

17. Langenberg D., Porker W., Taylor B. Phys. Lett., **22**, 259, 1966.  
 18. Каплан А. Е., Кравцов Ю. А., Рылов В. А. Параметрические генераторы и делители частоты. М., «Советское радио», 1966.

Поступила в редакцию  
 25.1 1968 г.

Кафедра  
 физики колебаний

УДК 537.226.8

Ю. А. ЛЮБИМОВ, В. В. ПОСТНОВ

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАСЫЩЕНИЯ РАСТВОРОВ НИТРОБЕНЗОЛА

Изменение диэлектрической постоянной вещества в сильных электрических полях («диэлектрическое насыщение»), как известно, равно разности между значениями диэлектрической постоянной вещества в сильном электрическом поле  $E$  и в слабом («нулевой» напряженности). На основании теории диэлектриков Дебая диэлектрическое насыщение может быть представлено в виде [1]

$$\Delta\epsilon^E = -\frac{4\pi}{15} n \frac{\mu^4}{k^3 T^3} \left( \frac{\epsilon^0 + 2}{3} \right)^4 E^2, \quad (1)$$

где  $n$  — число молекул с дипольным моментом  $\mu$  в  $1 \text{ см}^3$  исследуемого вещества,  $\epsilon^0$  — его диэлектрическая постоянная,  $k$  — постоянная Больцмана и  $T$  — абсолютная температура.

Заметные расхождения между экспериментально определяемыми  $\Delta\epsilon^E$  и вычисляемыми по формуле (1) для жидкостей вынудили ввести так называемые «редукционные факторы», связываемые с заторможенностью вращения молекул жидкости [2]. Развита позднее теория Пекары [3—5] дала возможность объяснить «положительное насыщение» и инверсию диэлектрического насыщения [6], наблюдаемые для некоторых полярных веществ и их растворов, обычно в неполярных растворителях.

В то же время температурная зависимость диэлектрического насыщения в области температур ниже комнатных изучена весьма мало. В единственном таком экспериментальном исследовании [7] этилового эфира до  $194^\circ\text{K}$  установлено возрастание расхождения между измеренными значениями  $\Delta\epsilon$  и вычисленными по формуле (1) с понижением температуры. Объяснение этого различия изменением межмолекулярных сил [7] не проясняет этот вопрос.

Исследование изменений диэлектрической постоянной под действием сильных внешних полей (прежде всего электрических) становится особо актуальным в настоящее время в связи с проблемой исследования структуры жидкостей, а также для объяснения процессов распространения мощного монохроматического излучения (в частности, излучения ОКГ) в конденсированных средах.

Изменение диэлектрической постоянной под действием поля определялось по изменению частоты колебаний контура, содержащего конденсатор с исследуемой жидкостью (измерительный конденсатор) при подаче на него высокого напряжения [8]. Измерительный конденсатор с вертикальным расположением электродов выполнен из нержавеющей стали. Он снабжен термостатирующим кожухом; кроме того, электроды были полыми, и через них также пропускалась термостатирующая жидкость. Термостатирование осуществлялось термостатом  $\mu-10$ ; стабильность поддержания температуры была не хуже  $0.2^\circ$ . Электроды отделялись от корпуса плоскопараллельными шайбами из плавленого кварца. Жесткость конструкции конденсатора проверялась по отсутствию изменения его емкости при использовании неполярных веществ — бензола и четыреххлористого углерода<sup>1</sup>.

Диэлектрическое насыщение измерялось с помощью гетеродинной схемы, содержащей опорный генератор, стабилизированный кварцем (набор рабочих частот 0,5; 1,0; 2,5 мгц) и измерительный генератор с частотами, которые могут плавно варьироваться около соответствующих частот кварцевого генератора. Выделенный смесителем

<sup>1</sup> Недавно опубликованная работа по измерению диэлектрического насыщения ряда неполярных жидкостей, в том числе четыреххлористого углерода [9], подтверждает, что диэлектрическое насыщение  $\text{CCl}_4$  при использованных напряженностях поля ниже предела чувствительности экспериментальной установки (порядка  $10^{-6}$ ).

сигнал разностной частоты (около 120 кГц) усиливался широкополосным усилителем, после чего изменения частоты этого сигнала преобразовывались в изменения напряжения частотным детектором, что регистрируется осциллографом. Для упрощения измерений и исключения нелинейности амплитудной характеристики осциллографа изменения емкости измерительного конденсатора компенсировались при измерениях посредством специального прецизионного конденсатора типа КВМ-3, включенного в колебательный контур измерительного генератора.

