

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРА ДЕПОЛЯРИЗОВАННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАССЛАИВАНИЯ РАСТВОРА

Г.И. Колесников, В.С. Старунов, И.Л. Фабелинский

Установлено, что в растворе сероуглерод-этиловый спирт в области критической температуры расслаивания t_c крыло линии Релея и ориентационная часть линии комбинационного рассеяния (КР) $\nu = 656 \text{ см}^{-1}$ сильно сужаются. Обнаружено сильное сужение трех линий КР нитробензола в растворе нитробензол-н-гексан в области t_c .

1. Цель этой статьи – привести результаты изучения температурной кинетики ширин крыла линии Релея [1] (КЛР) и деполяризованной линии ком-

бинационного (Рамановского) рассеяния (КР) света [2] в растворе сероуглерод-этиловый спирт ($CS_2 - C_2H_5OH$) при приближении к критической температуре расслаивания раствора t_c и кратко сообщить о температурной зависимости ширины деполаризованных линий КР в растворе нитробензол-н-гексан. Сильное сужение КЛР при приближении к t_c в растворах нитробензол-н-гексан и н-додекан- β, β' -дихлор-диэтиловый эфир и немонотонный характер этого сужения наблюдались раньше [3, 4]. В этих растворах, состоящих из достаточно сложных молекул, температурные участки, где КЛР сильно сужается, перемежаются участками, где сужения практически нет. В растворе $CS_2 - C_2H_5OH$ ($t_c = -21,4^\circ C$) КЛР практически целиком определяется более простой линейной молекулой CS_2 , и CS_2 имеет также деполаризованную линию КР $\nu = 656 \text{ см}^{-1}$ (коэффициент деполаризации $\rho \sim 0,2$). Поскольку ширины КЛР и деполаризованной части линии КР одной и той же природы [5-8] и обусловлены ориентационным движением молекул, для его исследования можно использовать как КЛР так и КР. В этом и других растворах с сильной критической опалесценцией это особенно существенно, так как при неподходящей методике обработки спектров КЛР многократное рассеяние может существенно исказить результаты измерения, между тем, как на ширину линии КР оно никакого влияния не окажет.

2. Исследование КЛР осуществлялось на установке с интерферометром Фабри - Перо с областью дисперсии $16,7 \text{ см}^{-1}$. Спектр рассеянного света сканировался изменением давления в камере интерферометра. Рассеяние возбуждалось излучением He - He-лазера ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) мощностью $40 \div 50 \text{ мвт}$. КР возбуждалось излучением He - Cd¹¹⁴-лазера ($\lambda = 4416 \text{ \AA}$) мощностью $30 \div 40 \text{ мвт}$ и изучалось на дифракционном спектрографе ДФС-12 (дисперсия $4,6 \text{ \AA/мм}$). В обоих случаях угол рассеяния составлял 90° , возбуждающий свет был поляризован в плоскости рассеяния и, следовательно, в линии КР изучалась только ее деполаризованная часть. Регистрация рассеянного света осуществлялась методом счета фотонов. Температура, после перемешивания раствора, выдерживалась в течение $4 \div 6$ часов и поддерживалась с точностью $\pm 0,05^\circ$. Обработка результатов измерения КЛР проводилась так же, как в [4].

Для каждой температуры строилась зависимость обратной интенсивности I^{-1} от квадрата частоты $(\Delta\nu)^2$ и обрабатывалась та часть спектра, на которую свет многократного рассеяния, имеющий ширину аппаратного контура, не оказывал влияния. Согласно идее Собельмана [5], далее разработанной теоретически в [6] и подтвержденной экспериментально [7 - 10], часть полуширины деполаризованной линии КР $\delta\nu_{ор}$ обусловлена поворотным движением молекул. Исключая ширину аппаратной функции можно написать для полуширины¹⁾ линии КР [6, 7]: $\delta\nu_{кр} = \delta\nu_{ос} + \delta\nu_{ор}$, где $\delta\nu_{ос}$ - "остаточная" полуширина, которая практически не зависит от температуры, между тем, как $\delta\nu_{ор}$ зависит от абсолютной температуры T и вязкости η так же, как полуширина КЛР, а именно $\delta\nu_{ор} \sim T/\eta$. Для определения $\delta\nu_{ос}$ строится график зависимости $\delta\nu_{кр}$ в функции T/η . В критических смесях вдали от t_c , также

¹⁾ Полуширина определяется здесь, как половина ширины контура на высоте, равной $\frac{1}{2}I_{max}$, где I_{max} - интенсивность в максимуме.

как в не критических растворах и в чистых жидкостях [7] эта зависимость линейная. Экстраполяцией этой линейной зависимости к $T/\eta \rightarrow 0$, можно найти $\delta\nu_{OC}$ для исследуемого вещества и, следовательно, для каждой температуры определить $\delta\nu_{op}$ и время релаксации анизотропии $\tau = (2\pi c \delta\nu_{op})^{-1}$.

