

М. Ф. ВУКС и В. И. ЕЛФИМОВ

ВЕЛИЧИНЫ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ МОЛЕКУЛ
БЕНЗОЛА И СЕРОУГЛЕРОДА, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ
ПО РАССЕЯНИЮ СВЕТА В РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 1 VII 1953)

Анализ экспериментальных данных по рассеянию света в жидкостях, показал, что отклонение интенсивности анизотропного рассеяния от величины, вычисленной по теории для газов, обусловлено наличием в жидкости ближнего ориентационного порядка. Эта точка зрения дала возможность объяснить наблюдаемое на опыте изменение интенсивности анизотропного рассеяния света в жидкостях при нагревании тем, что существующий там ближний порядок постепенно расстраивается.

С целью дальнейшей более глубокой проверки указанных представлений нами были предприняты исследования интенсивности анизотропного рассеяния света в растворах, так как следовало ожидать, что растворение приведет примерно к такому же результату, как и нагревание, — к ослаблению ориентационного взаимодействия и нарушению ориентационного порядка.

Нами совместно с И. А. Богдановым были измерены интенсивности анизотропного рассеяния у ряда растворов нитробензола, фенола и анилина. Эти измерения оправдали наши предположения. Они показали, что интенсивность анизотропного рассеяния растворов малой концентрации определяется, если исключить некоторые отдельные случаи, оптической анизотропией изолированных молекул растворенного вещества и может быть представлена в виде суммы двух слагаемых — рассеяния от свободных молекул растворенного вещества согласно теории для газов и рассеяния от растворителя, как от чистой жидкости:

$$R_{\text{ан}} = R'_{\text{ан}} + R''_{\text{ан}} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} \frac{13}{45} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (N' \gamma^2 + N'' \gamma_{\text{эфф}}^2). \quad (1)$$

Здесь $R_{\text{ан}}$ — константа анизотропного релеевского рассеяния раствора; $R'_{\text{ан}}$ и $R''_{\text{ан}}$ — константы анизотропного рассеяния от растворенных молекул и от растворителя; n — показатель преломления раствора; N' и N'' — числа молекул растворенного вещества и растворителя в 1 см³ раствора; γ^2 — оптическая анизотропия изолированных молекул растворенного вещества; $\gamma_{\text{эфф}}^2$ — эффективная оптическая анизотропия молекул чистого растворителя, определенная по формуле (2) для чистой жидкости.

$$R_{\text{ан}} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} \frac{13}{45} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 N \gamma_{\text{эфф}}^2. \quad (2)$$

Значение исследования светорассеяния в растворах не ограничивается тем, что было сказано вначале. Этими исследованиями устанавливается одновременно новый метод определения оптической анизотропии молекул.

Легко понять, что в качестве растворителей следует брать жидкости с возможно меньшим анизотропным рассеянием. Чем меньше анизотропное рассеяние растворителя, тем меньшие концентрации растворов могут быть исследованы. Следует брать по возможности такие концентрации, чтобы рассеяние от растворенных молекул было больше, чем от растворителя.

В настоящей работе мы распространяем начатые ранее исследования на новые объекты — бензол и сероуглерод. Эти объекты представляют значительный интерес, так как оптическая анизотропия молекул бензола и сероуглерода довольно хорошо известна на основании данных по рассеянию света и по явлению Керра в парах, что дает возможность сравнить получаемые здесь результаты с теми.