Была исследована температурная зависимость диэлектрического насыщения растворов нитробензола в бензоле, гексане и диоксане, а также чистого диоксана в диапа-

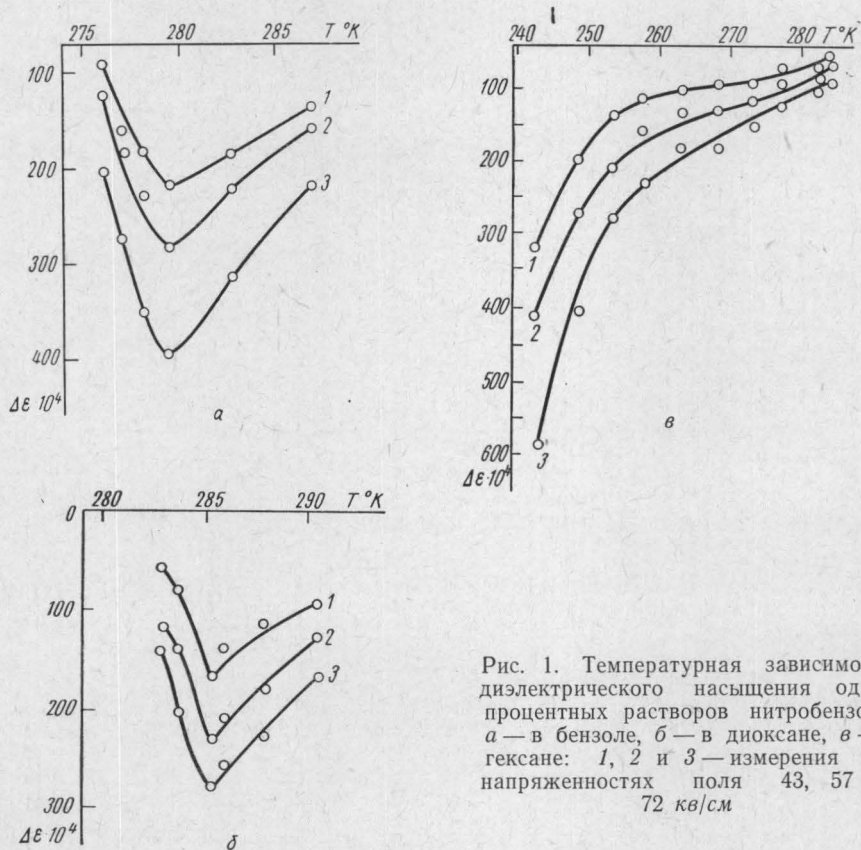


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрического насыщения однопроцентных растворов нитробензола. а — в бензоле, б — в диоксане, в — в гексане: 1, 2 и 3 — измерения при напряженностях поля 43, 57 и 72 кВ/см

зоне температур  $+15-30^{\circ}$  при напряженностях поля 43, 57 и 72 кВ/см. Концентрации нитробензола в указанных растворителях обычно менялись от 1 до 5% (по объему). Параллельно для тех же растворов были измерены температурные зависимости тока для указанных значений напряженности приложенного электрического поля. Они показали, что удельное сопротивление исследованных растворов было не ниже  $10^{11}$  Ом·см.

Во всех случаях для растворов нитробензола в бензоле и диоксане первоначально наблюдалось опускание кривой температурной зависимости диэлектрического насыщения в качественном согласии с существующими теоретическими представлениями. Затем около точки плавления использованного растворителя происходило экстремальное изменение величины диэлектрического насыщения. На рис. 1, а и б показан в качестве примера температурный ход для 2%-ных растворов нитробензола в бензоле и в диоксане. Возрастание напряженности электрического поля, а также увеличение концентрации растворенного нитробензола приводят к тому, что экстремальный характер температурной зависимости диэлектрического насыщения оказывается выраженным еще более резко. Существенно, что прохождение через минимум наблюдалось и для слабо полярной жидкости — диоксана, но было выражено слабее.

