

ЯВЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА В ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ. СРАВНЕНИЕ С ТЕОРИЕЙ РАМАНА И КРИШНАНА

М. Ф. Вукс

Динамооптическая постоянная, вычисленная по формуле Рамана и Кришнына, сравнивается с экспериментальной величиной для 17 жидкостей. Показывается, что теория приводит к хорошему согласию с экспериментом, если в теоретической формуле заменить числовой множитель $2\pi/15$ на $3\pi/15$.

Явление двойного лучепреломления в потоке широко используется для изучения макромолекул в растворе [1]. В последние годы возрос интерес к явлению Максвелла в чистых жидкостях. Теория этого явления в простых жидкостях была развита Раманом и Кришнаном еще в 1928 г. [2]. Но подробного сравнения теории с экспериментом не проводилось.

Теория Рамана и Кришнына во многом напоминает теорию Ланжевена—Борна для двойного лучепреломления в электрическом поле. Теория исходит из утверждения, что ориентация молекул в потоке происходит под действием растягивающего и сжимающего напряжений по осям p и s , наклоненных к направлению потока под углом 45° (рис. 1). В теории рассматриваются такие жидкости, молекулы которых можно изобразить в виде эллипсоидов, оси которых совпадают с главными осями тензора поляризуемости молекул. После исправления числового множителя [3] и правильного учета действующего поля световой волны в анизотропной среде [4] формулу Рамана и Кришнына можно записать в следующем виде:

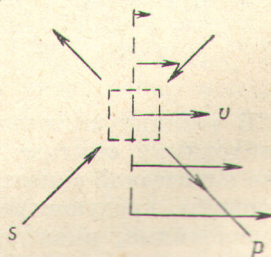


Рис. 1.

$$[n] = \frac{2\pi}{15kT} \left(\frac{n^2 + 2}{n} \right) \frac{(l_1 - l_2)(\alpha_1 - \alpha_2) + (l_1 - l_3)(\alpha_1 - \alpha_3) + (l_2 - l_3)(\alpha_2 - \alpha_3)}{l_1 + l_2 + l_3}, \quad (1)$$

где $[n]$ — динамооптическая постоянная, $[n] = (n_p - n_s) / \gamma g = M / \eta$, n_p — n_s — величина двойного лучепреломления, η — вязкость, g — градиент скорости потока, M — постоянная Максвелла, n — показатель преломления невозмущенной жидкости, l_1, l_2, l_3 — диаметры эллипсоидов формы молекул, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — главные оптические поляризуемости молекул.

В работе Чемпиона и Миитена [5] сравнивались теоретические динамооптические постоянные с экспериментальными у двух жидкостей — бензола и толуола. У обеих жидкостей теоретическое значение оказалось приблизительно в 1.5 раза ниже экспериментального. Мы провели сравнение для 17 жидкостей и пришли к тем же выводам: во всех случаях теоретическое значение динамооптической постоянной, вычисленное по формуле (1), приблизительно в 1.5 раза меньше экспериментального числа. Как можно объяснить такое отклонение теории от эксперимента? На этот вопрос трудно сейчас ответить. Все выглядит так, как будто бы действующ-

щие напряжения, вызывающие ориентацию молекул, больше приложенных.

Чтобы теоретическую формулу привести в соответствие с результатами эксперимента, необходимо заменить числовой множитель $2\pi/15$ в формуле (1) на $3\pi/15$. В таблице приводятся результаты расчета динамооптической постоянной для 17 жидкостей по модифицированной формуле, которые сравниваются с данными эксперимента.

