

## ЯВЛЕНИЕ КЕРРА В БИНАРНЫХ ЖИДКОФАЗНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В.В. Тютюник, к.т.н. С.Д. Светличная, к.х.н. Г.В. Тарасова,  
д.ф.-м.н. С.А. Тюрин, д.т.н., проф. Н.И. Иванов

Получены выражения для расчета констант Керра жидкофазных органических диэлектриков в случае их бесконечного разбавления в растворителе. Представлена их опытная проверка.

Определение электрооптических параметров свободных молекул большинства чистых органических диэлектриков сопряжено с трудностями перевода последних в газофазное состояние без нарушения структуры составляющих его частиц. Титрование их в матрице инертного растворителя на уровне бесконечного разбавления ( $x_2 \rightarrow 0$ ) позволяет во многом свести к минимуму эффекты межмолекулярных взаимодействий (ММВ) растворенного вещества и, тем самым, сблизить электрооптические характеристики молекулы в растворителе с таковыми в свободном состоянии. Это и определяет интерес к изучению электрического двулучепреломления (ЭДЛП) в бинарных растворах.

Ориентационная теории чистых молекулярных жидкостей [1] строилась в рамках следующей модели: молекула – полость Онсагера (с центрально расположенным свободноориентирующимся математическим диполем) заполнена бесструктурной диэлектрической средой. Окружение этого шара – континуум, диэлькометрические свойства которого, равно как и электрические свойства заполнения полости совпадают с аналогичными свойствами среды. При этом молярные константы ЭДЛП для неполярных ( ${}_m K_n^{(ж)}$ ) и полярных ( ${}_m K_n^{(ж)}$ ) веществ определяются [1] выражениями:

$${}_m K_n^{(ж)} = 3\pi N_A \frac{Z_1}{\left[1 - \alpha^e (f_{ш} + f_{окр})\right]} \Theta_1^{(r)}; \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
{}_m K_n^{(ж)} = & \frac{Z_2^2}{\left[1 - \alpha^e (f_{ш} + f_{окр})\right]^3} {}_m K^{(\Gamma)} - \\
& - 3\pi N_A \frac{Z_2^2 - Z_1 \left[1 - \alpha^e (f_{ш} + f_{окр})\right]^2}{\left[1 - \alpha^e (f_{ш} + f_{окр})\right]^3} \theta_1^{(\Gamma)},
\end{aligned} \tag{2}$$

где

$$Z_1 = \left(1 + \alpha^e f_{окр}^2\right);$$

$Z_2 = 1 + \alpha^e (f_{ш} + f_{окр}) - \alpha^e f_{окр} (f_{ш} + f_{окр}) + \alpha^e f_{окр}^3 (f_{ш}^2 + f_{окр}^2)$ ;
 ${}_m K^{(\Gamma)} = {}_m K_1^{(\Gamma)} + {}_m K_2^{(\Gamma)} = 3\pi N_A \left[ \theta_1^{(\Gamma)} + \theta_2^{(\Gamma)} \right]$  - молярная константа Керра вещества (газофазное состояние);  $\theta_1^{(\Gamma)}$ ,  $\theta_2^{(\Gamma)}$  - анизотропный и дипольный члены теории Ланжевена - Борна;  $g_{шi}$ ,  $f_{шi}$  и  $g_{окр0}$ ,  $f_{окр0}$  - множители поля полости и реактивного поля заполнения шара [2] и окружения "онсагеровской полости", соответственно;  $\alpha_i^e$  - электрическая поляризуемость молекулы.

Молярную константу Керра раствора  ${}_m K_0^{(ж)}$  в приближении отсутствия ММВ растворенного вещества рассмотрим в качестве консумптивной величины относительно компонентов раствора:

$${}_m K_0^{(ж)} = x_1 {}_m K_1^{(ж)*} + x_2 {}_m K_2^{(ж)*}, \tag{3}$$

где  ${}_m K_i^{(ж)*} = {}_m K_i^{(ж)} \left[1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окр0})\right]^{-2}$  ([1]);  $x_i$ ,  ${}_m K_i^{(ж)}$  - молярные доли и молярная константа Керра компонентов раствора ( $i = 0, 1, 2$  - обозначает раствор, растворитель, растворенное вещество соответственно), определяемые по (1) и (2).

