

Д 15

P-P

1141-

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. ГОРЬКОГО

М. Н. ДАДЕНКОВА

**Анизотропное рассеяние света
и ориентационный порядок
в жидкостях**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертационной работы на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель доктор фи-
зико-математических наук профессор
М. Ф. ВУКС

НБ НПУ

імені М.П. Драгоманова



100310999

Киев — 1954

20 ОКТ 1954

Книжный Держ. № 18-1

БИБЛИОТЕКА

Виды: _____

Инв. № 58.866-В

53
Два

Целью настоящей работы является систематическое исследование интенсивности анизотропной части молекулярного рассеяния света жидкостями в зависимости от изменения температуры жидкости.

Для проверки выводов, сделанных при исследовании интенсивности света, рассеянного чистыми жидкостями, было также произведено исследование температурного и концентрационного хода интенсивности рассеянного света в двойных жидких растворах.

Вследствие того, что интенсивность рассеянного света отражает свойства рассеивающей жидкости, изучение интенсивности рассеянного света и уточнение природы молекулярного рассеяния света могут оказать помощь при построении теории жидкого состояния.

Проблема построения теории жидкого состояния, несмотря на всю ее актуальность, до настоящего времени не является решенной. Очевидно, построение такой теории возможно на основании изучения индивидуальных особенностей каждого класса жидкостей, при изучении различных физических явлений для каждого класса жидкостей, с учетом взаимосвязи и взаимной обусловленности этих явлений.

Наши советские физики успешно используют для этой цели различные методы физического исследования.

Работами А. З. Голика было показано, что кривые температурной зависимости целого ряда физических свойств веществ, обладающих в твердом состоянии одинаковой структурой, располагаются в последовательности, определяемой критической температурой данного вещества, которая характеризует интенсивность междумолекулярного взаимодействия. Кривые температурной зависимости какого-либо свойства жидкости для однотипных по своей структуре жидкостей имеют сходный характер. На этом основании А. З. Голиком была предложена классификация жидкостей по признаку сходства их молекулярной структуры.

Исследование интенсивности молекулярного рассеяния света в группах однотипных по своей структуре жидкостей было принято М. Ф. Вуксом и И. И. Биленко, которые показали, что

Фундаментальной Физик

кривые температурной зависимости интенсивности рассеянного света для групп однотипных по своей структуре жидкостей имеют сходный вид.

Вопрос изменения интенсивности анизотропной части молекулярного рассеяния света при изменении температуры представляет интерес, так как интенсивность анизотропного рассеяния света должна быть связана не только с величиной оптической анизотропии молекул, но и с ориентационным порядком существующим в жидкости.

Для того, чтобы можно было связать исследования интенсивности анизотропного рассеяния света с ориентационным порядком, существующим в жидкости, выбор объектов исследования у нас производился таким образом, что жидкости подбирались по признаку сходства их молекулярной структуры.

Исследуя молекулярное рассеяние света на объектах однотипных по своей структуре жидкостей, можно быстрее обнаружить закономерности, относящиеся к интенсивности рассеянного света, и уточнить природу анизотропного рассеяния.

Метод исследования анизотропной части релеевского или молекулярного рассеяния света, как чистыми жидкостями, так и двойными жидкими растворами, основан на том, что пучок рассеянного света, который наблюдается под прямым углом к падающему пучку света, разлагается на две поляризованные составляющие. В одной составляющей направление электрического вектора параллельно падающему пучку света, в другой составляющей направление электрического вектора перпендикулярно падающему пучку.

Пучок рассеянного света разделяется на две составляющие специальным образом ориентированной поляризационной призмой. При одном положении призмы через нее пройдет поляризованная составляющая, которая включает только $6/13$ интенсивности анизотропной части молекулярного рассеяния, это так называемая параллельная, или слабая составляющая ($J_{||}$). При другом положении призмы, которое составляет угол 90° с первым, через призму пройдет другая поляризованная составляющая, которая включает всю изотропную часть молекулярного рассеяния и $7/13$ анизотропной части, это так называемая перпендикулярная, или сильная составляющая (J_{\perp}).