Сравнение динамооптических постоянных, рассчитанных по модифицированной формуле (1), в которой числовой множитель $2\pi/15$ заменен на $3\pi/15$, с опытными значениями $[1,5,8-10]$

Жидкость	$l_1, \text{Å}$	$l_2, \text{Å}$	$l_3, \text{Å}$	$a_1, \text{Å}^3$	$a_2, \text{Å}^3$	$a_3, \text{Å}^3$	$[\eta]_{\text{ввч.}} \cdot 10^{10}$	$[\eta]_{\text{оп.}} \cdot 10^{10}$
Бензол, $T=293 \text{ K}$	7.4	6.4	3.4	12.3	12.3	6.55	1.02	0.99
Толуол, $T=293 \text{ K}$	8.5	6.4	3.4	14.4	14.4	8.2	1.22	1.29
Анилин, $T=293 \text{ K}$	8.3	6.4	3.4	15.1	13.5	7.7	1.36	1.14
Хлорбензол, $T=293 \text{ K}$	8.6	6.4	3.4	15.8	13.8	7.7	1.55	1.56
Бромбензол, $T=294 \text{ K}$	9.0	6.4	3.4	17.7	14.8	8.5	1.82	1.86
Иодбензол, $T=294 \text{ K}$	9.2	6.4	3.4	20.9	15.6	10.2	2.16	2.18
Паракилол, $T=289 \text{ K}$	9.8	6.4	3.4	17.5	15.5	9.7	1.69	2.76
Дифенил, $T=344 \text{ K}$	11.7	6.4	3.4	27.4	22.2	12.6	3.19	3.55
Нафталин, $T=353 \text{ K}$	10.2	7.4	3.4	23.3	18.1	9.4	2.86	2.94
Хинолин, $T=295 \text{ K}$	10.2	7.4	3.4	23.3	15.1	9.7	3.22	3.32
α -Бромнафталин, $T=294 \text{ K}$	10.2	8.2	3.4	23.0	18.8	12.5	3.48	4.00
Ацетофенон, $T=291 \text{ K}$	9.7	6.4	3.4	19.1	15.0	9.1	2.14	2.15
Нитробензол, $T=293 \text{ K}$	9.4	6.4	3.4	17.8	13.2	7.7	2.09	4.65
Дифениламин, $T=327.5 \text{ K}$	13.3	7.5	3.4	29.2	24.2	13.4	3.78	3.30
Тетралин, $T=290 \text{ K}$	9.6	7.4	3.5	19.7	19.7	11.6	1.76	1.96
Этилбензол, $T=293 \text{ K}$	9.0	6.4	4.0	16.3	16.3	9.9	1.06	1.19
Бензиловый спирт, $T=294 \text{ K}$	8.8	6.4	3.8	15.0	15.0	8.7	1.11	1.30

В таблицу включены только такие жидкости, для которых имеются необходимые опытные данные как по двойному лучепреломлению, так и по оптической анизотропии молекул и которые удовлетворяют основным условиям, предусмотренным теорией. Все они являются ароматическими соединениями, имеющими высокую оптическую анизотропию.

Для нахождения формы молекул вокруг каждого атома были проведены ван-дер-ваальсовы сферы с радиусами: $r^H=1.2$, $r^C=1.7$, $r^N=1.6$, $r^O=1.4$, $r^Cl=1.8$, $r^{Br}=2.0$, $r^I=2.1$, $r^{CH_3}=2.0 \text{ Å}$ [6]. Для первых 13 жидкостей, приведенных в таблице, эллипсоид формы молекул определяется вполне однозначно. На рис. 2 изображена форма молекулы толуола. Первые восемь молекул отличаются только длиной большого диаметра, другие два диаметра одинаковы: $l_1=6.4$, $l_2=3.4 \text{ Å}$. На рис. 3 изображена форма молекулы нафталина. Здесь за большой диаметр была выбрана удвоенная длина отрезка AB , $l_1=2 AB$. Таким же способом был выбран большой диаметр у молекул хинолина и у α -бромнафталина. У бромнафталина средний диаметр был получен усреднением по диаметрам двух бензольных колец. У ацетофенона и нитробензола большой диаметр находился так же, как у нафталина. Все первые 13 молекул до дифениламина плоские. Молекула дифениламина тоже была принята плоской и протяженность молекулы была определена из условия, что ван-дер-ваальсовы сферы двух ближайших атомов водорода от двух бензольных колец соприкасаются. Последние три молекулы тетралин, этилбензол и бензиловый спирт явно неплоские. У тетралина возникает неточность в определении короткого диаметра l_3 . У этилбензола и бензилового спирта все три диаметра определяются приближенно.

