

кулы кислорода на колебательную энергию высокочастотных колебаний растворителя.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. Л. Ермолаеву, стимулировавшему проведение этой работы.

### Литература

- [1] P. V. Merkel, D. R. Kearns. J. Am. Chem. Soc., 94, 7244, 1972.
- [2] К. И. Салохиддинов, И. М. Бытева, Б. М. Джагаров. Опт. и спектр., 47, 881, 1979.
- [3] К. И. Салохиддинов, И. М. Бытева, Г. П. Гуринович. ЖПС, 24, 892, 1981.
- [4] А. А. Красновский. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 343, 1978.
- [5] Е. Б. Свешникова, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 30, 379, 1971.
- [6] В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Наука, 1977.
- [7] L. Herzberg, G. Herzberg. Astrophys. J., 105, 353, 1947.
- [8] В. Ф. Минаев. Int. J. Quant. Chem., 17, 367, 1980.
- [9] Е. Б. Свешникова, С. П. Наумов. Опт. и спектр., 44, 127, 1978.
- [10] J. F. Noxon. Canad. J. Phys., 39, 1110, 1961.
- [11] Н. Д. Соколов. В сб.: Водородная связь, 7. Наука, М., 1964.
- [12] А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика, 130, Мир, М., 1976.
- [13] А. У. Хан. Chem. Phys. Lett., 72, 112, 1980.
- [14] K. J. Salokhiddinov, B. M. Dzhaqarov, I. M. Byteva, G. P. Gurinovich. Chem. Phys. Lett., 76, 85, 1980.
- [15] V. L. Ermolaev, E. B. Svешnikova. J. Luminesc., 20, 387, 1979.

Поступило в Редакцию 14 декабря 1981 г.

УДК 535.5

## О ЯВЛЕНИИ КЕРРА В ВОДЕ

М. Ф. Вукс

Изучение явления Керра в воде представляет значительный интерес в связи с вопросом о структуре воды. Вода — проводящая жидкость, поэтому обычная методика с использованием постоянного поля становится непригодной. Для изучения проводящих жидкостей были разработаны различные импульсные методы [1-3]. Недавно в работах [4, 5] были проведены измерения в переменном поле с использованием ячейки Керра особой конструкции. Последнюю методику мы считаем наиболее надежной. Измерения проводились при 24 °С на длине волны 633 нм. Для постоянной Керра было получено значение  $B = 38 \cdot 10^{-8}$  CGSE ед. Пересчет на длину волны 546 нм и 20 °С дает  $B = 46 \cdot 10^{-8}$  ед. Почти такую же величину ( $B = 44 \cdot 10^{-8}$ ) получил Потенбер [6] еще в 1921 г., использовав переменный ток от разряда конденсатора.

Чтобы сравнить с теоретической величиной, приведем уточненную нами формулу [7]

$$B = 3\pi(\theta_1 + \theta_2) \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right) \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right) \frac{N}{n\lambda}, \quad (1)$$

в которой множители действующего поля  $(\epsilon + 2)/3$  и  $(n^2 + 2)/3$  стоят в первой степени, а не во второй, как в прежней формуле.

$$\theta_1 = \frac{1}{45kT} [(a_1 - a_2)(a_1 - a_2) + (a_1 - a_3)(a_1 - a_3) + (a_2 - a_3)(a_2 - a_3)], \quad (2)$$

$$\theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [(a_1 - a_2)(\mu_1^2 - \mu_2^2) + (a_1 - a_3)(\mu_1^2 - \mu_3^2) + (a_2 - a_3)(\mu_2^2 - \mu_3^2)], \quad (3)$$

где  $a_1, a_2, a_3$  и  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  — главные оптические и статические поляризуемости,  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  — проекции дипольного момента на молекулярные оси. Ось 1 идет вдоль дипольного момента.

В формулу (1) нужно внести еще одно уточнение. Как было установлено ранее [8, 9], в полярных диэлектриках необходимо отличать поле, создающее

упругую или электронную поляризацию от поля, вызывающее ориентацию диполей. В первом случае это поле Лорентца  $F_{\text{Л}} = (n^2 + 2)/3E$ , во втором — это поле Дебая  $F = (\epsilon + 2)/3E$ . Отсюда следует, что множитель  $(\epsilon + 2)/3$  в формуле (1) надо отнести только ко второму слагаемому, а в первом слагаемом необходимо заменить его на  $(n_{\infty}^2 + 2)/3$ , где  $n_{\infty}$  — показатель преломления, экстраполированный к бесконечно длинным волнам.