При помощи визуального фотометрирования находилось значение относительной интенсивности света поляризованных составляющих путем сравнения интенсивности света рассеянного исследуемой жидкостью или раствором с интенсивностью параллельной составляющей света, рассеянного бензолом при температуре 20°C .

В настоящее время можно считать установленным, что коэффициент деполяризации анизотропного рассеяния равен $\frac{6}{7}$ в случае, если свет, падающий на рассеивающий объем, естественный. На этом основании мы производили разделение интенсивности изотропной ($J_{из.}$) и анизотропной части (J_a) рассеянного света. Таким образом:

$$J_a = \frac{13}{6} J_{II}, \text{ а } J_{из.} = J_{\perp} - \frac{7}{6} J_{II}$$

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Вся диссертационная работа состоит из 4-х глав. В первой главе изложены взгляды на природу жидкого состояния.

Отмечается, что работами, в основном, советских ученых установлено, что расположение частиц в жидкости носит в себе какие-то элементы порядка. Следовательно, при плавлении кристаллических тел должна сохраняться некоторая степень ближнего порядка в относительном расположении частиц, а также их взаимная ориентация при ликвидации дальнего порядка, присущего кристаллическому телу. В этой же главе излагаются вопросы, связанные с молекулярным рассеянием света газами и парами. Коротко описываются как теоретические, так и экспериментальные работы.

Указывается, что измерение величины коэффициента деполяризации света, рассеянного в газах и парах, дает возможность оценить величину оптической анизотропии молекул.

В этой же главе приводятся работы по исследованию молекулярного рассеяния света в жидкостях и твердых телах. Исследования интенсивности света, рассеянного в газах и жидкостях, показывают, что при переходе от газообразного состояния к жидкому изменяются как коэффициент деполяризации рассеянного света так и вычисленная величина оптической анизотропии молекул. Для объяснения этого факта был выдвинут целый ряд теорий. Несостоятельность этих теорий заключается в том, что большинство из них учитывает второстепенный и незначительный эффект анизотропии эффективного поля и не учитывает такой важный фактор как ориентирующее взаимодействие молекул жидкости. Кроме того, из этих теорий вытекает, что интенсивность анизотропной части релеевского рассеяния света с увеличением температуры жидкости должна всегда возрастать.

Таким образом, попытки построения теории анизотропного рассеяния света в жидкостях не приводили к результатам, которые давали бы удовлетворительное согласие с опытом.

Исключение, как отмечается в работе, составляет, выдвинутая нашим советским ученым А. И. Ансельмом, теория молекулярного рассеяния света. А. И. Ансельм указывает на необходимость учитывать фактор ориентационного взаимодействия молекул в жидкости.

Вторая глава содержит обзор работ по рассеянию света в двойных жидких растворах. В этой главе указывается, что двойные жидкие растворы целесообразно ориентировочно разделить на три группы: молекулярно смешивающиеся растворы, молекулярно несмешивающиеся и растворы, компоненты которых образуют химические соединения. Излагаются теоретические и экспериментальные работы по рассеянию света в двойных жидких растворах.

Указывается, что ряд авторов, которыми производится вычисление оптической анизотропии молекул на основании измерения интенсивности света, рассеянного растворами, не учитывают ориентационного взаимодействия молекул жидкости и считают, что при изменении агрегатного состояния происходит изменение анизотропии молекул.

В третьей главе описывается применяемая нами техника эксперимента. В этой же главе приводятся существующие в литературе данные относительно исследуемых нами веществ и наши результаты, полученные при исследовании света, рассеянного чистыми жидкостями и двойными жидкими растворами.