Наиболее точным методом решения задачи определения в бинарном растворе, например, электрооптических свойств растворенного вещества на уровне бесконечного разбавления ( $x_2 \rightarrow 0$ ), является метод дифференцирования функции в точке  $x_2 = 0$ , описывающей зависимость соответствующих свойств растворенного вещества от характеристик раствора. Результатом дифференцирования правой и левой части выражения (3) является

$$\frac{3\lambda n(\lambda)_1 B_1}{(g_{ш1} g_{окр1})^2 (n(\lambda)_1^2 + 2) \rho_1} \left\{ 1 + \xi^* - \beta^* - 2 \frac{d}{dx_2} (\ln g_{окр0}) + \right. \\ \left. + \gamma^* \frac{2 - n(\lambda)_1^2}{n(\lambda)_1^2 + 2} \right\}_{x_2=0} = \left\{ \frac{1}{M_2} {}^m K_2^{(ж)} + \frac{1 - x_2}{M_1} \frac{d}{dx_2} ({}^m K_1^{(ж)}) \right\}_{x_2=0}. \quad (4)$$

Соотношение (4) получено при условии линейной зависимости диэлектрических и электрооптических характеристик раствора от  $x_2$ :

$\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}_1(1 + \xi x_2)$ ;  $\rho_0 = \rho_1(1 + \beta x_2)$ ;  $n(\lambda)_0 = n(\lambda)_1(1 + \gamma x_2)$ ;  $\epsilon_0 = \epsilon_1(1 + \delta x_2)$ , где  $\mathbf{B}_0$  - величина ЭДЛП, рассчитываемая по экспериментально определяемой константе Керра ( $K_{Э0}$ ) раствора -  $\mathbf{B}_{Э0} = n(\lambda)_0 K_{Э0} \lambda^{-1}$ ;  $\lambda$  - длина волны зондирующего среду луча света;  $\epsilon_0$ ,  $n(\lambda)_0$ ,  $\rho_0$  - соответственно диэлектрическая проницаемость, показатель преломления на длине волны  $\lambda$  и плотность раствора;  $\xi$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  - коэффициенты, определяемые опытным путем в диапазоне концентрации  $x_2$ .

При этом  $M_i = \rho_i N_A N_i^{-1}$  - молярные доли компонентов раствора;  $N_i$  - число  $i$ -х молекул в  $1 \text{ см}^3$ ;  $N_A$  - число Авогадро;  $\xi^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$ ,  $\delta^*$  - значения  $\xi$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  при  $x_2 = 0$ , определенные методом графической или аналитической экстраполяции.

Таким образом, молярная константа Керра растворенного вещества при его бесконечном разбавлении в растворе с точностью до  $(\alpha_1^e f_{окр1})^3$  определится как

$${}^m K_2^{(r)} \Big|_{x_2=0} \equiv {}_\infty ({}^m K_2^{(ж)}) = A \frac{3\lambda n(\lambda)_1 B_1 M_2}{g_{ш1} g_{окр1} (n(\lambda)_1^2 + 2) \rho_1} \left\{ 1 + \xi^* + \right. \\ \left. + \gamma^* \frac{2 - n(\lambda)_1^2}{n(\lambda)_1^2 + 2} - \beta^* - 2 \left( \frac{d}{dx_2} \ln g_{окр0} \right)_{x_2 \rightarrow 0} - C \right\} + D. \quad (5)$$

Коэффициенты А, С и D в (5) определяются, соответственно, для растворов:

- неполярное в неполярном (НН):

$$A = \frac{[1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi})]^3}{Z_{1i}}; \quad C = \frac{H_{1i}}{Z_{1i} [1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi})]} \alpha_i^e \left( \frac{d}{dx_2} f_{окр0} \right)_{x_2 \rightarrow 0}; \\ D = 0;$$

– полярное в неполярном (ПН):

$$A = \frac{\left[1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi})\right]^3}{Z_{2i}^2}; \quad C = \frac{H_{1i}}{Z_{1i} \left[1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi})\right]} \alpha_i^e \left( \frac{d}{dx_2} f_{окр0} \right)_{x_2 \rightarrow 0};$$

$$D = 3\pi N_A \frac{M_2}{M_1} \left[ 1 - \frac{Z_1}{Z_2^2} \left[1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi})\right] \right] \theta_{12}^{(\Gamma)};$$

