

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКСОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ**СОВЕЩАНИЕ ПО ЖИДКОМУ СОСТОЯНИЮ ВЕЩЕСТВА**

28—30 мая 1953 г. в Киеве состоялось совещание по жидкому состоянию вещества, созванное Академией наук УССР и Киевским государственным университетом им. Т. Г. Шевченко.

Созыв широкого совещания по жидкому состоянию вещества гостятельно диктовался нынешним положением проблемы молекулярного строения жидкостей. Известно, что в области теории жидкого состояния в настоящее время имеется значительное отставание по сравнению с положением в области теории кристаллического состояния и кинетической теории газов. До настоящего времени не создана молекулярная теория вязкости жидкостей, которая бы находилась в удовлетворительном согласии с опытом. Такое положение в области теории строения жидкостей сложилось вследствие специфических трудностей, стоящих на пути развития этой теории. Если в области кристаллического состояния можно моделировать структуру «идеальным кристаллом Эйнштейна», а в области кинетической теории газов начинать поиски общего метода с идеального газа, то в области промежуточного агрегатного состояния — жидкого — такое абстрагирование невозможно. Жидкость приходится изучать такой, какова она есть. В последние годы стало очевидным, что необходим новый подход к проблеме. Этот новый подход наметился в изучении молекулярной структуры жидкости, в изучении взаимной связи физических свойств как между собою, так и с молекулярной структурой, в изучении этой связи в пределах определённым образом классифицированных жидкостей с последующим обобщением в рамках общей теории жидкого состояния. В послевоенные годы были проведены обширные исследования в Москве, Ленинграде, Киеве, Харькове — различными экспериментальными методами, и возникла настоятельная потребность обсудить полученные результаты и обменяться мнениями об общем направлении и планах дальнейших исследований в области теории жидкого состояния.

На совещании, посвящённом этому вопросу, были заслушаны и обсуждены рентгенографические и оптические работы, исследования вязкости и критических параметров жидкости в связи с её молекулярной структурой, а также работы, посвящённые связи между структурой жидкости и её электрическими и поверхностными свойствами.

В докладе В.И. Данилова «Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях и строение жидкостей» изложены важнейшие достижения в области рентгеновских исследований жидкостей.

Докладчик отмечает, что, несмотря на сравнительно ограниченные возможности рентгеноструктурного анализа жидкостей по сравнению с кристаллами, при помощи рентгеновых лучей решены и в настоящее время успешно решаются важные вопросы строения жидкостей.

В результате рентгенографических исследований возник новый подход к изучению жидкостей, в основе которого лежит представление о жидком состоянии, как состоянии молекулярно упорядоченном, с особым типом теплового движения, отличным от характерного для газов. Докладчик отмечает большой вклад в развитие физики жидкого состояния советских учёных, и особенно Я. И. Френкеля, в работах которого были разработаны современные представления о тепловом движении в жидкостях, базирующиеся на рентгеновских данных.

При изучении рассеяния рентгеновых лучей в жидкостях часто оказывается возможным не только констатировать наличие определённого порядка в размещении молекул, но делать также выводы о силах взаимодействия между молекулами, анализируя данные (полученные рентгенографически) о расстояниях между «соседними» атомами жидкости, аналогично тому как это делается в случае кристаллов.

Последнее стало возможным после того, как был разработан метод интегрального анализа и оказалось возможным определять статистику межатомных расстояний в жидкостях. Не следует, по мнению докладчика, при изучении рассеяния рентгеновых лучей в жидкостях пренебрегать и методом, основанным на качественном сопоставлении дифракционной картины вещества в жидком и твёрдом состояниях, сопоставлением «периодов идентичности», вычисленных по уравнению Брегга-Вульфа. Докладчик считает целесообразным использовать оба указанных выше метода, как взаимно дополняющие.

Рассмотрение экспериментальных данных о рассеянии рентгеновых лучей в жидких металлах и инертных газах, позволяет сделать ряд общих выводов о молекулярном строении простых жидкостей.

Структура одноатомных жидкостей характеризуется наличием определённого для данной жидкости ближнего порядка, который количественно может описываться функцией распределения, определяемой рентгенографически.

Важными параметрами, характеризующими ближний порядок в жидкости, являются наиболее вероятное расстояние между ближайшими атомами и координационное число.

Сравнение ближнего порядка одноатомных веществ в твёрдом и жидком состояниях позволяет заключить, что плотно упакованные кристаллы после плавления образуют расплавы с плотной же упаковкой молекул. Вещества, обладающие в твёрдом состоянии «рыхлой» упаковкой, при плавлении иногда обнаруживают нарушение типа упаковки с тенденцией к увеличению координационного числа, то есть с переходом к типу более плотной упаковки. Однако часто тип упаковки сохраняется и в случае «рыхлых» веществ.

Тип молекулярной упаковки в жидком состоянии в сильной мере определяется силами межмолекулярного взаимодействия.

В случае молекулярных жидкостей можно получать сведения как о ближнем порядке в расположении молекул, так и о структуре молекул.

