

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 5 — 1972

УДК 532/534.14

Г. П. ПЕТРОВА, Н. А. ПИЧИКЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНИИ ТЕПЛОВОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ В НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНАХ ОТ 20°С ДО ТОЧКИ КИПЕНИЯ

Для восьми *n*-парафинов от 20°С до точки кипения соотношение Ландау—Плачека обнаруживает нелинейный характер зависимости от температуры. Скорости гиперзвука уменьшаются с ростом температуры для всех исследованных веществ. При высоких температурах в более тяжелых парафинах наблюдается отклонение от линейной зависимости скорости гиперзвука от температуры.

При взаимодействии монохроматической электромагнитной волны с рассеивающей жидкостью в спектре рассеянного света появляются два компонента, частоты которых смещены относительно частоты падающего луча на величину

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = 2n \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (1)$$

где ω — частота падающей электромагнитной волны, c — скорость света, n — показатель преломления исследуемой жидкости, v — скорость перемещения тепловых неоднородностей плотности или показателя преломления (скорость упругой волны), θ — угол, под которым наблюдается рассеянный свет. Вместе с несмещенным центральным компонентом боковые компоненты образуют так называемый триплет Мандельштама—Бриллюэна. Основные физические характеристики рассеянного света — сдвиг боковых компонентов триплета М.—Б., спектральная ширина компонентов, соотношение интенсивностей в компонентах позволяют в какой-то мере судить о характере теплового движения в жидкостях.

Представляется интересным исследовать характеристики спектров рассеянного света в жидкостях, имеющих подобную молекулярную структуру. Такими веществами могут быть, например, члены одного гомологического ряда.

В данной работе исследовались вещества, относящиеся к гомологическому ряду нормальных парафинов, общая формула которых C_nH_{2n+2} . Были изучены спектры тонкой структуры релеевской линии в *n*-гексане, *n*-гептане, *n*-октане, *n*-декане, *n*-ундекане, *n*-тридекане, *n*-гексадекане и *n*-гептадекане в интервале температур от комнатных до близких к точке кипения этих жидкостей.

Рассеянное излучение исследовалось на установке с гелий-неоновым лазером в качестве источника света. На рис. 1 приведена схема оптической установки. Лазер (ЛГ-35) работал в многомодовом режиме, при этом полуширина возбуждающей линии была $0,03 \text{ см}^{-1}$, мощность $\sim 15 \text{ мвт}$ ($\lambda = 6328 \text{ Å}$). Спектры рассеянного света наблюдались под углом $90^\circ \pm 10'$ к направлению падающего луча. Для получения спектров использовался интерферометр Фабри—Перо с шириной аппа-

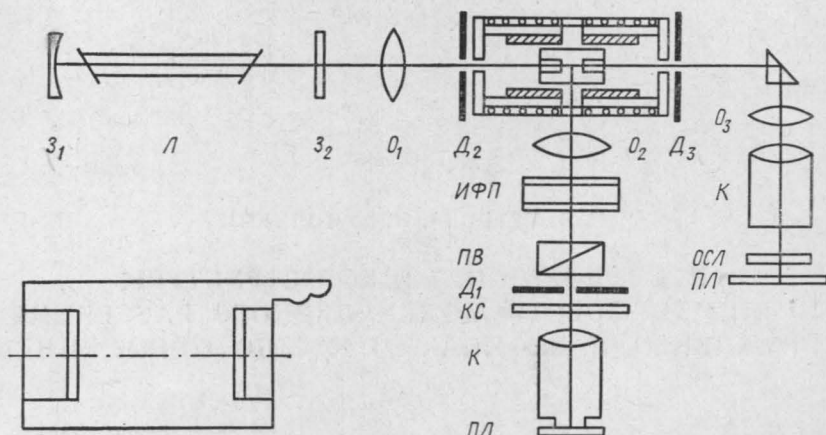


Рис. 1. Схема оптической установки. Л — лазерная трубка, Z_1 и Z_2 — зеркала, O_1 , O_2 , O_3 — линзы, D_1 , D_2 , D_3 — диафрагмы, ИФП — интерферометр Фабри — Перо, ПВ — призма Воластона, КС — красный светофильтр, К — коллиматор, ОСЛ — девятиступенчатый ослабитель, ПЛ — фотопленка

