

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3 — 1969

УДК 532.72 : 535.375 : 543.424

Н. И. РЕЗАЕВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАОТИЧЕСКОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТЯХ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Измерены ширина и интегральная интенсивность линий комбинационного рассеяния ортоксилора в интервале от  $-25$  до  $+140^\circ\text{C}$ . По ширине линий определено время хаотической переориентации молекул  $\tau$ , скорость их хаотического движения  $v$  и некоторые другие характеристики вещества. Обсуждается влияние температуры на интенсивность линий. Полученные результаты сравниваются с данными для метаксилора и параксилора.

Согласно кинетической теории жидкостей Френкеля [1] движение молекул с относительно небольшими размерами можно представить следующим образом. Каждая из молекул в течение некоторого среднего времени  $\tau$  совершает вращательные колебания около относительно устойчивого положения равновесия. Затем молекула перескакивает в новое положение равновесия. Одновременно с изменением положения молекулы происходит ее хаотическая переориентация.

Собельман [2] теоретически показал, что хаотическая переориентация молекул в жидкости должна вызывать уширение деполяризованных линий комбинационного рассеяния, так как соответствующие тензоры производной поляризуемости молекулы являются анизотропными. Линии должны иметь дисперсионную форму шириной  $\delta \sim \frac{1}{\tau}$ . Первоначальные исследования ширины линий в зависимости от температуры жидкости подтвердили эти соображения [3—6]. С увеличением температуры среднее время между хаотическими переориентациями молекул  $\tau$  уменьшается и соответственно ширина деполяризованных линий возрастает.

Настоящая работа является продолжением этих исследований. Для изучения был выбран ортоксилол. Молекулы этого вещества достаточно компактны, и можно ожидать, что вместе с трансляционным движением они хаотически переориентируются в жидкости. Кроме того, это вещество имеет интенсивные и удобные для исследования линии различной поляризации.

### Экспериментальная часть

Исследование контуров линий проводилось фотоэлектрическим методом на дифракционном спектрометре ДФС-4 по методу, описанному ранее [7]. В качестве регистрирующей части использовались усилитель

ЭМУ-2 и потенциометр ЭПП-09. Источником света служила ртутная лампа низкого давления [4]. Спектр комбинационного рассеяния излучался от линии возбуждения Hg 4358Å. Контуры линий комбинационного рассеяния записывались с узкими щелями спектрометра. Истинная ширина линии  $\delta$  находилась следующим образом. Наблюдаемый контур линии комбинационного рассеяния исправлялся от искажений, вносимых щелями спектрометра графическим методом Релея [8, 9]. Затем из ширины этого контура вычиталась ширина возбуждающей линии вместе с аппаратной функцией. Были измерены также интегральные интенсивности линий  $I_{\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) d\nu$  по площадям, ограниченным их наблюдае-

мыми контурами. Точность измерения ширины и интенсивности линий составляла от 5 до 15%. Исследуемое вещество помещалось в специальную термостатируемую кювету [4]. Исследования проводились в интервале от  $-25^{\circ}$  до  $+140^{\circ}$  С.

### Полученные результаты и их обсуждение

Измерения показали, что контуры исследованных линий имеют форму, близкую к дисперсионному распределению интенсивности

$$I(\nu) = I_0 \frac{\left(\frac{\delta}{2}\right)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\delta}{2}\right)^2}, \quad (1)$$

где  $I_0$  — дифференциальная интенсивность в максимуме линий,  
 $\delta$  — ширина линий, измеренная на половине высоты ее контура,  
 $\nu$  — частота в  $\text{см}^{-1}$ .