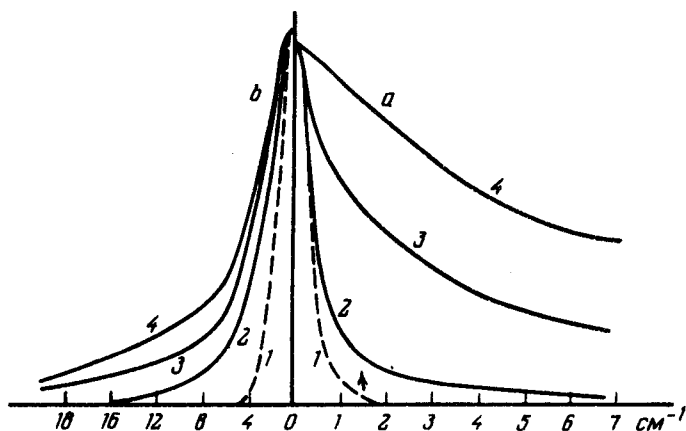


Рис. 1. Распределение интенсивности в крыле линии Релея (а) и в деполаризованной части линии $CS_2 \nu = 656 \text{ см}^{-1}$ (b) в растворе $CS_2 - C_2H_5OH$ при различных температурах: а - 1 - аппаратная функция; 2 - $\Delta t_c = 1,5^\circ$; 3 - $\Delta t_c = 20^\circ$; 4 - $\Delta t_c = 50^\circ$. б - 1 - аппаратная функция; 2 - $\Delta t_c = 0,4^\circ$ и $1,8^\circ$; 3 - $\Delta t_c = 5,6^\circ$; 4 - $\Delta t_c = 44^\circ$

3. На рис. 1 представлено распределение интенсивности КЛР (рис.1,а) и деполаризованной части линии КР (рис. 1,б) для нескольких температур в растворе $CS_2 - C_2H_5OH$. Обращалось КЛР' в области частот, больших $1,5 \text{ см}^{-1}$ (на рис. 1, а отмечено стрелкой). Из рис. 1, а следует, что если бы даже вся интенсивность в максимуме определялась только многократным рассеянием, то и тогда оно не могло влиять на распределение интенсивности КЛР на частотах, больших $1,5 \text{ см}^{-1}$, даже при $\Delta t_c = t - t_c$ (t - температура раствора). Полуширина КЛР и деполаризованной части линии $\nu = 656 \text{ см}^{-1}$ в температурном интервале от $\Delta t_c = 56^\circ$ до $\Delta t_c = .1^\circ$ уменьшаются на одну и ту же величину $\sim 2,2 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 2 представлена зависимость полуширины $\delta\nu_{кр}$ линии КР от T/η . Из рис. 2 следует, что в области температур от $\Delta t_c = 56^\circ$ до $\Delta t_c = 5^\circ$ $\delta\nu_{кр}$ линейно уменьшается с уменьшением T/η , а в области $\Delta t_c = 5 \pm 1,3^\circ$ $\delta\nu_{кр}$ резко сужается. Экстраполируя линейный участок графика рис. 2 к значению $T/\eta \rightarrow 0$, найдем $\delta\nu_{OC} = 0,85 \text{ см}^{-1}$, что совпадает, с точностью до ошибок опыта, с $\delta\nu_{OC}$ в чистом CS_2 , найденном нами и в [10]. $\delta\nu_{op} = \delta\nu_{кр} - \delta\nu_{OC}$ и из соотношения, указанного выше, можно найти температурную зависимость времени релаксации анизотропии τ .

На рис. 3 представлена зависимость $\ln \tau$ от $-\ln \epsilon$ ($\epsilon = \Delta t_c / T_c$, T_c - критическая температура расслаивания в $^\circ K$). Данные получены из измерений полуширины КЛР (кружки, треугольники) и из измерений полу-

ширины деполаризованной части линии КР (квадраты). Как следует из рис. 3, оба метода определения τ приводят к одним и тем же результатам. Из рис. 3 также следует, что в температурном интервале ($\Delta t_c = 4,6 \div 1,3$) быстрого изменения τ эта величина меняется в четыре раза, между тем, как вязкость меняется всего на 5%, и что имеется только один температурный интервал быстрого изменения полуширины или времени релаксации анизотропии в отличие от растворов, изученных в [4].

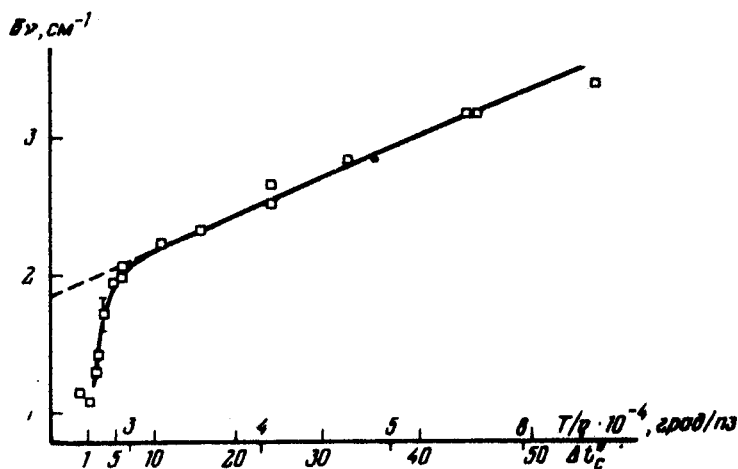


Рис. 2. Зависимость полуширины деполаризованной части линии $\nu = 656 \text{ см}^{-1}$ от T/η в растворе $\text{CS}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