В случае, когда молекулы имеют симметрию  $C_{2v}$ , как у воды, формуле (1) можно придать более простой вид. Если одновременно выразить статические поляризуемости через оптические, то получаем

$$B = B_1 + B_2 = \left\{ \frac{2\pi}{15kT} A \gamma^2 \left( \frac{n_{\infty}^2 + 2}{4} \right) + \frac{\pi \mu^2}{15k^2 T^2} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3) \left( \frac{\epsilon + 2}{3} \right) \right\} \frac{n^2 + 2}{3n\lambda} N, \quad (4)$$

где

$$A = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n^2 - 1} \frac{n^2 + 2}{n_{\infty}^2 + 2}, \quad \gamma^2 = \frac{1}{2} [(2\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_1 - \alpha_3)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2],$$

Упомянутая выше поправка не имеет существенного значения, так как вносимое ею исправление в постоянную Керра не превышает нескольких процентов.

В таблице приводятся необходимые опытные данные для расчета постоянной Керра воды и ряда других жидкостей, молекулы которых имеют такую же симметрию, как у воды, или близкую к ней. В последних столбцах приводятся результаты расчета, опытные постоянные Керра и отношения опытной постоянной к теоретической.

Значения постоянной Керра по формуле (4) для полярных жидкостей и сравнение их с опытными данными

Жидкость	$N \cdot 10^{-20}$	$n$	$\epsilon$	$\gamma^2, \text{Å}^6$	$B_1, 10^8$	$\mu, \text{Д}$	$(2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3), \text{Å}^3$	$B_2, 10^8$	$B_1 = B_1 + B_2$	$B_{\text{оп}} \cdot 10^8$	$B_{\text{оп}}/B_{\text{т}}$
Толуол	56.68	1.500	2.38	39	5.80	0.40	6.25	1.83	7.63	8.4	1.10
Этилбензол	49.19	1.499	2.42	42	5.45	0.48	6.49	2.40	7.85	8.1	1.03
м. Ксилол	49.02	1.500	2.38	47	6.03	0.40	5.24	1.32	7.35	8.1	1.10
о. Ксилол	49.92	1.508	2.59	47	6.44	0.60	8.30	5.06	11.50	12.5	1.09
Хлорбензол	59.18	1.530	5.70	52	8.06	1.73	10.34	104.2	112.3	126	1.12
Бромбензол	57.35	1.567	5.40	63	9.7	1.70	12.20	110.8	120.5	130	1.07
Иодбензол	54.03	1.628	4.65	75	11.5	1.70	13.62	105.3	116.8	102	0.88
Пиридин	74.85	1.514	12.4	32	6.6	2.20	5.65	217.9	224.5	224	1.00
Бензальдегид	59.81	1.547	17.8	68	11.4	2.85	12.8	903.2	914.6	884	0.97
Ацетофенон	51.54	1.540	17.4	70	10.2	2.90	12.0	746.8	757.0	732	0.97
Вода	333.6	1.334	80.0	0.12	0.20	1.84	0.069	47.1	47.3	46	0.97

Примечание.  $\lambda = 546.1 \text{ нм}$ ,  $T = 20^\circ \text{C}$ .

При сравнении с экспериментом необходимо учитывать не только погрешность измерения постоянной Керра, которую можно оценить для указанных жидкостей приблизительно до 5—10%, но и погрешности тех величин, которые входят в теоретическую формулу (4). Наибольшую погрешность вносит величина  $(2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$ , которая у воды была определена из коэффициента деполяризации  $\Delta$  рассеянного света. Последний у разных авторов варьируется от 0.075 до 0.10 [10—12]. Нами было взято значение  $\Delta = 0.08$ .

Как показывает таблица, рассчитанные значения постоянной Керра находятся в хорошем согласии с измеренными постоянными для всех одиннадцати жидкостей, в том числе и воды.

Изложенная теория относится к наиболее простым жидкостям, в которых отсутствует какая-либо форма ориентационного взаимодействия или корреляции между соседними молекулами — нет ни водородной связи, ни сильного дипольного взаимодействия, ни других видов ориентационной корреляции. Так, например, ацетонитрил, у которого существует сильная дипольная ассоциация, не дает такого согласия. У ацетонитрила опытная величина постоянной Керра оказывается почти в четыре раза меньше теоретической.