Значительные успехи достигнуты при изучении молекулярных жидкостей с помощью метода интегрального анализа. На кривых интенсивности и кривых атомного распределения фиксируются особенности упаковки молекул, определяемые характером межмолекулярных связей. Во многих случаях определение структуры молекул жидкости по кривым распределения проводится с точностью, не уступающей точности соответствующих измерений на газовых молекулах.

Таким образом, появляется возможность использовать рентгеноструктурный анализ для установления атомной, молекулярной или ионной структуры жидкостей.

Необходимо отметить, что, несмотря на значительное число работ, посвящённых рентгенографическому исследованию двойных жидких систем,

выводы о структуре последних в большинстве случаев носят качественный характер.

В заключение докладчик остановился на определении понятия структуры жидкости. Он указал на целесообразность проведения согласованных исследований строения жидкостей различными методами.

А. Ф. Скрышевский прочитал доклад о рентгенографическом исследовании некоторых растворов. Прежние рентгенографические исследования растворов ограничивались применением метода, основанного только на качественной оценке наблюдаемой дифракционной картины.

В основу изложенных докладчиком работ впервые было положено допущение, что к бинарным растворам может быть применён метод интегрального анализа кривых интенсивности, если ввести понятие «эффективной молекулы». Исследовались бензольные растворы орто- и парадихлорбензола и водные растворы KOH , NaOH , LiOH , LiCl и H_2SO_4 . Для этих систем были определены кривые радиального распределения, анализ которых позволил получить количественные данные о структуре исследованных растворов.

В случае бензольных растворов по кривым распределения оказалось возможным определить межуточные расстояния в молекуле дихлорбензола с точностью, не уступающей точности соответствующих измерений, проводившихся на чистых компонентах.

На основании анализа кривых распределения для водных растворов электролитов определены координационные числа ионов, радиусы первой координационной сферы, определена структура иона SO_4^{--} , а также получены данные, характеризующие влияние различных ионов на структуру воды. Найдено, что в растворах наиболее вероятное расстояние между ионами K^+ , Na^+ , Li^+ , OH^- , Cl^- и молекулами воды в первой координационной сфере и значение координационных чисел оказываются близкими к таковым в соответствующих кристаллогидратах; ион SO_4^{--} в растворе имеет тетраэдрическую структуру с расстоянием $\text{S}-\text{O}$, равным 1,5 Å.

Результаты исследования структуры бинарных растворов подтверждают правильность сделанного допущения относительно возможности применения метода интегрального анализа кривых интенсивности к изучению структуры бинарных жидких систем. Таким образом, возможности рентгенографических исследований существенно расширяются.

Доклады В. И. Данилова и А. Ф. Скрышевского вызвали оживлённую дискуссию.

Е. А. Порай-Кошиц критиковал теоретические основы метода интегрального анализа кривых интенсивности и то положение в области исследования жидкостей, которое создалось в результате излишнего увлечения этим методом и привело к тому, что, начиная с 1942 г., вообще перестали интересоваться рентгенографическими исследованиями жидкостей и стёкол. Е. А. Порай-Кошиц считает, что при исследовании жидкостей и стёкол гораздо лучше пользоваться методом сравнения кривых интенсивности.

Б. В. Дерягин, Е. Г. Швидковский, О. Я. Самойлов и др. отметили большое значение рентгенографических исследований для решения проблемы строения жидкостей. В частности, в выступлении О. Я. Самойлова отмечалось, что рентгенографические исследования водных растворов электролитов важны как для развития теории электролитов, так и для решения ряда проблем практического характера. Работа, выполненная А. Ф. Скрышевским, является первой работой по рентгенографии водных растворов электролитов, в которой получены кривые радиального распределения. О. Я. Самойлов указал, что Е. А. Порай-Кошиц слишком скептически оценил метод интегрального анализа. Известно, что этот метод дал много ценного для выяснения характера распределения атомов и молекул в жидкости.

А. З. Голик указал, что для характеристики молекулярной структуры жидкости нужно принимать во внимание не только геометрию расположения атомов и молекул, но и характер межмолекулярного взаимодействия. Ближайшая задача сводится к разностороннему исследованию строения и физических свойств жидкостей.

Высказанная Е. А. Порай-Кошицем точка зрения относительно метода интегрального анализа вызвала также возражения со стороны А. С. Лашко и В. И. Данилова.

Доклад И. В. Радченко был посвящён модельному изучению жидкостей. Докладчик подробно изложил имеющиеся в литературе данные об использовании модельных опытов для изучения различных физических явлений и особенностей молекулярного движения в жидкостях и газах и отметил, что в прежних опытах по модельному изучению распределения частиц в жидкости рассматривали модели, состоящие из частиц, взаимодействие между которыми ограничивалось отталкиванием при соприкосновении. На таких моделях эффект сил притяжения, естественно, изучаться не мог.

И. В. Радченко и Ф. К. Шестаковский осуществили новые модели жидкостей, на которых наглядно показано влияние центральных и дипольных сил на ближний порядок в жидкости. Установлено, что дипольные и центральные силы оказывают различное влияние на взаимное размещение частиц, а следовательно, на дифракционную картину, возникающую при рассеянии света на этих моделях. И. В. Радченко и Ф. К. Шестаковский построили также модель жидкости, состоящей из разных частиц, на которой можно проследить за влиянием сил взаимодействия на взаимное расположение частиц в такой жидкости.