– неполярное в полярном (НП):

$$A = \frac{\left[1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi})\right]^3}{Z_{1i}}; \quad C = 2 \frac{H_{2i}}{Z_{2i} \left[1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi})\right]} \alpha_i^e \left( \frac{d}{dx_2} f_{окр0} \right)_{x_2 \rightarrow 0};$$

$$D = 3\pi N_A \frac{M_2}{M_1} \frac{2H_{3i}}{Z_{1i} Z_{2i} \left[1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi})\right]} \alpha_i^e \left( \frac{d}{dx_2} f_{окр0} \right)_{x_2=0} \theta_1^{(\Gamma)};$$

– полярное в полярном (ПП):

$$A = \frac{\left[1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi})\right]^3}{Z_{2i}^2}; \quad C = 2 \frac{H_{2i}}{Z_{2i} \left[1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi})\right]} \alpha_i^e \left( \frac{d}{dx_2} f_{окр0} \right)_{x_2 \rightarrow 0};$$

$$D = 3\pi N_A \frac{M_2}{M_1} \left[ 1 - \frac{Z_1}{Z_2^2} \left[1 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi})\right] + 2 \frac{H_3}{Z_1^2} \right] \alpha_i^e \left( \frac{d}{dx_2} f_{окр0} \right)_{x_2=0} \theta_1^{(\Gamma)}.$$

Здесь:

$$H_{1i} = 3 + 2\alpha_i^e f_{окрi} - \alpha_i^{e^2} f_{окрi} (f_{шi} + f_{окрi});$$

$$H_{2i} = 2 - \alpha_i^e (f_{шi} + f_{окрi}) + 2\alpha_i^{e^2} (f_{шi}^2 + f_{шi} f_{окрi} + f_{окрi}^2) - \alpha_i^{e^3} (f_{шi}^3 + 3f_{шi} f_{окрi}^2 + 2f_{окрi}^3);$$

$$H_{3i} = 2 - \alpha_i^e (2f_{шi} + 7f_{окрi}) + \alpha_i^{e^2} (7f_{шi}^2 + 14f_{шi} f_{окрi} + 13f_{окрi}^2) -$$

$$- \alpha_i^{e^3} (5f_{шi}^3 + 12f_{шi}^2 f_{окрi} + 18f_{окрi}^2 f_{шi} + 13f_{окрi}^3).$$

Входящие в (5) производные  $g_{окр0}$  и  $f_{окр0}$  определяются по выражениям:

$$\left( \frac{d}{dx_2} \ln g_{\text{окр}0} \right)_{x_2=0} = \delta^* - 2 \frac{\varepsilon_1 \delta^*}{2\varepsilon_1 + 1};$$

$$\left( \frac{d}{dx_2} f_{\text{окр}0} \right)_{x_2=0} = 2 \frac{\varepsilon_1 \delta^*}{2\varepsilon_1 + 1} \left[ 1 - 2 \frac{\varepsilon_1 - 1}{2\varepsilon_1 + 1} \right].$$

Методика опытной проверки приведенной выше теории состояла в следующем. Спектральная чистота компонентов, изученных нами растворов, контролировалась спектральной аппаратурой фирмы Perkin Elmer: "Lambda-9" (УФ и видимый диапазон) и "FTJR 170X" (ИК-диапазон). Концентрации растворов контролировались ХМС фирмы Finnigan – "Finnigan MAT B-461". Диэлькометрические характеристики веществ и растворов определялись на стандартной аппаратуре физико-химического и аналитического анализа. При этом показатели преломления растворителей