ратной функции, равной $0,01 \text{ см}^{-1}$. Для регистрации спектров рассеяния применялась фотографическая методика. Снимки производились фотокамерами с фокусным расстоянием $F = 430$ и 1000 мм .

На этом же рисунке слева приводится схема цилиндрической стеклянной кюветы, в которую помещалась исследуемая жидкость. Лазерный луч проходил через оптические окна, впаянные на торцах кюветы, вдоль ее оси. Наблюдение рассеянного света производилось через боковую цилиндрическую поверхность кюветы.

Исследуемые жидкости тщательно обезгаживались под вакуумом, а затем обеспыливались с помощью многократной перегонки. Для контроля за отсутствием паразитного света в кювете были сфотографированы спектры рассеяния в воде. Интенсивность рассеяния в воде примерно в 20 раз ниже, чем в исследуемых жидкостях, поэтому почти полное отсутствие центрального компонента на снимках показывает, что при работе с такими кюветами можно пренебречь влиянием паразитного света. Кювета с исследуемой жидкостью помещалась в нагреватель, соединенный с водяным термостатом, либо в специально сконструированную печь. С помощью термостата можно было нагревать жидкости до температуры порядка 90°C , печь позволяла получать температуры вплоть до $\sim 300^\circ\text{C}$. Точность, с которой выдерживалась температура в кювете с жидкостью, $\sim 0,5^\circ\text{C}$.

В качестве примера на рис. 2 приводятся контуры триплета Мандельштама—Бриллюэна в н-гексанае и н-гексадеканае при двух различных температурах, полученные с помощью фотографического фотометрирования. В тех случаях, когда боковые и центральный компоненты

располагались в спектре достаточно близко друг к другу, контуры линий расшифровывались по методике Фабелинского [1].

Молекулы исследуемых веществ оптически достаточно изотропны (степень деполяризации изменяется в пределах от 8 до 12%), однако при регистрации спектров для всех парафинов использовалась призма Воластона, позволявшая учесть вклад деполяризованного компонента в интенсивность триплета М.—Б. На фотографиях спектров рассеяния

