

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЕ *

Дж. В. Билс, Виргиния

А. Введение.

В. Двойное лучепреломление в электрическом поле:

1. Электрооптический эффект Керра. Открытие эффекта. Природа и свойства явления. Закон Керра о зависимости эффекта от напряженности электрического поля. — 2. Методы экспериментального определения постоянной Керра. Абсолютные измерения, относительные измерения. — 3. Теория электрооптического эффекта Керра. Теория Хэвлока. Теория Ланжевена, переработанная Борном. Новая квантово-механическая теория Кронига и Борна-Иордана. — 4. Эффект Керра в газах. Экспериментальные данные. Вычисление постоянной Керра B по теории Ланжевена-Борна из измеренных значений других величин. Зависимость эффекта Керра от электрических и оптических свойств молекул. Зависимость постоянной Керра от длины световой волны, температуры и плотности газа. Аномальный эффект вблизи линий поглощения. — 5. Эффект Керра в жидкостях. Экспериментальные данные. Определение электрооптических свойств молекул по теории Ланжевена-Борна. Теория Рамана и Кришнана для плотных жидкостей. Изменение константы Керра с температурой, зависимость B от длины волны. Абсолютные значения коэффициентов n_r и n_s . — 6. Время релаксации эффекта Керра. Экспериментальные данные и теория. Применения эффекта. — 7. Дальнейшие приложения. Двойное лучепреломление в смеси жидкостей. Двойное лучепреломление в суспензиях, коллоидах и т. д. — 8. Эффект Керра в твердых телах. Аморфные тела и кристаллы.

С. Двойное лучепреломление в магнитном поле:

1. Эффект Коттон-Мутона. Открытие и природа явления. Зависимость от магнитного поля. — 2. Методы экспериментального изучения. Необходимость больших однородных полей и специальной аппаратуры для отделения слабого двойного преломления от вращения плоскости поляризации. — 3. Теория эффекта Коттон-Мутона (Ланжевена-Борна). — 4. Теория Рамана и Кришнана для плотных жидкостей. Постоянная Коттон-Мутона для растворенных веществ. Эффект Коттон-Мутона в кристаллах и электромагнитная анизотропия этих кристаллов. Применение эффекта для изучения кристаллической структуры. — 5. Зависимость постоянной Коттон-Мутона C от длины волны и температуры. Краткое сравнение экспериментальных данных с теорией. — 6. Магнитное двойное лучепреломление в газах. Эффект Фохта около линий поглощения. Его объяснение по теории Фохта. Опыты с парамагнитными газами. — 7. Дальнейшие применения. Магнитное двойное преломление в суспензиях, коллоидах, жидких кристаллах и т. д. — 8. Магнитное двойное преломление в твердых телах. Аморфные тела и кристаллы.

* *Reviews of Modern Physics*, 4, 133, 1932.

А. Введение

Отрасли физики, известные под названием электрооптики и магнитооптики, получили свое начало в 1845 г. со времени открытия Фарадеем вращения плоскости поляризации поляризованного света при его прохождении в прозрачной среде параллельно силовым линиям магнитного поля. Это сделавшее эпоху открытие Фарадея было результатом его долгих исследований о связи между светом, электричеством и магнетизмом.

В своей статье,¹ описывающей это открытие он говорит: „Как и многие любители естествознания, я уже долгое время придерживался мнения, почти перешедшего в уверенность, что те различные формы, в которых проявляются силы материи, имеют одно общее начало, т. е., другими словами, они так зависят друг от друга и так связаны друг с другом, что могут быть преобразованы одни в другие и что существуют эквиваленты их действия“. Это убеждение Фарадея привело его к поискам дальнейших связей между светом, электричеством и магнетизмом, но чувствительность его аппаратуры была недостаточна, чтобы обнаружить те зависимости, которые были установлены впоследствии. Но следует, однако, отметить, что эти убеждения и ранние исследования Фарадея послужили постоянным стимулом для применения более усовершенствованной техники поисков новых явлений в области электро- и магнитооптики. Из многочисленных примеров этого влияния наиболее важными являются открытия эффектов, носящих имя Керра, Зеемана и Коттона-Мутона. Действительно, большинство открытий в электро- и магнитооптике (кроме, может быть, фотоэлектрического эффекта) являлось следствием сознательных попыток экспериментаторов так усовершенствовать свою аппаратуру, чтобы обнаружить искомую зависимость. Поэтому совершенно очевидно, что нельзя детально осветить одну какую-нибудь связь между светом, электричеством и магнетизмом, не затрагивая одновременно и большинства остальных. Такая попытка привела бы к ненужным повторениям и очень удлинила бы изложение. Поэтому настоящая статья имеет целью дать обзор наиболее важных работ, изучающих эффекты, наблюдаемые при прохождении света через среду перпендикулярно к силовым линиям электрического и магнитного поля. Значительная часть статьи будет посвящена описанию двух эффектов, называемых обычно по именам открывших их исследователей эффектами Керра и Коттона-Мутона.

Во всех случаях будет указываться литература, дающая возможность дальнейшего специального изучения.

В. Двойное лучепреломление в электрическом поле

1. Электрооптический эффект Керра. Впервые Керру² в 1875 г. удалось наблюдать, что некоторые изотропные вещества, будучи помещены в электрическое поле, становятся двупреломляющими с „оптическими осями“, параллельными силовым линиям, т. е., что вещество, помещенное в однородное электрическое поле, приобретает свойства одноосного кристалла с оптической осью, параллельной электрическим силовым линиям. Одна из типичных установок для получения этого эффекта изображена на рис. 1. Монохроматический свет, собранный линзой L в параллельный пучок, поляризуется николем N_1 , проходит между двумя параллельными металлическими пластинками

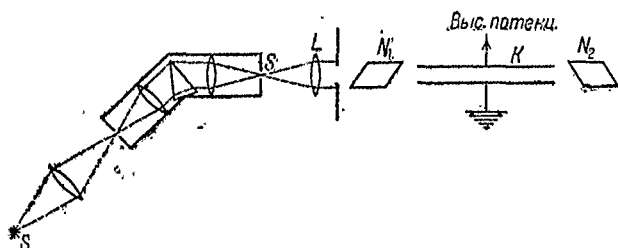


Рис. 1.

K (называемыми „конденсатором Керра“) и через второй николю N_2 , скрещенный с первым. Для получения максимального эффекта, плоскость пропускания N_1 должна составлять угол в 45° с силовыми линиями поля. Если обе металлические пластинки K находятся при одном и том же потенциале, и если среда, заключенная между ними, изотропна, то свет не пройдет через N_2 . Однако, если к пластинкам K приложено электростатическое поле, то среда между ними становится двоякопреломляющей, т. е. составляющие светового вектора, параллельная и перпендикулярная силовым линиям, проходят через нее с различной скоростью. Свет поэтому выходит из K эллиптически поляризованным, и часть его может пройти через N_2 . Эффект не зависит от направления поля и поэтому удваивается, если, поставив зеркало перед N_2 , заставить свет пройти еще раз через K .

Первым веществом, которое было исследовано Керром, был кусок стекла с впаянными в него концами обмотки индукционной катушки. По вызываемым оптическим свойствам приложенное поле оказалось эквивалентным механическому растяжению стекла, направленному вдоль силовых

линий, т. е. стекло делалось подобным положительному кристаллу, например кварцу.

В других твердых телах, например в канифоли, эффект был обратным, т. е. они вели себя как стекло, сжатое вдоль силовых линий, как, например, исландский шпат.

Эффект появлялся не одновременно с приложением поля, а требовал иногда нескольких секунд (в случае стекла даже около $1/2$ минуты), чтобы достичь полной величины. Такое же время протекало между выключением поля и исчезновением двойного лучепреломления.

Это запоздание в появлении и исчезновении эффекта привело к различным гипотезам о его природе. Казалось правдоподобным, что он был обусловлен натяжениями, вызванными полем в стекле, так как уже из работы Вольты было хорошо известно,² что „диэлектрик в заряженном стеклянном конденсаторе увеличивается в объеме и подвергается электрическим натяжениям“.

Другая гипотеза объясняла эффект повышением температуры, вызванной электрической проводимостью вещества.

Сам Керр был, однако, убежден, что открытый им эффект не может быть объяснен чисто механическими или термическими причинами. Он начал поэтому исследование мало вязких жидкостей, в которых полем не могли быть вызваны сколько-нибудь значительные натяжения. Он сразу же обнаружил эффект в целом ряде жидкостей.⁴ В некоторых, как, например, в сероуглероде, парафиновом масле, толуоле и бензоле, двойное преломление было положительным, в то время как в других, например, в оливковом масле, в сурепном, в тюленьем жиру оно было отрицательным. Ему удалось установить, что во всех этих случаях эффект появлялся и исчезал одновременно с включением и выключением поля, что хорошо доказывало электрическую природу явления.

Открытие этого эффекта также и в жидких телах сразу же привлекло к нему внимание многих других исследователей, и результаты Керра были быстро подтверждены и расширены.⁵⁻¹⁰

Уже в своих ранних работах Керр¹¹ смог установить зависимость между величиной преломления и силой электрического поля. Установленный им закон формулируется так: если n_p и n_s показатели преломления среды в направлениях перпендикулярном и параллельном линиям сил, то разность фаз (в радианах) после прохождения через электрическое поле с напряженностью E (выраженной в CGS-Е-единицах) будет:

$$D = \frac{2\pi l (n_p - n_s)}{\lambda} = 2\pi B l E^2, \quad (1)$$

где λ длина волны проходящего света, l длина пути света в среде (в см) и B — так называемая „постоянная Керра“. Последняя, однако, как оказалось, зависит от вещества, длины волны и температуры. Этот закон Керра оправдывается с большой точностью, как это было проверено многими исследователями. Немногочисленные исключения¹² пришлось объяснить ошибками в методах наблюдения, так как они не подтвердились в последующих исследованиях.^{13,14} В сероуглероде Шомон¹⁵ нашел, что показатель степени E равен 2,0045, и заключил, что закон Керра для химически чистого сероуглерода верен. Это же подтвердилось и для неполярного непроводящего сероуглерода.¹⁶ Но для некоторых полярных жидкостей при больших напряженностях поля были найдены незначительные отклонения. Отклонения от закона Керра в сильных полях были обнаружены и для ряда кристаллов.¹⁷

2. Методы экспериментального определения постоянной Керра B . Чтобы определить B для данной длины волны, температуры и среды нужно, как показывает уравнение (1), измерить E , l и D . Уравнение (1), переписанное для экспериментально измеряемых величин в случае элемента Керра в виде двух плоскопараллельных пластин на расстоянии a , будет:

$$D = 2\pi B l \frac{V^2}{a^2}, \quad (2)$$

где V — напряжение, приложенное к элементу.