$n(\lambda)_1$  на  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  рассчитывались с помощью квадратичной интерполяции по трем ближайшим длинам волн или задавались на основе литературных данных. Постоянные Керра  $K_3$  измерялись компенсационным методом (при той же  $\lambda$  зондирующего излучения) на установке [3, 4] с фотоэлектрической регистрацией. Коэффициенты  $\xi^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$ ,  $\delta^*$ , входящие в (4, 5) определялись (для конкретного растворенного вещества) по данным измерений соответствующих показателей растворов в диапазоне 5 ÷ 10 концентраций растворенного вещества, обнаруживающих линейные зависимости  $B_{\varepsilon_0}$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $n(\lambda)_0$  и  $\rho_0$  от  $x_2$ . По этим данным в пределе бесконечного разбавления были рассчитаны молярные константы ЭДЛП растворенных веществ –  $\infty \left( m K_2^{(ж)} \right)$ , сведенные в табл. 1,2, где

$$\Delta \left( m K_2^{(ж)} \right)_j = \left| m K_2^{(r)} - \infty \left( m K_2^{(ж)} \right)_j \right| \left[ m K_2^{(r)} \right]^{-1}. \text{ Расчетные значения } \infty \left( m K_2^{(ж)} \right)_j$$

определялись в рамках: ориентационной теории с внутренними полями (ВП) Лоренца [5] –  $\infty \left( m K_2^{(ж)} \right)_L$ , Онасагера [6] –  $\infty \left( m K_2^{(ж)} \right)_{\text{Онс}}$ , Блока – Уолкера [7] –  $\infty \left( m K_2^{(ж)} \right)_{\text{Б-У}}$ ; феноменологического описания Вукса – Замкова [8, 9] –  $\infty \left( m K_2^{(ж)} \right)_{\text{Б-З}}$ ; уточненной ориентационной теории, опи-

санной выше (5) –  $\infty \left( m K_2^{(ж)} \right)_H$ . При этом данные по  $\gamma^2$  ( $[\gamma] = \left[ \frac{0}{\text{A}^3} \right]$ ) и

$$m K_2^{(r)} \left( [m K] = 10^{-12} \left[ \text{см}^4 \text{г}^{-1} \text{К}^2 \right] = 10^{-12} \text{ ед. СГСЕ} \right) \text{ взяты из [10-12].}$$

Анализ представленных в таблице данных позволяет заключить следующее.

*Во - первых*,  $\text{NH}$  - растворы обнаруживают уменьшение расхождений величин  $\infty \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_j$  и  ${}_m K_2^{(\Gamma)}$  с уменьшением величины их молекулярных анизотропий  $\gamma^2$ . Так, например, наибольшие отличия демонстрирует раствор  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  ( $\gamma^2 = 84,57 \text{ \AA}^6$ ), наименьшие –  $\text{C}_7\text{H}_6$  ( $\gamma^2 = 5,13 \text{ \AA}^6$ ) (табл. 1). Отмеченная закономерность подтверждает результаты теоретического - ориентационного описания эффекта Керра. *Во - вторых*, величины  $\infty \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_j$  этой серии растворов лучше согласуются с соответствующими данными  ${}_m K_2^{(\Gamma)}$ , чем аналогичные результаты ЭДЛП ПН - растворов (табл. 2). *В - третьих*, в заключительной серии изученных ПН - растворов также наблюдается общая тенденция уменьшения величины  $\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_j$  с уменьшением молекулярных моментов и анизотропии растворенных веществ, кроме вещества № 9. Максимальные отличия  $\infty \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_j$  от  ${}_m K_2^{(\Gamma)}$  обнаруживают растворы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  ( $\mu_g = 4,17 \text{ D}$ ,  $\gamma^2 = 100 \text{ \AA}^6$ ), минимальные – растворы  $\text{C}_7\text{H}_8$  ( $\mu_g = 0,37 \text{ D}$ ,  $\gamma^2 = 45 \text{ \AA}^6$ ). Это обстоятельство связано, на наш взгляд, с проявлением межмолекулярных взаимодействий (индуцированный момент – индуцированный момент, диполь - индуцированный момент) частиц растворенного вещества с матрицей растворителя, не учитываемых в ориентационной теории явления ЭДЛП. Что же касается растворов с веществом № 9, отметим, что  $\gamma^2$  веществ  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  образуют следующую последовательность  $\gamma_8^2 > \gamma_9^2 > \gamma_{10}^2$ , а газофазные значения дипольных моментов –  $\mu_{g8} > \mu_{g10} > \mu_{g9}$ , тогда как  ${}_m K_2^{(\Gamma)}$  вещества № 9, нитрометана и ацетона (табл. 2) дают следующий ряд  ${}_m K_{29}^{(\Gamma)} > {}_m K_{28}^{(\Gamma)} > {}_m K_{210}^{(\Gamma)}$ . Данный частный результат обусловлен: тензорным характером газофазного значения дипольного момента и электрической поляризуемости молекул исследуемого вещества, входящих в дипольный ( $\Theta_1$ ) и анизотропный ( $\Theta_2$ ) члены, определяющие величину  ${}_m K^{(\Gamma)}$  [5]; превышением для полярных соединений  $\Theta_2$  над  $\Theta_1$  -  $\Theta_1 < |\Theta_2|$ . Ситуация, когда  $\text{Sign } \Theta_1 \neq \text{Sign } \Theta_2$ , часто реализуется на практике в виде отрицательного значения  ${}_m K^{(\Gamma)}$  веществ близких по диэлько-

