

УДК: 535.36, 532.703

СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ГВАЯКОЛЕ

К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа

По спектрам рассеянного света измерены скорость распространения и коэффициент поглощения продольного гиперзвука в чистом гваяколе в широком интервале температур. Изучен спектр крыла линии Рэлея, определено время релаксации флуктуаций анизотропии. Из данных по ширине крыла линии Рэлея определены температурная зависимость и величина молекулярной вязкости гваякола.

Метод молекулярного рассеяния света позволяет изучить различные свойства конденсированного состояния, в том числе и жидкого состояния. Так по спектрам поляризованного рассеяния света измеряется скорость распространения продольного гиперзвука и его коэффициент поглощения, а по спектрам деполаризованного рассеяния света – характер движения анизотропных молекул в среде и, наконец, в последнее время по спектрам деполаризованного рассеяния света измеряется такая малоизученная характеристика вещества как молекулярная вязкость.

Спектр поляризованного рассеяния света представляет собой триплет, боковые компоненты которого, компоненты Мандельштама–Бриллюэна, возникают в результате рассеяния света на флуктуациях давления. По величине смещения этих компонент относительно центральной линии спектра ($\Delta\nu$) определяется скорость распространения гиперзвука V , а по ширине компонент – коэффициент поглощения гиперзвука α .

Спектр деполаризованного рассеяния возникает как результат рассеяния света на флуктуациях анизотропии, время релаксации которых и определяет ширину центральной линии спектра. Флуктуации анизотропии рассасываются по экспоненциальному закону [1] $\delta \sim \exp(t/\tau_1)$, где τ_1 – время релаксации анизотропии. Спектр деполаризованного рассеяния обычно имеет форму лоренциана с полушириной $\delta\omega_c = 1/\tau_1$,

величиной $\sim 10 - 20 \text{ см}^{-1}$. Из экспериментальных исследований известно, что реально спектр деполаризованного рассеяния, крыло линии Рэлея (КЛР), описывается не менее чем двумя временами релаксации τ_1 и τ_2 . τ_1 – ответственно за участок крыла, непосредственно прилегающий к несмещенной частоте. Этот участок КЛР возникает в результате поворотной диффузии анизотропных молекул. τ_2 – описывает более далекий участок крыла, возникающий как результат модуляции света поворотными апериодическими качаниями молекул около своих равновесных ориентаций. Полная ширина КЛР может достигать 200 см^{-1} .

М. А. Леонтович показал [2], что в приближении модели Стокса–Эйнштейна–Дебая время релаксации поворотного движения молекулы будет:

$$\tau_1 = 1/3\tau_D = 4\pi r^3 \eta / 3kT, \quad (1)$$

где r – эффективный радиус, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для расчета времени τ_1 обычно используется вязкость η , измеренная вискозиметром. Величина η сильно зависит от температуры, особенно для вязких жидкостей и, вообще говоря, применима для движения макроскопического шарика в среде. Как оказалось из экспериментов, эта макроскопическая величина хорошо описывает время релаксации анизотропии в жидкостях при малых вязкостях [3].

Цель настоящей работы – изучить различные характеристики индивидуальной чистой жидкости – гваякола, входящего в качестве одной из основных компонент в исследуемый нами раствор гваякол-глицерин [4]. В растворе гваякол-глицерин был обнаружен ряд особенностей в скорости и поглощении гиперзвука, которые до настоящего времени не имеют объяснения. Для понимания процессов, происходящих в изучаемом растворе, надо знать характер поведения гиперзвука и изучить крыло линии Рэлея в чистых компонентах. И если в настоящее время глицерин, входящий в раствор, хорошо изучен [5 – 7], то гваякол, вязкое стеклующееся вещество с анизотропными молекулами, не изучался совсем. Задачей настоящей работы было провести измерения температурной зависимости скорости распространения и коэффициента поглощения продольного гиперзвука, температурной зависимости ширины крыла линии Рэлея и времени релаксации анизотропии τ_1 , а также изучить температурные зависимости сдвиговой η и молекулярной η_{mol} вязкостей.