Докладчик подробно изложил методику модельных исследований жидкости, которой пользовались авторы.

В прениях по докладу И. В. Радченко выступили Б. В. Дерягин, Е. Г. Швидковский, А. З. Голик и др.

И. В. Радченко сделал также сообщение, посвящённое исследованию рассеяния рентгеновых лучей в переохлаждённом дифениловом эфире.

Результаты исследований вязкости, плотности и других свойств вещества в жидком состоянии в связи с его молекулярным строением были доложены А. З. Голиком, С. Д. Равиковичем, А. В. Орищенко, В. П. Соломко, Н. А. Рындич.

В двух докладах — «Молекулярное строение и физические свойства растворов неэлектролитов» и «Строение и вязкость жидких металлов и сплавов» — А. З. Голик показал, что для характеристики структуры вещества в жидком состоянии недостаточно знать координационное число и радиус первой координационной сферы; необходимо учитывать характер межмолекулярного взаимодействия. Докладчик показал, что межмолекулярное взаимодействие тесно связано с критическими параметрами данного вещества, и на этом основании использовал критическую температуру в качестве дополнительного параметра (кроме координационного числа и радиуса координационной сферы), характеризующего строение жидкости.

А. З. Голик предложил простую классификацию жидкостей, учитывающую строение жидкостей, и показал, что среди жидкостей, обладающих одинаковым строением, наблюдаются простые закономерности, характеризующие температурную зависимость физических свойств и их связь между собой. Он дал простую физическую интерпретацию наблюдающихся здесь закономерностей и показал, как, опираясь на эти физические представления, было предсказано существование жидкостей, обладающих одинаковой вязкостью от точки плавления до критической точки.

А. З. Голик показал, далее, что координационное число в жидком состоянии изменяется с температурой, и, в частности, выяснил как оно

изменяется с температурой для жидкостей, обладающих одинаковым строением.

В докладах были приведены многочисленные данные о температурной и концентрационной зависимости вязкости органических жидкостей, жидких металлов и растворов.

Н. А. Рындич сообщила о результатах изучения вязкости металлических амальгам. Оказалось, что и в случае металлических жидких растворов возможно получение изовязкостных в широком температурном интервале металлических жидкостей и растворов. Заслуживает внимания обнаруженное Н. А. Рындич явление «отрицательной вязкости» в свинцовых амальгамах. Оказалось также, что при концентрациях, соответствующих максимуму вязкости на изотерме $\eta(c)$, имеется чёткий максимум энергии активации вязкого течения и минимум предэкспоненциального множителя формулы температурной зависимости вязкости.

С. Д. Равикович сообщил о результатах исследования влияния размеров молекулярной цепи и интенсивности межмолекулярного взаимодействия на величину коэффициента вязкости. Было показано, что зависимость вязкости от размеров молекулярной цепи носит линейный характер и весьма мало меняется с температурой, в то время как зависимость вязкости от энергии межмолекулярного взаимодействия нелинейна и резко меняется с температурой; при этом вязкость в значительно большей мере зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия, нежели от размеров молекулярной цепи. В этом плане была проанализирована структура изовязкостных жидкостей, дано экспериментальное обоснование введённого А. З. Голиком понятия молекулярной структуры и дан хорошо согласующийся с опытными данными метод расчёта эффективной длины молекулярной цепи раствора. Автор проанализировал некоторые закономерности концентрационного изменения энергии активации вязкого течения растворов и показал, что, рассматривая вопрос в указанном выше плане, можно обнаружить и объяснить ряд закономерностей и свойств коэффициентов, входящих в формулу концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения.

В. П. Соломко сообщил о результатах изучения молекулярной структуры и физических свойств специфической группы растворов, компоненты которых химически взаимодействуют между собой. Были изучены вязкость, плотность и критические температуры растворов метилового, этилового, пропилового и бутилового спиртов в масляной, уксусной и капроновой кислотах, а также растворы указанных спиртов и кислот в воде. Оказалось, что закономерности, обнаруженные в указанной группе растворов, значительно сложнее, чем в растворах физического типа. Кривые вязкости растворов лежат как между, так и вне кривых температурной зависимости вязкости компонент, и вследствие этого изотермы вязкости имеют сложный вид — с максимумом, минимумом, а иногда и с тем и с другим. Во многих, особенно водных, системах обнаружены максимумы на кривых концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения и минимумы предэкспоненциального множителя при примерно одинаковых концентрациях, которые, однако, не соответствуют тем концентрациям, при которых обнаружены соответствующие максимумы на изотермах вязкости. Совпадение критических температур в этих системах не влечёт за собой совпадения кривых температурной зависимости вязкости. Автор пришёл к выводу, что в системах с химически взаимодействующими компонентами возможно образование как неопределённых химических соединений, находящихся в состоянии диссоциации, так и микрообластей с преимущественным содержанием молекул одного и того же сорта.

