

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЖИДКОМ БЕНЗОЛЕ

Н.Б.Рождественская, Л.В.Смирнова

Экспериментально исследована интегральная интенсивность деполяризованного рассеянного света в бензоле в температурной области существования жидкости. Установлен немонотонный ход температурной зависимости. Сравнение с результатами расчетов молекулярной динамики, устанавливающих существование в жидком бензоле димеров с различной оптической анизотропией, позволяет сделать вывод о переходах между локальными структурами жидкого бензола.

При исследовании деполяризованного рассеянного света в жидком бензоле нами установлен факт немонотонной температурной зависимости интегральной интенсивности деполяризованного компонента рассеянного света. Интегральная интенсивность ДРС в жидкостях определяется частью тензора диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon'_{ik}$, обусловленной флуктуациями оптической анизотропии среды¹ (флуктуации в ориентации анизотропных молекул, деформации электронных оболочек, вызванные межмолекулярным взаимодействием в конденсированной фазе). Соответствующий коэффициент рассеяния для вертикальной поляризации падающего излучения связан с эффективной оптической анизотропией молекул в жидкости $\gamma_{\text{эфф}}^2$ следующим выражением

$$R_{\text{деп}}^z = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{7}{45} N_0 \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \gamma_{\text{эфф}}^2 F(n), \quad (1)$$

где $F(n)$ – поправка на показатель преломления учитывающая изменение апертурного угла, $((n^2 + 2)/3)^2$ – фактор внутреннего поля, N_0 – число молекул в единице объема и $\gamma_{\text{эфф}}^2 = \gamma_{\text{газ}}^2 g_2$, где g_2 – фактор ориентационных парных корреляций (ОПК). Для аксиально симметричных молекул

$$g_2 = 1 + \left\langle \sum_{k \neq l} \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta_{kl} - 1) \right\rangle, \quad (2)$$

где θ_{kl} – угол между осями пары соседних молекул. Значение $g_2 = 1$ соответствует отсутствию угловых корреляций в ориентации анизотропных молекул. В свою очередь, $g_2 > 1$ и $g_2 < 1$ соответствуют преимущественной параллельной или перпендикулярной ориентации соседних молекул². Для жидкого бензола $\gamma_{\text{эфф}}^2 = 24 \text{ \AA}^6$, при $\gamma_{\text{газ}}^2 = 33 \text{ \AA}^6$,³ т. е. $g_2^{20^\circ\text{C}} < 1$.

При нагревании отношение $R_{\text{деп}}^z / \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 N_0$ должно линейно расти с повышением температуры, что является следствием постепенного разупорядочения и стремления $\gamma_{\text{эфф}}^2$ к $\gamma_{\text{газ}}^2$ при приближении к температуре кипения.