Как видно из экспериментальных данных, представленных на рис. 1, температурное уширение линий зависит от их степени деполяризации  $\rho$ . При увеличении температуры наиболее сильно уширяются деполяризованные линии ( $\rho \sim \frac{6}{7}$ ), в то время как ширина поляризованных линий ( $\rho \sim 0$ ) изменяется сравнительно мало. Таким образом, наблюдаемое температурное уширение деполяризованных линий и форма их контуров согласуются с теоретическим предположением о влиянии хаотической переориентации молекул на ширину линий. Кроме того, при повышенной температуре все деполяризованные линии шире поляризованных. Однако при пониженной температуре, когда хаотическая переориентация молекул сказывается в меньшей степени, ширина некоторых деполяризованных линий становится меньше, чем у некоторых поляризованных. Сравним, например, линии с частотами 986 и 1609  $\text{см}^{-1}$ . Подобное явление наблюдалось ранее и у других веществ [4, 5].

Можно предположить, что ширина каждой линии состоит из двух частей  $\delta_0$  и  $\delta(T)$ , первая из которых не зависит, а вторая зависит от температуры, т. е.

$$\delta = \delta_0 + \delta(T). \quad (2)$$

Величина  $\delta_0$ , вероятно обусловленная в значительной мере структурой молекулы [10], может быть различной для разных линий. Этим и объясняется, что линии с одинаковой степенью деполяризации могут иметь разную ширину при какой-либо определенной температуре, например комнатной. Величина  $\delta(T)$  будет в основном определяться хао-

тической переориентацией молекул. Все другие факторы, связанные с температурой, влияют на ширину линий в меньшей степени, все поляризованные линии мало изменяют свою ширину с температурой.

Поэтому для полностью деполаризованных линий ( $\rho \sim \frac{6}{7}$ ) можно представить

$$\delta(T) = \frac{1}{c\tau}, \quad (3)$$

где  $c$  — скорость света.

Среднее время между хаотическими переориентациями молекул (или время релаксации)  $\tau$  может быть выражено с помощью известной формулы Дебая

$$\tau = \frac{4\pi a^3 \eta}{3kT}, \quad (4)$$

(где  $a$  — радиус молекулы,  $\eta = \eta(T)$  — вязкость,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура) или формулы Френкеля

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\omega}{kT}}, \quad (5)$$

где  $\tau_0$  — период колебаний молекулы около относительно устойчивого положения равновесия,  $\omega$  — потенциальный барьер или энергия активации, необходимая для перевода молекулы из одного относительно устойчивого положения равновесия в другое.

В настоящей работе по измеренной ширине линии  $\delta$  были определены время хаотической переориентации молекул  $\tau$  и некоторые другие характеристики вещества. Для расчетов использовали формулы (2)–(5) и ширина линий с частотами 179 и 257  $\text{см}^{-1}$ , у которых степень поляризации  $\rho$  близка к  $\frac{6}{7}$ . Для сравнения был

проведен расчет аналогичных характеристик у метаксилола по линиям 1171  $\text{см}^{-1}$  ( $\rho=1,0$ ) и 1592  $\text{см}^{-1}$  ( $\rho=0,68$ ) и у параксилола по линиям 313  $\text{см}^{-1}$  ( $\rho=0,94$ ) и 645  $\text{см}^{-1}$  ( $\rho=0,89$ ), экспериментальные данные для которых были опубликованы ранее в [4, 5]. Обработка результатов проводилась тремя методами.

Первый метод заключался в следующем. На основе формул (2), (3) и (5) ширина линии выражалась в виде

$$\delta = \delta_0 + \frac{1}{c\tau_0} e^{-\frac{\omega}{kT}}. \quad (6)$$

Вначале табличным методом [11] проводилась проверка пригодности формулы (6) для представления экспериментальных данных, изображенных на рис. 1. Для линий 179 и 257  $\text{см}^{-1}$  были построены графики