А. В. Орищенко сделал сообщение о строении и свойствах растворов хлористого лития в первичных нормальных спиртах. Было

обнаружено, что растворимость хлористого лития в спиртах имеет максимум, и вследствие этого критическая температура раствора растёт лишь до определённой концентрации LiCl (5% в этаноле), а затем в пределах ошибки опыта остаётся постоянной. Были изучены также вязкость и плотность указанных растворов и обнаружено влияние электрострикционных эффектов и размеров ионов на ряд физических свойств, а также найдены новые закономерности для концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения и предэкспоненциального множителя формулы температурной зависимости вязкости.

По доложенным А. З. Голиком и его сотрудниками результатам исследований развернулась широкая дискуссия.

И. М. Руденко считает правильным отыскание общих закономерностей для всех жидкостей. А. Г. Швидковский отметил большое значение работ А. З. Голика с сотрудниками и интерес к этим работам среди специалистов в области молекулярной физики. Он остановился на экспериментальных вопросах вискозиметрии металлов, указав на возможные ошибки за счёт нерастворимых примесей и поправок на кинетическую энергию.

Б. В. Дерягин указал, что путь, при котором отыскиваются закономерности в пределах групп жидкостей, обладающих сходной молекулярной структурой, обещает решающий успех в деле создания молекулярной теории жидкого состояния. Б. В. Дерягин считает доложенные работы крупным шагом вперёд к созданию такой теории. Он остановился также на влиянии электризации на вязкость металлических жидкостей.

С. Д. Равикович показал, что использованные А. З. Голиком и Н. А. Рындич методы вискозиметрии свободны от тех ошибок, на возможность которых указал А. Г. Швидковский.

О. Я. Самойлов посвятил своё выступление изменению координационного числа жидкости в связи с периодическим законом Д. И. Менделеева. Далее он остановился на вопросах, связанных с гидратацией ионов и комплексобразованием в жидкости, приведя один из возможных вариантов трактовки структуры растворов, компоненты которых весьма сильно взаимодействуют между собою.

В. М. Чулановский, В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая посвятили свои выступления вопросу о влиянии размеров молекулы и интенсивности межмолекулярного взаимодействия на величину коэффициента вязкости жидкостей.

В. М. Чулановский считает, что резкое возрастание вязкости в ряду многоатомных спиртов объясняется возникновением пространственных образований, связанных между собою водородными мостиками, в то время как в одноатомных спиртах характер образования связанных систем иной — линейный.

В. И. Данилов остановился на вопросе разделения влияния водородной и ван-дер-ваальсовой связей на величину вязкости жидкостей, отметив, что при высоких температурах ван-дер-ваальсова связь может оказать большее влияние, чем водородная, и высказал пожелание, чтобы указанные исследования координировались с исследованиями рентгенографическими.

Д. С. Каменецкая указала на возможность установления связи между энергией активации и диаграммами состояния двойных систем и проанализировала физический смысл коэффициентов, входящих в формулу концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения.

А. П. Брызга рассказал об исследованиях термодиффузии в бинарных жидких системах и показал, что полученные им результаты согласуются с выводами, сделанными в докладах А. З. Голика и его сотрудников.

С. С. Уразовский остановился на важности выяснения вопроса о наличии или отсутствии группировок одноимённых атомов при опреде-

лённом составе жидкого раствора. По его мнению, ответ на поставленный вопрос могли бы дать исследования дифференциальных свойств жидких систем, — таких, например, как дифференциальные теплоты растворения, — и целесообразность планирования и проведения таких работ неоспорима.

Б. В. Дерягин выступил с обширным докладом по совместной работе с В. В. Карасёвым и З. М. Зориным на тему «Об особом агрегатном состоянии жидкостей в слоях, пограничных с поверхностью твёрдого тела».

Твёрдая стенка в случае жидких кристаллов способна вызывать упорядоченность ориентации молекул, упорядоченность, распространяющуюся вглубь жидкости без постепенного перехода к дезориентированному беспорядочному расположению осей молекул. Зона ориентированного расположения осей молекул в жидких кристаллах простирается на расстояние, на несколько порядков превышающее толщину монослоя. В обычных жидкостях глубина распространения ориентирующего влияния твёрдой стенки — для мономеров — порядка 10^{-5} см. Работа Б. В. Дерягина с сотрудниками посвящена выяснению закона, по которому затухает влияние стенки на ориентацию и другие свойства жидкости по мере удаления от стенки. Для решения этого вопроса авторы разработали два различных метода исследования, с помощью которых был получен ряд важных и интересных результатов.

Б. В. Дерягин с сотрудниками установили, что граничные плёнки образуют особые граничные фазы, отделённые от остального объёма жидкости границей раздела, на которой свойства вещества испытывают резкий скачок. Авторы показали, что фазовое отличие между адсорбированным слоем и объёмной жидкой фазой связано с различием в их молекулярном строении, подтвердив тем самым высказанную П. П. Лазаревым идею об анизотропной структуре поверхностных слоёв жидкости. Причина появления граничных фаз заключается в том, что полимолекулярные адсорбированные слои имеют особую структуру, отличную от структуры обычной жидкости, причём роль подкладки, на которой образуется граничная фаза, сводится к ориентации молекул граничной фазы.

