



УДК 532; 541.65

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ФОРМУЛЫ ОНСАГЕРА-БЕТТХЕРА

*А.В. Полянский, **Ю.А. Неручев

*Юго-Западный государственный университет,
ул. 50 лет Октября, 94, Курск, 305040, Россия, e-mail: polyansky72@gmail.com

**Курский государственный университет,
ул. Радищева, 33, Курск, 305040, Россия, e-mail: yuan2003@mail.ru

Аннотация. Показана возможность прогнозирования температурной зависимости показателя преломления жидкости в рамках дырочной модели с помощью формулы Онсагера-Беттхера.

Ключевые слова: показатель преломления, формула Онсагера-Беттхера, онсагеровский радиус, первое координационное число, радиус первой координационной сферы.

1. Введение

В классической теории Лорентца молекулы среды, помещенные во внешнее электрическое поле, взаимодействуют посредством индуцированных дипольных моментов, в результате чего локальное поле, действующее на молекулу, оказывается отличным от внешнего и среднего максвелловского электрических полей. Эти представления для жидкости приводят к формуле Лоренц-Лорентца [1]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha_0, \quad (1)$$

здесь $N_0 = 1/\nu$ – число частиц в единице объема, α_0 – средняя поляризуемость молекулы, которая в общем случае является суммой электронной α_e , дипольной α_{dip} и ионной α_{ion} поляризуемостей.

Формулу (1) можно считать обоснованной лишь для идеальных сред [2].

В работе [3] Кирквуд учитывает флуктуации дипольных моментов индуцированных диполей, возникающие вследствие теплового движения молекул. С учетом поправки Кирквуда на флуктуационный эффект $S_2(\alpha_0, \rho, T)$, квантовой поправки $O(\alpha_0^3)$ и др. эффектов формула Лоренц-Лорентца принимает вид [4]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha_0 [1 + S_2(\alpha_0, \rho, T) + O(\alpha_0^3)]. \quad (2)$$

В рамках модели эффективного поля в жидкости Онсагер путем выделения в сплошной среде сферической полости радиуса a исключил поправку на флуктуацию индуцированных диполей [2]. Линдер и Хоншемейтер [5] показали, что радиус a этой полости



может быть рассчитан с помощью теории коррелятивных функций. Это делает рассматриваемую модель статистически обоснованной.

Эффективное поле Онсагера состоит из поля полости \vec{G} и реактивного поля \vec{R} :

$$\vec{E}_{\text{eff}}^{(\text{Ons})} = \vec{G} + \vec{R}, \quad (3)$$

$$\vec{G} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \vec{E}, \quad (4)$$

$$\vec{R} = \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)a^3} \vec{\mu}_{\text{eff}}. \quad (5)$$

В выражении (5) a - радиус полости, в которой по представлениям модели Онсагера в виде точечного диполя находится исследуемая молекула, ε - диэлектрическая проницаемость среды. Эффективный дипольный момент молекулы жидкости: определяется соотношением:

$$\vec{\mu}_{\text{eff}} = \mu_0 + \alpha_0 + \vec{E}_{\text{eff}}^{(\text{Ons})}. \quad (6)$$

Модель Онсагера, по сравнению с моделью Лорентца, имеет ряд преимуществ: 1) соотношения (3)-(6) получены на основе строгого решения уравнений электростатики с заданными граничными условиями и 2) Онсагером введено представление о реактивном поле в диэлектрике, отражающее обратную связь между дипольной молекулой и поляризуемой средой.

Параметр модели Онсагера α тесно связан со средней поляризуемостью молекул a^3 . Эта связь определяется соотношением Онсагера-Беттхера [2, 6]:

$$\frac{12\pi N_0 n^2}{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)} = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{a^3} \frac{2(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)}. \quad (7)$$

Существенной особенностью соотношения (7) является возможность с его помощью по экспериментальным данным о температурной зависимости показателя преломления жидкости $n = n(T)$ одновременно определить обе величины α и a^3 . Величины $n = n(T)$ измерены нами для жидкостей с разной структурой молекул [7].