В таблице приводятся значения $[\eta]$ и вычисленных по модифицирован-

ной формуле динамооптических постоянных $[n]$. В последнем столбце приводятся опытные значения этой величины, по данным нескольких авторов [1, 5, 8-10]. Как видно, в большинстве случаев расхождения не превышают 10-12%, в остальных случаях они лежат в пределах 15-20%. Исключениями являются параксилонитробензол, у которых опытная динамооптическая постоянная значительно выше, чем рассчитанная. Но это расхождение не противоречит теории. Вывод формулы (1) основан на предположении, что между молекулами жидкости не существует никакого ориентационного взаимодействия, которое могло бы ограничить свободу вращательного движения. Исследование рассеяния света в жидком параксилонитробензоле [7] показало, что в этой жидкости существует

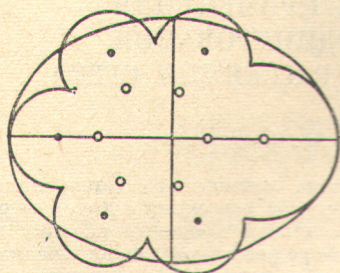


Рис. 2. Изображение молекулы толуола в виде эллипсоида с диаметрами: $l_1=8.5$, $l_2=6.4$, $l_3=3.4$ Å.

Кружки — атомы углерода, точки — атомы водорода.



Рис. 3. Изображение молекулы нафталина в виде эллипсоида с диаметрами: $l_1=10.2$, $l_2=7.4$, $l_3=3.4$ Å.

такое взаимодействие. Молекулы параксилонитробензола ориентированы не вполне хаотично, а преобладает взаимная ориентация под малыми углами, что приводит к возрастанию эффективной оптической анизотропии молекул в жидкости против истинной анизотропии на 30%. Повышенную динамооптическую постоянную параксилонитробензола можно объяснить тем же эффектом.

Примерно то же самое можно сказать о нитробензоле. Эффективная оптическая анизотропия молекул жидкого нитробензола приблизительно на 50% выше, чем у молекул пара [7]. Здесь это следует объяснить ассоциацией, обязанной большому дипольному моменту молекул нитробензола.

Пониженная величина динамооптической постоянной у анилина тоже не является случайной. Между молекулами анилина также существует ориентационное взаимодействие, которое обязано, по-видимому, водородной связи. Но здесь оно приводит к уменьшению эффективной оптической анизотропии молекул в явлении рассеяния света и соответственно к понижению динамооптической постоянной в явлении Максвелла.

Проведенное сравнение теории с экспериментом свидетельствует о том, что теория Рамана и Кришнана приводит к хорошему согласию с экспериментом, если в теоретической формуле заменить числовой множитель $2\pi/15$ на $3\pi/15$.

Литература

- [1] В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. «Наука», М., 1964.
- [2] С. V. Raman, K. S. Krishnan. Phil. Mag., 5, 769, 1928.
- [3] G. G. Paldhikar. Phil. Mag., 21, 1125, 1936.
- [4] М. Ф. Вукс. Опт. и спектр., 21, 697, 1966.
- [5] J. V. Champion, G. H. Meeten. J. chimie phys., 66, 1049, 1969.
- [6] А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. М., 1955.
- [7] М. Ф. Вукс. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. ЛГУ, Л., 1977.
- [8] В. Цветков, Х. Кибардина. ДАН СССР, 62, 223, 1948.
- [9] C. Sadron. J. phys. et radium., 7, 263, 1936.
- [10] Л. А. Зубков, Н. Б. Рождественская, В. П. Романов. ЖЭТФ, 65, 1782, 1973.

Поступило в Редакцию 3 мая 1977 г.