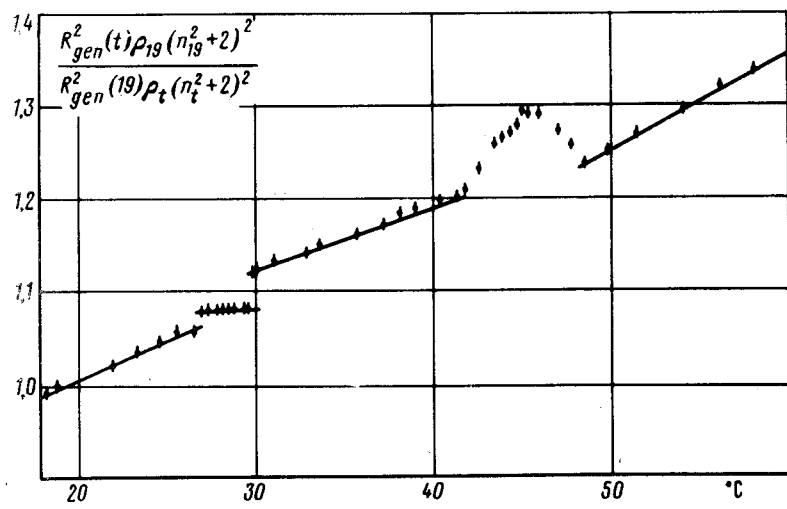


Рис. 1

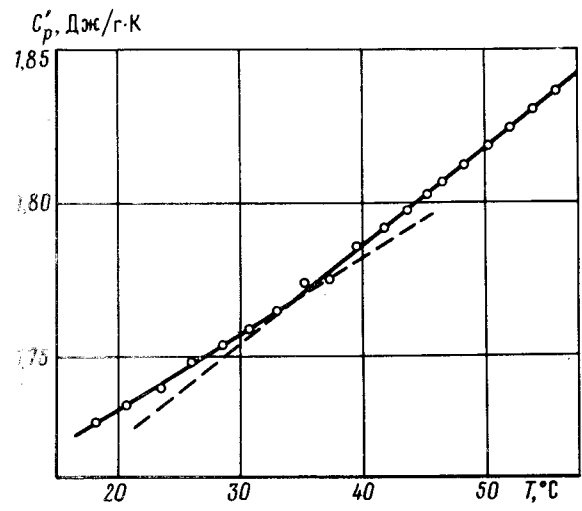


Рис. 2

Исследования температурной зависимости проводились на фотометре, сконструированном в лаборатории. Источник, He-Ne-лазер "Амазонка", $\lambda = 632,8 \text{ нм}$, 40 мВт; конструкция кюветы с рассеивающей жидкостью позволяла избавиться от паразитного света. В системе регистрации рассеянный свет попадает на охлаждаемый до -20°C фотокатод ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов, сигнал с ФЭУ-79 подается на интенсивметр ПИ-4, который производит дискриминацию импульсов по амплитуде, усиление и преобразование потока импульсов в аналоговый сигнал, регистрируемый самописцем КСП-4, на который одновременно подается опорный сигнал с ФЭУ-15А. Результаты измерений приведены на рис. 1, где по оси ординат отложено отношение $R_{\text{ген}}^2 \rho_{20} (n_{20}^2 + 2) / R_{\text{ген}}^2 \rho_t (n_t^2 + 2)$. Измерения проводились в интервале температур $5,5 \div 65^\circ\text{C}$. Бензол марки "для хроматографии" обезпывлялся и обезгаживался 4-х кратной вакуумной перегонкой в кювету. Каждая температура выдерживалась не менее 4-х часов с точностью до $0,3^\circ\text{C}$. На кривой рис. 1 можно выделить четыре прямолинейных участка с разными наклонами, соответствующих различным температурным интервалам. Их линейная аппроксимация и средние квадратичные ошибки даются формулами:

8 – 27°С	$(0,841 + 8,0 \cdot 10^{-3})$;	$\pm 1,7 \cdot 10^{-3}$
27 – 30°С	$(1,063 + 0,6 \cdot 10^{-3})$;	$\pm 0,7 \cdot 10^{-3}$
30 – 42°С	$(0,908 + 7,1 \cdot 10^{-3})$;	$\pm 2,6 \cdot 10^{-3}$
48,5 – 58°С	$(0,719 + 10,6 \cdot 10^{-3})$;	$\pm 2,2 \cdot 10^{-3}$

В области температур от 42 до 48,5°С наблюдается максимум интегральной интенсивности ДРС.

Сравнением результатов расчетов методом молекулярной динамики (МД) с многочисленными экспериментами по рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей ⁴ установлено, что в жидком бензоле могут существовать агрегаты молекул трех видов: а) *L*-конфигурация, в которой по крайней мере один водородный атом в молекуле, расположенной в начале координат, контактирует с водородным и углеродным атомами соседней молекулы, и пара молекул подобна скошенным зубчатым колесам, оси C_6 которых находятся под прямым углом друг к другу; б) "стопочная конфигурация" – одна молекула располагается над другой, центры колец несколько смещены; в) *T*-конфигурация, когда атом углерода одной молекулы располагается близко от центра другой молекулы, оси C_6 соседних молекул составляют угол близкий к 90°.

При температуре близкой к температуре плавления в структуре жидкого бензола, по-видимому, повторяется ближний порядок, подобный структуре кристалла, для которого характерна *T*-конфигурация ⁵. При повышении температуры возможно появление "стопочной" и *L*-конфигураций. В работе ⁶ установлено, что в парах бензола существуют димеры, обладающие дипольным моментом. Предполагается, что осуществляется *L*-конфигурация.

Вычисления МД показывают, что для бензола $g_2 > 1$, тогда как эксперимент по рассеянию дает всегда $g_2 < 1$, что, как показано в работе ⁴, является следствием совмещения положения максимумов функций угловых пространственных корреляций, соответствующих *T*-конфигурации и смещенной, параллельной конфигурации; т. е. близость фактора g_2 в бензоле к единице является результатом сосуществования "Т" и "стопочной" конфигураций.

На рис. 2 приведен температурный ход теплоемкости бензола. В области температур $> 30^\circ\text{C}$ наблюдается изменение наклона кривой в сторону увеличения; этот факт свидетельствует о повышении упорядоченности в системе. В области температур от 42 до 48,5°С, по-видимому, имеет место наибольшая упорядоченность структуры жидкого бензола.

Здесь нам кажется уместной следующая аналогия: если продвигаться от высоких температур к максимуму при 45°С, то вид кривой подобен кривой $R_{\text{деп}}^2(t)$ для изотропной фазы нематических жидких кристаллов при приближении к переходу в мезофазу ⁷.

Возможность макроскопического проявления структурных переходов в жидкой фазе рассмотрена в недавней работе Паташинского и др. ⁸.

Авторы приносят свою благодарность сотрудникам НПО Дальстандарт Ю.Р.Чашкину и А.Н.Столярову за проведение прецизионных измерений теплоемкости жидкого бензола. Авторы благодарят также М.Г.Васильеву за участие в измерениях интегральной интенсивности ДРС.

Литература

1. Гинзбург В.Л. Изв. АН СССР, сер. физ., 1945, 9, № 3.
2. Roshdestvenskaya N.B., Eidner K., Kostko A.F. WZ Rostok, 1977, 26, 617.
3. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах". Ленинград, ЛГУ, 1977.
4. Steinhäuser O. Chem. Physics, 1982, 73, 155.
5. Narten A.H. J. Chem. Phys., 1977, 67, 2102.
6. Jandač. Cetyl. J. Chem. Phys., 1975, 63, 1419.
7. Рождественская Н.Б., Эйджер К. Вестн. ЛГУ, сер. ф.-х. 1978, № 10, 50.
8. Mitus A.C., Patashinskii A.Z., Shymlo R.T. Phys. Lett. A, 1985, 113A, 41.