Различные методы определения B оказались, таким образом, следствием усовершенствованной техники измерений потенциала на элементе, размеров элемента (особенно расстояния между пластинами и поправок на силу поля в их концах) и эллиптической поляризации выходящего света.

Вообще, установки разделяются на два типа в зависимости от того, является ли вещество проводником, или нет. Если оно проводник, то применяется несколько видоизмененный метод Керра, если оно полупроводник, — то метод, впервые предложенный де-Кудром,¹⁸ по которому постоянная Керра выражается через уже известную постоянную какого-либо другого вещества.

В первом методе желаемая длина волны выделяется светофильтром или монохроматором; в наиболее чисто сделанных работах элемент Керра помещается в термостате. Окошки в кювете элемента должны быть свободны от всяких механических напряжений, чтобы при выключении поля не было достаточного двойного лучепреломления. Металлические пластины элемента делаются обычно плоскими и неподвижно монтируются на изоляторах параллельно

друг другу. Они должны быть достаточной величины, чтобы давать однородное поле на протяжении светового пучка. Однородность поля достигается также и тем, что пластины ставятся на расстоянии нескольких миллиметров друг от друга, так что необходимо определять это расстояние с большой точностью, тем более, что в уравнении (2) оно входит в квадрате.

Определение эффективной длины пластин (т. е. длины электрического поля) l также представляет затруднения вследствие тех поправок на концы, которые должны быть приняты во внимание. Задача об искажении поля на краях конденсатора решалась многими исследователями.¹⁹⁻²² Кроме того, часто бывает возможно определить поправку на концы экспериментально, применяя элементы различной длины.¹⁴ Потенциал V подается обычно на элемент электростатической машины, трансформатором через выпрямитель или батареей. Величина этого потенциала измеряется потенциометром или электростатическим или даже обыкновенным вольтметром. Уравнение (2) показывает, что ошибка в 1% в V приведет к ошибке в 2% при определении B . Для большинства веществ B сравнительно мало, и необходимо брать очень большое V , чтобы получить D , доступное для измерений. К сожалению, техника получения измерения высоких электростатических потенциалов еще не развита в достаточной степени, так что точность определения B ограничивается ошибками в измерении V . В действительности даже часто пользуются обратным процессом измерений, применяя элемент Керра в качестве вольтметра для высоких напряжений.²³

Величина D , которая является мерой двойного лучепреломления, может быть измерена различными способами. Все они представляют собой видоизменения двух главных методов, один из которых основан на измерении смещения темной полосы (компенсатор Бабинэ),²⁴ а другой на сравнении интенсивности разных частей поля зрения. Последний метод является значительно более точным и вошел во всеобщее употребление после работы Брэса,²⁵ который при помощи остроумной полутеневой установки добился точности в $1/20000$ длины волны. Существует несколько прекрасных описаний методов измерения двойного лучепреломления и их применений²⁶⁻³⁰ к измерению D .^{13, 14, 15, 18, 29} Поэтому нет необходимости останавливаться на этих методах подробнее. Недавно,³¹ с помощью фотоэлемента, была достигнута большая точность в определении D .

Если исследуемое вещество является проводником, то вышеуказанные методы неприменимы, так как невозможно поддерживать постоянное электрическое поле в элементе Керра, не нагревая или не разлагая среду. Отсюда необхо-

димось включения поля только на очень короткое время, чтобы избежать повышения температуры вследствие проводимости.

Общая схема установок, предложенных де-Куудром, Шмидтом³² и другими³³ приведена на рис. 2. Монохроматический свет поляризуется николем N_1 под углом в 45° к вертикали, проходит через элемент Керра K с вертикальными пластинами, затем через второй горизонтальный элемент K_2 и, наконец, через второй николю N_2 , скрещенный с первым. Если в K_1 поместить вещество с известной постоянной Керра B_1 , то можно определить неизвестную постоянную B_2 для вещества, помещенного в K_2 (если только B_1 и B_2 одного знака; если они разных знаков, то пластины K_2 устанавливаются параллельно пластинам K_1). К обоим элементам прикладывают один и тот же потенциал и меняют расстояние между пластинами K_2 до тех пор, пока двой-

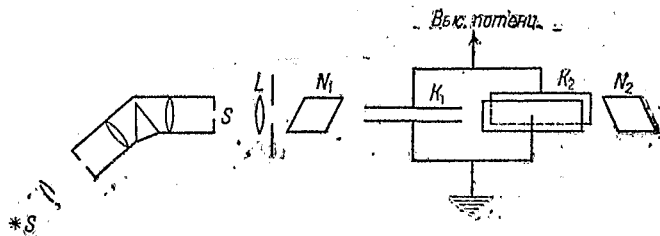


Рис. 2.

ное преломление в K_1 не будет компенсировано в K_2 , т. е. пока свет не перестанет совсем проходить через N_2 . Тогда

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{\alpha_1^2 l_2}{\alpha_2^2 l_1}. \quad (3)$$

Необходимо отметить, что пластины обоих конденсаторов должны быть строго перпендикулярны (или параллельны) друг другу, чтобы избежать вращения плоскости поляризации.

3. Теория электрооптического эффекта Керра. Хотя классические теории Друда,³⁴ Фохта³⁵ и других³⁶ смогли успешно объяснить явления дисперсии, поглощения и даже эффект Фарадея, они оказались явно недостаточными при их непосредственном применении к электрическому и магнитному двойному лучепреломлению, т. е. к электрооптическому эффекту Керра и к эффекту Коттон-Мутона. Вскоре начали подозревать, что расхождение между теорией и опытом в случае этих двух эффектов вызвано анизотропностью оптических, электрических и магнитных свойств отдельных молекул в изотропной среде.

Ограничиваясь сначала только эффектом Керра,* мы видим, что Хэвлок³⁷ один из первых формулировал гипотезу, которая согласовала целый ряд экспериментальных данных. Он предположил, что каждая частица может быть заключена в некоторую „эффективную ячейку“, внутри которой поляризация среды постоянна и равна по величине и направлению вектору поляризации, приложенному к частице. Тогда силу, действующую на частицу, можно определить как силу, действующую на всю ячейку. В изотропной среде за ячейку следует брать малую сферу; в электрическом поле она деформируется, превращаясь в эллипсоид. Физически Хэвлок объясняет это изменением среднего расстояния между молекулами вдоль и поперек поля, однако он указывает, что это также может быть объяснено и ориентацией анизотропных молекул в электрическом поле.

Исходя из этих допущений, он показывает, что:

$$\begin{aligned} n_p &= n - \frac{2}{15} \frac{(n^2 - 1)^2}{n} \epsilon, \\ n_s &= n + \frac{1}{15} \frac{(n^2 - 1)^2}{n} \epsilon, \end{aligned} \quad (4)$$

где n_p и n_s — показатели преломления в направлениях параллельном и перпендикулярном полю, n — показатель преломления без поля и ϵ — постоянная, независящая от длины волны.

Уравнения (4) и (1) дают:

$$B = \frac{c}{E^2} \frac{(n^2 - 1)^2}{\lambda n}, \quad (5)$$

где c — постоянная, также не зависящая от λ . Кроме того,

$$\left(\frac{n_p - n}{n_s - n} \right) = -2. \quad (6)$$

Уравнение (5) связывает дисперсию при электрическом двойном лучепреломлении с обычной дисперсией в изотропной среде. Оно носит название закона Хэвлока и было проверено экспериментально многими исследователями в видимой области.^{14 29, 38}

Уравнение (6) также проверялось, особенно Экерлейном,³⁹ Потенье⁴⁰ и Ларкиным.⁴¹

* Теории одного и того же типа могут объяснять одновременно и электрооптический эффект Керра и эффект Коттон-Мутона. В большинстве случаев формулы, выведенные для первого, можно применить и к последнему, заменив только электрические единицы соответствующими магнитными.

Общепринятая в настоящее время теория, которая как будто хорошо согласуется с главнейшими экспериментальными данными, основана на идее Керра об ориентации молекул среды в электрическом поле. В ее окончательном виде эта теория была впервые формулирована Ланжевеном,⁴² хотя уже Лармор⁴³ и Коттон и Мутон⁴⁴ экспериментально обосновали те предположения, которыми он воспользовался. Ланжевен предположил, что молекулы вещества анизотропны одновременно и электростатически и оптически. Под влиянием ориентирующего действия поля на индуцированные моменты молекул вся среда в целом становится двоякопреломляющей. Борн^{45, 46} расширил эту теорию и на случай возможных постоянных электрических моментов. Недавно эти же явления были исследованы с точки зрения новой квантовой механики.^{47, 48}

Для плотных жидкостей Раман и Кришнан⁴⁹ видоизменили теорию Ланжевена-Борна, предположив, что не только каждая молекула сама анизотропна, но еще и окружена анизотропным поляризационным полем, или анизотропно распределенным поляризующимся веществом. Они предположили, что это распределение возникает из-за ориентации анизотропных молекул в поле.