В четвертой главе обсуждаются результаты эксперимента и делаются выводы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами было исследовано всего 24 чистых жидкости. Среди них группа нормальных первичных спиртов, в которой исследовались метанол, этанол и пропанол. Метанол исследовался в интервале температур от 22°C до 67°C , этанол от 22°C до 77°C и пропанол от 22°C до 98°C . Интенсивности параллельной составляющей света, рассеянного спиртами, значительно слабее интенсивности параллельной составляющей бензола при 20°C , которая во всех случаях принималась за единицу. Так для метанола, этанола и пропанола значения интенсивности параллельной составляющей при 22°C получаются равными соответственно 0,033, 0,046 и 0,053.

В группе нормальных парафинов были исследованы гексан, в интервале температур от 23°C до 70°C , гептан и октан в интервале температур от 23°C до 98°C . Температурный ход кривых интенсивности параллельной (J_{\parallel}) и перпендикулярной (J_{\perp}) составляющих света, рассеянного парафинами, представлен на рис. 1.

На этом же рисунке представлен ход кривых интенсивности слабой и сильной составляющих света, рассеянного жидкостями, кристаллы которых образуют кубическую решетку (циклогексан, циклогексанол, камфен). Тут же приведена кривая для четыреххлористого углерода.

В группе катонв были исследованы диметилкетон, метилэтилкетон и метилпропилкетон. Ход кривых интенсивности представлен на рис. 1. Как видно, кривые идут параллельно друг другу. На рис. 2 представлена полученная нами зависимость интенсивности параллельной и перпендикулярной составляющих света, рассеянного водой. Исследование светорассеяния воды производилось в интервале температур от 18°C до 108°C , при этом интенсивность параллельной составляющей возрастала от значения 0,022 до значения 0,033; что касается перпендикулярной составляющей, то в интервале от 18°C до 80°C ее интенсивность оставалась неизменной.

В группе дигалоиднозамещенных бензола были исследованы метадихлорбензол и ортодихлорбензол в интервале температур от 23°C до 170°C и метадибромбензол в интервале температур от 23°C до 740°C . Так же нами был исследован парадихлорбензол, уже исследованный ранее М. Ф. Вуксом и И. И. Биленко. Графически зависимость параллельной и перпендикулярной составляющих света, рассеянного дигалоиднопроизводными бензола, представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, кривые для метадихлорбензола и ортодихлорбензола практически сливаются.

Нами также было исследовано несколько веществ, которые нельзя объединить в одну группу. К ним относятся дихлорэтан, дифениловый эфир, анилин, и некоторые члены гомологического ряда бензола.

Этилбензол исследовался в интервале температур от 22°C до 85°C . Значение интенсивности параллельной составляющей оставалось практически неизменным и равным 0,40. Интенсивность перпендикулярной составляющей в исследованном интервале температур изменялась от значения 1,15 до значения 1,78.

Дифениловый эфир можно было исследовать в широком интервале температур от 22°C до 245°C . Так как температура кристаллизации дифенилового эфира равна 28°C , то он был исследован и в переохлажденном состоянии. Интенсивность параллельной составляющей практически не изменялась с возрастанием температуры. Интенсивность перпендикулярной составляющей возрастала от значения 2,94 до 6,09.

Анилин исследовался от температуры 18°C до температуры 182°C . При этом интенсивность параллельной составляющей рас-

сеянного света увеличивается от значения 1,36 до 1,57, в то время как интенсивность перпендикулярной составляющей увеличивается с повышением температуры от 18° С до 182° С от значения 2,35 до значения 4,20.

Толуол был исследован при температурах 22° С, 71° С и 107° С.

Значение интенсивности параллельной составляющей возрастало от значения 1,09 до значения 1,26. Интенсивность перпендикулярной составляющей с повышением температуры увеличивалась от значения 2,55 до значения 3,73.

