

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАССЛАИВАНИЯ РАСТВОРА

Г.А.Казунина, Д.В.Алексеев

Обнаружено сильное сужение поляризованной линии $\nu = 894 \text{ см}^{-1}$ уксусной кислоты в растворе циклогексан-уксусная кислота в области критической температуры расслаивания.

1. В первых работах по изучению температурной кинетики деполяризованных линий комбинационного рассеяния (КР) света в расслаивающихся растворах [1,2] установлено сильное сужение ориентационной части линии КР $\delta\nu_{\text{ор}}$ при подходе к критической температуре расслаивания t_c со стороны однородной фазы, что объяснялось увеличением времени релаксации анизотропии τ в полученной Собельманом зависимости $\delta\nu_{\text{д.ор}}$ от τ [3].

В настоящей работе исследована температурная зависимость ширины линий КР в расслаивающемся растворе циклогексан-уксусная кислота ($t_c = 4,8^\circ\text{C}$) и обнаружено, что наряду с деполяризованной линией $\nu = 1029 \text{ см}^{-1}$ циклогексана сильное сужение претерпевает поляризованная линия $\nu = 894 \text{ см}^{-1}$ уксусной кислоты, относящаяся к крутильным колебаниям группы ОН [4] (эта линия активна также и в спектре ИК поглощения). Согласно [3] поворотное движение молекул не оказывает непосредственного влияния на ширины поляризованных линий.

2. Так как линия $\nu = 894 \text{ см}^{-1}$ активна в спектре ИК поглощения (т.е. соответствующее колебание молекулы индуцирует дипольный момент d), а молекулы уксусной кислоты обладают постоянным дипольным моментом $D = 1,63D$ [5], сильное сужение данной линии можно объяснить, если предположить, что поворотное движение молекул оказывает влияние на ее ширину опосредованно, через релаксацию колебательного возбуждения, обусловленную диполь-дипольным взаимодействием. Согласно

[6], зависящая от абсолютной температуры часть полуширины поляризованной линии

$$\delta\nu_{\text{п.ор.}} \sim D^2 d^2 \left\{ (\nu\tau)^{-1} + \frac{\sqrt{3}}{2} (\nu\tau)^{-1/2} \right\} \quad (1)$$

тогда как для деполаризованной линии $\delta\nu_{\text{д.ор.}} = (2\pi c\tau)^{-1}$ [3]. Отсюда видно, что при приближении к t_c (когда τ растет) температурный ход $\delta\nu_{\text{п.ор.}}$ будет определяться, главным образом, вторым слагаемым в фигурных скобках. Если аппроксимировать поведение $\delta\nu_{\text{п.ор.}}$ и $\delta\nu_{\text{д.ор.}}$ вблизи t_c степенной зависимостью

$$\delta\nu_{\text{д.ор.}} \sim \epsilon^{\alpha_{\text{д}}}; \quad \delta\nu_{\text{п.ор.}} \sim \epsilon^{\alpha_{\text{п}}}; \quad \epsilon = (T - T_c) / T_c$$

то, так как $\tau \sim \epsilon^{-\sigma}$ [2], из зависимости полуширин $\delta\nu_{\text{д.ор.}}$ и $\delta\nu_{\text{п.ор.}}$ от времени релаксации анизотропии τ должно следовать, что отношение показателей $\alpha_{\text{д}} / \alpha_{\text{п}} \approx 2$.

3. Комбинационное рассеяние возбуждалось излучением гелий-кадмиевого лазера ЛГ-31 ($\lambda = 4416 \text{ \AA}$) и регистрировалось на дифракционном спектрометре ДФС-12 (дисперсия $4,6 \text{ \AA/мм}$). Температура раствора поддерживалась с точностью не хуже $\pm 0,1^\circ$ в течение $4 \div 5$ часов. Аппаратная функция прибора имела гауссову форму с полушириной $1,5 \text{ см}^{-1}$.