Мы сначала вкратце изложим теорию Ланжевена-Борна, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными в газах. Мы будем исходить из хорошо известного соотношения Лорентц-Лоренца^{50, 51, 46} для свободной от электростатического поля изотропной среды:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_0 = \frac{4\pi N b_1 + b_2 + b_3}{3}, \quad (7)$$

здесь n — показатель преломления, N — число молекул в см³, α_0 — поляризуемость,* b_1, b_2, b_3 — моменты, индуцированные в молекуле по трем главным осям единицей электрической силы в световой волне, действующей вдоль каждой из соответствующих осей. Если теперь к среде приложить электрическое поле, то N изменится на ΔN вследствие электрострикции, и α_0 изменится на $\Delta \alpha$, причем $\Delta \alpha$ будет различно в направлениях, параллельном и перпендикулярном линиям сил.

Δn можно теперь получить с достаточным приближением, дифференцируя уравнение (7):

$$\Delta n = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \left(\frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta \alpha}{\alpha_0} \right). \quad (8)$$

* Общая формула для поляризуемости α имеет вид:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3\pi T}.$$

Величину электрострикции можно определить из термодинамических соображений.⁵³ Она равна

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T \frac{E^2}{2}, \quad (9)$$

где ε — диэлектрическая постоянная, p — давление и T — абсолютная температура. Как было указано выше, величина $\Delta \alpha$ зависит от направления. Но так как вычисление $(\Delta \alpha)_p$ и $(\Delta \alpha)_s$ (параллельно и перпендикулярно полю) является довольно кропотливым и длинным и так как соответствующие выводы легко могут быть найдены в литературе,^{45, 53, 54} мы приведем окончательные выражения без доказательства:

$$\begin{aligned} (\Delta \alpha)_p &= 2(\theta_1 + \theta_2) \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{E^2}{2}, \\ (\Delta \alpha)_s &= -(\theta_1 + \theta_2) \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{E^2}{2}, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \frac{1}{45 k T} [(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + \\ &\quad + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)], \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \theta_2 &= \frac{1}{45 k^2 T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + \\ &\quad + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)], \end{aligned} \quad (12)$$

где T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, b_1, b_2, b_3 имеют те же значения, что и в уравнении (7), т. е. представляют собой моменты, индуцированные в молекуле вдоль ее трех главных оптических осей единицей электрической силы в световой волне, действующей вдоль каждой из соответствующих осей, a_1, a_2, a_3 — моменты, индуцированные в тех же направлениях единицей электростатической силы, возникающей вследствие приложенного электрического поля, μ_1, μ_2, μ_3 — составляющие по этим же трем направлениям постоянного электрического момента.

Так как изменение показателя преломления $(\Delta n)_p$ в эффекте Керра мало, то мы можем найти $(\Delta n)_p$ как параллельную электрическому полю слагающую светового колебания, подставив выражения (9) и (10) в уравнение (8):

$$\begin{aligned} (\Delta n)_p &= n_p - n = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{12n} \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T + \right. \\ &\quad \left. + 2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{\theta_1 + \theta_2}{\alpha_0} \right] E^2, \end{aligned} \quad (13)$$

и аналогично для составляющей, перпендикулярной к полю,

$$(\Delta n)_s = n_s - n = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{12n} \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{\theta_1 + \theta_2}{\alpha_0} \right] E^2, \quad (14)$$

тогда

$$n_p - n_s = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{4n} \frac{\theta_1 + \theta_2}{\alpha_0} \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 E^2 \quad (15)$$

и

$$B = B_m N = \frac{n_p - n_s}{\lambda E^2} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{4n\lambda} \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{\theta_1 + \theta_2}{\alpha_0}, \quad (16)$$

где B_m — постоянная Керра для одной молекулы и λ — длина волны.

Рассмотрение эффекта Керра с точки зрения новой квантовой механики^{47, 48} открывает связь между величиной электрического двойного лучепреломления и величиной электрического расщепления в эффекте Штарка. Оказывается, что параллельная и перпендикулярная составляющие в эффекте Штарка тесно связаны с показателями преломления световых колебаний, поляризованных параллельно и перпендикулярно полю.

Борн и Иордан вывели соотношение, связывающее постоянную Керра с частотой света и температурой:

$$\begin{aligned} S_{op} - S_{os} &= \frac{n}{2\pi} (n_p - n_s) = \frac{Bn\lambda E^2}{2\pi} = k = \\ &= E^2 \left[C_0 + \frac{1}{kT} (C_1 + D_0) + \frac{D_1}{k^2 T^2} \right], \end{aligned} \quad (17)$$

где S_{op} и S_{os} — оптическая восприимчивость* параллельно и перпендикулярно полю, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, C_0 и D_0 определяются изменением квантового числа „ n “ (зависящего от расположения электронов в молекуле), а C_1 и D_1 — изменениями квантового числа „ j “ (зависящего от общего углового момента). Следует отметить, что уравнение (17) дает в основном ту же зависимость от температуры, как и выражение (16), если только C_0 мало. C_0 следует вообще считать малым, так как оно представляет собой поправку на анизотропию, вызванную полем в самой молекуле, т. е. такой эффект, который может сказаться только в совершенно изотропных молекулах.

Если при выводе уравнения (16) принять во внимание эту анизотропию и прибавить ее к первоначальной анизотропии молекулы, то в уравнении (16) появится новый член, не зависящий от температуры. Но опыты показывают, что такой член, если и существует, то ничтожно мал и может быть отброшен.

* Оптическая восприимчивость дается формулой:

$$S_0 = \frac{n^2 - 1}{4\pi}.$$

Определение B из квантово-механического уравнения (17), как указывает Крониг, принципиально возможен для случая некоторых газов, но оно неосуществимо практически, так как, до сих пор по крайней мере, недостаточно известен эффект Штарка для некоторых переходов, и особенно для переходов в сплошной области спектра. Мы будем поэтому рассматривать экспериментальные данные с точки зрения теории Ланжевена-Борна.

4 Эффект Керра в газах. Из предпосылок теории Ланжевена-Борна вытекает, что она должна строго оправдываться только в тех случаях, когда взаимодействием молекул можно пренебречь, или когда оно хорошо известно. Это условие приближенно выполнено для газов и паров, но наше современное знание жидкого и твердого состояния еще совершенно недостаточно для этой цели.

К сожалению, экспериментальные данные по эффекту Керра в газах очень немногочисленны. Напротив, жидкости и твердые тела изучены в этом отношении гораздо лучше. Это вызвано тем, что эффект в газах при атмосферном и при меньших давлениях мал по сравнению с эффектом в жидких и твердых телах и лишь с трудом поддается измерению. Тем не менее, там, где их оказалось возможным произвести, эксперименты подтвердили теорию. Первые экспериментальные работы в газах и парах в спектральной области, не содержащей линий поглощения, были произведены Лейзером и Ганзеном^{55, 56} по относительному методу де-Кудра. С тех пор Сцивессе,⁵⁷ Стюарт⁵⁸ и другие⁵⁹ произвели также и абсолютные измерения B в различных газах. Табл. 1 дает некоторые

ТАБЛИЦА 1
Оптическая анизотропия молекул
по Раман-Кришнану⁶⁴ и Сиркару⁷¹

Газ или пар	Коэффициент деполяризации r 100	Приближенное значение $\mu \cdot 10^{18}$		Постоянная Керра для D-линий натрия при 20° C $B \cdot 10^{10}$	
		наблюден.	вычислен. при $p = 0$	наблюден.	вычислен.
Углекислота	9,8	0	0	0,24 (17,5° C)	0,28
Оксид азота	12,2	0	0	0,48	0,48
Ацетилен	4,6	0	0	0,29	0,23
Хлор	4,1	0	0	0,35	0,30
Азот	3,75	0	0	—	0,04
Кислород	6,45	0	0	—	0,06
Оксид углерода	3,4	0	0	—	0,05
Хлороводород	1,0	1,03	1,04	0,90	—
Хлористый метил	1,52	1,69	1,66	5,45	—
„ этил	1,64	1,98	1,76	8,7	—

экспериментальные данные и теоретические значения B , вычисленные из уравнения (16) по способу, изложенному ниже. Интересно отметить, что для полярных молекул постоянная Керра больше.

Постоянная Керра тесно связана с коэффициентом деполяризации r продольно рассеянного света (хорошо изучено Релеем,⁶⁰ Раманом,⁶¹ Кабанном⁶² и другими⁶³). Если исследовать поляризацию света, рассеянного под прямыми углами к направлению параллельного светового пучка, проходящего через прозрачную среду, то кроме интенсивной слагающей колебания, перпендикулярной к падающему лучу, можно обнаружить сравнительно слабую для большинства веществ слагающую, параллельную лучу. Отношение интенсивностей второй составляющей к первой обозначается через r , которое и определяет оптическую анизотропию молекулы.*

Многие исследователи⁶⁴⁻⁶⁷ определяли константу Керра B , измеряя показатель преломления, диэлектрическую постоянную (электрический момент), коэффициент рассеяния r , температуру, плотность газа и длину волны. Была исследована также и зависимость эффекта Керра от структуры молекул. Чтобы найти выражение постоянной Керра через эти непосредственно измеряемые величины, подставим значение поляризуемости α из уравнения (7) в уравнение (16). Тогда

$$B = \frac{\pi N(n^2 + 2)^2(\epsilon + 2)^2}{27n\lambda} (\theta_1 + \theta_2). \quad (18)$$

В случае газа или пара при атмосферном давлении или ниже $(n^2 + 2)$ и $(\epsilon + 2)$ равны примерно 3, и уравнение (18) принимает вид:

$$B = \frac{3\pi N}{\lambda} (\theta_1 + \theta_2), \quad (19)$$

и задача сводится к определению θ_1 и θ_2 .

Для неполярных молекул $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 0$ и уравнение (12) дает $\theta_2 = 0$. Значение θ_1 может быть получено из коэффициента деполяризации r (который известен для большого числа веществ), если только a_1 , a_2 , a_3 в уравнении (11) могут быть выражены через b_1 , b_2 и b_3 , так как по теории рассеяния:

$$\frac{10r}{6 - 7r} \left[\frac{3(n - 1)}{2\pi N} \right]^2 = (b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2. \quad (20)$$

* Оптическая анизотропия дается выражением:

$$2\delta = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{(b_1 + b_2 + b_3)^2}; \quad \delta = \frac{5r}{6 - 7r}$$

для паров и газов, подчиняющихся закону Бойля.