Подводя итоги проведённых исследований, Б. В. Дерягин делает выводы о том, что можно говорить об особом фазовом состоянии в слое толщиной 10^{-6} см, соответственно чему на некотором расстоянии от твёрдой стенки свойства жидкости меняются скачком, соответствующим фазовому переходу первого рода.

Сообщение Б. В. Дерягина вызвало множество вопросов и оживлённую дискуссию.

А. Р. Регель сделал доклад о связи электрических свойств жидкостей с их строением.

Для твёрдых тел связь электрических свойств со структурой представляется несомненной, если исходить из электронной теории. В отношении же жидкостей этого сказать нельзя. Исходя из экспериментального материала по электрическим свойствам жидкостей, акад. А. Ф. Иоффе указал на отсутствие принципиальной разницы в электрических свойствах твёрдых и жидких тел, что позволяет думать, что определяющую роль для электрических свойств играет ближний порядок. Результаты работ, проведённых докладчиком с сотрудниками, подтвердили правильность заключений, сделанных А. Ф. Иоффе.

Рассмотрение характера и особенностей ближнего порядка в жидкостях позволяет провести общий анализ тенденций в изменении связей при плавлении вещества и нагревании его в жидком состоянии, а также изменений электрических свойств, которые могут при этом иметь место.

Докладчик подчеркнул, что для анализа связи структуры жидкостей и их электрических свойств решающую роль играет учёт периодического

закона Менделеева и основных принципов физико-химического анализа, установленных Н. С. Курнаковым, и показал это на ряде убедительных примеров.

Рассматривая экспериментальные данные об изменении электрических свойств металлов при плавлении, а также анализируя ряд попыток их обобщения, А. Р. Регель показал, что учёт только исходной структуры в твёрдом состоянии недостаточен даже для качественного анализа влияния плавления на электрические свойства, что для анализа электрических свойств расплавов необходимо учитывать особенности строения жидкостей.

В докладе приводились весьма интересные данные, полученные при анализе связи электрических свойств со структурой веществ с достаточно выраженными гомеополлярными связями — с пространственной и линейной системами гомеополлярных связей.

К первой группе относятся вещества с алмазоподобной решёткой: Si, Ge, GaSb, InSb, HgSe, HgTe. Как показано в работе докладчика совместно с Н. П. Мокровским и А. Н. Блум, изменение электропроводности этой группы веществ при плавлении является характерным примером отчётливой связи электрических свойств со структурой как в твёрдом, так и в жидком состоянии. В данном случае электропроводность оказывается весьма характерным свойством, для которого температура плавления проявляется как вполне определённый тип сингулярных точек диаграмм Курнакова.

Сопоставление температурной зависимости электропроводности и плотности, а также данных о структуре (в тех случаях, когда последние имеются) для перечисленных выше веществ показывает наличие несомненной корреляции между ними. При этом оказывается, что вещества с одинаковой структурой в твёрдом состоянии при плавлении могут изменять свои электрические свойства и плотность (структуру) самым различным образом. Эти изменения имеют закономерный характер, связанный с периодическим законом Менделеева.

Плавление Si, Ge, GaSb, InSb ведёт к резкому возрастанию электропроводности, которая, очевидно, связана с перестройкой ближнего порядка от «структуры алмаза» к более плотным упаковкам, характерным для металлического состояния. Плавление HgSe, наоборот, ведёт к резкому уменьшению электропроводности и плотности. Здесь, вероятно, имеет место образование молекулярной жидкости, что может быть в известной мере подтверждено примерами родственных HgSe соединений.

Переходу от HgSe к HgTe отвечает ослабление химической связи; это приводит к резкому изменению в характере температурной зависимости электропроводности, качественно вполне понятному, если допустить значительную диссоциацию HgTe при плавлении и разрушении остатка HgTe при дальнейшем нагревании жидкости.

Связь электропроводности со структурой для веществ с «линейными гомеополлярными связями» рассмотрена на примерах Se, Te и системы Se — Te, образующей непрерывный ряд твёрдых растворов. И в этом случае, анализируя связь между изменением электропроводности, вязкости и плотности и изменением структуры, докладчик убедительно показал, что для глубокого понимания электрических свойств вещества как в твёрдом, так и в жидком состоянии необходим детальный анализ его структурных особенностей и химизма составляющих вещество элементов на основе периодического закона Менделеева, т. е. необходим детальный анализ статистики характера ближнего порядка. С другой стороны, изучение электрических свойств вещества в широком интервале температур, охватывающем как твёрдое, так и жидкое состояние, может помочь в правильном анализе структуры.

В докладе М. Ф. Вукса «Некоторые данные по исследованию строения жидкостей методом светорассеяния» приводятся результаты, полу-

ченные при изучении релеевского рассеяния в жидкостях (чистых) и растворах.

Главное внимание в работе уделено исследованию влияния температуры жидкости на интегральную интенсивность анизотропного рассеяния света.

Опыты показали, что у различных групп жидкостей интенсивность анизотропного рассеяния различным образом зависит от температуры: у одних она возрастает с повышением температуры жидкости, у других — убывает, у третьих — остаётся неизменной.