Исследования спектров молекулярного рассеяния света проводились под углом рассеяния 90° на установке, состоящей из пятипроходного интерферометра производства фирмы “Burleigh” США с цифровым анализатором DAS-1. В качестве приемника для

записи спектра использовался охлаждаемый ФЭУ, работающий в одноэлектронном режиме. Использование DAS-1 позволяло управлять записью спектра, обеспечивая более длительное накопление сигнала на наиболее интересных его участках. Источником света служил аргоновый лазер ИЛА-120, работающий в одночастотном режиме, мощностью до 200 мВт. Аппаратная функция записывалась параллельно полезному сигналу, для чего использовался специально изготовленный оптический переключатель, управляемый DAS-1. Впоследствии данные обрабатывались с учетом аппаратной функции таким образом, что она извлекалась из записанного спектра рассеяния.

Очищенный путем многократной перегонки и перекристаллизации образец фильтровался от пыли в цилиндрическую кварцевую кювету. Кювета устанавливалась в специально изготовленный термостатик с четырьмя окнами, в котором и осуществлялось термостатирование образца, в данном эксперименте – гваякола.

Измерения выполнялись в интервале температур от -74 до $+98^\circ\text{C}$. В интервале от $+10$ до $+98^\circ\text{C}$ температура исследуемого образца, помещенного в специальный термостатик, поддерживалась постоянной с помощью водяного ультратермостата с точностью 0.02° , а при температурах от $+10$ до -74°C – при помощи продува паров жидкого азота. Продув осуществлялся специальной электронной схемой, обеспечивающей подачу азота со скоростью, необходимой для термостатирования с точностью не хуже 0.1° .

Сдвиговая вязкость гваякола η измерялась при помощи вискозиметра Хепплера в широком диапазоне температур от -20 до $+95^\circ\text{C}$ и аппроксимировалась по формуле Тамана [8]:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - c}, \quad (2)$$

оказалось, что $A = -2.145$, $B = 367$, $c = -70.3$. В интервал температур от -20 до -74°C вязкость экстраполировалась по этой формуле.

Результаты измерений и экстраполяции представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что при понижении температуры вязкость гваякола быстро растет и вещество приближается к состоянию стеклования.

Измерения скорости распространения и коэффициента поглощения продольного гиперзвука выполнялись по спектрам рассеяния Мандельштама–Бриллюэна под углом 90° в горизонтальной плоскости рассеяния при вертикальной поляризации падающего и рассеянного света (VV поляризация в обозначениях [12]). Скорость определялась по смещению компонент Мандельштама–Бриллюэна относительно центральной компонен-

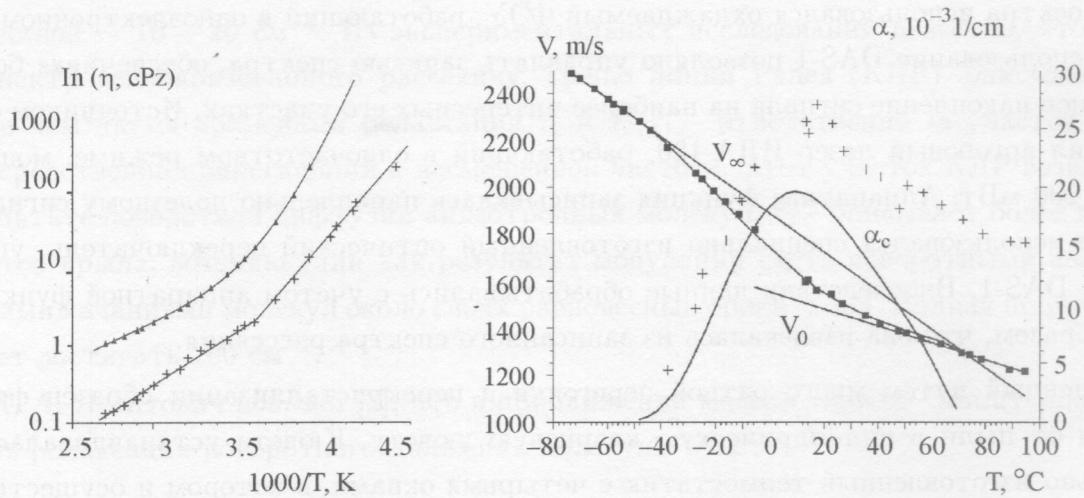


Рис. 1. Зависимость сдвиговой $\eta(\Delta)$ и молекулярной $\eta_{\text{mol}}(+)$ вязкостей гваякола от приведенной температуры $1000/T(\text{K})$.

Рис. 2. Температурная зависимость скорости распространения $V(\square)$ и коэффициента поглощения $\alpha(+)$ гиперзвука в гваяколе. V_0 и V_∞ – скорости распространения гиперзвука при предельно низкой и при предельно высокой частотах, соответственно. α_c – коэффициент поглощения, рассчитанный из $V(T)$ по формулам теории [9].