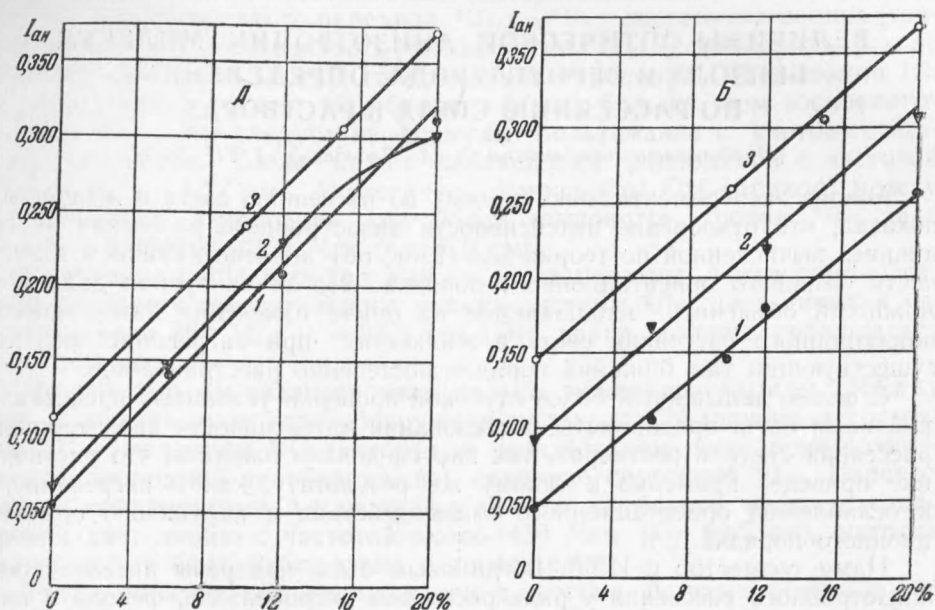


Рис. 1. Интенсивность анизотропного рассеяния растворов бензола.
 А: 1 — в четыреххлористом углероде, 2 — в циклогексане, 3 — в гептане.
 Б: 1 — в спирте, 2 — в эфире, 3 — в ацетоне

В качестве растворителей мы взяли те же жидкости, что и раньше: четыреххлористый углерод, циклогексан, гептан, спирт, эфир и ацетон. Сероуглерод, кроме того, исследовался в растворе бензола. Бензол исследовался при концентрациях от 6 до 20%, а сероуглерод от 3 до 10%. Плотности и показатели преломления растворов рассчитывались по правилу аддитивности. На экспериментальной методике мы не останавливаемся, так как она во всем была аналогична описанной ранее (1).

Обратимся к рассмотрению полученных нами результатов, представленных графически на рис. 1 и 2. По оси абсцисс отложены объемные концентрации бензола и сероуглерода, а по оси ординат интенсивности анизотропного рассеяния относительно бензола. Для получения констант рассеяния необходимо отложенные числа умножить на $5,5 \cdot 10^{-6}$.

Согласно теоретической формуле (1), для наших растворов кривые зависимости интенсивности от концентрации должны отходить от прямой линии, слегка загибаясь вверх, всего лишь приблизительно на 1% для растворов бензола и на 2% для растворов сероуглерода.

Для бензола в пяти растворителях получается практически прямолинейная зависимость на всем протяжении изученных концентраций. Только в шестом растворителе — циклогексане — последняя точка попадает заметно ниже прямой. Величины оптической анизотропии молекул бен-

зола, рассчитанные по прямолинейным участкам по формуле (1) в различных растворителях, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Величины оптической анизотропии молекул бензола и сероуглерода, определенные по рассеянию света в растворах ($\gamma^2 \cdot 10^{48}$)

Вещество в растворе	Растворители							По светорассеянию и эффекту Керра паров	
	CCl ₄	циклогексан	гептан	спирт	эфир	ацетон	бензол		средн.
Бензол . . .	31	34	35	(28)	31	31	—	33	35,5
Сероуглерод . . .	88	91	92	88	92	91	94	91	92

У растворов сероуглерода точки также довольно хорошо укладываются на прямые линии. Получаемые отсюда значения оптической анизотропии молекул сероуглерода приведены в табл. 1, в которой, кроме того, приведена анизотропия молекул сероуглерода в растворе бензола, полу-