Чтобы выразить a_1, a_2, a_3 через b_1, b_2, b_3 , примем до-
вольно правдоподобное и согласующееся с данными экспе-
римента допущение Ганса,⁶⁸ что

$$\frac{a_1}{b_1} = \frac{a_2}{b_2} = \frac{a_3}{b_3} = \frac{\epsilon - 1}{n^2 - 1}, \quad (21)$$

которое дает при подстановке в уравнения (11) и (16):

$$\theta_1 = \frac{1}{45kT} \left(\frac{\epsilon - 1}{n^2 - 1} \right) \left[(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 \right] \quad (22)$$

и

$$B = \frac{3(\epsilon - 1)(n - 1)^2}{45kT\pi N\lambda(n^2 - 1)} \cdot \frac{r}{6 - 7r} \approx \frac{3(\epsilon - 1)(n - 1)}{4\pi N\lambda kT} \cdot \frac{r}{6 - 7r}. \quad (23)$$

По этой формуле и были вычислены значения B в табл. 1.

В случае полярных молекул μ_1, μ_2 и μ_3 уже не равны нулю, так что θ_2 так же должно быть определено. Вообще θ_2 значительно больше θ_1 и приближения, допущенные при определении θ_1 , не сказываются существенно на результате.

В полярных газах и парах θ_1 получается таким же путем, как и в неполярных, только эффект, вызванный влиянием постоянных дипольных моментов молекул на диэлектрическую постоянную следует при подстановке в уравнение (21) вычитать из ее наблюдаемого значения, т. е. в уравнении (21) следует заменить ϵ на s , где s и ϵ связаны соотношением $\epsilon = s + \frac{a}{T}$. Значение s в случае полярных и неполярных молекул равно квадратам соответствующих показателей преломления, экстраполированных до длины волны ∞ .

Для определения θ_2 необходимо знать не только относительную величину b_1, b_2 и b_3 , но также и углы, которые они составляют с μ , т. е. нужно знать „оптический эллипсоид“ молекулы и величину и направление ее постоянного электрического момента μ . Величина постоянного момента обычно получается из измерений диэлектрической постоянной,⁶⁹ а „оптическая форма“ молекулы — из измерений коэффициента поляризации r поперечно рассеянного света.

Оптическая форма молекулы вообще может быть и не проста, но мы ограничимся случаем, когда она представляется трехосным эллипсоидом. При этом ограничении сама константа Керра дает ориентацию постоянного электрического момента по отношению к трем главным осям.

Следуя Раману и Кришнану,⁶⁴ мы рассмотрим простейшие случаи, когда оптический эллипсоид является сфероидом вращения. Положим, что $b_2 = b_3$ и μ составляет угол ρ с b_1 . Тогда, проектируя

$$\mu_1^2 = \mu^2 \cos^2 \rho \text{ и } \mu_2^2 + \mu_3^2 = \mu^2 \sin^2 \rho$$

и подставляя эти значения, получаем:

$$\theta_2 = \pm \frac{(n-1)\mu^2}{30\pi N k^2 T^2} (2 \cos^2 \rho - \sin^2 \rho) \cdot \left(\frac{5r}{6-7r} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (24)$$

где знак $+$ берется в случае $b_1 > b_2 = b_3$ и знак $-$ если $b_1 < b_2 = b_3$.

Как выше указывалось, θ_2 для полярных молекул гораздо больше θ_1 , так что когда $b_1 < b_2 = b_3$ и θ_2 отрицательно, то по уравнениям (18) и (19) B также отрицательно. Физически, отрицательная величина B означает, что постоянный электрический момент направлен по оси минимальной оптической поляризуемости или составляет с ней малый угол.

Так как постоянный момент предполагается фиксированным по отношению к оптическому эллипсоиду, то приложение электрического поля поворачивает молекулу так, что ось наименьшей поляризуемости направляется вдоль силовых линий. В результате $n_e > n_p$ и B становится отрицательным.

Но B может получиться отрицательным только у полярных молекул, если только не допустить, что направление максимальной электрической поляризуемости совпадает с направлением наименьшей оптической, что противоречило бы общепринятым воззрениям на электрическую и оптическую анизотропию.^{46, 68, 70} Следует заметить, что в то время как теория Ланжевена, которая принимала во внимание только индуцированные моменты, совершенно не могла объяснить появление отрицательных B , это было объяснено и сделалось логическим следствием теории, как только Борном были учтены также и постоянные электрические моменты. Наличие отрицательных постоянных Керра хорошо подтверждает обычное представление о том, что постоянные электрические моменты молекул могут значительно превосходить индуцированные. Для неполярных веществ где $\theta_2 = 0$, отрицательные B никогда не наблюдались, что само по себе является доказательством общей правильности допущений, сделанных в теории Ланжевена-Борна. Как уже указывалось, одно из преимуществ формулы (24) заключается в том, что она дает удобный путь для вычисления угла ρ между постоянным электрическим моментом и направлением главных осей в простых молекулах, если только μ_1 , r и B известны. Например, Раман и Кришнан показали, что для HCl $\rho = 0$, в то время как для CH_2Cl_2 $\rho = -\frac{\pi}{2}$. Сиркар и другие^{68, 72} нашли, что для некоторых веществ ρ может иметь и другие значения. Если угол ρ равен 0, $\frac{\pi}{2}$ или вообще хорошо известен, то

очевидно, что электрический момент может быть найден по значению постоянной Керра и r и притом со значительной точностью, так как μ входит в уравнение (24) в более высокой степени, чем B и r ; обратно, если B и μ известны, то можно определить коэффициент деполаризации r рассеянного света, показатель преломления n , диэлектрическую постоянную ϵ и общий вид оптического эллипсоида, то можно вычислить и значения b_1, b_2, b_3 , а именно, если θ_1 для полярных молекул получено из уравнения (22), то уравнения (12), (18) и (19) определяют выражение:

$$[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)].$$

Если известны, кроме того, углы между направлением постоянного электрического момента и тремя главными осями, то величины μ_1, μ_2, μ_3 также могут быть получены.

Таким образом становится известным выраженное через постоянную B значение линейной функции от b_1, b_2, b_3 . Например, в том случае, когда μ совпадает с μ_1 $\rho = 0$ и $\mu_2 = \mu_3 = 0$ вышенаписанная функция принимает вид:

$$(2b_1 - b_2 - b_3)\mu^2$$

и выражается согласно (18) и (19) через B, n, ϵ и r . Далее, возможно по уравнению (20) выразить

$$(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2$$

через r и n , считая что кроме того дано уравнение (7).

Таким образом b_1, b_2, b_3 могут быть получены из трех уравнений, содержащих кроме них только известные величины. Для тех немногих случаев, когда все необходимые данные были известны, такое вычисление было произведено Стюартом^{67, 72} и применено им к исследованию структуры молекул. Если b_1, b_2, b_3 известны, то гипотеза Ганса (уравнение 12) дает непосредственно a_1, a_2 и a_3 . Изменение B с температурой изучалось для нескольких газов и паров и оказалось в общем согласным с теорией. Экспериментальные данные, однако, недостаточны для окончательных заключений. Также мало исследовано и изменение B с длиной волны. Можно только указать, что формула Хэвлока (5) приближенно оправдывается для видимой области. Следует вспомнить, что формула Хэвлока была выведена на основании несколько специальной гипотезы и до теории Ланжевена-Борна, но, однако, если подставить значение $(n^2 + 2)$ из уравнения (7) в уравнение (16), то получится:

$$B = \frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda} \frac{3}{16\pi N \alpha_0^2} \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 (\theta_1 + \theta_2), \quad (25)$$

или

$$B = \alpha \frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda} \quad (26)$$

(закон Хэвлока), если только α_0 , ϵ , θ_1 и θ_2 не зависят от λ . В немногих случаях, особенно в парах натрия, наблюдается „аномальный“ эффект Керра в непосредственной близости линий или полос поглощения.^{73, 74} Этого, конечно, следовало ожидать и из теории,⁷⁵ так как и показатель преломления испытывает в этих областях хорошо известный „аномальный эффект“. ⁷⁶ Копперман и Ладенбург нашли связь между своими результатами в парах натрия около D -линий с эффектом Штарка для D_1 и D_2 . Они получили достаточно хорошее согласие с опытом, если учесть те допущения, которые им пришлось сделать.

Исследование зависимости B от плотности газа представляет также значительные экспериментальные трудности. Повышение давления внутри элемента Керра вызывает сильные натяжения в окошках и делает почти невозможным точное измерение двойного лучепреломления.

Тем не менее Спивесси,^{54, 77} измеряя B в CO_2 , доходил до давления в 3 ат и нашел, что на этом небольшом интервале эффект Керра, рассчитанный на 1 молекулу, не меняется. Лион⁷⁸ работал с CO_2 при 78 ат и также пришел к выводу, что на интервале от 10 до 50 ат эффект на 1 молекулу остается неизменным.

Однако в самое последнее время оказалось возможным точнее измерять B , поместив поляризатор и анализатор внутри самого элемента Керра. неполярная молекула CO_2 были исследована до давления 0,18 г/см при температуре чуть выше критической и было обнаружено небольшое изменение B с возрастанием плотности. Это, однако, согласуется с теорией. Если подставить в уравнение (18) для CO_2 показатель преломления⁷⁹ и диэлектрическую постоянную⁸⁰ при соответствующих плотностях, то уравнение дает найденное на опыте изменение постоянной Керра.

Постоянная B , измеренная с большой точностью для высоких давлений, может служить средством исследования взаимодействия молекул при их относительном сближении.

По мнению автора имеется большая потребность в хороших экспериментальных данных по эффекту Керра в полярных и неполярных газах и жидкостях; интересна также зависимость эффекта от длины волны, температуры и плотности.