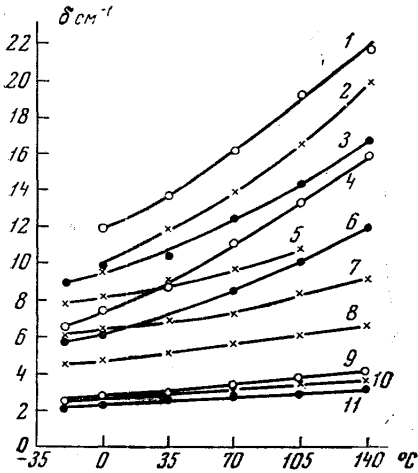


Рис. 1. Изменение ширины линии ортоксилола с температурой.  $\nu$  — частота линии,  $\rho$  — степень деполаризации линии: 1 —  $\nu=257$ , ( $\rho=0,75$ ), 2 —  $\nu=179$  ( $\rho=0,78$ ), 3 —  $\nu=1583$  ( $\rho=0,57$ ), 4 —  $\nu=1609$  ( $\rho=0,62$ ), 5 —  $\nu=986$  ( $\rho=0,1$ ), 6 —  $\nu=506$  ( $\rho=0,65$ ), 7 —  $\nu=1384$  ( $\rho=0,35$ ), 8 —  $\nu=1223$  ( $\rho=0,11$ ), 9 —  $\nu=1052$  ( $\rho=0,1$ ), 10 —  $\nu=735$  ( $\rho=0,12$ ), 11 — 582  $\text{см}^{-1}$  ( $\rho=0,30$ )

и у параксилола по линиям 313  $\text{см}^{-1}$  ( $\rho=0,94$ ) и 645  $\text{см}^{-1}$  ( $\rho=0,89$ ), экспериментальные данные для которых были опубликованы ранее в [4, 5]. Обработка результатов проводилась тремя методами.

Первый метод заключался в следующем. На основе формул (2), (3) и (5) ширина линии выражалась в виде

$\delta = f\left(\frac{1}{T}\right)$  в пределах интервала от 0 до 140°С. Графики были разбиты на шесть отрезков через равностоящие интервалы  $\Delta_1 \frac{1}{T} = \Delta_2 \frac{1}{T} = \dots = \Delta_6 \frac{1}{T}$  и измерены соответствующие величины  $\Delta_1 \delta, \Delta_2 \delta, \dots, \Delta_6 \delta$ . На основании этих данных была составлена таблица значений старших разностей  $\Delta(\ln \Delta \delta)$ . Согласно теории формула (6) считается пригодной для представления экспериментальных данных, если эти старшие разности являются постоянными. Для линий 179 и 257  $\text{см}^{-1}$  величины  $\Delta(\ln \Delta \delta)$  оказались соответственно  $0,31 \pm 0,04$  и  $0,23 \pm 0,02$ . Таким образом, для каждой из этих линий критерий постоянства старших разностей выполняется и, следовательно, температурный ход ширины этих линий можно представить с помощью формулы (6).

Затем вычислялись величины  $\delta_0, \tau_0$  и  $w$ . Величина  $\delta_0$  определялась следующим образом. На кривой  $\delta = f\left(\frac{1}{T}\right)$  были выбраны три далеко отстоящие друг от друга точки, для которых выполняется условие

$$\frac{1}{T_3} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right).$$

В этом случае согласно [11]

$$\delta_0 = \frac{\delta_1 \delta_2 - \delta_3^2}{\delta_1 + \delta_2 - 2\delta_3}.$$

Для определения величин  $\tau_0$  и  $w$  формула (6) была преобразована:

$$\ln(\delta - \delta_0) = \ln \frac{1}{c\tau_0} - \frac{w}{kT}.$$

На основании этого соотношения были построены графики (рис. 2) с использованием экспериментальных значений  $\delta$  и вычисленных выше величин  $\delta_0$ . Из наклона прямолинейных графиков рассчитывалась энергия активации  $w$ , а из отрезков, отсекаемых на оси ординат продолжением этих графиков — величина  $\tau_0$  (см. табл. 1).

Зная величину  $\delta_0$  и измеренное значение  $\delta$ , определяли время  $\tau$  по формулам (2) и (3). Время  $\tau$  для температуры 20°С приведено в табл. 1. Используя это значение  $\tau$  и величину вязкости  $\eta$ , из справочника [12] рассчитали по формуле (4) радиус  $a$  молекулы.

