqrt{n-1}$ от $\Delta\nu$ можно выделить приблизительно три прямолинейных участка и затем участок быстрого спада интенсивности (область IV на рис. 1, 2). Иначе обстоит дело в случае

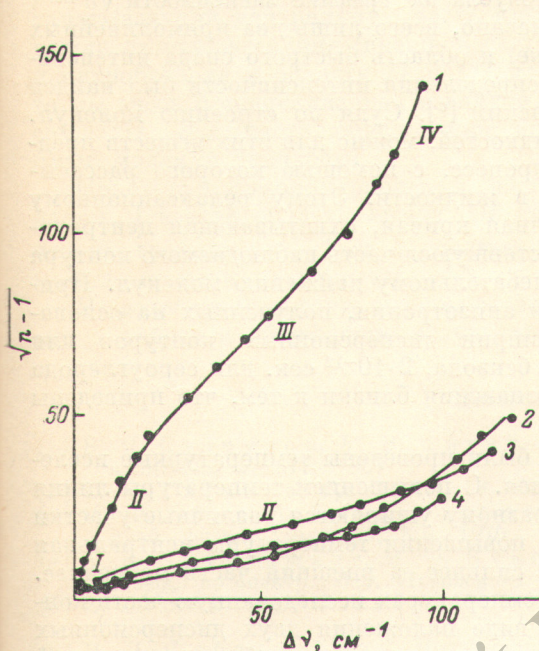


Рис. 1. Распределение интенсивности в крыле линии Релея.

1 — нитробензол, 2 — сероуглерод, 3 — толуол, 4 — бензол. $t=20^\circ\text{C}$.

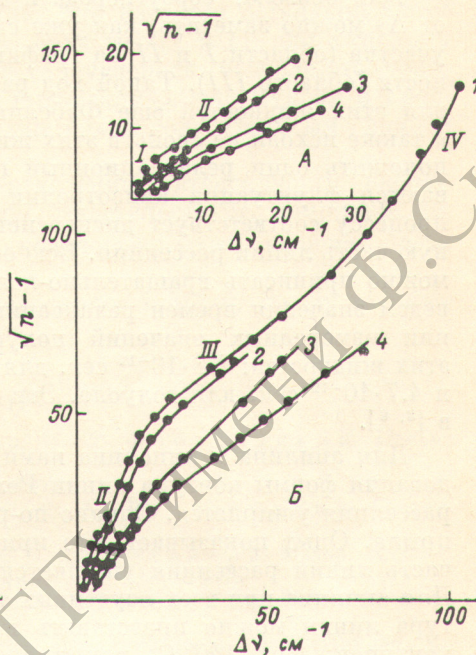


Рис. 2.

A — распределение интенсивности в крыле линии Релея анилина. 1 — 20, 2 — 60, 3 — 100, 4 — 140°C ; B — распределение интенсивности в крыле линии Релея хинолина: 1 — 20, 2 — 90, 3 — 150, 4 — 200°C .

бензола, сероуглерода и толуола. Для этих жидкостей можно на кривой заметить всего лишь два прямолинейных участка, а также, как и в случае первых жидкостей, область быстрого спада интенсивности. Такое различие в характере зависимости $\sqrt{n-1}$ от $\Delta\nu$ для рассматриваемых жидкостей обусловлено, как нам кажется, различным числом релаксационных процессов, с помощью которых расслаиваются флуктуации анизотропии в этих жидкостях. Для нитробензола и хинолина (по-видимому, и для анилина) существуют два таких релаксационных процесса — им соответствуют два первых приблизительно прямолинейных участка на кривой зависимости $\sqrt{n-1}$ от $\Delta\nu$ (вместо этих двух приблизительно прямолинейных участков можно получить две действительно прямые линии, если учесть влияние различных участков крыла друг на друга). Дисперсионные кривые, соответствующие этим участкам, имеют следующие полуширины: для первой области 0.22 см^{-1} , второй области 7.5 см^{-1} для хинолина, соответственно 0.26 и 7.8 см^{-1} для нитробензола и 0.42 и 12 см^{-1} для анилина. На основании этих значений полуширин линий при комнатной температуре для времени релаксации анизотропии, обусловленного тепловым броуновским движением, с которым связывают распределение интенсивности в ближней части крыла (первая дисперсионная область),

получаем следующие значения: $47 \cdot 10^{-12}$ сек. для хинолина, $40 \cdot 10^{-12}$ сек. для нитробензола и $25 \cdot 10^{-12}$ сек. для анилина. Второе число почти совпадает с тем, что было получено ранее другим методом [4], а также с данными [5].

Таким образом, мы считаем, что наблюдаемый контур линии рассеяния (центральная часть) для хинолина, нитробензола, по-видимому, и для анилина, есть результат наложения двух дисперсионных релаксационных контуров. Оставшаяся часть контура линии (за вычетом дисперсионных контуров), мы считаем, обусловлена вращательно-колебательным движением молекул.