ты спектра по формуле

$$V = \frac{\Delta \nu c}{2n\nu \sin \frac{\theta}{2}}, \quad (3)$$

где V – скорость распространения гиперзвука, $\Delta \nu$ – смещение компонент Мандельштама–Бриллюэна, c – скорость света, n – показатель преломления в среде, ν – частота света, θ – угол рассеяния. Результаты измерения скорости представлены на рис. 2, из которого видно, что температурная зависимость скорости может быть разделена на три участка. Один линейный участок лежит в интервале температур от $+40^\circ$ до $+95^\circ\text{C}$, в котором $dV_0/dT = 3.62 \text{ м}/(\text{сек град})$. Это соответствует низкочастотному пределу скорости V_0 . Второй линейный участок – высокочастотный предел скорости V_∞ – лежит в интервале температур от -59 до -73.4°C , в нем $dV_\infty/dT = 8.24 \text{ м}/(\text{сек град})$. Третий участок лежит между V_0 и V_∞ . Если высокочастотный предел скорости продолжить в сторону высоких температур, то V_0 и V_∞ пересекутся при температуре $+76^\circ\text{C}$. Для сопоставления экспериментальных данных с формулами теории существенно знание температурных зависимостей предельных значений скорости V_0 и V_∞ .

Поглощение гиперзвука определялось из полуширины компонент Мандельштама–Бриллюэна, измеренной на полувисоте:

$$\alpha = \frac{\delta\omega_{\text{МБ}}}{2V}, \quad (4)$$

где $\delta\omega_{\text{МБ}}$ – полуширина компоненты Мандельштама–Бриллюэна. Температурная зависимость поглощения гиперзвука в гваяколе имеет максимум при температуре $+17^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Сопоставление температурной зависимости скорости и поглощения гиперзвука с упрощенными формулами теории распространения звука в вязких жидкостях Исаковича и Чабан [9] показало, что кривая зависимости скорости гиперзвука от температуры хорошо описывается формулами этой теории. Кривая температурной зависимости коэффициента поглощения, полученная по упрощенной теории [9] из данных по скорости, несколько смещена относительно экспериментального максимума в сторону низких температур, а максимум рассчитанного поглощения заметно меньше экспериментального (рис. 2). Такое расхождение расчетных данных с экспериментом наблюдалось и для других вязких жидкостей. Совпадение зависимости поглощения от температуры в ряде случаев удавалось получить, если проводить расчеты по полным формулам теории. Однако для этого необходимо знать температурную зависимость модуля сдвига для вещества. К сожалению, такие измерения нам пока не удалось выполнить и поэтому мы ограничились использованием упрощенных формул теории [9].

Исследования крыла линии Рэля – спектра деполаризованного рассеяния света – выполнялись при вертикальной поляризации возбуждающего света и горизонтальной поляризации рассеянного света (VH поляризация). Ширина КЛР определялась по полуширине центральной линии спектра рассеянного света, измеренной на ее полувисоте. Температурная зависимость ширины КЛР представлена на рис. 3. На этом же рисунке приведены значения времени релаксации анизотропии τ_1 , определенные из ширины КЛР. Из измерений видно, что ширина КЛР с понижением температуры уменьшается на четыре порядка, а время релаксации анизотропии растет. Используя формулу (1) классической теории Леонтовича и данные измерений сдвиговой вязкости, можно рассчитать как будет меняться величина эффективного радиуса r в зависимости от температуры для гваякола. На рис. 4 представлены результаты такого расчета. Видно, что в интервале температур от $+95$ до 0°C , где вязкость плавно меняется от 1.04 до 13 сПз, величина эффективного радиуса меняется с температурой незначительно, хотя сама величина r маловата. Однако при дальнейшем понижении температуры вязкость начинает быстро расти (рис. 1) и при этом эффективный радиус уменьшается

катастрофически до величины 0.2 \AA , а эффективный объем ($\sim r^3$) уменьшается на два порядка. Конечно, с понижением температуры эффективный объем катастрофически уменьшаться не может, как это следует из вычислений с применением измеренной вязкости. Из полученного результата можно сделать вывод, что в случае вязких жидкостей применять для расчетов по формуле (1) значения сдвиговой вязкости, полученные из измерений вискозиметром¹, можно лишь в области малых величин η , и в этой области температур эффективный объем $\sim r^3$ практически не меняется.