Электрооптическая дисперсия должна быть, если возможно, детально изучена в инфракрасной и ультрафиолетовой области, а также вблизи полос поглощения. Температуру и плотность также нужно менять в достаточно широких пределах, чтобы вещество из газообразного состояния, при котором молекулы сравнительно удалены и независимы друг от друга, переходило в жидкое. Гипотеза об

электрической и оптической анизотропии молекул может быть строго проверена только при наличии этих данных. Тогда будет тоже получено представление о взаимодействии молекул при переходе в жидкое состояние.

5. Эффект Керра в жидкостях. Экспериментальное исследование эффекта Керра в жидкостях представляет гораздо меньше трудностей, чем в газах, но зато его количественное объяснение является гораздо более затруднительным. Здесь дело заключается, вероятно, в недостаточности наших сведений о жидком состоянии, потому что данные, имеющиеся для газов, количественно хорошо согласуются с теорией. Тем не менее и в случае жидкостей теория качественно согласуется с опытом, а в некоторых немногих случаях даже и количественно.

Вообще, экспериментальные данные для жидкостей, хотя и более многочисленны, чем для газов, могут дать только общий облик явления. Во многих случаях, особенно для проводящих и легко загрязняющихся жидкостей, экспериментальные данные сопряжены с значительными ошибками. Хорошим примером этого являются работы Илльберга,⁸¹ Мёллера,⁸² Гельганса⁸³ и других⁸⁴ с нитробензолом, где очень большие колебания в значении B вызваны загрязнением жидкости. Как и для газов, эффект Керра для полярных жидкостей, как общее правило, больше, чем для неполярных. Как и следовало ожидать, наличие постоянного дипольного момента μ сказывается здесь сильнее, чем для газов. Это видно, впрочем, уже из уравнения (16), куда $(\epsilon + 2)^2$ входит множителем. Вообще, эффект Керра на 1 молекулу в газах и парах больше, чем в жидкостях, но встречаются интересные исключения.

Раман и Кришнан⁴⁹ видоизменили теорию Ланжевена-Борна так, чтобы она могла объяснить эту разницу в значении B на 1 молекулу плотных жидкостей. Но мы сначала вкратце изложим теорию эффекта Керра, примыкающую к уже развитой нами теории для газов, т. е. допустим, что каждая молекула сама по себе анизотропна, но окружена изотропно распределенной поляризуемой средой. Мы должны выразить, исходя из уравнения (18), θ_1 и θ_2 через величины, которые могут быть определены экспериментально. Мы рассмотрим сначала более простой случай неполярных молекул, так как там $\theta_2 = 0$.

Как и для газа, необходимо выразить электрические постоянные молекул a_1, a_2, a_3 через ее оптические постоянные b_1, b_2, b_3 , так как последние могут быть получены из опытов по рассеянию света. Принимая допущение Ганса

$$\frac{a_1}{b_1} = \frac{a_2}{b_2} = \frac{a_3}{b_3} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \quad (27)$$

и подставляя в уравнение (11), получаем:

$$\theta_1 = \frac{1}{45 kT} \frac{(\epsilon - 1)(n^2 + 2)}{(\epsilon + 2)(n^2 - 1)} [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]. \quad (28)$$

Для жидкостей было предложено несколько соотношений, выражающих r через оптические постоянные.^{85,86} В пределах приближения, даваемого теорией, можно положить:

$$r = \frac{6 [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]}{10 (kT \beta N) (b_1 + b_2 + b_3)^2 + 7 [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]}, \quad (29)$$

где β — изотермический коэффициент сжатия жидкости и $b_1 + b_2 + b_3$ дается хорошо известным соотношением⁴⁶ в уравнении (7):

$$\theta_1 = \frac{9\beta(\epsilon - 1)(n^2 - 1)}{8\pi^2 N(\epsilon + 2)(n^2 + 2)} \frac{r}{6 - 7r} \quad (30)$$

и уравнение (17) принимает вид:

$$B = \frac{\beta(n^2 - 1)(n^2 + 2)(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{24 \pi n \lambda} \frac{r}{6 - 7r}. \quad (31)$$

Эта формула применялась Раманом и Кришнаном⁸⁶ для получения B нескольких неполярных жидкостей, и хотя теоретические значения оказались, вообще, одного порядка с экспериментальными, были и отклонения, превышающие ошибки измерений.

Для полярных жидкостей величина θ_1 может быть оценена тем же способом, как и для неполярных, только в уравнении (27) следует вместо ϵ подставлять квадрат показателя преломления, экстраполированного до бесконечной длины волны.

С другой стороны, θ_2 гораздо труднее определить, так как нужно знать форму оптического эллипсоида и величину электрического момента. Между тем имеются основания полагать, что оптическая форма молекул, подходящая для газовой среды, в жидкости значительно искажена.⁸⁷⁻⁹¹ Эти изменения эффективного электрического момента особенно велики в так называемых „ассоциированных“ жидкостях. Нельзя поэтому применять μ и постоянные оптического эллипсоида, определенные для газообразного состояния, для получения B в жидкости. Это подтверждается хотя бы существующими большими отклонениями экспериментальных значений B и теоретически вычисленных. Однако возможно оценить B и в жидком состоянии, зная природу и величину взаимодействия молекул, так как r и μ (эффективное) легко могут быть измерены.

Опыты по рассеянию рентгеновых лучей в жидкостях⁹²⁻⁹⁶ дали некоторые указания на размеры и расположение молекул. Далее, в некоторых случаях оказалось возможным проследить изменение показателя преломления диэлектри-

ческой постоянной при переходе из газообразного состояния в жидкое. Было бы естественно, чтобы всякая теория, объясняющая изменение B при переходе из газообразного состояния в жидкое, объясняла также и соответствующие изменения r и отклонения от соотношений Клаузиуса-Мозотти и Лорентц-Лоренца. Время от времени предлагались гипотезы для объяснения этих явлений в отдельности, но наиболее удовлетворительная общая теория была предложена Раманом и Кришнаном.⁴⁹ Поэтому мы в общих чертах укажем на ее приложение к эффекту Керра.

Раман и Кришнан предположили, что не только сама молекула анизотропна, но что она еще и окружена анизотропно распределенной поляризуемой материей, т. е. в отличие от гипотезы Ланжевена-Борна они допустили, что поляризационное поле, окружающее молекулу, анизотропно.

Анизотропия в непосредственной близости к молекуле вызвана, по их воззрениям, ориентацией окружающих анизотропных молекул. Исходя из этих предположений, они получили выражения для константы B , которые мы приводим в окончательном виде, отсылая читателя к подробному выводу в оригинальной работе:

$$B = \frac{n^2 - 1}{4n\lambda} \frac{3}{\alpha_0} (\theta'_1 + \theta'_2), \quad (32)$$

где

$$\theta'_1 = \frac{1}{45kT} [(A_1 - A_2)(B_1 - B_2) + (A_2 - A_3)(B_2 - B_3) + (A_3 - A_1)(B_3 - B_1)]; \quad (33)$$

$$\theta'_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [(B_1 - B_2)(M_1^2 - M_2^2) + (B_2 - B_3)(M_2^2 - M_3^2) + (B_3 - B_1)(M_3^2 - M_1^2)], \quad (34)$$

где

$$\begin{aligned} A_1 &= a_1(1 + p_1 S_0)^2, & B_1 &= b_1(1 + q_1 S_0), \\ A_2 &= a_2(1 + p_2 S_0)^2, & B_2 &= b_2(1 + q_2 S_0), \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} A_3 &= a_3(1 + p_3 S_0)^2, & B_3 &= b_3(1 + q_3 S_0), \\ M_1 &= \mu_1(1 + p_1 S_0), \\ M_2 &= \mu_2(1 + p_2 S_0), \\ M_3 &= \mu_3(1 + p_3 S_0), \end{aligned} \quad (36)$$

здесь S_0 и S_e оптическая и электрическая восприимчивость, p_1, p_2, p_3 и q_1, q_2, q_3 так называемые „константы поляризации“ электростатического и светового поля по трем главным осями, а все остальные величины имеют те же значения, как и в уравнениях (11), (12) и (16).

Очевидно, что когда

$$p_1 = p_2 = p_3 = q_1 = q_2 = q_3 = \frac{4}{3} \pi,$$

то, как и для изотропного распределения вокруг молекулы, уравнение (32) переходит в уравнение (16).

Исходя из этой же теории, можно показать,^{95,97} что коэффициент депolarизации рассеянного света в жидкости

$$r = \frac{6nN[(B_1 - B_2)^2 + (B_2 - B_3)^2 + (B_3 - B_1)^2]}{90\left(\frac{n^2 - 1}{4\pi}\right)^2 RT\beta + 7nN[(B_1 - B_2)^2 + (B_2 - B_3)^2 + (B_3 - B_1)^2]}. \quad (37)$$

Для получения константы Керра по вышеизложенной теории нужно для неполярных молекул определить все $A_{1,2,3}$ и $B_{1,2,3}$, а в случае полярных еще и $\mu_{1,2,3}$.

В простом неполярном случае, когда $b_2 = b_3$, величины b можно определить по значениям r и n в парообразном состоянии. Тогда по гипотезе Ганса величина a также будет определена.

Вычисление p и q представляет, вообще, большие трудности, но при помощи некоторых допущений они могут быть найдены для специальных случаев. Для такого вычисления анизотропия поляризационного поля приближенно представляется в виде поверхностного заряда на эллипсоидальной впадине, окружающей молекулу. Величина поляризационного поля в центре такого эллипсоида равна полю, производимому поверхностным зарядом равным $SE \cos \theta$ на единице поверхности эллипсоида, где θ — угол между нормалью и направлением вектора E .