Беттхер, рассматривая формулу (7) как отображение линейной зависимости между величинами:

$$x = \frac{2(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)}, \quad y = \frac{12\pi N_0 n^2}{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}. \quad (8)$$

в которую параметры $1/\alpha$ и $1/a^3$ входят как константы, предложил метод одновременного определения α и a^3 .

$$y = \frac{1}{\alpha} - \frac{x}{a^3}. \quad (9)$$

Одновременное определение величин α и a^3 с помощью формулы (9) предполагает независимость этих величин от параметров состояния вещества. На самом деле величины α и a^3 являются функциями температуры и плотности, поэтому, определяя



их с помощью уравнения (9) для разных температурных интервалов, получают разные значения α и a^3 .

О.Г. Боковым [8 – 10] были проанализированы результаты исследований взаимосвязи средних поляризуемостей молекул газов α_0 и жидкостей α с онсагеровским радиусом a для веществ с разной структурой молекул, и сделан вывод о том, что онсагеровский радиус зависит от структуры среды. Для расчета онсагеровского радиуса им предложена формула:

$$a^3 = \frac{R^6}{1,15Z_1(\alpha_0 + a_0^3)}, \quad (10)$$

в которой α_0 – средняя поляризуемость молекул газа, Z_1 – число ближайших соседей, R_1 – радиус первой координационной сферы.

2. Расчет показателя преломления в рамках дырочной модели

Согласно представлениям дырочной модели разрушение кристаллической структуры вещества при плавлении происходит постепенно, приводя к появлению вакансий (дырок) в координационных сферах. В результате первое координационное число (число ближайших соседей) в жидкости становится меньше, чем в кристалле Z_0 и может быть рассчитано по формуле [11]:

$$Z_1 = Z_0 \left[1 + \exp \left\{ -\frac{1}{4} \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_f} - 1 \right) \right\} \right]^{-1}, \quad (11)$$

здесь Z_0 – первое координационное число в кристалле ($Z_0 = 12$ для благородных газов, простых жидкостей и циклических углеводородов), ϑ_f – свободный объем, ϑ – объем, приходящийся на одну частицу.

Величину свободного объема можно оценить по формуле:

$$\vartheta_f = \frac{k\beta_T}{\alpha_P}, \quad (12)$$

в которой β_T – изотермическая сжимаемость, α_P – коэффициент теплового расширения жидкости, k – постоянная Больцмана.

Изотермическая сжимаемость рассчитывается по известному термодинамическому соотношению:

$$\beta_T = \beta_S \left(1 + \frac{\alpha_P^2 u^2 T}{C_P} \right), \quad (13)$$

в котором $\beta_S = (\rho u^2)^{-1}$ – адиабатическая сжимаемость, u – скорость ультразвука в веществе, C_P – изобарная теплоемкость, T – температура жидкости.

Для расчета радиуса первой координационной сферы можно воспользоваться соотношением:

$$R_1 = \left[\frac{Z_1}{Z_0} + \chi \right]^{1/3} \vartheta^{1/3}, \quad (14)$$



в котором $\chi = 0.4144$ – структурный фактор, характерный для ГЦК решетки, которой моделируется структура исследованных жидкостей.

Значения Z_1 и R_1 , рассчитанные по формулам (11) и (14), удовлетворительно согласуются с результатами рентгенографических, оптических и спектроскопических измерений [12], что дает возможность использовать их для оценки различных свойств жидкостей.

3. Обсуждение результатов

Как показывают расчеты, зависимость куба онсагеровского радиуса a^3 от температуры для исследованных жидкостей вдоль линии равновесия жидкость - пар представляет собой монотонно возрастающую нелинейную функцию (рис. 1). Характер зависимости величины a^3 от свободного объема ϑ_f зависит от структуры жидкости. Для благородных газов зависимость $a^3(\vartheta_f)$ близка к линейной. Для циклических углеводородов (рис. 2) отклонение от линейной зависимости $a^3(\vartheta_f)$ наблюдается во всей исследованной области температур.