Кроме того, в случае вязких жидкостей для определения τ_1 нельзя использовать вязкость, полученную из измерений в области температур, где величина вязкости достаточно велика (больше 20 сПз). Как указывалось нами ранее [10], еще С. И. Вавилов ввел понятие молекулярной вязкости [11] и указал, что при малых вязкостях молекулярная вязкость пропорциональна вязкости, измеренной вискозиметром, что и приводит к возможности использовать ее для расчета τ_1 для маловязких жидкостей. Но т.к. до настоящего времени не существует метода прямого измерения молекулярной вязкости, нами была определена молекулярная вязкость для двух вязких веществ – салола и о-терфенила – из данных по крылу линии Рэлея [10, 12] с использованием выражения, следующего из формулы (1):

$$\eta_{\text{mol}} = 3.3 \cdot 10^{-17} \frac{T}{\delta\omega_c r^3}, \quad (5)$$

где $(\delta\omega_c)^{-1} = \tau_1$, а $\delta\omega_c$ – ширина крыла линии Рэлея. Величина r в [10, 12] полагалась равной 5 \AA . Оказалось, что полученный температурный ход молекулярной вязкости напоминает температурный ход сдвиговой вязкости, но ее величина растет менее резко, особенно при низких температурах. Сама же величина молекулярной вязкости примерно на два порядка меньше сдвиговой вязкости.

Измерив ширину крыла линии Рэлея гваякола, мы определили из нее величину и температурный ход молекулярной вязкости. Результаты вычислений приведены на рис. 1. Расчет выполнялся для $r = 4 \text{ \AA}$. Полученная температурная зависимость молекулярной вязкости для гваякола похожа на температурную зависимость сдвиговой вязкости (выше указывалось, что, начиная с температуры -20°C , экспериментальные данные вязкости экстраполировались в сторону низких температур по формуле Тамана). При низких температурах сдвиговая вязкость гваякола сильнее зависит от температуры,

¹Отметим, что использование формулы (1) и результатов измерений сдвиговой вязкости для маловязких жидкостей [3] дает довольно хорошее согласие расчетов с экспериментом.

чем молекулярная вязкость. На рисунке видно, что η_{mol} имеет два участка с различной зависимостью от температуры.

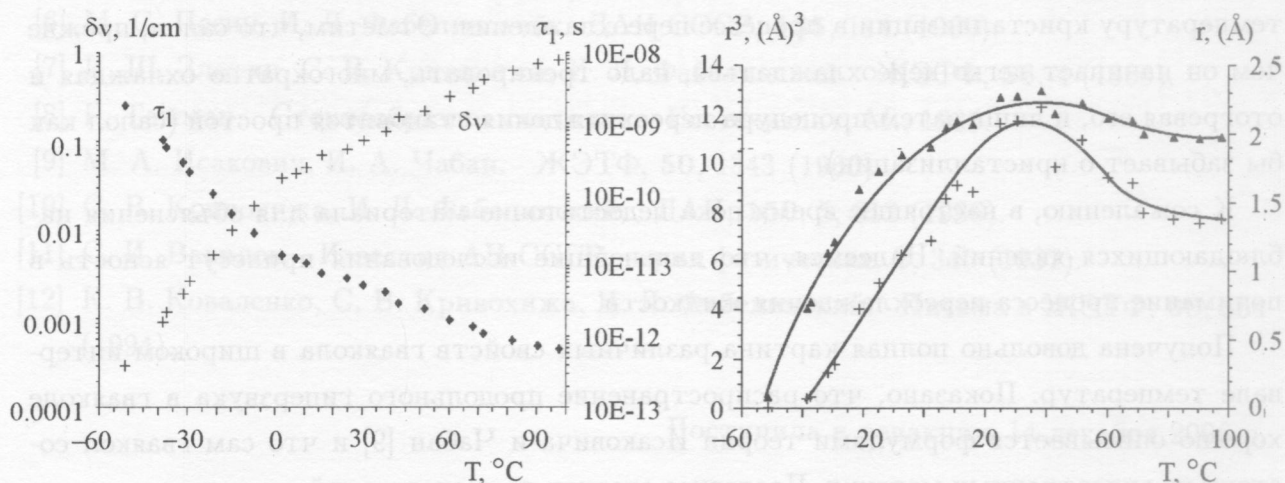


Рис. 3. Температурная зависимость ширины крыла линии Рэлея $\delta\nu = \delta\omega_c/2\pi$ (+) и времени релаксации флуктуаций анизотропии τ_1 (\diamond).