Если для примера положить, что впадина имеет форму эллипсоида вращения с полуосями $b = c = a(1 - e^2)^{\frac{1}{2}}$, где e эксцентриситет, то постоянные поляризации можно получить^{49,98} из хорошо известных уравнений:

$$p_1 = q_1 = 4\pi \left(\frac{1}{e^3} - 1 \right) \left(\frac{1}{2e} \lg \frac{1+e}{1-e} - 1 \right), \quad (38)$$

$$p_2 = p_3 = q_2 = q_3 = 2\pi \left(\frac{1}{e^3} - \frac{1 - e^2}{2e^2} \lg \frac{1+e}{1-e} \right),$$

если только a , b и c известны. Эти величины полуосей получаются в опытах по рассеянию света в жидкостях,⁹⁵ и потому вышеприведенные формулы дают возможность вычислить B .

Влияние анизотропии поляризационного поля хорошо видно на примере пентана, для которого B , вычисленное по теории Рамана-Кришнана, оказалось равным $5,5 \cdot 10^{-9}$, по теории Ланжевена-Борна $17,9 \cdot 10^{-9}$, а экспериментальное значение оказалось $5,0 \cdot 10^{-9}$. Заметим, что в случае пентана анизотропия поляризационного поля уменьшает двойное лучепреломление. Это является совершенно общим правилом, если только в жидкости не образуются ассоциации. Теория Рамана и Кришнана в тех случаях, когда она применялась, оказалась в хорошем качественном согла-

сии с экспериментом и для плотных жидкостей оправдывается значительно лучше теории Ланжевена-Борна.

Зависимость константы Керра в жидкостях от температуры. Электрическое двойное лучепреломление вызвано, как мы уже знаем, ориентирующим влиянием приложенного внешнего электрического поля на постоянные и индуктированные моменты анизотропных молекул. Эта ориентация молекул постоянно расстраивается благодаря тепловому движению, так что с повышением температуры, когда столкновения между молекулами становятся более частыми и сильными, число ориентированных молекул уменьшается. Поэтому и эффект Керра должен уменьшаться с повышением температуры. Изменение B с температурой изучалось во многих жидкостях различными исследователями,⁹⁹⁻¹⁰⁷ причем экспериментальные данные хорошо подтвердили теорию.

Зависимость B от температуры, а также и изменения в рассеянии рентгеновых лучей, вызванное электрическим полем, являются лучшим доказательством того, что ориентация молекул действительно имеет место.¹⁰⁸ В неполярных жидкостях B меняется с температурой меньше, чем в полярных. Это хорошо согласуется с тем фактом, что T входит в уравнение (11) в первой степени, в уравнениях же (12) и (34) для θ_2 (которое для неполярных молекул равно нулю) — во второй степени. Произведенные недавно исследования зависимости коэффициента деполаризации r от температуры показывают, что r , приведенное к одной молекуле, обычно возрастает с температурой. Отсюда можно заключить, что анизотропия самих молекул остается почти постоянной, а общее возрастание анизотропии вещества с температурой вызвано уменьшением анизотропии поляризованного поля, вызванного окружающими молекулами. Согласно предыдущей теории, уменьшение анизотропии поляризованного поля увеличивает эффект Керра, так что внимательное изучение зависимости B от температуры может дать указания на изменение поляризованного поля. Действительно, экспериментальные данные показывают, что B меняется с температурой сильнее, чем это следует из уравнения (16), где поляризованное поле предполагается однородным и, следовательно, неизменным.

Отметим, что одним из немногих исключений является нитробензол. Его особенность проявляется не только в отношении B , но и в отношении r , что указывает, вероятно, на полимеризацию молекул. Из всех жидкостей он обладает наибольшей постоянной Керра для видимой области спектра.

Зависимость B от длины волны. Уже в 1892 г. Керр обнаружил изменение величины двойного лучепреломления с изменением длины волны, но точные количественные

данные были получены только в работах Блекуэлла ¹⁰⁹ и Мак-Комба. ¹⁴ Эти исследователи нашли, что закон Хэвлока (26) прекрасно согласуется с экспериментальными данными. Это же подтвердилось и в дальнейших исследованиях. ¹¹⁰

Однако в одной из своих последних работ Стивесс и Диркесман, ¹¹¹ исследуя явление Керра в видимой и ультрафиолетовой области, пришли к заключению, что кривая электрооптической дисперсии не вполне точно представляется формулой Хэвлока. Ингерсоль ¹¹² в недавно начатом важном исследовании по эффекту Керра в инфракрасной области нашел, что для CS_2 от $0,5 \mu$ до 2μ формула Хэвлока оправдывается. Изучение электрооптической дисперсии представляет значительный интерес, так как оно указывает, какие из величин, входящих в уравнения (16) и (32), не зависят от длины волны. Например, если для некоторой области спектра оправдывается закон Хэвлока, то согласно уравнению (29) a_1 , ϵ_1 , θ_1 и θ_2 или не зависят от λ в этой области или изменяются так, чтобы вполне компенсировать друг друга.

Абсолютные значения n_p и n_s . Вопрос об абсолютных значениях показателей преломления в направлениях, перпендикулярном и параллельном полю, поднимался уже давно. Вышеописанными методами, дающими величину двойного лучепреломления, можно было измерить только разность $n_p - n_s$, но не значения самих n_p и n_s . Общий метод определения этих показателей преломления заключается в следующем: помещают элемент Керра в одном из плечей интерферометра (Майкельсона, Жамена или других) так, чтобы проходящий свет мог быть плоско поляризован параллельно или перпендикулярно линиям сил. На другом плече ставят стеклянную кюветку с жидкостью, имеющую такую же оптическую длину, причем так, чтобы проходящий через нее свет не подвергался действию поля. Это необходимо, если желательно пользоваться для отсчета полос неразложенным светом. Когда к элементу Керра приложено поле, то смещение полос для колебаний, перпендикулярных и параллельных силовым линиям, и дает $n_p - n$ и $n - n_s$.

Это дает также и n_p и n_s в отдельности, так как n может быть измерено независимо. Уравнение (6) дает выведенное Хэвлоком выражение

$$\frac{n_p - n_s}{n_s - n} = -2.$$

Фохт ¹¹³, считая что двойное лучепреломление вызвано не ориентацией молекул внешним полем, а изменением внутримолекулярных и внутримолекулярных сил получил, что

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = 3.$$

Обобщая эту теорию, Эндерле¹¹⁴ нашел, что это отношение зависит от λ и приближается к 3 для частот, малых по сравнению с частотами электронов.

Деля уравнение (13) на (14), можно получить формулу Хэблока (6) из теории Ланжевена-Борна, если только пренебречь членами, обусловленными электрострикцией. Однако эти члены обычно не столь малы, чтобы их можно было отбросить, так что уравнение (6) может и не оправдываться для постоянных приложенных полей. Но обычно при включении поля эффект Керра появляется раньше, чем устанавливается электрострикция, так что можно измерить n_r — n и n_s — n до ее появления. Таким способом можно избежать нагревания жидкости, которое всегда является мешающим фактором при этих измерениях.

Опыты, произведенные многими различными исследователями,⁸⁹⁻⁴¹ показали, что уравнение (6) приближенно оправдывается.

6. Время релаксации эффекта Керра. В своих первых экспериментах, сделанных со стеклом, Керр заметил, что двойное лучепреломление появляется и исчезает не сразу, а спустя несколько секунд после включения или выключения поля. Но в опытах с жидкостями он не смог заметить какого-либо отставания эффекта от поля. Позже, Блондло¹¹⁵ показал, что для изученных жидкостей время релаксации меньше, чем $2,5 \cdot 10^{-5}$ сек., а Лемуан и Абрагам¹¹⁶ пришли к заключению, что эффект Керра с CS_2 длится не дольше 10^{-8} сек. после выключения поля. Другие экспериментаторы^{117, 118} нашли для различных жидкостей, в том числе и для CS_2 и нитробензола, время релаксации в пределах 10^{-8} — 10^{-10} сек.

Однако Лауренс совместно с автором^{119, 120} после ряда опытов, не нашли экспериментального подтверждения существованию такого времени релаксации эффекта Керра для жидкостей с относительно небольшими молекулами и малой вязкостью. Недавно Раман¹²¹ пришел в основном к такому же заключению. С другой стороны, для полярных вязких жидкостей были найдены сравнительно большие времена релаксации.¹²²⁻¹²⁴ Прикладывая электрическое поле высокой частоты к элементу Керра, наполненному октиловым алкоголем, имеющим $B < 0$, Раман и Сиркар нашли, что с возрастанием частоты поля двойное лучепреломление сначала убывает, затем исчезает совсем, затем появляется и снова начинает расти. Сиркар¹²⁴ нашел, что в алкоголе (undecyl alcohol) время релаксации эффекта Керра лежит между 10^{-8} и 10^{-9} сек.

Опыт показывает, что, как правило, константа Керра в полярных жидкостях больше, чем в неполярных, и потому в первых θ_1 мало по сравнению с θ_2 . Если бы это было не

так, то было бы трудно удовлетворительно объяснить по теории Ланжевена-Борна или Рамана-Кришнана существование отрицательной постоянной Керра. Этот факт показывает, что усиление эффекта Керра, вызванное влиянием поля на постоянные моменты, значительно больше вызванного влиянием на индуктированные дипольные моменты молекул.

Дебай¹²⁵ вывел формулу, по которой можно определить время t , в течение которого после выключения поля ориентированные моменты получали произвольное распределение. Для молекул, имеющих сферическую форму, это будет:

$$t = \frac{4\pi \eta a^3}{kT}, \quad (39)$$

где η коэффициент вязкости, a — радиус молекулы, k постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Хотя уравнение (39) верно только приближенно из-за упрощающего предположения, что молекулы имеют сферическую форму и что закон Стокса оправдывается для таких малых частиц, как молекулы, оно дает правильный порядок величины для t и верный ход ее изменения с возрастанием η и a .

Становится также очевидным, что при достаточно быстром включении и выключении электрического поля эффект Керра должен убывать и исчезнуть. Действительно, если поместить жидкость, имеющую отрицательную постоянную Керра, в быстро колеблющееся электрическое поле, то отрицательное двойное лучепреломление, вызванное ориентацией постоянных моментов в молекулах, будет убывать до нуля с возрастанием частоты, в то время как та, обычно положительная, часть эффекта Керра, которая обусловлена влиянием поля на индуктированные моменты, так сильно меняться не будет.