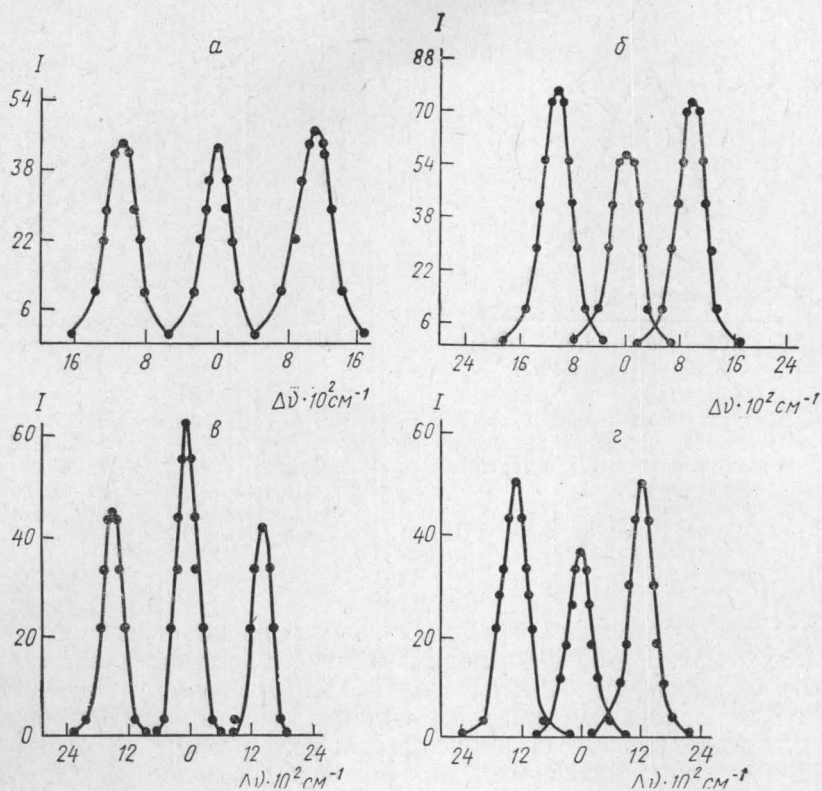


Рис. 2. Контуры триплета М.—Б. а — в н-гексане при $t=12^{\circ}\text{C}$ и б — при $t=40^{\circ}\text{C}$; в — в н-гексадекане при $t=25^{\circ}$ и г — при $t=73^{\circ}\text{C}$

для н-ундекана, н-гексадекана и н-гептадекана при температурах ниже 40°C был обнаружен узкий деполяризованный компонент. На рис. 3 приведена сравнительная интенсивность центрального компонента триплета М.—Б. и деполяризованного компонента в н-гексадекане при 20°C . При низких температурах вклад деполяризованного компонента в интенсивность центрального не превышал 10%, при увеличении температуры исследуемой жидкости деполяризованный компонент на снимках совершенно исчезал. Для н-гексана, н-гептана, н-октана и н-декана при экспозициях, соответствующих области нормальных почернений в компонентах триплета, деполяризованный компонент на снимках полностью отсутствовал. Величины смещения боковых компонентов тонкой структуры $\Delta\nu$ определялись по методу односторонних полос или с помощью дисперсионной кривой. С ростом номера гомолога величины $\Delta\nu$ возрастают; с ростом температуры для одного и того же вещества — падают.

Скорости гиперзвука рассчитывались по формуле (1) для измеренного $\Delta\nu$. Показатель преломления n для исследуемых веществ измерялся с точностью до четвертого знака на рефрактометре ИРФ-23 в интервале от 10 до 50°C; для более высоких температур n вычислялось по формуле Лорентц—Лоренца для известных значений плотности.

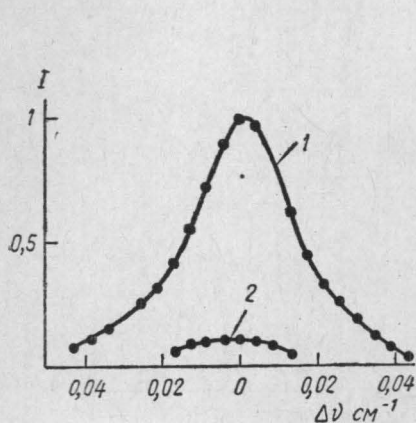


Рис. 3. Контуры центрального компонента триплета М.—Б., (1) и деполаризованного компонента (2) в гексадекане при 20°С

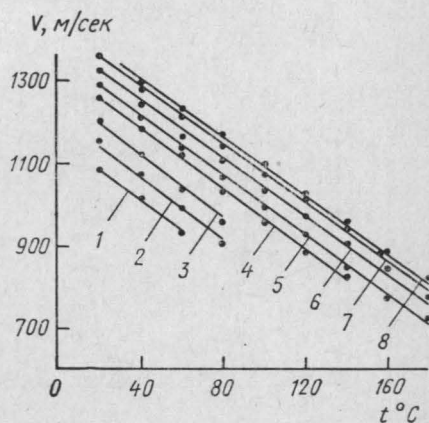


Рис. 4. Зависимость скорости v от температуры 1 — в н-гексане, 2 — в н-гептане, 3 — в н-октане, 4 — в н-декане, 5 — в н-ундекане, 6 — в н-тридекане, 7 — в н-гексадекане и 8 — в н-гептадекане

Точность определения скорости v зависит прежде всего от точности определения $\Delta\nu$. Разброс экспериментально измеренных значений $\Delta\nu$ дает ошибку в определении v порядка 1%. Полученные значения скорости v для различных температур приводятся в таблице 1 и на рис. 4. Как можно видеть из экспериментальных результатов, с ростом температуры v изменяется для всех парафинов подобным образом. Результаты для v в пределах ошибки эксперимента совпадают с данными работ [3, 4 и 5].

