

УДК 537.226.2

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА
И МОНОХЛОРЕТАНА ВДОЛЬ КРИВОЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ
(ЖИДКОСТЬ — ПАР)**

Ю. А. Любимов, О. А. Набоков, Л. В. Жданов, С. Ю. Шаров

(кафедра молекулярной физики)

Изучение статической диэлектрической проницаемости (ДП) жидкостей в широких температурных интервалах, вплоть до критической точки, важно для физики жидкости и теории диэлектриков. К настоящему времени лишь для нескольких десятков (менее 40) жидкостей имеются данные по их ДП во всей области жидкого состояния [1]. Особый интерес имеет измерение ДП неассоциированных жидкостей, что позволяет, в частности, провести проверку пригодности различных теоретических представлений. Различия в имеющихся экспериментальных данных о поведении ДП диэтилового эфира и монохлорэтана на кривой сосуществования жидкость — пар (см., например, [2]) вызывают необходимость систематических измерений ДП этих веществ. Нами были проведены соответствующие измерения ДП от комнатной температуры до критической области (для хлорэтана — несколько ниже критической температуры $T_{кр}$).

Измерительная ячейка является коаксиальным цилиндрическим конденсатором, рассчитанным на повышенные давления. Использовалась система регулирования давления, описанная в [3]. Измерения проводились резонансным методом на частотах 0,5—0,7 МГц прибором E12-1А. Термостатирование осуществлялось термостатом U10; точность термостатирования и возможные пространственные градиенты температур не превышали $\pm 0,1-0,2^\circ$.

На рис. 1, 2 приведены полученные экспериментальные данные, а также результаты расчетов ДП по теории Онзагера [4] с использованием современной записи формулы Онзагера

$$(\epsilon_s - \epsilon_\infty) (2\epsilon_s + \epsilon_\infty) / \epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2 = 4\pi N \mu_0^2 / 9kT.$$

Здесь ϵ_s и ϵ_∞ — статическая ДП и проницаемость на «бесконечно большой частоте», μ_0 — «вакуумный» дипольный момент молекулы вещества, N — число молекул в 1 см^3 , T — температура и k — постоянная Больцмана. Расчет ϵ_∞ в зависимости от T проведен по методу Бойер-Донзелло [5] и Левина [6].

Нами проведены также расчеты ДП по теории Омини [7], которая улучшает модель Онзагера путем учета взаимодействия соседних диполей и их теплового движения. Значение ДП, рассчитанное по Омини, всегда будет немного меньше, чем по Онзагеру. Согласно Омини,

$$\epsilon_s = 1 + 3z \frac{1 + (y+z) [3 + F(y+z)]}{[1 + 3(y+z)] (1 - \gamma z) - \gamma z F(y+z)} + 3y \frac{[1 + 3(y+z)] \{1 + (y+z) [3 + F(y+z)]\}}{\{[1 + 3(y+z)] (1 - \gamma z) + \gamma z F(y+z)\}^2},$$

где

$$z = \frac{4}{3} \pi n^0 a, \quad y = \frac{4\pi}{9} \frac{n^0 \mu_0^2}{kT}, \quad \gamma = \frac{1}{1 - n^0 \alpha kT}.$$

Здесь α — поляризуемость молекулы, κ_T — изотермическая сжимаемость, n^0 — число молекул в единице объема и функция $F(y+z)$ определяется выражением

$$F(y+z) \cong 1 + 0,1756 \frac{3(y+z)}{1+3(y+z)}.$$

Отметим, что неучет сжимаемости жидкости при вычислении ДП по Омини (т. е. в предположении $\kappa_T=1$) не сказывается ощутимым образом на результатах (различия составляют менее 0,5%).

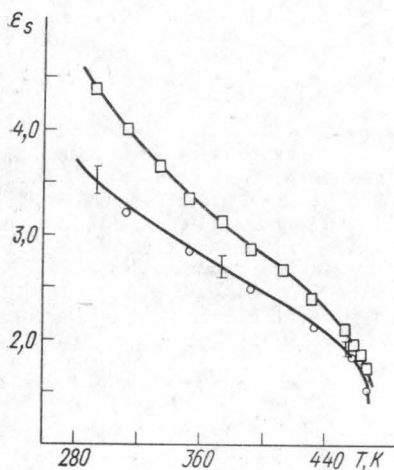


Рис. 1. Зависимость ϵ_s диэтилового эфира от температуры. Наши данные — □, нижняя кривая — расчет по Онзагеру, ○ — расчет по Омини

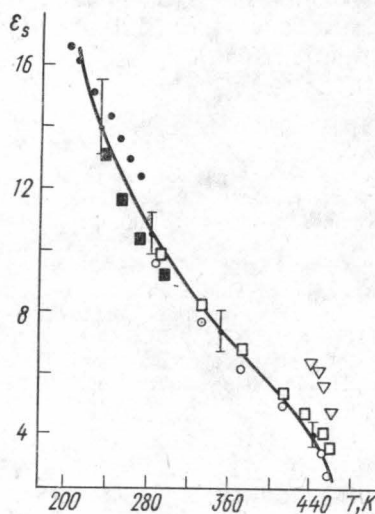


Рис. 2. Зависимость ϵ_s монохлорэтана от температуры. Наши данные — □; ▽, ■, ● — данные других работ (см., например, [2]), кривая — расчет по Онзагеру, ○ — расчет по Омини