Согласно Раману и Сиркару, эффект Керра в отрицательных жидкостях сначала убывает с возрастанием частоты приложенного поля, проходит через нуль и снова начинает расти. Таким образом с возрастанием частоты поля электрическое двойное лучепреломление из отрицательного переходит в положительное. Брамлей¹²⁶ описал несколько любопытных явлений, происходящих в воде при некоторых определенных частотах. Сначала он думал, что эти частоты вызывают усиленный эффект Керра, но потом пришел к иным заключениям. Он обнаружил, что свет при прохождении через элемент Керра с приложенным осциллирующим полем очень интенсивно рассеивается и некоторые спектральные линии смещаются к красной части. Оказалось, что это явление, вообще, не относится к эффекту Керра, а вызвано изменением концентрации растворенных в воде солей. Сиркар¹²⁴ также обнаружил своеобразные явления в спиртах

для тех частот, где происходило сильное электрическое поглощение. При этих частотах жидкости пропускали свет между двумя скрещенными николями. Природа этого явления еще не выяснена, но, повидимому, его следует приписать не эффекту Керра, а скорее какому-то особому виду рассеяния.

Короткое время релаксации эффекта Керра в невязких жидкостях нашло себе применение в различных отраслях физики. Элемент Керра между двумя скрещенными николями, как это, например, изображено на рис. 1, может служить прекрасным световым релэ, почти мгновенно подчиняющимся электрическому управлению. При помощи элементов Керра производились вспышки света продолжительностью в 10^{-5} сек. и исследовались явления, длительностью в 10^{-8} сек.

Применения элементов Керра к измерению малых промежутков времени и получению мгновенных вспышек света неоднократно описывалось в литературе,^{127, 128} так что в настоящей статье мы на этом останавливаться не будем.

7. Дальнейшие приложения. Эффект Керра в смесях жидкостей еще недостаточно изучен, но имеющиеся данные^{129, 130} показывают, что его нельзя вычислять из эффектов составных частей по их процентному содержанию. Такие исследования в смесях представляют большой интерес, потому что можно, экстраполируя до очень слабых концентраций график зависимости постоянной Керра от концентрации, оценить эту эффективную постоянную Керра, когда данная молекула окружена не только одинаковыми, но также и различными молекулами. Особенную важность представляют результаты, полученные в растворах исследуемой жидкости в другой нормальной, неполярной, т. е. когда исследуемые анизотропные молекулы практически окружены молекулами с малой анизотропией.*

В случае почти изотропного растворителя постоянная Керра по Раману-Кришнану должна была бы возрасти и приближаться к значению, определяемому теорией Ланжевена-Борна.

Электрическое двойное лучепреломление в смесях оптически активных веществ и его теория были подробно исследованы Р. де-Маллеманом.¹³¹ Растворы твердых тел в жидкостях с малой постоянной Керра также представляют большой интерес, так как дают возможность выяснить некоторые вопросы интермолекулярного взаимодействия. Не менее важны опыты по исследованию ориентирующего действия поля на малые частички в суспензиях. Первая крупная работа в этой области принадлежит Коттону и Мутону,¹³² наблюдавшим явление Керра в растворе гидрата

* Опыты по рассеянию света показывают, что не существует оптически вполне изотропных веществ.

окиси железа. Впоследствии были изучены распыленные кристаллические вещества, как, например, кварц, шпат и т. п., взвешенные в органических жидкостях.¹³³ Недавно эффект Керра был применен к коллоидам¹³⁴ и к изучению кристаллографических свойств малых мелко раздробленных частиц.¹³⁵ Полагают, что двойное лучепреломление вызвано в них также ориентацией оптически неоднородных частиц под действием внешнего поля. Вообще, ориентация в этих случаях вызвана, вероятно, формой частиц (кристаллов) и их различными диэлектрическими свойствами по разным направлениям.

Влияние формы на ориентацию в электрическом поле доказывается и электрическим и механическим эффектом. Так, например, если диэлектрическая постоянная частицы больше, чем у той жидкости, в которой она взвешена, то частица будет стремиться повернуться своей длинной осью вдоль силовых линий, в то время как так называемое „катафорическое“ движение оказывает механическое воздействие на ее расположение. Хотя ориентация частичек, конечно, расстраивается броуновским движением, тем не менее в некоторых случаях можно добиться почти полной перегруппировки. Интересно отметить, что по отставанию двойного лучепреломления от электрического поля можно определить размеры этих ультрамикроскопических частиц. Во многих случаях кроме электрического двойного преломления такие смеси и суспензии обнаруживают также и дихроизм, т. е. имеют различные коэффициенты поглощения для слагающих световых колебаний, параллельных и перпендикулярных силовым линиям. Это явление обычно встречается в ограниченных спектральных областях, где имеет место частичное поглощение.

8. Эффект Керра в твердых телах. Изучение эффекта Керра в твердых телах затрудняется двойным преломлением, вызванным электрострикцией и натяжениями из-за температурных градиентов. В непроводящих телах последними можно пренебречь, но двойное лучепреломление, вызванное электрострикцией, обычно накладывается на эффект Керра. В противоположность жидкостям, время релаксации эффекта Керра в твердых телах велико, и отделить эффект Керра от эффекта, вызванного электрострикцией, как это успешно делал для жидкостей Потенье, трудно. Однако двойное лучепреломление, вызванное электрострикцией, может быть измерено экспериментально и даже вычислено теоретически. Тауэрн,¹³⁶ вычисляя B для различных сортов стекла, пришел к следующему выражению:

$$\frac{n_p - n_s}{\lambda} = E^2 \left(B - \frac{c_s}{8\pi} \right), \quad (40)$$

где c — зависящая от вещества постоянная, которую можно определить специальными опытами. Для различных сортов стекла он нашел, что постоянная Керра возрастает с увеличением процентного содержания свинца, в то время как для чистых силикатов B очень мало.

Аморфные твердые тела изучались, но сравнительно мало. Электрическое двойное лучепреломление в кристаллах кварца наблюдалось Керром¹³⁷ вскоре после открытия им эффекта в аморфных телах. Он изучил его для случая электрического поля, параллельного и перпендикулярного оптическим осям. Эти исследования были с тех пор значительно расширены и дополнены Рентгеном,¹³⁸ Кундтом,¹³⁹ Пожкелем¹⁴⁰ и другими.^{141, 142} Оказалось, что явление тесно связано с типом и структурой кристаллов. Была разработана теория этого эффекта, связывающая его величину с различными постоянными кристалла.^{142, 140, 143}

С. Двойное лучепреломление в магнитном поле

1. Эффект Коттон-Мутона. В 1901 г. Керр¹⁴⁴ заметил, что тонко размельченный, взвешенный в воде Fe_3O_4 делается двоякопреломляющим при прохождении света, перпендикулярно силовым линиям магнитного поля. Около этого же времени Майоранна¹⁴⁵ независимо открыл это явление в различных коллоидальных растворах железа. Спустя несколько лет Коттон и Мутон¹⁴⁶ начали детальное изучение этих явлений, которое привело к открытию очень важного эффекта, носящего их имя. Они нашли, что очень многие чистые жидкости становятся двоякопреломляющими при прохождении света, перпендикулярно силовым линиям магнитного поля,^{146—148} т. е. помещенные в магнитное поле изотропные жидкости приобретают оптические свойства одноосных кристаллов, с оптическими осями, направленными вдоль силовых линий. Эффект, вообще, не велик, легко перекрывается эффектом Фарадея (вращение плоскости поляризации, при прохождении света через среду, параллельно силовым линиям магнитного поля) и требует специального анализа выходящего света.

Вскоре Коттон и Мутон смогли показать, что новый эффект аналогичен электрооптическому эффекту Керра и подчиняется соотношениям такого же типа. Если n_p и n_s — показатели преломления составляющих светового колебания, параллельной и перпендикулярной силовым линиям магнитного поля, то разность фаз (дающая величину двойного преломления) после прохождения пути l в однородном магнитном поле H будет:

$$D = \frac{2\pi l (n_p - n_s)}{\lambda} = 2\pi C l H^2, \quad (41)$$

где λ — длина волны проходящего света и C — постоянная Коттон-Мутона. C может быть положительно и отрицательно и меняется в зависимости от вещества, длины волны и температуры. Правильность этого закона Коттон-Мутона подтверждена многими исследованиями.^{149, 150}

2. Методы экспериментального изучения. Экспериментальные способы изучения эффекта Коттон-Мутона вполне аналогичны применяющимся для эффекта Керра (рис. 1), только, конечно, вместо электрического поля прилагается магнитное. В обоих случаях плоско поляризованный монокроматический свет проходит через среду перпендикулярно силовым линиям. (Плоскость поляризации света должна для получения максимального эффекта составлять угол в 45° с направлением поля.) Возникающее двойное лучепреломление измеряется различными, указанными ранее стандартными способами. Здесь необходимы, однако, особые предосторожности, чтобы отделить почти неизбежно накладывающийся эффект Фарадея. Экспериментально довольно трудно направить пучок поляризованного света в точности под прямым углом к силовым линиям. Всегда, поэтому, существует слабая слагающая поля, параллельная пути светового пучка. В результате, каким бы методом ни анализировался выходящий поляризованный свет, всегда приходится отделять вращение плоскости поляризации из-за довольно сильного эффекта Фарадея от сравнительно слабого эффекта Коттон-Мутона. (Следует отметить, что в случае эффекта Керра это затруднение не играет никакой роли, так как какое бы то ни было вращение плоскости поляризации при прохождении среды параллельно электрическому полю, — т. е. электрический аналог эффекта Фарадея, — если и существует, то так ничтожно, что не поддается наблюдению.) Методы анализа выходящего света, дающие возможность отделить эффект Коттон-Мутона от эффекта Фарадея, детально описаны в литературе.^{151—158} Уравнение (41) показывает, что магнитное поле должно быть не только достаточно интенсивным, но и по возможности длинным и однородным. Как уже указывалось, эффект Коттон-Мутона во многих веществах мал, так что для получения хороших результатов необходимы специально сконструированные магниты с большими полюсами.^{157, 158} Все это приводит к тому, что исследования в этой области ведутся очень ограниченным числом лабораторий.