В пределах указанной точности измерений дисперсии скорости звука для исследованных парафинов не обнаружено.

Таблица 1

$T^{\circ}\text{C}$	Гексан v , м/сек	Гептан v , м/сек	Октан v , м/сек	Декан v , м/сек	Ундекан v , м/сек	Тридекан v , м/сек	Гексадекан v , м/сек	Гептадекан v , м/сек
20	1084 ± 6	1152 ± 6	1201 ± 5	1264 ± 7	1289 ± 8	1310 ± 7	1358 ± 4	—
40	1015 ± 8	1073 ± 7	1123 ± 6	1187 ± 8	1212 ± 10	1242 ± 8	1281 ± 7	1298 ± 8
60	934 ± 10	993 ± 7	1044 ± 6	1119 ± 8	1134 ± 8	1165 ± 10	1214 ± 6	1230 ± 6
80	—	912 ± 8	964 ± 7	1039 ± 9	1064 ± 12	1105 ± 9	1145 ± 10	1162 ± 10
100	—	—	—	959 ± 10	993 ± 9	1026 ± 10	1075 ± 9	1092 ± 13
120	—	—	—	887 ± 9	922 ± 10	964 ± 12	1015 ± 10	1031 ± 6
140	—	—	—	824 ± 10	850 ± 11	892 ± 12	943 ± 12	960 ± 10
160	—	—	—	—	777 ± 12	839 ± 10	881 ± 10	898 ± 11
180	—	—	—	—	722 ± 11	776 ± 12	827 ± 6	845 ± 8
224	—	—	—	—	—	—	774 ± 10	738 ± 12
240	—	—	—	—	—	($T^{\circ}=228$)	711 ± 10	691 ± 11
262	—	—	—	—	—	($T^{\circ}=263$)	609 ± 11	647 ± 11

Таблица 2

Название вещества	Температурный коэффициент скорости dV/dt , мсек/град									
	20—40°	40—60°	60—80°	80—100°	100—120°	120—140°	140—160°	160—180°	200—230°	230—260°
Гексан	—3,5	—4,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Гептан	—4,0	—4,0	—4,0	—	—	—	—	—	—	—
Октан	—3,9	—4,0	—4,0	—	—	—	—	—	—	—
Декан	—3,9	—3,4	—4,0	—4,0	—3,6	—3,2	—	—	—	—
Ундекан	—3,4	—3,9	—3,5	—3,6	—3,6	—3,6	—3,6	—2,8	—	—
Тридекан	—3,4	—3,9	—3,0	—4	—3,1	—3,6	—3,2	—2,7	—	—
Гексадекан	—3,9	—3,4	—3,5	—3,5	—3,0	—3,6	—3,1	—2,7	—2,9	—2,3
Гептадекан	—	—3,4	—3,4	—3,5	—3,1	—3,6	—3,1	—2,7	—	—2,4

Значения температурных коэффициентов скорости гиперзвука приведены в таблице 2. В легких парафинах в исследованном интервале температур скорость меняется с температурой приблизительно по линейному закону. В более тяжелых парафинах (ундекане, тридекане, гексадекане, гептадекане) температурный коэффициент скорости уменьшается с ростом температуры; зависимость скорости от температуры отклоняется от линейной, что согласуется с данными работы [3].