Этилбензол и параксилол исследовались в интервале температур от 22° С до 133° С. Интенсивность перпендикулярной составляющей у этилбензола возрастала на 2,15 ед., а у параксилола на 1,55 ед. Интенсивность параллельной составляющей у этилбензола возрастала от значения 1,17 до 1,30, а у параксилола слегка падала от 1,87 до 1,63.

По предложению А. З. Голика нами были исследованы растворы жидкостей, обладающих сходной структурой. Из таких растворов были исследованы растворы хлорбензола в бромбензоле, которые исследовались при трех концентрациях хлорбензола 75%, 49% и 24,5%, в интервале температур от 22° С до 140° С. Зависимость интенсивности анизотропного и изотропного рассеяния от концентрации для температур 22° С; 59° С, 100° С и 140° С показана на рис. 4.

Растворы хлорбензола в иодбензоле исследовались при концентрациях хлорбензола 73%, 47% и 24,5% в интервале температур от 22° С до 140° С. Ход кривых для анизотропного и изотропного рассеяния аналогичен ходу кривых для растворов хлорбензола в бромбензоле.

Растворы парадихлорбензола в парадибромбензоле исследовались при концентрациях парадихлорбензола 65% и 30% в интервале температур от 75° С до 168° С. Интенсивность анизотропного рассеяния с прибавлением парадибромбензола для всех температур увеличивается линейно.

Растворы октана в гексане исследовались при концентрациях октана 65%, 50% и 35% в интервале температур от 20° С до 71° С.

Растворы хлороформа в бромформе исследовались при концентрациях хлороформа 72%, 48% и 22%, раствор с концентрацией 72% хлороформа, исследовался в интервале температур от 20° С до 70° С. Две других концентрации исследовались в интервале температур от 22° С до 100° С. Ход кривых интенсивности параллельной составляющей с температурой линейный. На кривых концентрационной зависимости интенсивности перпендикулярной составляющей наблюдается максимум.

Очевидно, все перечисленные растворы, кроме растворов хлороформа в бромформе, можно отнести к группе молекулярно смешивающихся.

Кроме вышеперечисленных растворов, нами были исследованы растворы фенола в воде, масляной кислоты в воде, нитробензола в гексане и уксусной кислоты в воде. Первые три из этих растворов можно отнести к молекулярно несмешивающимся растворам. Уксусная кислота с водой образует, очевидно, молекулярно смешивающуюся систему.

Растворы фенола в воде исследовались при концентрациях фенола 2,5%, 0,5%, 10%, 20%, 45% и 75%; растворы, содержащие 2,5% и 0,5% фенола, исследовались в интервале температур от 18°С до 100°С; раствор, содержащий 10% фенола от 30°С до 100°С, и остальные в интервале от 71°С до 100°С, так как ниже 71°С эти растворы расслаиваются на два слоя. Кривые зависимости интенсивности параллельной и перпендикулярной составляющих света, рассеянного растворами фенола в воде в зависимости от концентрации, представлены на рис. 5. Кривые даны для температур 71°С, 80°С и 100°С. Как видно из графика, на кривых интенсивности перпендикулярной составляющей наблюдается значительный максимум, что говорит о наличии заметного концентрационного рассеяния. Таким образом, растворы фенола в воде даже выше 71°С не являются молекулярно смешивающимися.

Растворы масляной кислоты в воде исследовались при концентрациях масляной кислоты 75%, 50% и 25% в интервале температур от 10°С до 100°С. Зависимость интенсивности параллельной и перпендикулярной составляющих света, рассеянного растворами масляной кислоты от концентрации для температур 10°С, 60°С и 100°С, представлена на рис. 6. Как и в случае растворов фенола в воде на кривой интенсивности для перпендикулярной составляющей наблюдается максимум, особенно резко этот максимум выражен для температуры 10°С. С увеличением температуры высота максимума уменьшается.