метрическим и ЭОП характеристикам. Учет эффекта внутреннего поля и, в частности, его реактивной составляющей, а также модельные описания локальной проницаемости заметно сказывается на расчетные величины  $\infty \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_j$  в сторону их сближения с  ${}_m K_2^{(г)}$ :

$$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{Л} > \Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{Онс} > \Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{В-В} > \Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{В-3} > \Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{Н}.$$

Наиболее существенное проявление данной закономерности наблюдается в растворах полярных молекул.

Проведение аналогичного сопоставительного анализа величин  $\infty \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_j$ , полученных при изучении ПП - растворов (даже с молекулами симметрии  $C_v$  и  $C_{2v}$ ) сопряжено с рядом методических трудностей. Прежде всего, набор полярных соединений с известными значениями  ${}_m K_2^{(г)}$  крайне ограничен. По этой причине сравнение расчетных величин  $\infty \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_j$  полярных соединений, растворенных в полярном растворителе ( $H_2O$ ), проведено относительно растворов тех же соединений в неполярных средах. Соответствующие значения  $\left( {}_m K_2^{(ж)} \right)$  (табл. 3) получены обработкой опытных данных по лучшей из известных теорий [8, 9] - теории ЭДЛП Вукса-Замкова:

$$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_j = \left| {}_m K_{В-3}^{(г)} - \infty \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_j \right| \left[ {}_m K_{В-3}^{(г)} \right]^{-1}.$$

Таблица 1

Молярные постоянные Керра неполярных веществ, растворенных в неполярных растворителях

В-во*	${}_m K^{(г)} \cdot 10^8$ (ед. СГСЕ)	$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{Л}$	$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{Онс}$	$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{В-В}$	$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{В-3}$	$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{Н}$
1**	36,742	0,614	0,457	0,206	0,099	0,082
2	31,109	0,559	0,429	0,194	0,098	0,070
3	30,193	0,546	0,404	0,187	0,076	0,059
4	17,166	0,534	0,392	0,167	0,061	0,042
5	9,640	0,531	0,387	0,155	0,055	0,042
6	6,511	0,528	0,383	0,149	0,055	0,033

В табл.1 приняты следующие обозначения:

\* – растворенные вещества: 1 -  $C_6H_4Cl_2$  (p-дихлорбензол); 2 -  $C_8H_{10}$  (p-ксилол); 3 -  $C_9H_{12}$  (мезителен); 4 -  $C_6H_6$  (бензол); 5 -  $C_8H_{18}$  (н-октан); 6 -  $C_7H_{16}$  (н-гептан);

\*\* – растворитель  $\text{CCl}_4$  ( $V_3 = 0.722 \times 10^{-8}$  ед. СГСЕ), остальные вещества растворены в  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  ( $V_3 = 0.648 \times 10^{-8}$  ед. СГСЕ);  
*j* – Л – расчеты с полем Лоренца; *j* – Он – расчеты с полем Онсагера;  
*j* – В-В – расчеты с полем Block-Walker; *j* – В-З – расчеты по Вуксу-Замкову; *j* – Н – расчеты по (5).