Второй метод обработки результатов отличается от первого способом нахождения величины  $\delta_0$ . Подставив в формулу (2) выражения (3) и (4), получим

$$\delta = \delta_0 + \frac{3kT}{4\pi a^3 c \eta}.$$

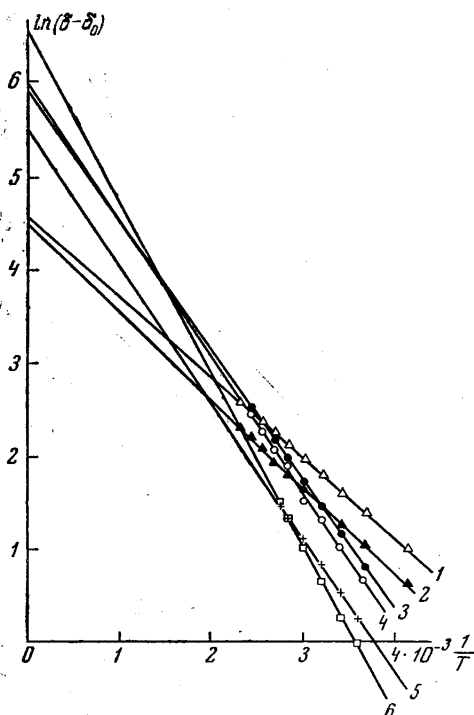


Рис. 2. График для определения величин  $\tau_0$  и  $w$  по первому методу: 1 — 1171, 2 — 1592, 3 — 257, 4 — 179, 5 — 313, 6 — 645  $\text{см}^{-1}$

В соответствии с этим выражением для исследуемых линий был построен график  $\delta = f\left(\frac{T}{\eta}\right)$  по измеренным значениям  $\delta$  и литературным данным вязкости  $\eta$  [12]. Величина  $\delta_0$  находилась путем продолжения графика до пересечения с осью ординат (рис. 3), а радиус молекулы  $a$  — по углу наклона графика. Далее обработка результатов проводилась, как и в первом методе.

Необходимо отметить, что графики  $\delta = f\left(\frac{T}{\eta}\right)$  несколько отступают от закона прямой линии. Особенно это заметно для метаксилола (рис. 3).

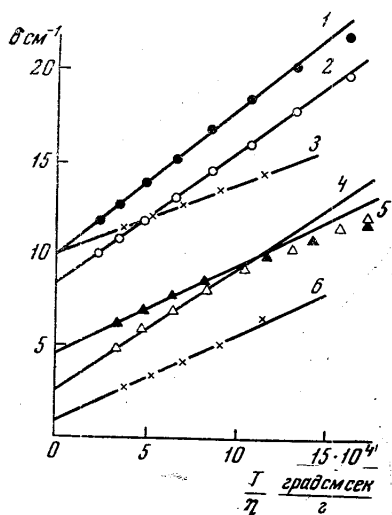


Рис. 3. График для определения величины  $\delta_0$  и  $a$  по второму методу: 1 — 257, 2 — 179, 3 — 313, 4 — 1171, 5 — 1592, 6 — 645  $\text{cm}^{-1}$

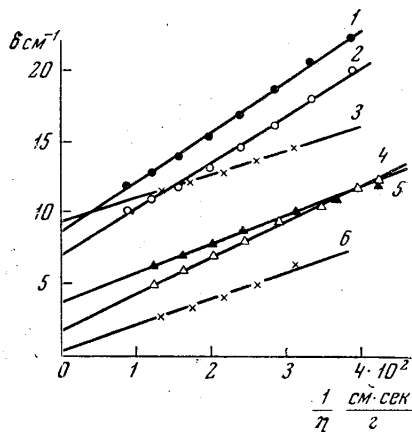


Рис. 4. График для определения величины  $\delta_0$  по третьему методу. Обозначения те же, что на рис. 3

Вероятно, в широком интервале температур пропорциональность между  $\tau$  и отношением  $\frac{\eta}{T}$  в формуле Дебая (4) нарушается для некоторых веществ. Это отмечалось ранее в других работах [13, 14], где исследовалось время релаксации  $\tau$  по релеевскому рассеянию света. В тех же работах было установлено, что между  $\tau$  и  $\eta$  пропорциональность соблюдается гораздо лучше.