Растворы нитробензола в гексане исследовались при трех концентрациях нитробензола 75%, 50% и 25%. Измерения производились в интервале температур от 25°С до 72°С. В ходе кривых интенсивности перпендикулярной составляющей света, рассеянного растворами нитробензола в гексане от концентрации, тоже наблюдается значительный максимум, величина которого с повышением температуры увеличивается. Интенсивность параллельной составляющей уменьшается с уменьшением концентрации нитробензола в растворе.

Растворы уксусной кислоты в воде исследовались при трех

концентрациях уксусной кислоты 75%, 50% и 25%. Растворы исследовались при температурах 20° С, 40° С, 61° С, 81° С и 100° С. Для этих растворов в ходе интенсивности перпендикулярной составляющей не наблюдается максимума. С повышением температуры интенсивность перпендикулярной составляющей возрастает. С прибавлением воды в растворе интенсивность света, рассеянного раствором, уменьшается. Интенсивность параллельной составляющей света, рассеянного растворами уксусной кислоты в воде, с повышением температуры уменьшается для растворов, содержащих 75% и 50% уксусной кислоты.

Концентрации во всех случаях указаны объемные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Исследованиями наших советских ученых установлено, что интенсивность анизотропного рассеяния света у различных жидкостей изменяется различно. Наряду с известным увеличением интенсивности анизотропного рассеяния с повышением температуры жидкости работами М. Ф. Вукса и Г. П. Рощиной, а также М. Ф. Вукса и И. И. Биленко было установлено, что у некоторых групп жидкостей с ростом температуры интенсивность анизотропного рассеяния уменьшается. Таким образом, вышеуказанные исследования опровергли установившееся мнение о том, что интенсивность анизотропного рассеяния с ростом температуры всегда должна возрастать.

Однако не было установлено, у каких жидкостей интенсивность анизотропного рассеяния с повышением температуры должна падать, а у каких возрастать.

По теории развитой А. И. Ансельмом, анизотропия молекул очень мало изменяется при переходе вещества из жидкого в газообразное состояние. Для объяснения изменения величины константы Релея при переходе от жидкости к газу А. И. Ансельму пришлось предположить, что здесь существенную роль играет ориентационное взаимодействие молекул жидкости.

Таким образом, на интенсивность анизотропной части молекулярного рассеяния света влияет характер существующего ближнего порядка в расположении молекул и их ориентирующее взаимодействие.

В случае одних групп жидкостей анизотропия ближнего порядка или эффективная оптическая анизотропия может оказаться меньше, чем при беспорядочной ориентации молекул. В других случаях анизотропия ближнего порядка может оказаться больше, чем при беспорядочной ориентации молекул.

Мы предположили, что интенсивность анизотропного рассеяния должна возрастать у тех групп жидкостей, которые обладают изотропным ближним порядком, а следовательно, малым анизотропным рассеянием и, наоборот, интенсивность анизотропного рассеяния должна уменьшаться у тех групп жидкостей, у которых ближний порядок в расположении молекул обнаруживает значительную анизотропию.

Величину оптической анизотропии молекулы γ^2 можно вычислить по приближенной формуле, даваемой «газовой» теорией.

$$R_{an} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} \frac{13}{45} N \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \gamma^2 \quad (1)$$

где R_{an} — константа Релея для анизотропной части рассеяния,
 n — показатель преломления,
 N — число молекул в 1 см³,
 λ — длина волны падающего света.

Если по формуле (1) вычислить значение оптической анизотропии, пользуясь полученными на опыте значениями константы Релея для жидкости, то мы получим величину, отличающуюся от оптической анизотропии изолированной молекулы, т. е. получим величину эффективной оптической анизотропии ($\gamma_{эф}^2$).

Для тех жидкостей, для которых $\gamma_{эф}^2$ меньше γ^2 , должно наблюдаться возрастание интенсивности анизотропного рассеяния с увеличением температуры. Нами был произведен расчет отношения $\frac{\gamma_{эф}^2}{\gamma^2}$ для ряда жидкостей. У всех жидкостей, у которых это отношение было меньше единицы, на опыте наблюдалось увеличение интенсивности анизотропного рассеяния с ростом температуры, как и следовало ожидать.