Рис. 4. Температурные зависимости эффективного радиуса молекулы r (Δ) и r^3 (+), вычисленные при использовании вязкости, измеренной вискозиметром.

На рис. 4 представлены значения r , вычисленные из ширины крыла линии Рэлея с использованием вязкости, измеренной вискозиметром. Видно, что в температурной зависимости r имеется небольшой рост величины в окрестности температуры кристаллизации гваякола $+28^\circ\text{C}$. А в температурной зависимости r^3 уже наблюдается ярко выраженный максимум, хотя вязкость гваякола в этом интервале температур от 50 до 20°C меняется незначительно, мала по величине ($2.48 - 6.80$ сПз) и не испытывает никаких особенностей. Одновременно достаточно близко от этой температуры в температурной зависимости молекулярной вязкости η_{mol} наблюдается излом.

Подобная картина наблюдается и в салоле [12]. В температурной зависимости эффективного объема r^3 в окрестности температуры кристаллизации салола (42°C) имеется немонотонность, а молекулярная вязкость испытывает излом в температурной зависимости [10]. И в случае салола вязкость, измеренная вискозиметром, в этом интервале температур изменяется немного (от 7 до 14 сПз) и плавно. Отметим, что при понижении

температуры и гваякол, и салол легко переохлаждаются вплоть до -75°C и не кристаллизуются при плавном понижении температуры, постепенно переходя в стеклообразное состояние.

Пока остается неясным, что происходит в вязкой жидкости при переходе ее через температуру кристаллизации в процессе переохлаждения. Отметим, что салол, прежде чем он начинает легко переохлаждаться, надо тренировать, многократно охлаждая и отогревая его, и лишь затем процедура переохлаждения становится простой (салол как бы забывает о кристаллизации).

К сожалению, в настоящее время пока недостаточно материала для объяснения наблюдающихся явлений. Надеемся, что дальнейшие исследования принесут ясность в понимание процесса переохлаждения жидкости.

Получена довольно полная картина различных свойств гваякола в широком интервале температур. Показано, что распространение продольного гиперзвука в гваяколе хорошо описывается формулами теории Исаковича и Чабан [9] и что сам гваякол состоит из анизотропных молекул. Последнее следует из исследований деполяризованного рассеяния света.

К сожалению, в настоящих исследованиях из-за опасений кристаллизации образца нам не удалось наблюдать в гваяколе рассеяния на поперечном гиперзвуке при низких температурах в спектре деполяризованного рассеяния света. Такие исследования будут продолжены в дальнейшем, что позволит воспользоваться общими формулами теории [9] и даст дополнительную информацию о природе вязкой жидкости.

Полученные результаты открывают возможность дальнейшего изучения крыла линии Рэлея в гваяколе с целью изучения распространения поперечного гиперзвука в нем, а также указывают на возможность выполнения исследований деполяризованного рассеяния света в критическом растворе с областью расслаивания гваякол-глицерин, обладающего двумя критическими точками – верхней и нижней. Последнее весьма существенно для понимания природы возникновения нижней критической точки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект N 05-02-16381a.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. А. Леонтович. Введение в термодинамику. Статистическая физика. Наука, М., 1983.
- [2] М. А. Леонтович. J. Phys. USSR, 4, 499 (1941).

- [3] И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. Наука, М., 1965.
- [4] K. V. Kovalenko, S. V. Krivokhizha, I. L. Fabelinskii, and L. L. Chaikov. *Laser physics*, **11**(3), 332 (2003).
- [5] D. A. Pinnow, S. J. Candau, J. T. Macchia, and T. A. Litovotz. *JASA*, **43**, 131 (1968).
- [6] М. С. Песин, И. Л. Фабелинский. *ДАН СССР*, **135**, 114 (1960).
- [7] И. Ш. Златин, С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский. *ЖЭТФ*, **56**, 4 (1969).
- [8] Г. Тамман. *Стеклообразное состояние*, Гостехиздат, М., 1935.
- [9] М. А. Исакович, И. А. Чабан. *ЖЭТФ*, **50**, 1343 (1966).
- [10] С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский. *ДАН*, **150**, 5, 612 (1996).
- [11] С. И. Вавилов. *Известия АН СССР, серия физическая*, **2**, 345 (1937).
- [12] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский. *Письма в ЖЭТФ*, **60**, 854 (1994).

Поступила в редакцию 14 декабря 2006 г.