Третий метод обработки результатов, используемый в настоящей работе, учитывает это обстоятельство. Для нахождения величины  $\delta_0$  строился график  $\delta = f\left(\frac{1}{\eta}\right)$ . Все остальные расчеты проводились, как и в предыдущих двух методах. Результаты показывают (рис. 4), что прямая пропорциональность между  $\delta$  и  $\frac{1}{\eta}$ , а следовательно, и между  $\tau$  и  $\eta$ , соблюдается достаточно хорошо.

Как видно из табл. 1, все полученные параметры вещества  $\omega$ ,  $\tau_0$ ,  $\tau$  и  $a$  имеют разумный порядок величины и согласуются с данными других экспериментальных методов. Например, измерения по методу релеевского рассеяния света [14] дают следующие результаты:

Таблица 1

## Сравнение трех методов расчета характеристик вещества

Исследуемое вещество	Определяемая величина	Линия 179 $см^{-1}$			Линия 257 $см^{-1}$			Среднее значение
		1-й метод	2-й метод	3-й метод	1-й метод	2-й метод	3-й метод	
Ортоксилол	$\delta_0, см^{-1}$	8,0	8,3	7,0	9,5	10	8,6	$2,6 \pm 0,3$ $11 \pm 4$ $11 \pm 2$ $2,4 \pm 0,05$
	$\omega, ккал/моль$	2,8	3,0	2,2	2,7	3,0	2,2	
	$\tau_0 \cdot 10^{14}, сек$	9,0	6,8	18	9,3	7,0	17	
	$\tau \cdot 10^{12}, сек$	12	13	9	10	12	8	
	$\alpha, \text{Å}$	2,4	2,5	—	2,3	2,4	—	
Метаксилол		Линия 1171 $см^{-1}$			Линия 1592 $см^{-1}$			$2,0 \pm 0,15$ $31 \pm 6$ $9,6 \pm 1,6$ $2,5 \pm 0,2$
	$\delta_0, см^{-1}$	0,7	2,4	1,8	3,3	4,5	3,6	
	$\omega, ккал/моль$	1,7	2,1	2,0	1,8	2,3	2,0	
	$\tau_0 \cdot 10^{14}, сек$	35	24	27	40	26	36	
	$\tau \cdot 10^{12}, сек$	6,5	9,3	8,3	9,3	14	10	
Параксилол		Линия 313 $см^{-1}$			Линия 645 $см^{-1}$			$2,7 \pm 0,4$ $20 \pm 8$ $18 \pm 4$ $3,1 \pm 0,15$
	$\delta_0, см^{-1}$	10	10	9,2	1,7	0,9	0,4	
	$\omega, ккал/моль$	2,9	2,9	2,1	3,6	2,6	2,2	
	$\tau_0 \cdot 10^{14}, сек$	14	16	35	5	20	31	
	$\tau \cdot 10^{12}, сек$	20	20	13	26	16	13	
$\alpha, \text{Å}$	3,1	3,0	—	3,4	2,9	—		

Таблица 2

Температурная зависимость времени релаксации  $\tau$ , скорости молекул  $v$  и коэффициента самодиффузии  $D$ 

Исследуемое вещество	$t^\circ C$	$\tau \cdot 10^{12}, сек$	$v \cdot 10^{-3}, см/сек$	$D \cdot 10^5, см^2/сек$
Ортоксилол	0	15	3,2	2,6
	20	11	4,3	3,5
	40	8,0	5,9	4,8
	60	6,0	8,0	6,4
	80	4,6	10	8,4
	100	3,9	12	9,8
	120	3,2	15	12
	140	2,7	18	14
Метаксилол	-30	25	2,0	1,7
	0	13	3,8	3,2
	20	9,6	5,2	4,3
	40	7,5	6,7	5,5
	60	6,2	8,1	6,7
	80	5,2	9,6	8,0
	100	4,5	11	9,3
	120	3,9	13	11
	140	3,5	14	12
160	3,1	16	13	
Параксилол	5	23	2,7	2,8
	20	18	3,4	3,6
	40	13	4,8	4,9
	60	10	6,2	6,4
	80	7,8	7,9	8,2
	90	6,8	9,1	9,4