У воды, как известно, существует много аномалий. Вода ассоциированная жидкость, в которой действуют довольно прочные межмолекулярные водородные связи. Между тем поведение воды в явлении Керра ничем не отличается от поведения наиболее простых жидкостей, в которых отсутствует какое-либо ориентационное взаимодействие. Что это, как не новая аномалия, понять которую довольно трудно. Остается лишь добавить, что в явлении диэлектрической поляризации также вода ведет себя как простая полярная жидкость, а отнюдь не как ассоциированная жидкость [9].

#### Литература

- [1] M. J. Aroney, M. R. Battaglia, R. Ferfoggia, D. Millar, R. K. Pierens. *Faraday Trans. II*, 3, 724, 1976.
- [2] J. O. Ellis, J. P. Llewellyn. *J. Phys. E*, 10, 1249, 1977.
- [3] M. Beevers, G. Khanarian. *Australian J. Chem.*, 32, 263, 1979.
- [4] В. А. Замков. *ПТЭ*, № 4, 239, 1977.
- [5] М. В. Хащина. Автореф. канд. дис., Харьков, 1979.
- [6] M. Pauthenier. *J. Phys. Rad.*, 2, 384, 1921.
- [7] М. Ф. Вукс. *Опт. и спектр.*, 21, 697, 1966.
- [8] М. Ф. Вукс. *Ж. физ. химии*, 52, 134, 1978.
- [9] М. Ф. Вукс. Сб.: *Физика жидкого состояния*, вып. 5, 3, Киев, 1977.
- [10] K. J. Mysels. *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 3503, 1964.
- [11] G. Cohen, H. Eisenberg. *J. Chem. Phys.*, 43, 3881, 1965.
- [12] J. P. Kratochvil, M. Kerker, L. E. Orpenheimer. *J. Chem. Phys.*, 43, 914, 1965.

Поступило в Редакцию 5 января 1982 г.

УДК 535.417 : 535.345.6

## ОСОБЫЕ ТОЧКИ НА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЯХ $R$ И $\Delta$ ЧЕТВЕРТЬВОЛНОВЫХ МНОГОСЛОЙНИКОВ В ОБЛАСТИ ПРОЗРАЧНОСТИ

И. Н. Шкляревский, В. И. Храмова и Е. А. Лунашко

Отрезающие фильтры и спектроделители создаются на базе состоящих из чередующихся слоев с высоким  $n_H$  и низким  $n_L$  показателем преломления четвертьволновых многослойников путем подавления вторичных максимумов отражения. Число вторичных максимумов и вид спектральных зависимостей коэффициентов отражения  $R(\nu)$  и возникающих при отражении скачков фазы  $\Delta(\nu)$  при фиксированных значениях  $n_H$  и  $n_L$  зависят от показателей преломления  $n$  подложки и  $n_0$  второй ограничивающей многослойник среды [1, 2]. Соответствующим выбором  $n$  и  $n_0$  можно улучшить условия подавления вторичных максимумов. Безразмерная величина  $\nu = \lambda_0/\lambda$ , где  $\lambda_0$  — длина волны, для которой оптические толщины слоев являются четвертьволновыми.

В зависимости от знаков

$$r = \frac{n_0 - n}{n_0 + n}, \quad r' = \frac{n_0 n - n_H n_L}{n_0 n + n_H n_L} \quad (1)$$

кривые  $\Delta(\nu)$  могут быть осциллирующими около постоянной величины или неосциллирующими, которые можно представить изменяющимися в интервале  $2\pi$ . Для тех значений  $\nu$ , при которых  $\Delta(\nu)$  проходит через нуль, либо  $r^2$ , либо  $r'^2$  пересекает  $R(\nu)$  [1]. Однако  $R(\nu)$  пересекается этими величинами и при других значениях  $\nu$ , связь которых с особыми точками на кривых  $\Delta(\nu)$  в [1] не была установлена. Нам удалось это сделать при анализе зависимости дисперсии скачков фазы многослойников от показателей преломления окружающих сред. Полученные результаты приводятся ниже.

Возникающий при отражении света от четвертьволнового многослойника скачок фазы выражается следующей формулой [3, 4]

$$\text{tg } \Delta_{0m} = \frac{r_{1m}(1 - r_{01}^2) \sin(\Delta_{1m} - \pi\nu)}{r_{01}(1 + r_{1m}^2) \cos \Delta_{01} + r_{1m}(1 + r_{01}^2) \cos(\Delta_{1m} - \pi\nu)}, \quad (2)$$