Применение формулы интенсивности анизотропного рассеяния, полученной для газов, к рассеянию света жидкостями обнаруживает, что в одних случаях измеренная интенсивность меньше, вычисленной, в других — больше. Это отклонение интенсивности анизотропного рассеяния для жидкостей от величины, вычисленной по «газовой» теории, обусловлено, по мнению автора, наличием в жидкости ориентационного взаимодействия молекул (ближнего ориентационного порядка), характеризуемого отношением $\gamma_{эф}^2/\gamma^2$, где $\gamma_{эф}^2$ — эффективная оптическая анизотропия молекул в жидкости, γ^2 — действительная анизотропия молекул. Для одних жидкостей $\gamma_{эф}^2 > \gamma^2$, для других $\gamma_{эф}^2 < \gamma^2$. При нагревании жидкости и нарушении ближнего ориентационного порядка эффективная анизотропия должна приближаться к действительной анизотропии молекул, а $\frac{\gamma_{эф}^2}{\gamma^2}$ — к единице.

Эти соображения подтверждаются исследованием рассеяния света бензолом и нитробензолом.

Различное поведение анизотропного рассеяния при изменении температуры автором объясняется на основании связи между строением жидкости и строением соответствующего кристалла. Вещества, кристаллизующиеся в кубической системе (циклогексан) или некубической, но со слабой анизотропией (вода, бензол), дают в жидком состоянии значительно более слабое анизотропное рассеяние, чем при беспорядочной ориентации частиц ($\gamma_{эф}^2 \ll \gamma^2$). Следовательно, при нагревании такой жидкости интенсивность анизотропного рассеяния должна возрастать.

Вещества, обладающие в кристаллическом состоянии большой оптической анизотропией, дают в жидком состоянии интенсивное анизотропное рассеяние, значительно большее, чем при беспорядочной ориентации частиц ($\gamma_{эф}^2 > \gamma^2$). При нагревании такой жидкости интенсивность анизотропного рассеяния должна падать. Это наблюдается у нитробензола.

Высказанные положения подтверждаются также исследованиями анизотропного рассеяния света разбавленными растворами (растворы бензола, нитробензола, сероуглерода в четырёххлористом углеороде, циклогексане, гептане, спирте, эфире и ацетоне).

Разделение молекул путём растворения приводит к тому же результату, что и нагревание жидкости — приближение интенсивности анизотропного рассеяния к величине интенсивности для газов.

Таким образом, оптическая анизотропия молекул при переходе от пара к жидкости почти не изменяется. Кажущееся изменение её следует приписать ориентационному взаимодействию молекул и ближнему ориентационному порядку в жидкости.

Исследование рассеяния света в растворах даёт также возможность вычислить оптическую анизотропию молекул.

В сообщении М. Н. Д а д е н к о в о й, по совместной работе с М. Ф. В у к с о м, приводятся результаты экспериментального исследования анизотропного рассеяния света для нескольких групп жидкостей. Эти исследования с ещё большей убедительностью подтверждают выдвинутую

М. Ф. Вуксом идею о связи между интенсивностью анизотропного рассеяния света в жидкостях и оптической анизотропией кристалла.

Исследования анизотропного рассеяния света прежде всего проводились с жидкостями, кристаллизующимися в кубической системе (циклогексан, циклогексаноид, камфен), а также с водой, имеющей изотропную тетраэдрическую координацию молекул.

Параллельно с исследованием анизотропного рассеяния авторами проводились исследования и изотропного рассеяния. У воды была замечена необычная зависимость интенсивности изотропного рассеяния от температуры. Как известно, интенсивность изотропного рассеяния растёт с повышением температуры в согласии с формулой Смолуховского-Эйнштейна. У воды же, как показали опыты, интенсивность изотропного рассеяния остаётся практически неизменной при нагревании от 20 до 108°С.

Это объясняется тем, что сжимаемость, от которой зависит интенсивность рассеяния, у воды имеет аномальную зависимость от температуры.

Авторами приведены также исследования анизотропного и изотропного рассеяния света для одноатомных спиртов, парафинов и кетонов. Во всех случаях интенсивность анизотропного рассеяния растёт с повышением температуры, быстрее всего у спиртов, затем у парафинов и медленнее всего у кетонов.

В этих исследованиях оказался чрезвычайно целесообразным, как отмечают авторы, предложенный А. З. Голиком метод исследования, при котором жидкости группируются по признаку сходства их молекулярной структуры. Для жидкостей со сходной молекулярной структурой получается сходная картина для температурной зависимости интенсивности рассеянного света.

У производных бензола: толуола, этилбензола, анилина, ксилола, дифенилового эфира, ортодихлорбензола, метадихлорбензола, метадибромбензола — величина интенсивности анизотропного рассеяния и температурный ход различны для различных жидкостей. Различный температурный ход объясняется авторами различным ближним ориентационным порядком у этих жидкостей.

В целях проверки влияния ориентационного взаимодействия в жидкостях на рассеяние света были проведены исследования с двойными жидкими растворами (фенол — вода, растворы хлорбензола в бромбензоле, хлорбензола в иодбензоле, нитробензола в гексане, масляной и уксусной кислоты в воде), которые полностью подтвердили вышеизложенные соображения.

По докладу М. Ф. Вукса и сообщению М. Ф. Вукса и М. Н. Даденковой развернулась оживлённая дискуссия.