При высоких температурах порядка 200°C компоненты спектра сильно сближаются и возрастает ошибка в определении $\Delta\nu$. К сожалению, в литературе нет данных для скоростей ультразвука в тяжелых парафинах при температурах выше 200°C.

Для всех исследованных жидкостей было измерено отношение интенсивности центрального компонента к сумме интенсивностей двух боковых компонентов в зависимости от температуры от 10°C до точки кипения.

До настоящего времени не исследовалась температурная зависимость $I_{\text{ц}}/2I_{\text{бок}}$ (отношения Ландау—Плачека) в достаточно широкой области температур для гомологического ряда парафинов. Соотношение интенсивностей в компонентах тонкой структуры определялось в результате обработки данных, полученных при фотометрировании спектров на микрофотометре МФ-4. Сравнивались отношения максимальных интенсивностей компонентов и интегральных интенсивностей, полученных в результате взвешивания расшифрованных контуров. Ошибка в определении интенсивностей методом фотографического фотометрирования составляет 10—15%.

На рис. 5 приводятся экспериментальные кривые зависимости $I_{\text{ц}}/2I_{\text{бок}}$ от t . Как следует из приведенных графиков, эта зависимость нелинейная, так как интенсивность боковых компонентов триплета с ростом t для парафинов растет быстрее, чем интенсивность центральной (см. рис. 4), причем с увеличением молекулярного веса вещества она становится более крутой. Например, для *n*-гексадекана $I_{\text{ц}}/2I_{\text{бок}}$ от точки плавления до точки кипения изменяется почти в 3 раза.

Аналогичное явление, т. е. нелинейный характер зависимости отношения интенсивностей от вязкости η для этиленгликоля, глицерина и этилового спирта, было отмечено в работе [6]. По мнению авторов этой работы, величина $I_{\text{ц}}/2I_{\text{бок}}$ стремится к величине $\gamma-1$ только при экстраполяции η к 0.

Сравнение данных эксперимента для $I_{\text{ц}}/2I_{\text{бок}}$ с результатами расчета по формулам

$$\frac{I_{\text{ц}}}{2I_{\text{бок}}} = \gamma - 1 \quad (2) \quad \text{и} \quad \frac{I_{\text{ц}}}{2I_{\text{бок}}} = L \frac{\sigma^2 T}{\rho c_p \beta_s}, \quad (3)$$

где

$$L = \frac{\left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_s^2}$$

для н-гексана, н-октана, н-ундекана и н-гексадекана от 20 до 80°C проведено в работе [7]. Результаты этих расчетов, дополненные расче-

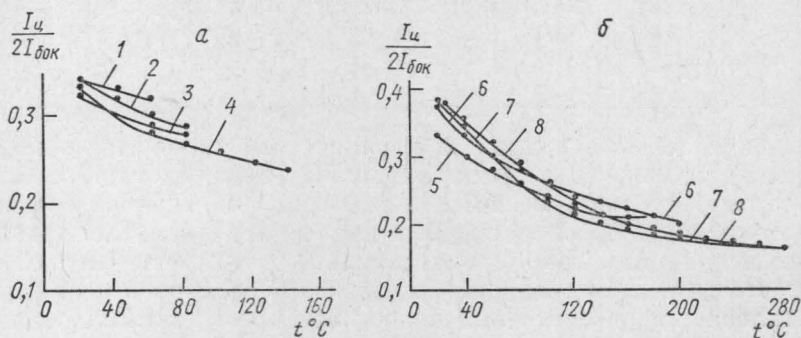


Рис. 5, а: Температурная зависимость соотношения интенсивностей в компонентах триплета М.—Б. (эксперимент) 1 — в н-гексана, 2 — в н-гептана, 3 — в н-октана, 4 — в н-декана; б: Температурная зависимость соотношения интенсивностей (эксперимент) 5 — в н-ундекана, 6 — в н-тридекана, 7 — в н-гексадекана и 8 — в н-гептадекана

тами для н-гептана и н-декана, приведены в таблице 3 вместе с данными эксперимента и на рис. 6.