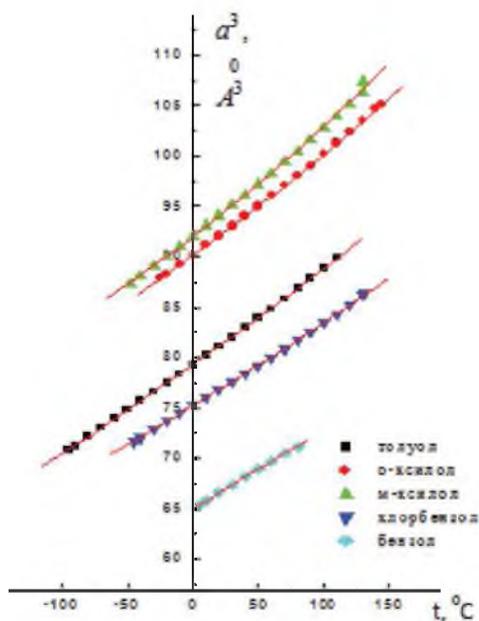


Рис. 1. Зависимость куба онсагеровского радиуса от температуры

Формулу Онсагера-Беттхера можно использовать для изучения особенностей характера зависимости показателя преломления жидкости от параметров состояния. Для этого по известным значениям показателя преломления n и куба онсагеровского радиуса a^3 с помощью (7) необходимо рассчитать поляризуемость молекулы α при фиксированной температуре. Затем, полагая поляризуемость молекулы α постоянной величиной, и рассчитывая a^3 по формуле (10), после решения нелинейного уравнения (7), можно определить значение показателя преломления n при других параметрах состояния.

Хорошее согласие рассчитанных значений n с экспериментом (табл. 1) свидетельствует о реалистичности используемой квазикристаллической модели жидкости. Наблюдаемое расхождение с экспериментом, по-видимому, связано с не учетом имеющей место зависимости поляризуемости молекул α от температуры.