для ортоксилола —  $\omega = 2,3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ,  $\tau_0 = 14 \cdot 10^{-14}$  сек,  $\tau = 7,6 \cdot 10^{-12}$  сек.,

для метаксилола —  $\omega = 2,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ,  $\tau_0 = 16 \cdot 10^{-14}$  сек,  $\tau = 6,3 \cdot 10^{-12}$  сек.,

для параксилола —  $\omega = 2,3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ,  $\tau_0 = 17 \cdot 10^{-14}$  сек,  $\tau = 9,1 \cdot 10^{-12}$  сек.

Обращает на себя внимание, что третий метод, используемый в настоящей работе, дает более близкие к этим результатам данные, чем первые два метода.

### Экспериментальная и теоретическая зависимости

Ортоксилол	Частота линии, $\text{см}^{-1}$	257(*)	—	506	582	735	986(**)
	Форма колебания	$\rho_{\text{C-C}}$	—	$\gamma$	$\gamma$	$Q$ $\frac{\gamma}{\beta}$	$\beta$ $\rho_{\text{C-H}}$
	$\frac{I_{\infty}^{+140^{\circ}\text{C}}}{I_{\infty}^{-25^{\circ}\text{C}}}$ эксперимент	0,60	—	0,66	0,46	0,71	0,46
	$\frac{I_{\infty}^{+140^{\circ}\text{C}}}{I_{\infty}^{-25^{\circ}\text{C}}}$ теория	1,25	—	1,14	1,11	1,07	1,03
	Отклонение от теории в %	52	—	42	59	34	55
Метаксилол	Частота линии, $\text{см}^{-1}$	—	279	517	538	726	—
	Форма колебания	—	$\beta_{\text{CCC}}$	$\gamma$	$\gamma$	$Q$	—
	$\frac{I_{\infty}^{+160^{\circ}\text{C}}}{I_{\infty}^{-30^{\circ}\text{C}}}$ эксперимент	—	0,27	0,57	0,63	0,84	—
	$\frac{I_{\infty}^{+160^{\circ}\text{C}}}{I_{\infty}^{-30^{\circ}\text{C}}}$ теория	—	1,33	1,16	1,14	1,08	—
	Отклонение от теории в %	—	80	51	45	22	—
Параксилол	Частота линии, $\text{см}^{-1}$	—	313	645	459	829	—
	Форма колебания	—	$\beta_{\text{CCC}}$	$\gamma$	$\gamma$	$Q$	—
	$\frac{I_{\infty}^{+90^{\circ}\text{C}}}{I_{\infty}^{+4^{\circ}\text{C}}}$ эксперимент	—	0,77	0,86	0,85	0,86	—
	$\frac{I_{\infty}^{+90^{\circ}\text{C}}}{I_{\infty}^{+4^{\circ}\text{C}}}$ теория	—	1,14	1,09	1,05	1,02	—
	Отклонение от теории в %	—	33	21	19	16	—

(\*) Для линии с частотой  $257 \text{ см}^{-1}$  ортоксилола измерение интенсивности произведено

(\*\*) Для линии с частотой  $986 \text{ см}^{-1}$  ортоксилола измерение интенсивности произведено

По известным формулам [1] были вычислены также средняя скорость хаотического поступательного движения молекул  $v=l/\tau$ ,  $D=l^2/6\tau$  и коэффициент самодиффузии, где  $l$  — среднее расстояние, на которое перескакивает молекула из одного относительно устойчивого положения равновесия в другое. Можно считать, что  $l$  равно расстоянию между центрами соседних молекул, или их диаметру, поскольку они упакованы в жидкости достаточно плотно. В наших расчетах было принято, что для ортоксилола  $l=2a=4,8 \text{ \AA}$ , для метаксилола  $l=5 \text{ \AA}$  и для параксилола  $l=6,2 \text{ \AA}$ . Эти значения согласуются с оценкой среднего расстояния между молекулами, произведенной по формуле  $\frac{1}{l_1^3} = n$ , где  $n = \frac{N_0 d}{\mu}$  — число молекул в единице объема,  $N_0$  — число Авогадро.