Согласно (5),  $\infty \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)$  определяется не только характеристиками предельно разбавленного бинарного раствора, но и составляющими тензора  $\alpha_{ij}^0$  и молекулярного момента  $\mu_g$  растворенного вещества, т.е. дипольным членом  $\Theta_{22}^{(ж)}$ . Отсутствие надежных данных по этим параметрам ограничивает возможность использования (5) в полном объеме. В этой связи, величины  $\infty \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{1,2}$  веществ №№ 13, 15 и 18 табл. 3 получены в рамках пренебрежения членом  $\Theta_{12}^{(ж)}$ , входящего в (5).

Таблица 2

Молярные постоянные Керра полярных веществ,  
растворенных в неполярных растворителях

В-во *	${}_m K^{(Г)} \cdot 10^8$ (ед. СГСЕ)	$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{Л}$	$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{Он}$	$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{В-В}$	$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{В-З}$	$\Delta \left( {}_m K_2^{(ж)} \right)_{Н}$
7**	1332,001	1,909	0,999	0,672	0,264	0,203
8	53,609	1,857	0,754	0,551	0,219	0,174
9	191,017	1,772	0,613	0,468	0,167	0,144
10	47,100	1,593	0,467	0,372	0,125	0,096
11	38,998	1,456	0,482	0,349	0,089	0,080
12***	33,004	1,434	0,479	0,223	0,077	0,072

В табл.2 приняты следующие обозначения:

\* - растворенные вещества: 7 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (нитробензол); 8 -  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (нитрометан); 9 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (хлорбензол); 10 -  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (ацетон); 11 -  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  (м-ксилол); 12 -  $\text{C}_7\text{H}_8$  (толуол);

\*\* - растворитель  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $V_3 = 3.415 \times 10^{-8}$  ед. СГСЕ);

\*\*\* - растворитель  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  ( $V_3 = 0.648 \times 10^{-8}$  ед. СГСЕ), остальные вещества растворены в  $\text{CCl}_4$  ( $V_3 = 0.722 \times 10^{-8}$  ед. СГСЕ).



Как и в случае изучения ЭДЛП предыдущей серии растворов, результат уточнения ориентационной теории явления Керра, использующей модифицированное выражение ВП Онсагера и эмпирическое описание локальной проницаемости, несомненно, повышает точность расчетных величин молярных постоянных ЭДЛП:

$$\Delta\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_{\text{Онс}} > \Delta\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_{\text{В-В}} > \Delta\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_{\text{В-3}} > \Delta\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_{\text{Н}}.$$

Согласно данным расчета  $\infty\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_j$  ПН - растворов (табл. 2) величины, например,  $\infty\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_2$ , в зависимости от значений  $\mu_g$ ,  $\gamma^2$  молекул растворенных полярных веществ, связаны с соответствующими величинами  ${}_m K_2^{(\Gamma)}$  свободных полярных молекул средним соотношением

$$\infty\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_2 \cong \left(1 \pm \overline{\Delta\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_2}\right) {}_m K_2^{(\Gamma)} \cong (1 \pm 0,151) {}_m K_2^{(\Gamma)}, \quad (6)$$

в то время как результат использования модели ВП Лоренца приводит к

$$\infty\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_{\text{Л}} \cong (1 \pm 0,742) {}_m K_2^{(\Gamma)}.$$

Анализ данных табл. 3 (ПП - растворы) приводит к

$$\infty\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_2 \cong \left(1 \pm \overline{\Delta\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_2}\right) {}_m K_2^{(\Gamma)} \cong (1 \pm 0,241) {}_m K_2^{(\Gamma)},$$

что несколько хуже (6). Вероятно, это обусловлено сильным ММВ (диполь-дипольное) в полярном конденсате и различного рода флуктуациями молекулярных моментов и анизотропий поляризуемостей индуцированных указанными межмолекулярными взаимодействиями.