М. Ф. Вуксом было высказано предположение, что должна существовать связь между интенсивностью анизотропного рассеяния света в жидкостях и оптической анизотропией кристалла. Нами была произведена экспериментальная проверка этого предположения. Так как при плавлении кристалла ближний порядок в расположении молекул должен сохраняться, то, очевидно, при плавлении оптически изотропного кристалла должна получиться жидкость с изотропным ближним порядком. Такая жидкость должна давать относительно слабое анизотропное рассеяние. При повышении температуры такой жидкости, т. е. с постепенным разрушением изотропного ближнего порядка, интенсивность анизотропного рассеяния у такой жидкости должна возрастать.

При плавлении кристалла, обнаруживающего значительную

анизотропию, должна получиться жидкость с анизотропным ближним порядком. Такая жидкость должна обнаруживать относительно сильное анизотропное рассеяние, которое с повышением температуры должно уменьшаться.

Действительно, результаты экспериментального исследования показали, что для циклогексана, циклогексанола, камфена, четыреххлористого углерода и воды, т. е. для веществ, которые являются в кристаллическом состоянии изотропными, интенсивность анизотропного рассеяния вблизи точки кристаллизации имеет относительно малое значение, но с повышением температуры возрастает. У всех упомянутых веществ вычисленное отношение $\frac{\gamma_{эф}^2}{\gamma^2}$ оказалось меньше единицы.

При исследовании света, рассеянного водой, нами было обнаружено, что наряду с возрастанием интенсивности анизотропной части рассеянного света с повышением температуры наблюдается возрастание коэффициента деполяризации с ростом температуры, что является следствием того, что в исследованном нами интервале температур интенсивность изотропного рассеяния света практически не изменяется.

Вода в этом отношении является пока единственным исключением, так как у всех исследованных до настоящего времени жидкостей интенсивность изотропного рассеяния с повышением температуры возрастала. Это связано с аномальным ходом сжимаемости воды.

Исследования группы нормальных спиртов показали, что интенсивность анизотропной части молекулярного рассеяния света в спиртах с повышением температуры возрастает. Вычисление эффективной оптической анизотропии для метанола, этанола и пропанола показали, что эта величина меньше действительной оптической анизотропии изолированной молекулы.

Из того факта, что интенсивность анизотропной части рассеянного света в указанных спиртах меньше чем вычисления по формуле, даваемой «газовой» теорией, т. е. в предположении об отсутствии ориентационного порядка, и что интенсивность света, рассеянного этими жидкостями, растет с повышением температуры, можно сделать предположение, что здесь оси наибольшей поляризуемости соседних молекул расположены под углами более близкими к 90° , чем к 0° . То же самое можно сказать относительно гексана, гептана и октана, так как у этих жидкостей отношение $\frac{\gamma_{эф}^2}{\gamma^2}$ меньше единицы и с повышением температуры интенсивность анизотропного рассеяния возрастает.

У группы исследованных нами кетонов тоже обнаружено возрастание интенсивности анизотропного рассеяния с ростом температуры.

Совершенно иная картина наблюдается у группы дигалоидно-замещенных бензола. Здесь интенсивность анизотропного рассеяния света сравнительно велика почти в три раза больше, чем у бензола. С повышением температуры интенсивность анизотропного рассеяния довольно быстро падает. Таким образом, у дигалоиднозамещенных бензола вблизи температуры плавления молекулы ориентированы сравнительно анизотропно. Кристаллы этих веществ должны обладать значительной оптической анизотропией.

Что касается исследований толуола, этилбензола, анилина, ксилола, дифенилового эфира и дихлорэтана, то так как у этих веществ структура несходна и ближний ориентационный порядок различен, то здесь как интенсивности, так и их изменение с повышением температуры различно. У толуола, этилбензола, и анилина интенсивность анизотропного рассеяния растет, у дифенилового эфира и дихлорэтана остается практически неизменной и у ксилола с повышением температуры падает.