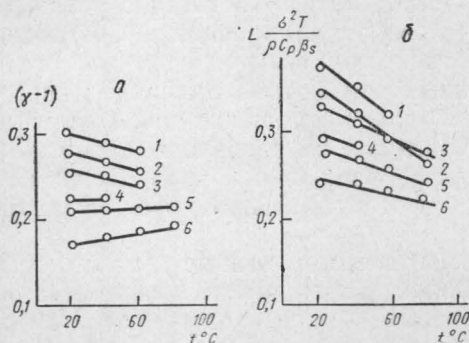


Рис. 6. а: Зависимость величины $(\gamma-1)$ от температуры 1 — для н-гексана, 2 — для н-гептана, 3 — для н-октана, 4 — для н-декана, 5 — для н-ундекана, 6 — для н-гексадекана; б: Зависимость величины

$$\frac{\left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p^2 \sigma^2 T}{\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_s^2 \rho c_p \beta_s}$$

от температуры 1 — для н-гексана, 2 — для н-гептана, 3 — для н-октана, 4 — для н-декана, 5 — для н-ундекана, 6 — для н-гексадекана

При расчете соотношения интенсивностей по формуле Ландау—Плачека $\gamma - 1 = \frac{\sigma^2 T}{\rho c_p \beta_s}$ значения плотности ρ , теплоемкости c_p , коэффициента адиабатической сжимаемости β_s и коэффициента теплового расширения σ были взяты из справочной литературы (подробно в работе [7]). Точность рассчитанных значений $(\gamma-1)$ определяется главным образом точностью, с которой приводятся значения c_p и β_s , так как ρ и σ известны с точностью до сотой процента. Если $\beta_s = \frac{1}{\rho v^2}$,

Таблица 3

T°С	н-Гексан			н-Гептан		
	$I_{ц/2I_{бок'}}$ эксп.	$\gamma-1$	$I_{ц/2I_{бок'}}$ по (3)	$I_{ц/2I_{бок'}}$ эксп.	$\gamma-1$	$I_{ц/2I_{бок'}}$ по (3)
20	0,34±0,03	0,303±0,009	0,372	0,33±0,03	0,275±0,008	0,332
40	0,33±0,03	0,292±0,009	0,345	0,32±0,03	0,269±0,008	0,311
60	0,32±0,03	0,276±0,009	0,312	0,30±0,03	0,258±0,008	0,287
80	—	—	—	0,29±0,03	0,245±0,008	0,261

T°С	н-Октан			н-Декан		
	$I_{ц/2I_{бок'}}$ эксп.	$\gamma-1$	$I_{ц/2I_{бок'}}$ по (3)	$I_{ц/2I_{бок'}}$ эксп.	$\gamma-1$	$I_{ц/2I_{бок'}}$ по (3)
20	0,32±0,03	0,252±0,007	0,324	0,33±0,03	0,218±0,006	0,291
40	0,30±0,03	0,250±0,007	0,307	0,30±0,03	0,218±0,006	0,277
60	0,29±0,03	0,246±0,007	0,289	0,28±0,03	—	—
80	0,28±0,03	0,238±0,007	0,267	0,27±0,03	—	—
100	—	—	—	0,26±0,03	—	—
120	—	—	—	0,25±0,03	—	—
140	—	—	—	0,24±0,03	—	—

T°С	н-Ундекан			н-Тридекан		
	$I_{ц/2I_{бок'}}$ эксп.	$\gamma-1$	$I_{ц/2I_{бок'}}$ по (3)	$I_{ц/2I_{бок'}}$ эксп.	$\gamma-1$	$I_{ц/2I_{бок'}}$ эксп.
20	0,33±0,03	0,207±0,006	0,277	0,37±0,04	—	—
40	0,30±0,03	0,208±0,006	0,264	0,33±0,03	—	—
60	0,28±0,03	0,209±0,006	0,255	0,30±0,03	—	—
80	0,26±0,03	0,207±0,006	0,239	0,28±0,03	—	—
100	0,24±0,02	—	—	0,26±0,03	—	—
120	0,22±0,02	—	—	0,24±0,02	—	—
140	0,21±0,02	—	—	0,23±0,02	—	—
160	0,21±0,02	—	—	0,22±0,02	—	—
180	0,21±0,02	—	—	0,21±0,02	—	—
200	0,21±0,02	—	—	0,20±0,02	—	—