Наблюдаемый минимум диэлектрического насыщения может быть связан с прохождением через максимум диэлектрической постоянной  $\epsilon^0$  около температуры плавления, име-

ющем месте для ряда веществ (см., например, [10]), если предположить сходный характер температурной зависимости для  $\epsilon^E$  в той же области температур, поскольку в нашем случае  $\epsilon^E < \epsilon^0$ , а  $\Delta\epsilon^E = \epsilon^E - \epsilon^0$  ( $\epsilon^E$  — диэлектрическая постоянная в поле с напряженностью  $E$ ). Полученные результаты находятся также в известном соответствии с данными по измерению других макроскопических параметров веществ в области фазовых переходов (в частности, тангенса угла диэлектрических потерь) [11].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Herweg J. Z. Phys., 3, 36, 1920.
2. Debye P. Z. Phys., 36, 193, 1935.
3. Piekara A. Compt. Rend. Ac. Sci., 204, 1106, 1937.
4. Piekara A. Proc. Roy. Soc., A 172, 360, 1939.
5. Piekara A. Acta Phys. Polon., 10, 107, 1950.
6. Piekara A., Piekara B. Compt. Rend. Ac. Sci., 202, 852, 1936.
7. Herweg J., Pöttsch W. Z. Phys., 8, 1, 1921.
8. Kautzsch F. Phys. Z., 29, 105, 1928.
9. Aussenegg F., Horwath T. Naturforsch., 22a, 142, 1967.
10. Браун В. Диэлектрики. М., ИЛ, 1961.
11. Кошкин Н. И., Шелопут Д. В. В сб.: «Применение ультразвуки к исследованию вещества», вып. 16. М., 1962, стр. 91.

Поступила в редакцию  
18.2 1968 г.

Кафедра  
оптики

УДК 543.42

Л. А. ИГНАТЬЕВА, Г. Д. ЧУКИН

## ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ D<sub>2</sub>O НА СИЛИКАГЕЛЕ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В работе [1] показано, что протонные центры на Al—Si-катализаторе возникают при добавлении воды к катализатору. В связи с этим интересно было проследить, как адсорбируется вода на SiO<sub>2</sub>, являющимся составной частью Al—Si-катализатора. В работе [2] была изучена адсорбция H<sub>2</sub>O на силикагеле и показано, что первые порции воды адсорбируются в виде молекул на центрах, отличных от OH-групп. В работе [3] показано, что вода адсорбируется на поверхности пористого стекла не на OH-группах. На возможность адсорбции воды не только на OH-группах указывается и в работе [4]. В [5, 6] утверждается, что адсорбция воды происходит только на OH-группах.

В данной работе была изучена адсорбция D<sub>2</sub>O на SiO<sub>2</sub> с целью проверки и подтверждения результатов работы [2], так как в области валентных колебаний O—D можно получать более четкие результаты благодаря большей прозрачности образцов и отсутствию полос паров воды атмосферы. В работе применялся силикагель с удельной поверхностью  $\sim 690$  м<sup>2</sup>/г, который был приготовлен К. Г. Красильниковым из SiCl<sub>4</sub> и любезно нам предоставлен, за что авторы ему благодарны. При проверке этого силикагеля на примеси радиоспектроскопическими методами сигнала не обнаружено. Образцы готовились в виде таблеток размером 9×30 мм и толщиной 6—7 мг/см<sup>2</sup>. Дегидратация силикагеля проводилась в вакуумной кювете с окошками из NaCl. Работа велась на спектрометре ИКС—14А с призмами NaCl и LiF. Дозировка паров производилась малыми порциями при давлениях от  $p/p_s = 0,0005$ . Чувствительность метода  $\sim 10^{12}$  адсорбированных молекул на 1 см<sup>2</sup> поверхности адсорбента. В качестве адсорбата применялась тяжелая вода с 98%-ным содержанием дейтерия. Силикагель дегидратировался в вакууме в течение 6 час при 550°C. Такой образец имел пропускание в области 2800 см<sup>-1</sup> 50%. Для наблюдения деформационных колебаний D<sub>2</sub>O ( $\sim 1200$  см<sup>-1</sup>) в пучок сравнения вводился нейтральный фильтр. Пропускание в этой области было  $\sim 20\%$ .

На рис. а (1) представлен спектр дейтерированного дегидратированного образца. Наблюдается узкая интенсивная полоса свободных OD-групп 2764 см<sup>-1</sup> и полоса 900—1300 см<sup>-1</sup>, принадлежащая связи SiO [7]. В спектре силикагеля, адсорбировав-