Таблица 3

интегральных интенсивностей  $I_\infty$  линий от температуры

—	—	1052	—	—	1223	—	1384	1583	1609
—	—	$\beta$ $Q$ $\gamma$	—	—	$q_{C-C}$	—	$\beta_{CH_3}$	$\beta$ $Q$	$\beta$ $Q$
—	—	0,62	—	—	0,42	—	0,43	0,59	0,72
—	—	1,02	—	—	1,01	—	1,01	1,00	1,00
—	—	39	—	—	58	—	57	41	28
1000	1036	—	1095	1171	1251	1267	1379	1592	1613
$\gamma$ $\beta$	$\beta_{CH_3}$	—	$\beta$	$\beta$	$q_{C-C}$	$\beta$	$\beta_{CH_3}$	$\beta$ $Q$ $\gamma$	$\beta$ $Q$ $\gamma$
0,61	0,30	—	0,6	0,25	0,57	0,57	0,38	0,65	0,52
1,03	1,03	—	1,025	1,02	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00
41	71	—	78	76	43	43	62	35	48
—	—	—	—	—	1205	—	1379	—	1618
—	—	—	—	—	$q_{C-C}$	—	$\beta_{CH_3}$	—	$\beta$ $Q$ $\gamma$
—	—	—	—	—	0,78	—	0,69	—	0,81
—	—	—	—	—	1,01	—	1,00	—	1,00
—	—	—	—	—	23	—	31	—	19

при температурах  $+140^\circ\text{C}$  и  $0^\circ\text{C}$ .  
при температурах  $+105^\circ\text{C}$  и  $-25^\circ\text{C}$ .



Авогадро,  $d$  — плотность,  $\mu$  — молекулярный вес. Для всех трех веществ  $l_1 = 5,9 \text{ \AA}$ . Время  $\tau$  предвзительно определялось из формул (2) и (3) по экспериментальным значениям ширины линии  $\delta$  и величинам  $\delta_0$ , определенным как среднее из трех методов.

Вычисленные таким образом значения времени  $\tau$ , скорости  $v$  и коэффициента самодиффузии  $D$  для различных температур приведены в табл. 2. Эти данные вполне согласуются по порядку величины с результатами других методов. Например, для бензола, молекулы которого близки по строению к молекулам ксилолов, коэффициент самодиффузии, измеренный физико-химическими методами [15] при температурах 15, 25, 35 и 45°С, имеет следующие значения:  $D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{сек} = 1,88, 2,15, 2,40$  и 2,67. Для ксилолов при соответствующих температурах он получился в два раза больше. Есть основания предполагать, что в действительности коэффициент самодиффузии у ксилолов такой же или даже несколько меньше, чем у бензола. Отклонение расчетного значения в два раза можно объяснить тем, что среднее расстояние  $l$ , на которое перескакивают молекулы ксилолов при хаотическом движении, в  $\sqrt{2}$  раз меньше той величины, которая использовалась для расчетов. На основании этого можно ожидать также, что рассчитанная скорость  $v$  (табл. 2) получалась в  $\sqrt{2}$  раз больше ее действительного значения.

В настоящей работе было исследовано влияние температуры на интегральную интенсивность линий комбинационного рассеяния ортоксилола. Как было установлено ранее в ряде работ [4, 5, 16—21], интегральная интенсивность стоксовых линий для жидкого состояния вещества убывает с температурой, а не возрастает согласно известному теоретическому соотношению

$$I_{\infty} \sim \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}. \quad (7)$$

Результаты настоящей работы (табл. 3) также показывают, что формула (7) не оправдывается для жидкого состояния вещества. В табл. 3 указано отношение интенсивностей для каждой линии при двух крайних температурах, полученное экспериментально и вычисленное по формуле (7). В этой же таблице приведены преимущественные формы колебания молекулы согласно литературным данным [22—27]. Для сравнения в табл. 3 помещены результаты для метаксилола и параксилола, измерения для которых были выполнены ранее [4, 5].