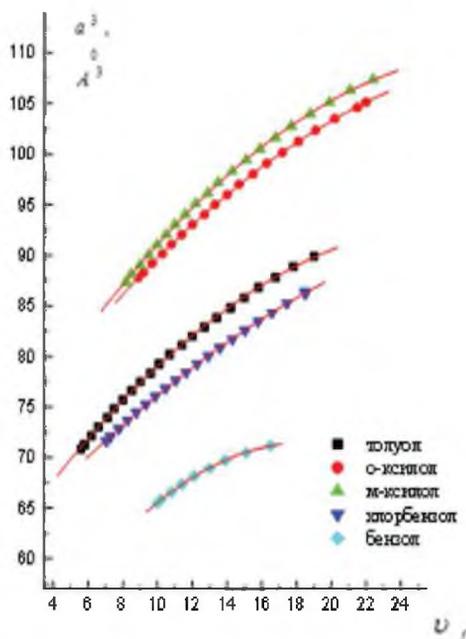


Рис. 2. Зависимость куба онсагеровского радиуса от свободного объема

Таблица 1

Микроструктурные и оптические свойства исследованных жидкостей

$t, ^\circ C$	v, A^3	v_f, A^3	Z_1	R_1, A	a^3, A^3	n_{exp} [7, 13, 14]	n_{calc}	$\delta, \%$
Аргон								
-189	46,6	6,2	10,04	3,87	46,6	1,23503	1,23287	0,175
-179	48,8	7,5	9,60	3,89	48,8	1,22224	1,22224	0,000
-169	51,4	9,2	9,10	3,91	51,4	1,21219	1,21100	0,098
-159	54,7	11,3	8,68	3,96	54,7	1,19891	1,19795	0,081
Метан								
-182	58,9	6,9	10,43	4,22	10,70	1,29367	1,29300	0,051
-173	60,5	7,7	10,17	4,24	11,20	1,28504	1,28504	0,000
-163	62,4	8,7	9,89	4,25	11,80	1,27583	1,27615	-0,025
-153	64,6	9,9	9,58	4,27	12,51	1,26586	1,26660	-0,059
-143	67,2	11,5	9,24	4,29	13,37	1,25499	1,25621	-0,097
-133	70,2	13,5	8,88	4,32	14,42	1,24334	1,24503	-0,136



Бензол								
20	146,1	10,8	11,50	5,84	66,60	1,50111	1,50071	0,026
30	147,8	11,4	11,42	5,86	67,37	1,49462	1,49465	-0,002
40	149,6	12,1	11,33	5,87	68,16	1,48812	1,48840	-0,018
50	151,5	13,0	11,22	5,88	68,94	1,48158	1,48206	-0,032
60	153,4	13,9	11,09	5,89	69,72	1,47497	1,47563	-0,045
70	155,5	15,1	10,94	5,90	70,48	1,46825	1,46913	-0,060
Толуол								
20	176,5	11,4	11,69	6,25	81,07	1,49660	1,49650	0,007
30	178,4	12,0	11,64	6,26	81,99	1,49089	1,49089	0,000
40	180,3	12,7	11,57	6,28	82,92	1,48517	1,48526	-0,006
50	182,3	13,4	11,51	6,29	83,86	1,47943	1,47960	-0,011
60	184,4	14,2	11,43	6,31	84,82	1,47365	1,47388	-0,016
70	186,6	15,0	11,35	6,32	85,79	1,46783	1,46812	-0,020
80	188,9	15,8	11,27	6,33	86,79	1,46194	1,46227	-0,023
О-КСИЛОЛ								
20	200,3	11,4	11,81	6,53	92,06	1,50531	1,50529	0,001
30	202,2	12,0	11,77	6,55	93,03	1,50018	1,50020	-0,001
40	204,2	12,7	11,73	6,56	94,00	1,49502	1,49511	-0,006
50	206,2	13,3	11,69	6,58	94,99	1,48984	1,48999	-0,010
60	208,2	14,0	11,64	6,59	95,99	1,48463	1,48485	-0,015
70	210,4	14,7	11,58	6,61	97,00	1,47940	1,47968	-0,019
П-КСИЛОЛ								
20	204,9	11,7	11,81	6,58	94,53	1,49585	1,49585	-0,001
30	207,0	12,4	11,77	6,60	95,58	1,49053	1,49056	-0,003
40	209,2	13,1	11,72	6,61	96,64	1,48518	1,48526	-0,006
50	211,4	13,8	11,67	6,63	97,71	1,47981	1,47993	-0,008
60	213,6	14,6	11,62	6,65	98,79	1,47442	1,47458	-0,012
70	216,0	15,4	11,55	6,66	99,89	1,46902	1,46920	-0,012
М-КСИЛОЛ								
20	204,0	11,6	11,81	6,57	94,06	1,49726	1,49724	0,001
30	206,0	12,2	11,78	6,59	95,10	1,49203	1,49202	0,001
40	208,1	12,9	11,74	6,61	96,15	1,48677	1,48678	-0,001
50	210,3	13,5	11,69	6,62	97,22	1,48149	1,48151	-0,001
60	212,5	14,3	11,64	6,64	98,30	1,47614	1,47620	-0,004
70	214,8	15,1	11,58	6,65	99,39	1,47080	1,47085	-0,004
Хлорбензол								
20	159,35	10,46	11,67	6,04	76,83	1,52480	1,52470	0,007
30	160,90	11,05	11,61	6,05	77,62	1,51932	1,51932	0,000
40	162,49	11,65	11,55	6,06	78,41	1,51384	1,51396	-0,008
50	164,11	12,28	11,48	6,07	79,21	1,50836	1,50859	-0,015
60	165,77	12,93	11,41	6,08	80,02	1,50287	1,50322	-0,023