Для бензола, сероуглерода и толуола на графике зависимости $\sqrt{n} - 1$ от $\Delta\nu$ можно заметить, как уже сказано, всего лишь два прямолинейных участка (области I и II на графике) и область быстрого спада интенсивности (область III). Такой ход распределения интенсивности был найден для этих жидкостей еще Фабелинским [6]. Судя по строению молекул, а также исходя из свойств этих жидкостей, можно для этих веществ предположить один релаксационный процесс, с помощью которого релаксуются флуктуации анизотропии в жидкости. Этому релаксационному процессу соответствует дисперсионная кривая, охватывающая центральную часть линии рассеяния. Всю оставшуюся часть наблюдаемого контура можно приписать вращательно-колебательному движению молекул. Приведем значения времен релаксации анизотропии, полученных на основании измеренных значений полуширин дисперсионных контуров для этих жидкостей: $2.8 \cdot 10^{-12}$ сек. для бензола, $2 \cdot 10^{-12}$ сек. для сероуглерода и $4.7 \cdot 10^{-12}$ сек. для толуола. Эти значения близки к тем, что приведены в [3, 6].

Для анилина и хинолина нами были проведены температурные исследования формы контура линии Релея. С повышением температуры линия рассеяния уширяется. Однако по-разному уширяются различные участки крыла. Опыт показывает, что при повышении температуры центральная часть линии рассеяния уширяется сильнее, а внешняя часть медленнее. Для анилина при всех изученных температурах исследованную часть контура линии можно представить в виде наложения двух дисперсионных контуров. При 140°C , например, ширина центральной дисперсионной кривой составляет 2.6 см^{-1} . Уширение больше чем в 6 раз по сравнению с шириной контура при комнатной температуре. Вторая дисперсионная кривая в этом интервале температур уширяется всего лишь на 2.5 см^{-1} и составляет при этой температуре величину 14.5 см^{-1} . Различие между этими кривыми как бы сглаживается и весь наблюдаемый контур становится как бы ближе к дисперсионному по форме.

Более полная картина уширения линии рассеяния с повышением температуры нами получена для хинолина рис. 2, Б. И здесь центральная часть линии рассеяния уширяется быстрее. В результате этого переходная область между первой и второй дисперсионными областями сглаживается. Вследствие этого уже при 90°C I и II области сливаются в одну. Область III остается почти без изменения. Наклон прямой не изменяется. По форме контур линии рассеяния приобретает примерно такой же вид, как контур линии рассеяния сероуглерода и бензола при комнатной температуре. Приведем значения полуширины дисперсионного контура, охватывающего центральную часть линии рассеяния при различных температурах: анилин — 20°C — 0.42 см^{-1} , 60°C — 1 см^{-1} , 100°C — 1.8 см^{-1} , 140°C — 2.65 см^{-1} ; хинолин — 90°C — 0.76 см^{-1} , 150°C — 0.96 см^{-1} и 200°C — 1.32 см^{-1} . Подсчеты времени релаксации анизотропии и затем энергии активации переориентации дают следующие значения: анилин — 3.7 ккал./моль , хинолин — 3 ккал./моль . Картина уширения линии рассеяния, аналогичная хинолину, наблюдается и для нитробензола.

Обобщая вышеизложенные результаты по изучению линии рассеяния хинолина, нитробензола, анилина и др. изученных жидкостей, можно сделать следующие выводы. Хинолину и нитробензолу и, по-видимому,

анилину при комнатной температуре соответствуют два релаксационных процесса, с помощью которых рассасываются флуктуации анизотропии. Этим релаксационным процессам соответствуют дисперсионные кривые, охватывающие ближнюю часть крыла линии рассеяния. С повышением температуры различие между двумя релаксационными кривыми стирается и в конце концов сводится на нет. Это значит, что при таких высоких температурах в рассасывании флуктуации анизотропии существенную роль играет лишь один релаксационный процесс. Для сероуглерода, бензола и толуола уже при комнатной температуре рассасывание флуктуаций анизотропии происходит с помощью одного релаксационного процесса. Этот релаксационный процесс и обуславливает дисперсионный контур, охватывающий центральную часть крыла. Что касается остальной части крыла линии рассеяния (внешней части) области III и IV для хинолина и нитробензола и области II и III для сероуглерода, бензола, толуола, то мы здесь придерживаемся взглядов, высказанных еще Вуксом и Гроссом [7-9]. Эта часть обусловлена вращательно-колебательным движением молекул жидкости.

Некоторая закономерность в распределении интенсивности наблюдается и в этой области крыла. Об этом свидетельствует, например, то, что на графике $\sqrt{n-1}$ от $\Delta\nu$ большое количество точек внешней части крыла ложатся на прямую.

В заключение авторы выражают благодарность М. Ф. Вуксу за интерес к работе и обсуждение результатов.

Литература

- [1] В. С. Старунов, Е. В. Тиганов, И. Л. Фабелинский. Письма в ЖЭТФ, 5, 317, 1967.
- [2] Е. В. Тиганов. Тр. ФИАН, 58, 42, 1972.
- [3] М. Ф. Вукс, А. К. Атаходжаев, Ф. Х. Тухватуллин. Соврем. проб. физич. химии, 5, 210, 1970.
- [4] А. К. Атаходжаев, М. Ф. Вукс, В. Л. Литвинов. Матер. X Всес. совещ. по спектр. Изд. Львовского унив., 1, 118, 1957.
- [5] E. Zamir, N. D. Gershon, A. Ven-Recuven. J. Chem. Phys., 55, 3397, 1971.
- [6] И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. Изд. «Наука», М., 1956.
- [7] Е. Ф. Гросс. Nature, 126, 400, 1930.
- [8] Е. Ф. Гросс. М. Ф. Вукс. Nature, 135, 100, 431, 1935.
- [9] Е. Ф. Гросс, М. Ф. Вукс. J. Phys., 7, 113, 1936.

Поступило в Редакцию 18 апреля 1973 г.