Таким образом, у веществ, упаковка молекул у которых изотропна, интенсивность анизотропной части молекулярного рассеяния света с повышением температуры возрастает. Сюда относятся такие жидкости, как, например, циклогексан, циклогексанол, камфен, четыреххлористый углерод, вода, анилин, диметилкетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, бензол, фенол и др. У этих жидкостей ближний ориентационный порядок в расположении молекул таков, что величина анизотропии ближнего порядка меньше, чем при беспорядочной ориентации молекул. Однако, существуют вещества, у которых ближний ориентационный порядок в расположении молекул анизотропен. С повышением температуры интенсивность анизотропного рассеяния у таких жидкостей падает. Сюда можно отнести метадихлорбензол, ортодихлорбензол, метадибромбензол, параксилол, нитробензол, уксусную кислоту и масляную кислоту. У этих жидкостей ближний порядок в ориентации молекул таков, что анизотропия ближнего порядка больше, чем при беспорядочном расположении молекул.

В целях проверки выводов, сделанных при исследовании интенсивности света, рассеянного чистыми жидкостями, нами было произведено исследование двойных жидких растворов. Мы предположили, что растворение жидкости ведет к качественно тем же результатам, что и повышение температуры, т. е. к нарушению существующего в данной жидкости ближнего ориентационного порядка.

Из результатов, полученных при исследовании растворов хлорбензола в бромбензоле, хлорбензола в иодбензоле и октана в гексане, видно, что интенсивность анизотропного рассеяния увеличивается с увеличением концентрации жидкости, обладающей более анизотропными молекулами, однако, при низких температурах (20°C) не наблюдается аддитивности в зависимости интенсивности анизотропной части рассеянного света от концентрации. С повышением температуры раствора, т. е. с нарушением ближнего ориентационного порядка, наблюдается приближение к линейной зависимости интенсивности анизотропной части рассеяния света от концентрации. Этого следовало ожидать, так как для жидких хлорбензола, бромбензола, иодбензола, гексана и октана отношение эффективной оптической анизотропии и действительной оптической анизотропии изолированной молекулы меньше единицы. У этих жидкостей интенсивность анизотропного рассеяния, приходящегося на одну молекулу в жидкости, меньше, чем у соответственного пара.

У парадихлорбензола и парадибромбензола анизотропия молекул тоже неодинакова, поэтому с увеличением количества парадибромбензола, который имеет молекулы с большей анизотропией, интенсивность анизотропного рассеяния увеличивается. Зависимость интенсивности анизотропного рассеяния от концентрации для всех исследованных температур носит линейный характер. Это согласуется с исследованиями М. Ф. Вукса, который показал, что отношение эффективной оптической анизотропии к действительной оптической анизотропии изолированной молекулы для жидких парадихлорбензола и парадибромбензола близко к единице.

Несмотря на то, что хлороформ и бромформ являются как будто однотипными по своей структуре жидкостями, максимум в ходе кривой для перпендикулярной составляющей следует отнести, очевидно, за счет наличия заметного концентрационного рассеяния. Наличие концентрационного рассеяния заставляет думать о том, что хлороформ с бромформом не образуют молекулярно смешивающуюся систему. Возможно, что это связано со значительной разницей в размерах молекул хлороформа и бромформа.

Исследования жидкого фенола показывают, что у него интенсивность анизотропного рассеяния света с повышением температуры возрастает. Для фенола отношение эффективной оптической анизотропии к действительной оптической анизотропии молекул равно 0,61. Таким образом, интенсивность анизотропного рассеяния, приходящегося на одну молекулу, в жидкости меньше, чем у фенола в парообразном состоянии. Из наших данных, получен-

ных для растворов фенола в воде, следует, что интенсивность параллельной составляющей светорассеяния на одну молекулу фенола в растворах малой концентрации фенола больше, чем в чистом жидком феноле. С увеличением концентрации фенола интенсивность параллельной составляющей рассеянного света возрастает не линейно. Так как растворение фенола ведет к нарушению ближнего ориентационного порядка существующего в жидком феноле, то полученные нами данные подтверждают предположение о том, что кажущееся увеличение оптической анизотропии молекул в жидком феноле происходит за счет упорядоченности в расположении молекул.