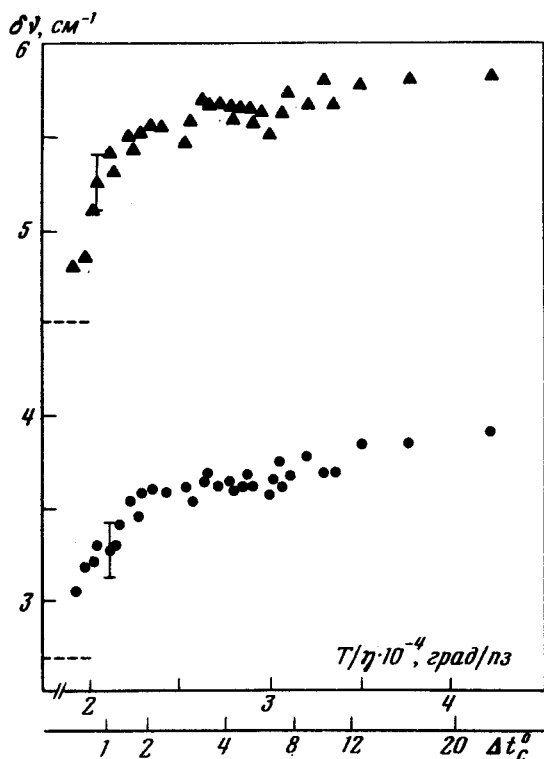


Рис. 1. Зависимость полуширин деполаризованной линии $\nu = 1029 \text{ см}^{-1}$ (▲) циклогексана и поляризованной линии $\nu = 894 \text{ см}^{-1}$ (●) уксусной кислоты от T/η в растворе циклогексан-уксусная кислота. Пунктир — "оследиточная ширина"

На рис. 1 представлена температурная зависимость полуширин исследованных линий, редуцированных к идеальному спектральному прибору.

Обработка спектров деполаризованного КР производилась как и в [1, 2]: полуширина линии представлялась в виде $\delta\nu = \delta\nu_{\text{ост.д.}} + \delta\nu_{\text{д.ор.}}$, где "остаточная" ширина определялась экстраполяцией к бесконечной вязкости η линейного участка в зависимости полуширины $\delta\nu$ от T/η в области $t - t_c > 10^\circ$. "Остаточная" ширина поляризованной линии определялась следующим образом: вдали от t_c время релаксации анизотропии $\tau \sim T/\eta$ и температурная зависимость полуширины $\delta\nu_{\text{П}}$ аппроксимировалась выражением (сравни с (1))

$$\delta\nu_{\text{П}} = \delta\nu_{\text{П.ост.}} + \alpha(T/\eta)^{1/2} + \beta(T/\eta)$$

коэффициенты которого определялись методом наименьших квадратов по результатам измерений полуширин вдали от критической температуры ($t - t_c > 10^\circ$). Показатели степени $\sigma_{\text{Д}}$ и $\sigma_{\text{П}}$ определялись по прилегающему к t_c линейному участку зависимости $-\ln \delta\nu_{\text{ор}}$ от $-\ln \epsilon$ (рис. 2).

$-\ln \delta\nu_{\text{ор}}$

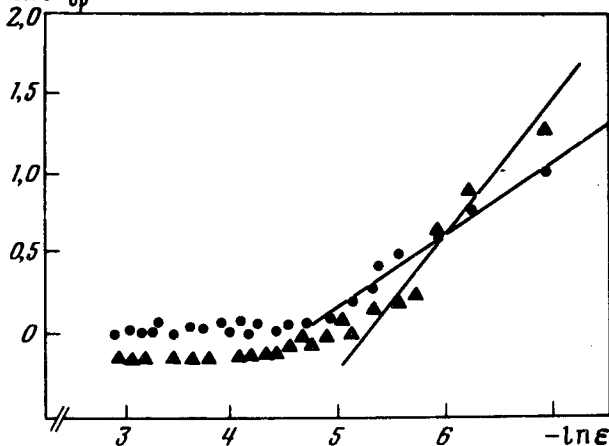


Рис. 2. Определение показателей $\sigma_{\text{П}}$ и $\sigma_{\text{Д}}$. (●) и (▲) соответственно зависимость $-\ln \delta\nu_{\text{П.ор}}$ и $-\ln \delta\nu_{\text{Д.ор}}$ от $-\ln \epsilon$

Полученное значение отношения показателей $\sigma_{\text{Д}}/\sigma_{\text{П}} = 1,8 \pm 0,3$, по мнению авторов, подтверждает предложенное объяснение сильного сужения поляризованной линии $\nu = 894 \text{ см}^{-1}$ уксусной кислоты.

Кемеровский
государственный университет

Поступила в редакцию
24 апреля 1978 г.

Литература

- [1] Г.И. Колесников, В.С. Старунов, И.Л. Фабелинский. Письма в ЖЭТФ, **24**, 73, 1976.
- [2] I.L. Fabelinskii, G.I. Kolesnikov, V.S. Starunov. Opt. Comm., **20**, 130, 1977.
- [3] И.И. Собельман. Изв. АН СССР, сер. физич., **17**, 554, 1953.
- [4] Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., изд. Наука, 1970.
- [5] А. Гордон, Ф. Форд. Спутник химика, М., изд. Мир, 1976.
- [6] К.А. Валиев. Оптика и спектроскопия. **11**, 465, 1961.