А. З. Голик обратил внимание на то, что наблюдаемые докладчиками эффекты зависят, причём весьма сложным образом, от молекулярной структуры жидкостей, и поэтому чрезвычайно полезно дальнейшее развитие указанной методики для исследования структуры жидкостей в кооперации с другими исследованиями (сжимаемости, плотности, вязкости, электрооптических явлений и т. п.). С другой стороны, без учёта молекулярной структуры жидкостей невозможно понять природу происходящих в ней процессов, в частности и оптических эффектов.

А. З. Голик отметил, что примеры обсуждаемых оптических исследований ещё раз убеждают в том, что группировка объектов исследования по признаку сходной молекулярной структуры целесообразна. Доложенные докладчиками закономерности для изотропного и анизотропного рассеяния, относящиеся к группе жидкостей со сходной упаковкой молекул и родственным типом связи, имеют весьма чёткий характер.

На основе исследования эффекта рассеяния в группах однотипных жидкостей, используя одновременно данные, полученные другими методами, можно глубже проникнуть в природу этого интересного эффекта.

С. С. Уразовский отметил, что двоякий вид температурной зависимости анизотропного рассеяния для различных жидкостей правильно истолковывается докладчиками, и высказал пожелание кооперировать работы по рассеянию света с исследованиями изменения симметрии молекул при переходе из одного агрегатного состояния в другое.

Е. А. Порай-Кошиц также отметил целесообразность применения обсуждаемой методики для исследования структуры жидкостей и высказал пожелание не ограничиваться исследованиями рассеяния под углом 90° к падающему лучу, а изучать индикатрису рассеяния, что даст возможность оценить размеры неоднородностей в жидких растворах.

Доклад В. М. Чулановского представлял собой обзор работ по колебательной спектроскопии жидкостей. Молекулярные взаимодействия проявляются в спектрах отчетливо и разнообразно, и потому спектральные методы могут быть использованы для изучения жидкого состояния. Автор ещё в 1949 г. обратил внимание на возможность изучения молекулярных взаимодействий по их проявлениям в области обычных колебательных спектров поглощения, т. е. в сравнительно легко доступной исследованию инфракрасной области.

Межмолекулярные взаимодействия сказываются прежде всего на контуре полосы поглощения. Так как в колебательном контуре полосы поглощения легко наблюдаются комбинационные полосы, можно ожидать появления (симметрично относительно основных внутримолекулярных полос) комбинационных полос, волновые числа которых равны сумме или разности волновых чисел внутримолекулярного и межмолекулярного колебаний.

Докладчик считает, что способом проверки принадлежности полос малых частот к межмолекулярным колебаниям может служить изучение тех изменений в спектре, которые происходят при растворении чистого вещества или при замене одного растворителя другим. Различное окружение поглощающей молекулы должно отразиться на прочности межмолекулярных связей, а следовательно, на положении и виде соответствующих спектральных образований. Это влияние будет более сильным и иным, чем в случае полос внутримолекулярного происхождения.

На относительной интенсивности полос малых частот, расположенных около различных внутримолекулярных полос, должны отразиться степень и характер связанности обоих видов колебаний. Ожидаемые явления должны особенно сильно проявиться в спектрах тех групп, в которые входит водород.

В качестве объектов исследования были выбраны вещества, содержащие одну группу C—H, N—H или O—H.

Исследования валентного колебания группы C—H было выполнено на хлороформе и бромформе. Для обоих случаев характерна одна, сравнительно узкая полоса около 3020 см^{-1} . Около этой, основной полосы наблюдаются симметрично расположенные слабые полосы. Доказывается, что они обязаны своим происхождением комбинации межмолекулярных колебаний с внутримолекулярными. Вероятность образования комбинационных полос из внутри- и межмолекулярных колебаний различна для различных внутримолекулярных колебаний. Докладчик привёл формулу, описывающую распределение интенсивности в простой полосе.

Результаты исследований с хлороформом и бромформом позволяют установить, что в этих случаях межмолекулярная связь квантована. Составление спектров малых частот жидкого и мелкокристаллического бромформа обнаруживает заметное различие между ними, обусловленное, по мнению докладчика, разным характером связи в обоих случаях.

В докладе приведены также исследования вторичных аминов, имеющих одну N—H группу. Они являются промежуточными по характеру связи между ранее рассмотренными веществами и веществами, содержа-

циями группу гидроксила. Здесь наблюдаются две полосы валентного колебания группы N—H. Более широкая полоса 3315 см^{-1} относится к комплексам, связанным водородной связью. Вторая полоса 3682 см^{-1} определяется другим типом более слабой связи молекул. Обе связи квантованы. Около каждой из этих полос наблюдаются полосы малых частот.

При растворении вторичных аминов в различных растворителях полоса 3682 см^{-1} смещается относительно своего положения в чистом амине, изменяет свою полуширину и величину волнового числа межмолекулярного колебания. Эти изменения происходят параллельно и могут быть использованы для характеристики межмолекулярной связи.