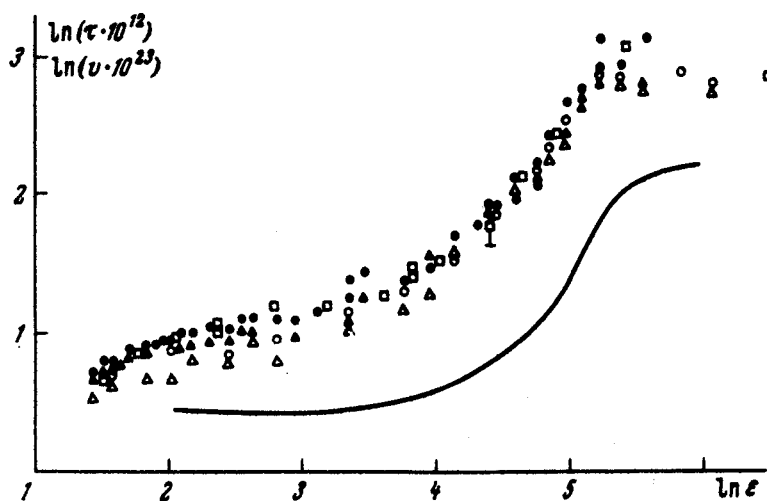


Рис. 3. Зависимость $\ln(\tau \cdot 10^{12})$ от $-\ln \epsilon [\epsilon = \Delta t_c / T_c]$ в растворе $\text{CS}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: ▲, Δ — крыло линии Релея, рассеянный свет поляризован в плоскости рассеяния, ●, ○ — крыло линии Релея, рассеянный свет поляризован перпендикулярно плоскости рассеяния, □ — деполаризованная часть линии $\nu = 656 \text{ см}^{-1}$; сплошная линия — зависимость $\ln V(V = kT\tau/\eta)$ от $-\ln \epsilon$, полученная усреднением зависимости $\ln \tau$ от $-\ln \epsilon$

Мы изучили также температурную кинетику трех линий КР нитробензола $\nu_1 = 610 \text{ см}^{-1}$ ($\rho = 0,87$), $\nu_2 = 1345 \text{ см}^{-1}$ ($\rho = 0,30$) и $\nu_3 = 1586 \text{ см}^{-1}$ ($\rho = 0,55$) в растворе нитробензол-н-гексан ($t_c = 20^\circ\text{C}$) в тех же экспериментальных условиях, что и КР в $\text{CS}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и нашли, что при приближении к t_c все три линии сильно сужаются, приблизительно на столько же, на сколько сужается КЛР в этом растворе [4]. Эти результаты полностью подтверждают существование эффекта сильного сужения КЛР [3, 4] и показывают, что в работе [11], где не наблюдалось сужение КЛР в растворе нитробензол-н-гексан, был применен не адекватный экспериментальный метод исследования температурной зависимости КЛР. Отметим, что различные линии КР нитробензола в растворе нитробензол-н-гексан сужаются в различных температурных интервалах, что так же, как и немонотонное сужение КЛР [2] наводит на мысль, что замедление поворотного движения молекул вокруг различных осей при приближении к t_c может происходить в различных температурных интервалах.

Более подробное изложение и обсуждение экспериментальных результатов будет сделано в другом месте.

В заключение авторы выражают благодарность В.П.Зайцеву за помощь в проведении эксперимента.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 июня 1976 г.

Литература

- [1] И.Л.Фабелинский. Молекулярное рассеяние света, М., изд. Наука, 1965.
- [2] К.Кольбрауш. Спектры комбинационного рассеяния. М., ИИЛ, 1952.
- [3] А.К.Атаходжаев, Л.М.Кашаева, Л.М.Сабиров, В.С.Старунов, И.Л.Фабелинский, Т.М.Утарова. Письма в ЖЭТФ, 17, '95, 1973.
- [4] I. L. Fabelinskii, V. S. Starunov, A. K. Atakhodzaev, L. M. Sabirov, T. M. Utarova. Opt. Commun., 15, 432, 1975.
- [5] И.И.Собельман. Изв. АН СССР, сер. физич., 17, 554, 1953.
- [6] К.А.Валиев. ЖЭТФ, 40, 1832, 1961.
- [7] А.В.Раков. Труды ФИАН СССР, 27, 111, 1964.
- [8] А.И.Соколовская. Труды ФИАН СССР, 27, '63, 1964.
- [9] Г.И.Зайцев, В.С.Старунов. Оптика и спектроскопия, 19, 893, 1965.
- [10] F. J. Bertoli. T. A. Litovitz. J. Chem. Phys., 56, 404, 1972.
- [11] D. Beysens, A. Bourgou, G. Zalczner. Opt. Commun., 15, 436, 1975.