Как видно из таблицы, аномальный температурный ход интенсивности наблюдается у линий с самыми различными частотами и степенью деполяризации, относящихся к разным формам колебания молекулы. Между температурным изменением ширины линий и интенсивности нет непосредственной связи. Если наибольшее температурное уширение наблюдается у деполяризованных линий, то сильная температурная аномалия интенсивности проявляется как у деполяризованных, так и у поляризованных линий. Однако обращает на себя внимание, что интенсивности линий ортоксилола с частотами 735, 1052, 1583, 1609  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащих колебаниям, в которых участвуют связи СС кольца (валентные колебания типа Q), испытывают наименьшее отступление от теории. Аналогичная закономерность наблюдается у метаксилола и параксилола. Особенно это заметно на линиях 726 и 829  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют полносимметричному валентному колебанию бензола с частотой 992  $\text{см}^{-1}$ . В то же время деформационные колебания внешних углов ССН и ССС, т. е. колебания типа  $\beta$  и  $\rho$ , как правило, обнаруживают наибольшее отступление интенсивностей их линий от теории. Веро-

ятнее всего аномальный температурный ход интенсивностей линий обусловлен межмолекулярным взаимодействием, которое может в разной степени влиять на колебания различной формы.

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1945.
2. Собельман И. И. «Изв. АН СССР», сер. физич., 17, № 5, 1953.
3. Резаев Н. И. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, 1, 230, 1957.
4. Резаев Н. И. «Вестн. Моск. ун-та», сер. мат., мех., астроном., физ., химии, № 2, 145, 1957.
5. Резаев Н. И., Андреев Н. С. «Оптика и спектроскопия», 7, 119, 1959.
6. Ракова А. В. «Оптика и спектроскопия», 7, 202, 1959.
7. Резаев Н. И., Бажулин П. А. «Оптика и спектроскопия», 1, вып. 5, 1956.
8. Strutt J. *Phil. Mag.*, 42, 441, 1871.
9. Бажулин П. А., Раутиан С. Г., Сушинский М. М., Соколовская А. И. *ЖЭТФ*, 29, 822, 1955.
10. Резаев Н. И. «Оптика и спектроскопия», 5, 561, 1958.
11. Уорсинг А., Геффнер Д. Методы обработки экспериментальных данных. М., ИЛ, 1953.
12. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
13. Атаходжаев А. К. «Тр. Узбек. гос. ун-та», вып. 74, 95, 1957.
14. Вукс М. В., Атаходжаев А. К. «Оптика и спектроскопия», 5, 51, 1958.
15. Johnson P. A., Babb A. L. *Chem. Revs.*, 56, 387, 1956.
16. Venkateswarlu K. *Curr. Sci.*, 16, 15, 1947.
17. Фишкова Л. М. *ДАН СССР*, 75, 523, 1950.
18. Бобович Я. С., Архипенко Д. К. *ДАН СССР*, 86, 247, 1952.
19. Стеханов А. И., Числер З. В. *ЖТФ*, 25, 2209, 1955.
20. Соколовская А. И., Бажулин П. А. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, 1, 225, 1957.
21. Стальмахова Л. С., Сидоров Н. К., Курышин В. И. «Изв. вузов», физика, № 5, 1967.
22. Ковнер М. А. *ЖЭТФ*, 26, 598, 1954.
23. Ковнер М. А. *ДАН СССР*, 97, 65, 1954.
24. Ковнер М. А. *ДАН СССР*, 97, 229, 1954.
25. Ковнер М. А., Богомолов А. М. «Оптика и спектроскопия», 4, 301, 1958.
26. Ковнер М. А., Богомолов А. М. «Оптика и спектроскопия», 7, 751, 1959.
27. Богомолов А. М. «Оптика и спектроскопия», 10, 322, 1961.

Поступила в редакцию  
20.5 1968 г.

Кафедра оптики