Таблица 3

Молярные постоянные Керра полярных веществ, растворенная в полярном растворителе -  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{В}_3 = 38 \times 10^{-8}$  ед. СГСЕ)

В-во*	$\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_{\text{В-3}}^*$ $10^{12}$ (ед. СГСЕ)	$\Delta\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_{\text{Л}}$	$\Delta\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_{\text{Онс}}$	$\Delta\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_{\text{В-В}}$	$\Delta\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_{\text{В-3}}$	$\Delta\left({}_m K_2^{(ж)}\right)_{\text{Н}}$
13	89,011	2,166	1,191	0,239	0,117	0,076
14	102,076	2,249	1,264	0,147	0,098	0,054
15	142,606	2,091	1,174	0,188	0,102	0,060
16	290,107	2,203	1,286	0,103	0,086	0,044
17	260,989	2,185	1,237	0,104	0,086	0,061

18	143,004	2,241	1,260	0,245	0,120	0,079
----	---------	-------	-------	-------	-------	-------

В табл.1 приняты следующие обозначения:

\* – величины  $\left( m K_2^{(ж)} \right)_{B-3}$ , рассчитанные по данным ЭДЛП растворов веществ в неполярных растворителях: №№ 14 и 15 в  $C_4H_8SO$  (1,4-диоксан), №№ 16, 17, 18 - в  $CCl_4$  (четырёххлористый углерод), № 13 -  $C_6H_6$  (бензол);  
растворенные вещества: 13 -  $CH_3NO_2$  (нитрометан), 14 -  $C_3H_6O$  (ацетон), 15 -  $C_5H_3N$  (пиридин), 16 -  $CH_3NO$  (формамид), 17 -  $C_2H_5NO$  (ацетамид), 18 -  $C_2H_6SO$  (диметилсульфоксид).

Таким образом, непротиворечивость модельных описаний физических процессов в ЭДЛП, положенных в основу ориентационной теории эффекта Керра предопределило обширный цикл исследований, ставящих своей целью дальнейшее развитие и уточнение упомянутой теории, способных в определенной степени конкурировать с современными молекулярными и статистическими описаниями. Результаты настоящего сообщения несомненно свидетельствуют о далеко неисчерпанных возможностях классических воззрениях Борна-Ланжевена на физику явления электрического двулучепреломления..

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тютюник В.В., Светличная С.Д., Тарасова Г.В., Тюрин С.А. Явление Керра в жидкофазных диэлектриках // Вестник ХГПУ. – Харьков : ХГПУ. – 2000. – Вып. 128. – С. 134 - 142.
2. Тютюник В.В., Тарасова Г.В., Тюрин С.А Молекулярно - оптический мониторинг среды возгорания 2.2. Модификация модели внутреннего поля Онсагера // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: АПБУ МВС Украины. – 2000. – Вып.8. – С. 150 - 157.
3. Тютюник В.В., Иванов Н.И., Тарасова Г.В., Тюрин С.А. Молекулярно - оптический мониторинг среды возгорания. Оптоэлектронный метод // Материалы конференции "Пожезна безпека – 99". – Черкассы, 1999. – Ч. 3. – С. 71 - 73.
4. Тютюник В.В., Иванов Н.И., Тарасова Г.В., Тюрин С.А. Аттестация метода поляризационной оптики для контроля газовых пожароопасных сред // Материалы конференции "Проблемы горения и тушения пожаров на рубеже веков". – М. – 1999. – Ч. 1. – С. 208 - 210.

5. Piekara A. A theory of electric polarisation, electrooptical Kerr effect and electric saturation in liquids and solutions // Proc. Rog. Soc. – 1939. – V.172. – P. 360 - 383.
6. Onsager L. Electric Moments of Molecules in Liquids // J.Amer.Chem.Soc.– 1936.– V.58, №.7.– P. 1486 - 1493.
7. Block H., Walker S.M. A modification of the Onsager theory for a dielectric // Chem. Phys. Lett. – 1973. – V.19, №.3. – P. 363 - 364.
8. Замков В.А. Феноменологическая теория электрооптических явлений // Оптика и спектр. – 1963. – Т.15, вып.5. – С. 654 - 658.
9. Вукс М.Ф. К теории двойного лучепреломления в электрическом поле, в жидкостях и растворах // Оптика и спектр. – 1966. – Т.21, вып.6. – С. 697 - 707.
10. Burnham A.K., Grierke T.D. A comparison of effective polarisabilities from electro - optical experiments using microscopic and macroscopic theories of the local electric field // Chem. Phys. – 1980. – V.73, №10. – P. 4822 - 4931.
11. Верещагин А.Н. Поляризуемость молекул. – М.: Наука, 1980.– 177 с.
12. Верещагин А.Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. – М.: Наука, 1982. – 308 с.

*Поступила в редколлегию 26.03.01*

---