T°С	н-Гексадекан			н-Гептадекан		
	$I_{ц/2I_{бок'}}$ эксп.	$\gamma-1$	$I_{ц/2I_{бок'}}$ по (3)	$I_{ц/2I_{бок'}}$ эксп.	$\gamma-1$	$I_{ц/2I_{бок'}}$ по (3)
20	0,38±0,04	0,179±0,005	0,239	0,39±0,04	—	—
40	0,34±0,03	0,183±0,005	0,234	0,35±0,03	—	—
60	0,30±0,03	0,185±0,005	0,224	0,32±0,03	—	—
80	0,26±0,03	0,187±0,005	0,215	0,29±0,03	—	—
100	0,23±0,02	—	—	0,26±0,02	—	—
120	0,21±0,02	—	—	0,23±0,02	—	—
140	0,20±0,02	—	—	0,21±0,02	—	—
160	0,19±0,02	—	—	0,20±0,02	—	—
180	0,18±0,02	—	—	0,19±0,02	—	—
200	0,172±0,02	—	—	0,18±0,02	—	—
220	0,17±0,02	—	—	0,175±0,02	—	—
240	0,165±0,02	—	—	0,17±0,02	—	—
260	0,16±0,02	—	—	0,16±0,01	—	—
280	0,16±0,02	—	—	0,16±0,01	—	—

то погрешность не может быть меньше 0,5—1%, т. е. определяться точностью, с которой определены скорости v . Погрешность в определении c_p составляет около 2%.

При расчете по формуле (3) ошибка в определении коэффициента L практически не изменяет общую погрешность расчета, так как величины σ и n , входящие в формулу для определения L , известны с точностью до четвертого знака.

Как можно видеть из сравнения расчетов с экспериментом, формула Ландау—Плачека (2) дает для всех парафинов существенное расхождение с данными измерений. Расчеты по формуле (3) не согласуются с измеренными значениями для более тяжелых парафинов, начиная с н-декана, причем расхождение расчетных и экспериментальных данных увеличивается с ростом номера гомолога. Порядок расположения экспериментальных кривых на графике зависимости $I_{\text{ц}}/2I_{\text{бок}}$ от температуры, по гомологическому ряду меняется на обратный для кривых, полученных расчетным путем.

Провести расчеты для более высоких температур оказалось невозможным из-за отсутствия справочных данных по теплоемкости c_p для исследуемых парафинов.

Авторы приносят благодарность А. С. Предводителеву за обсуждение результатов работы и В. Г. Артомонову за ценные советы при проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М., «Наука», 1965.
2. Толанский С. Спектроскопия высокой разрешающей силы. М., ИЛ, 1955.
3. Зотов В. В., Неручев Ю. А., Отпущенников Н. Ф. «Ученые записки», Курский пед. ин-т, т. 54, вып. 3, 1969, стр. 25—35.
4. Рощина Г. П., Гудименко Г. П. «Украинский физический журнал», 15, № 6, 888—892.
5. Boelhouwer J. W. Physica, 34, No. 3, 484—492, 1967.
6. Rank D. H., Kiess E. M., Fink JOSA, 56, No. 2, 1966.
7. Петрова Г. П., Пичикьян Н. А. В сб. «Физика и физико-химия жидкостей». Под ред. М. И. Шапаронова. Изд-во МГУ, 1972.

Поступила в редакцию
3.6 1971 г.

Кафедра
молекулярной физики