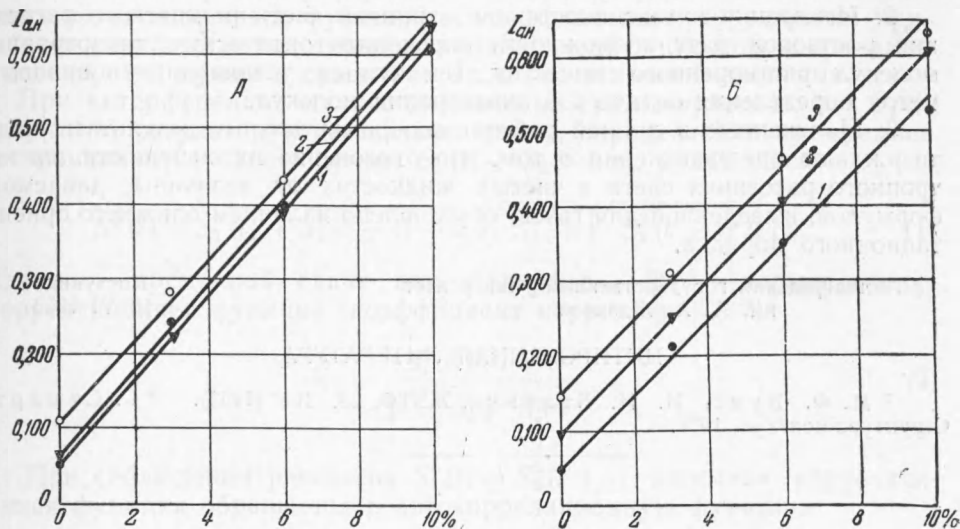


Рис. 2. Интенсивность анизотропного рассеяния растворов сероуглерода. А: 1 — в четыреххлористом углероде (точки), 2 — в циклогексане (треугольники), 3 — в гептане. Б: 1 — в спирте, 2 — в эфире, 3 — в ацетоне

ченная в результате исследования 10% раствора, интенсивность анизотропного рассеяния которого получилась равной 1,57.

Все приведенные здесь результаты относятся к 20°. Многие растворы нагревались до 50°, а некоторые до 80°. Измерения показали, что при этом интенсивности анизотропного рассеяния мало меняются и эти изменения происходят в довольно хорошем соответствии с формулой (1), так что оптическая анизотропия молекул в растворе остается практически неизменной.

Как показывают данные табл. 1, величина оптической анизотропии молекул бензола в различных растворителях, исключая растворы в спирте, варьирует от 31 до $35 \cdot 10^{-48}$. В среднем получается величина $33 \cdot 10^{-48}$.

Анизотропия молекул сероуглерода варьирует от 88 до $94 \cdot 10^{-48}$, в среднем $91 \cdot 10^{-48}$.

Интересно сопоставить наши числа с данными, полученными исследованием рассеяния света и явления Керра паров бензола и сероуглерода. В работе (2) для главных поляризуемостей молекул бензола и сероуглерода найдены числа: 63,5; 123,1; $123,1 \cdot 10^{-25}$ и 55,4; 151,4; $151,4 \cdot 10^{-25}$, откуда для оптической анизотропии молекул бензола и сероуглерода, соответственно, получается $3,5 \cdot 10^{-48}$ и $92 \cdot 10^{-48}$. Наши числа достаточно хорошо совпадают с последними, в особенности в случае сероуглерода.

Некоторые растворители, повидимому, все же оказывают слабое влияние на величину оптической анизотропии молекул растворенного вещества. Так например, в растворе спирта анизотропия молекул бензола оказывается несколько меньше, чем в других растворителях. Здесь мы получили величину $28 \cdot 10^{-48}$. Это отклонение уже явно выходит за границу погрешностей измерений. В данном случае мы склонны объяснить заниженную величину для анизотропии неполным молекулярным растворением бензола в спирте.

Из приведенных здесь экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

1. Интенсивность анизотропного релеевского рассеяния света в разбавленных растворах определяется при подходящем выборе растворителя анизотропией изолированных молекул растворенного вещества и эффективной анизотропией в жидком состоянии молекул растворителя и может быть вычислена по формуле, аналогичной формуле для газов.

2. Измерение интенсивности анизотропной части релеевского рассеяния растворов дает возможность определить оптическую анизотропию молекул растворенного вещества. Тем самым устанавливается новый метод определения оптической анизотропии молекул.

3. Полученные в данной работе экспериментальные результаты подтверждают предположения о том, что отклонение интенсивности анизотропного рассеяния света в чистых жидкостях от величины, даваемой формулой, выведенной для газов, обусловлено наличием ближнего ориентационного порядка.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
16 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Ф. Вукс, И. И. Биленко, ЖЭТФ, 23, 105 (1952). ² Г. Стюарт, Структура молекул, 1937.