Относительная ошибка измерений ДП диэтилового эфира (вдоль кривой сосуществования жидкость—пар) составляет 1,0—1,5% в зависимости от температуры. Полученные нами значения ДП совпадают в пределах ошибок измерений с данными других работ [2] (на рис. 1 не показаны). При расчете ДП диэтилового эфира для дипольного момента принято значение $\mu_0 = 1,17 \pm 0,02 D$. Величина ДП, рассчитанная по Онзагеру, существенно зависит от ϵ_∞ , и поскольку относительная ошибка $\delta\epsilon_\infty = 3\%$ (при относительной ошибке определения плотности $\delta\rho = 0,3\%$), то для значений ДП, рассчитанных по Онзагеру, $\delta\epsilon_s = 3-4\%$. Значения ДП по Омини в меньшей степени зависят от ϵ_∞ , так что $\delta\epsilon_s = 2\%$.

Относительная ошибка измерений ДП хлорэтана составляет 2—3%. Дипольный момент хлорэтана $\mu_0 = 2,01 \pm 0,03 D$. Плотность определена по [8] с использованием также расчета плотности [9]. Относительная ошибка определения плотности $\delta\rho = 3\%$, поэтому $\delta\epsilon_\infty = 5\%$. Таким образом, при расчете ДП хлорэтана по теории Онзагера $\delta\epsilon_s = 8-9\%$ и по теории Омини — $\delta\epsilon_s = 7\%$.

Как видно из приведенных графиков, расхождения между значениями ДП, рассчитанными по теориям Онзагера и Омини, незначительны. Если экспериментальные и расчетные значения ДП хлорэтана

практически совпадают, то расхождения между соответствующими значениями ДП диэтилового эфира значительно больше экспериментальных и расчетных ошибок. Вероятно, это можно объяснить тем, что как в теории Онзагера, так и в концепции Омини форму молекулы полагают сферической; при этом, однако, реальная форма молекулы хлорэтана ближе к сфере, чем молекулы диэтилового эфира. По мере приближения к $T_{кр}$ объем, приходящийся в жидкости на одну молекулу, увеличивается, так что вблизи $T_{кр}$ молекула, возможно, способна к поворотам на углы, близкие к полному, что позволяет аппроксимировать ее сферой. По-видимому, этим объясняется сближение расчетных значений ДП диэтилового эфира с экспериментальными по мере приближения к $T_{кр}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Любимов Ю. А. В кн.: Физика и физико-химия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, вып. 4, 1980, с. 139. [2] Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во Стандартов, 1972. [3] Левин В. В., Усачева Т. М., Петросян В. Г. Приб. и техн. эксперимента, 1971, № 2, с. 167. [4] Onsager L. J. App. Chem. Soc., 1936, 58, № 8, p. 1486. [5] Boyer-Donzelot M., Boyer P. Bull. de la Soc. Chim. France, 1971, № 4, p. 1172. [6] Левин В. В., Верещагина Л. Н. К системе деформационных поляризаций химических связей. Деп. ВИНТИ № 2872-76, 1976. [7] Omini M. Physica, 1976, 84A, № 1, p. 129. [8] Gallant R. W. Hydrocarb. Proc. and Petrol. Refiner, 1966, 45, № 7, p. 111. [9] Филипов Л. П. Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978.

Поступила в редакцию
13.03.81

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1982, Т. 23, № 1

УДК 539.28 : 535

К НАБЛЮДЕНИЮ НЕСТАЦИОНАРНЫХ СИГНАЛОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРИ ОПТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

А. Н. Козлов, Л. С. Корниенко, А. Л. Коткин, В. В. Майоршин,
Ю. В. Павлов, Р. М. Умарходжаев

(НИИЯФ)

При проведении экспериментов по оптической ориентации атомных спинов была обнаружена не наблюдавшаяся ранее форма сигналов свободной прецессии. Сигналы представляли собой суперпозицию двух затухающих колебаний на частотах, равных ларморовой и удвоенной ларморовой.

Эксперимент проводился с ^{133}Cs , ^{85}Rb и ^{87}Rb по следующей схеме: первоначально с помощью циркулярно поляризованного света осуществлялась ориентация спиновой системы. Индикация нестационарных сигналов, возникающих при включении постоянного магнитного поля H_0 , направленного под углом α к направлению распространения луча света, осуществлялась путем детектирования проходящего через образец луча света. Характерный вид сигналов приведен на рисунке.

Основные эксперименты были проведены с ^{133}Cs . Характерная угловая зависимость относительных амплитуд детектируемых сигналов на ларморовой (S_1) и удвоенной ларморовой (S_2) частотах представлена в таблице. Приведенные данные получены для случая, когда поляризующий луч света содержал D_1 - и D_2 -линии излучения. Если содержалась только D_1 -линия, сигнал на удвоенной ларморовой частоте