Изменение в спектре малых частот при изменении концентрации амина, растворённого в нейтральном растворителе, позволяет докладику сделать заключение, что в растворах имеет место не равномерное распределение растворённого вещества среди молекул растворителя, а наличие отдельных слабо связанных систем. Характер комплексов в растворе зависит не только от природы растворителя, но и от его концентрации.

Далее в докладе отмечено, что при образовании водородной связи следует отличать два случая: первый — когда гидроксил содержится в обеих взаимодействующих молекулах, и второй — когда только одна молекула содержит группу гидроксила, а в другую входит лишь атом кислорода, хлора, азота или серы. Между указанными двумя случаями имеется существенное количественное и качественное различие. На основании опытов со спиртами и водой показано, что только в первом указанном выше случае можно говорить об исключительной по характеру и прочности связи, которую автор и предлагает называть водородной. В связи с этим общепринятая формула $\text{O—H}\dots$ непригодна для описания водородной связи и должна быть заменена другой.

В работе показана тесная связь между образованием водородного мостика и явлением обмена атомами водорода.

На примерах смешения воды с ацетоном, диэтиловым эфиром и четырёххлористым углеродом показано, что комплексы вещества, содержащего гидроксил, сохраняются неразрушенными в окружении растворителя.

Выступавшие в прениях по докладу В. М. Чулановского (Е. А. Порай-Кошиц, И. В. Радченко, С. С. Уразовский) отметили, что целый ряд других исследований, как, например, рентгенографические исследования смеси ацетон-вода, стёкол, сплавов висмут-свинец и др., а также исследования диэлектрической проницаемости жидких смесей и исследования растворённых полиморфных модификаций монохлоруксусной и гликолевой кислот в различных растворителях указывают на сохранение при смешении жидкостей небольших групп, состоящих из молекул отдельных компонентов смеси.

Выступавшие приводили различные методы определения размеров этих областей неоднородности и указывали, что изучение микрогетерогенного строения жидкостей представляет значительный интерес.

И. Г. Полоцкий изложил результаты совместного с З. Л. Ходовым исследования скорости распространения ультразвука и адиабатической сжимаемости для некоторых однокомпонентных и двойных жидких систем. Исследовались двойные жидкие системы с различным характером межмолекулярного взаимодействия: бензол — четырёххлористый углерод, вода — метиловый спирт, фениловое горчичное масло — диэтиламин. Были построены изотермы скорости распространения ультразвука и коэффициента адиабатической сжимаемости для каждой из систем, для температур 20 и 40°C . Для системы бензол — четырёххлористый углерод изотермы сжимаемости представляют плавные кривые. Для системы метиловый спирт — вода изотермы сжимаемости имеют минимум. Для системы фениловое горчичное масло — диэтиламин в области концентраций, соответствующей обра-

зованию химического соединения, изотермы сжимаемости имеют очень резкий минимум. С повышением температуры минимумы несколько сглаживаются. В работе также проведено сопоставление данных о скорости ультразвука и сжимаемости с данными о вязкости соответствующих систем.

Проведено также исследование температурной зависимости скорости распространения ультразвука и коэффициента адиабатической сжимаемости для расплавов салола, тимола и ортохлорнитробензола в интервале температур 30—90° С. Найдено, что температурная зависимость скорости распространения ультразвука для трёх указанных выше веществ имеет линейный характер. Изменения адиабатической сжимаемости этих же систем графически изображаются плавными кривыми, проходящими через весь исследованный температурный интервал. Эта непрерывность кривых при переходе из стабильного в метастабильное состояние является аргументом в пользу того, что при таком переходе не происходит резкого изменения сил межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, и нарушения ближнего порядка во взаимном расположении молекул.

Закрывая совещание А. Г. Швидковский отметил, что отечественная наука имеет славные традиции в области молекулярной физики. Совещание показало, что эти традиции успешно продолжают и множатся. Совещание показало значительные успехи на пути к созданию теории жидкого состояния, большой размах экспериментальных и теоретических работ в указанной области, и есть все основания полагать, что современная физическая наука в СССР и впредь будет с успехом продолжать и множить передовые традиции отечественной науки в сложной и важной проблеме жидкого состояния вещества.

А. Г. Швидковский отметил деловой характер совещания и указал, что принципиальная и доброжелательная критика, духом которой была проникнута вся работа совещания, способствовала деловому и свободному обмену мнений.

В. М. Чулановский отметил хорошую организацию проведённого совещания и от имени иногородних участников принёс благодарность Оргкомитету.

Совещание показало, что общее направление работ, доложенных на совещании, является плодотворным и перспективным. В ходе дискуссии отчётливо проявилось общее мнение участников совещания о принципиальной возможности построения количественной теории жидкого состояния и был одобрен новый подход к этой проблеме, связанный с изучением взаимной связи физических свойств жидкости с её молекулярной структурой — обстоятельство, которое всё время находилось в центре внимания совещания. Участники совещания подтвердили целесообразность изучения различных физических свойств жидкости на одних и тех же объектах исследования.

Совещание приняло резолюцию, одобряющую общий план и направление исследований в области жидкого состояния.

Принято решение о подготовке и проведении следующего Всесоюзного совещания по жидкому состоянию, которое намечено на 1954 г.

С. Д. Равикович, Г. П. Рощина, А. Ф. Скрышевский