4. Выводы

В рамках дырочной модели разработана методика расчета средней поляризуемости



молекул, куба онсагеровского радиуса и показателя преломления жидкости в зависимости от параметров состояния. Проведенное сравнение рассчитанных и экспериментальных значений, показало, что для исследованных жидкостей наблюдается хорошее согласие величины с экспериментальными данными для области температур, прилегающей к фиксированной точке. Расхождение с экспериментом, по-видимому, связано с недостаточной точностью данных о теплофизических свойствах и с имеющей место зависимостью поляризуемости молекулы жидкости от температуры.

Литература

1. Лоренц Г.А. Теория электронов и ее изменения к явлениям света и теплового излучения / М.-Л., 1934.
2. Onsager L. Electric moments of molecules in liquids // J. Amer. Chem. Soc. – 1936. – 58;8. – P.1486-1493.
3. Kirkwood J.G. Of the theory of dielectric polarization // J. Chem. Phys. – 1936. – 4;9. – P.592-601.
4. Kirkwood J.G. Of the theory of dielectric polarization // J. Chem. Phys. – 1936. – 4;9. – P.592-601.
5. Linder B., Hoernschemeyer D. Cavity concept in dielectric theory // J. Chem. Phys. – 1967. – 46;2. – P.784-790.
6. Voëtther C.J.F. Theory of Electric Polarisation. V.1 / Amsterdam: Elsevier, 1973. – 378 p.
7. Губарев Р.А., Гуламов А.А., Неручев Ю.А., Полянский А.В. Изучение температурной зависимости показателя преломления некоторых органических жидкостей // Ультразвук и термодинамические свойства вещества / Курск: Изд-во КГПУ, 1998. – С.67-71.
8. Боков О.Г. Методы теории универсальных межмолекулярных взаимодействий и их применение в физике диэлектриков, оптике и спектроскопии конденсированных молекулярных сред / Автореф. дис. докт. наук.: Новосибирск, 1978. – 29 с.
9. Bokov O.G., Naberukhin Yu.I. Application of the Onsager model to the theory of the dielectric constant of nonpolar liquids // J. Chem. Phys. – 1981. – 75;5. – P.2357-2365.
10. Боков О.Г., Сидоров Н.К. Структурные характеристики простых жидкостей и оптические свойства молекул // Физика жидкого состояния. – 1991. – 19. – С.98-108.
11. Боков О.Г., Мельников Г.А. Расчет координационных чисел и радиусов первой координационной сферы в простых жидкостях // Журн. структ. химии. – 1982. – 23;2. – С.51-57.
12. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
13. Abbis et al. Refractive index and Lorentz-Lorenz function for saturated argon, methan and carbon tetrafluoride // J. Chem. Phys. – 1965. – 42. – P.4145-4148.
14. Фронтасев В.П., Шрайбер Л.С. Исследование рефракции и электронной поляризуемости молекул некоторых органических жидкостей в широком интервале температур // Журнал физической химии. – 1969. – XLIII;2. – С.425-434.

PREDICTION OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF REFRACTIVE INDEX WITH FORMULA ONSAGER-BOËTTCHER

*A.V. Polyansky, **Yu.A. Neruchev

* Southwest State University,
50 years of October St., 94, Kursk, 305040, Russia, e-mail: polyansky72@gmail.com

**Kursk State University,
Radishchev St., 33, Kursk, 305000, Russia, e-mail: yuan2003@mail.ru

Abstract. Possibility of temperature dependence prediction of liquid refractive index in framework of the hole model on the basis of Onsager-Boëttcher's formula is shown.

Key words: refractive index, Onsager-Boëttcher's formula, Onsager's radius, first coordination number, radius of first coordination sphere.