Исследования жидкой масляной кислоты показывают, что у нее интенсивность анизотропного рассеяния света с повышением температуры уменьшается. Для масляной кислоты значение отношения эффективной оптической анизотропии к действительной оптической анизотропии получается равным 1,35. Так как отношение эффективной оптической анизотропии к действительной для масляной кислоты больше единицы, то интенсивность анизотропного рассеяния приходящаяся на одну молекулу в жидкости больше, чем для масляной кислоты в паробразном состоянии. Из данных, полученных нами для растворов масляной кислоты в воде, видно, что в растворе, содержащем 25% масляной кислоты интенсивность параллельной составляющей светорассеяния на одну молекулу меньше чем у чистой масляной кислоты. С увеличением концентрации масляной кислоты в растворе интенсивность параллельной составляющей рассеянного света возрастает тоже не линейно. Таким образом, у масляной кислоты, в противоположность фенолу, ориентационное взаимодействие молекул приводит к кажущемуся увеличению оптической анизотропии молекул.

Интенсивность анизотропной части света, рассеянного жидкими уксусной кислотой и нитробензолом с увеличением температуры уменьшается, т. е. на одну молекулу в жидкости интенсивность анизотропного рассеяния больше, чем у пара. При исследовании растворов уксусной кислоты в воде и нитробензола в гексане было обнаружено, что интенсивность анизотропного рассеяния на одну молекулу в растворах небольших концентраций меньше, чем у чистых жидкостей. Таким образом, здесь как и у масляной кислоты ближний ориентационный порядок таков, что приводит к увеличению интенсивности анизотропной части молекулярного рассеяния света.

Из данных, полученных для интенсивности анизотропного рассеяния света в растворах фенола в воде, масляной кислоты в воде, и уксусной кислоты в воде небольших концентраций, нами было

вычислено значение действительной оптической анизотропии молекул. Полученные значения дают вполне удовлетворительное совпадение со значениями оптической анизотропии, вычисленной по данным, заимствованным у других авторов, для коэффициента деполяризации фенола, масляной кислоты и уксусной кислоты, находящимися в парообразном состоянии.

Полученные нами данные подтверждают целесообразность применения при исследовании интенсивности молекулярного рассеяния света в жидкостях классификации жидкостей, предложенной А. З. Голиком, по которой жидкости группируются по признаку сходства их молекулярной структуры. Опыт показывает, что для однотипных по своей структуре жидкостей ход кривых интенсивности рассеянного света сходен.

Подтверждается предположение о существовании связи между интенсивностью анизотропного рассеяния света в жидкостях и оптической анизотропией кристалла. Жидкости, полученные из кристаллов, обладающих изотропным расположением молекул, обладают слабым анизотропным рассеянием, возрастающим с повышением температуры. При плавлении кристаллов, обнаруживающих значительную анизотропию, получают жидкости с анизотропным ближним ориентационным порядком. Интенсивность анизотропного рассеяния с ростом температуры у таких жидкостей падает.

На интенсивность анизотропной части молекулярного рассеяния света существенное влияние оказывает характер существующего ближнего порядка в расположении молекул и их ориентирующее взаимодействие.

Результаты, полученные при исследовании двойных жидких растворов, подтверждают также то, что электрооптические константы молекул с изменением температуры жидкости существенным образом не изменяются. Вычисление значения действительной оптической анизотропии молекул из данных по светорассеянию для растворов небольших концентраций и из значений коэффициентов деполяризации для пара дают вполне удовлетворительное совпадение.