3. Теория эффекта Коттон-Мутона (Ланжевена-Борна). Теория эффекта Коттон-Мутона в основном аналогична теории эффекта Керра. Действительно, почти во всех теоретических работах оба эти явления рассматривались вместе, только в формулу, дающую постоянную Керра, вместо электрических величин подставляли соответствующие

магнитные. Можно приложить теорию Ланжевена-Борна и к эффекту Коттон-Мутона, если допустить, что молекулы кроме электрической и оптической анизотропии обладают еще и магнитной. Если молекулы магнитно анизотропны, то влияние, оказываемое магнитным полем на их постоянные и индуцированные моменты, вызовет их ориентацию. Эта ориентация, конечно, расстраивается термическим движением, так что достигается некоторое положение равновесия, при котором направление наибольшей слагающей магнитного момента молекулы по преимуществу совпадает с направлением магнитного поля, и потому, так как каждая молекула анизотропна, вся среда как целое также становится двоякопреломляющей. Можно показать^{42, 45, 150, 159} что, подобно постоянной Керра (уравнение 16), постоянная Коттон-Мутона дается уравнением:

$$C = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{4n\lambda} \frac{\theta_1 + \theta_2}{\alpha_0} \left(1 + \frac{4}{3} \pi S_m\right)^2, \quad (42)$$

где, как и раньше, n — показатель преломления среды вне магнитного поля, λ — длина волны, α_0 — поляризуемость, S_m — магнитная восприимчивость.

$$\theta_1 = \frac{1}{45kT} [(w_1 - w_2)(b_1 - b_2) + (w_2 - w_3)(b_2 - b_3) + (w_3 - w_1)(b_3 - b_1)], \quad (43)$$

$$\theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [(m_1^2 - m_2^2)(b_1 - b_2) + (m_2^2 - m_3^2)(b_2 - b_3) + (m_3^2 - m_1^2)(b_3 - b_1)], \quad (44)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, b_1, b_2, b_3 , как в уравнениях (11) и (12), — моменты, индуцированные в молекуле по трем главным осям оптической анизотропии единицей электрической силы, действующей по этим трем направлениям, w_1, w_2, w_3 — магнитные моменты, индуцированные в молекуле единицей магнитной силы в этих же направлениях, m_1, m_2, m_3 — составляющие постоянного магнитного момента вдоль этих же самых направлений. Так как во многих веществах S_m очень мало, то уравнение (42) можно переписать в виде:

$$C = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{4n\lambda} \cdot \frac{\theta_1 + \theta_2}{\alpha_0}. \quad (45)$$

Рассмотрим теперь случай, когда $m = 0$ и, следовательно, по уравнению (44) и $\theta_2 = 0$. Если подставить в уравнение (45) значение α_0 из соотношения Лорентц-Лоренца (7) то

$$C = \frac{3(n^2 - 1)^2}{80\pi N k T} \cdot \frac{(w_1 - w_2)(b_1 - b_2) + (w_2 - w_3)(b_2 - b_3) + (w_3 - w_1)(b_3 - b_1)}{(b_1 + b_2 + b_3)^2}. \quad (46)$$

Чтобы определить C из уравнения (46), в которое входят w_1, w_2, w_3 и b_1, b_2, b_3 , нужно знать оптические и магнитные постоянные молекулы по ее осям анизотропии. Данные относительно оптической анизотропии можно получить из эффекта Керра и опытов по рассеянию, но магнитная анизотропия лучше всего выясняется самим эффектом Коттон-Мутона. Так как эта магнитная анизотропия является одним из самых важных факторов, определяющих структуру молекулы, то необходимо здесь указать, каким образом он может быть получен из постоянной Коттон-Мутона C . Здесь так же, как и в эффекте Керра, теория Ланжевена-Борна строго верна только для газов; но здесь для них экспериментальные данные почти совершенно отсутствуют (кроме, как в непосредственной близости линии или полосы поглощения). Поэтому для вычислений придется ограничиться случаем жидкостей, что в настоящее время можно выполнить только приближенно. Раман и Кришнан предложили видоизменения вышеизложенной теории, которые делают ее лучше применимой для жидкостей, но зато они ее значительно усложняют и будут поэтому рассмотрены ниже.

Мы начнем с простых случаев, когда электрическая и магнитная анизотропия молекулы может быть представлена эллипсоидами вращения, так что $b_1 = b_2$ и $w_1 = w_2$. Тогда из (45):

$$C = \frac{-(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{60n\lambda kT} \cdot \frac{b_1 - b_2}{2b_1 + b_2} [3w_3 - (w_1 + w_2 + w_3)], \quad (47)$$

с другой стороны оптическая анизотропия дает:

$$\delta = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{2(b_1 + b_2 + b_3)^2} = \frac{(b_1 - b_3)^2}{(2b_1 + b_3)^2}, \quad (48)$$

следовательно,

$$w_1 + w_2 + w_3 = 3 \frac{S_m}{N}, \quad (49)$$

где S_m — магнитная восприимчивость единицы объема. Итак

$$C = -\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{60n\lambda kT} 3 \left(w_3 - \frac{S_m}{N} \right) \delta^{\frac{1}{2}}, \quad (50)$$

или

$$C = -\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{60n\lambda kT} 2 (w_3 - w_1) \delta^{\frac{1}{2}}, \quad (51)$$

или

$$\frac{w_3}{w_1} = \frac{S_m \delta^{\frac{1}{2}} (n^2 - 1)(n^2 + 2) - 20NCn\lambda kT}{S_m \delta^{\frac{1}{2}} (n^2 - 1)(n^2 + 2) + 10NCn\lambda kT}; \quad (52)$$

это последнее уравнение дает возможность определить „магнитную анизотропию“ ¹⁶² $\frac{w_3}{w_1}$ молекулы, так как все ве-

личины в правой части уравнения известны, или могут быть измерены.^{100, 101} Кроме отношения $\frac{w_3}{w_1}$ из уравнения (52) из уравнений (50) и (51) можно получить и абсолютные значения w_1 и w_3 . Далее, нужно отметить, что если величины b_1, b_2, b_3 определены (например через константу Керра, как это указывалось выше), то уравнения (46) и (49) также дают величины w_1 и w_3 , если C и S_m известны и $w_1 = w_2$. Однако, даже если этих допущений сделать нельзя, т. е. если w_1, w_2, w_3 различны, то все же уравнения (46) и (49) дают величину отношений между любыми составляющими N , взятыми попарно.

Таблица 2 дает величины магнитной анизотропии, вычисленные Раманадамом по вышеизложенным методам. Эти значения являются только приближенными, так как допущение, сделанное при выводе уравнения (52) о том, что молекула имеет ось симметрии, может не во всех случаях оказаться справедливым.

Тем не менее они все-таки дают представление о порядке величины магнитной анизотропии. Из таблицы можно заметить, что постоянная Коттон-Мутона C для ароматических соединений больше, чем для алифатических. Это совершенно общее правило объясняет тот факт, что магнитное двойное преломление во многих алифатических соединениях было измерено лишь в самые последние годы. Точно так же и магнитная анизотропия в ароматических соединениях гораздо больше, чем в алифатических. Табл. 2 и уравнение (52) указывают, что незначительный эффект Коттон-Мутона в алифатах обусловлен не их малой оптической анизотропией, а скорее очень малой магнитной. Таблица позволяет сделать еще одно интересное замечание. В веществах с положительным двойным лучепреломлением $w_3 > w_1$, а в веществах с отрицательным $w_3 < w_1$, т. е., как видно из уравнения (47), для положительно преломляющих диамагнитных веществ направление максимальной оптической восприимчивости совпадает с направлением минимальной магнитной (или образует с ней малый угол). Для отрицательно преломляющих веществ наблюдается обратное, т. е. направление оси максимальной оптической восприимчивости совпадает с направлением также и максимальной магнитной.

Нужно особо обратить внимание на то, что насыщенные соединения имеют отрицательные постоянные Коттон-Мутона, а ненасыщенные, содержащие группу карбонила, а также кольцевые, как, например бензол, имеют положительное C . Действительно, Раманадам так и приписывает отрицательное двойное преломление насыщенной химической связи и положительное ненасыщенной. Впрочем, как он и сам признает, данных еще далеко не достаточно, чтобы можно было

ТАБЛИЦА 2

Значения магнитной анизотропии $\frac{w_3}{w_1}$ по данным Рама-
надама.¹⁰² Значения оптической анизотропии
 δ взяты из работы Рао⁶³

Вещество	$\delta \cdot 10^3$ в жидкости	$C \cdot 10^{14}$ жидкости	$\frac{w_3}{w_1}$
Насыщенные углеводо- роды:			
1) Пентан	3,1	— 1,8	0,96
2) Гептан	2,3	— 2,5	0,91
3) Октан	2,2	— 3,0	0,89
Вода и насыщенные спирты:			
1) Вода	5,53	— 1,1	0,81
2) Метилловый спирт	3,90	— 1,8	0,75
3) Этиловый	2,2	— 1,1	0,88
4) Пропиловый спирт	2,1	— 1,1	0,91
5) Бутиловый	2,1	— 2,2	0,84
Эфиры:			
1) Этиловый эфир	3,2	— 2,2	0,88
Кетоны:			
1) Ацетон	8,6	4,1	1,28
2) Диэтилкетон	13,4	2,7	1,06
Жирные кислоты:			
1) Муравьиная	47,0	6,5	1,29
2) Уксусная	36,2	2,7	1,04
3) Пропионовая	20,1	2,7	1,06
4) Бутировая	16,5	1,8	1,04
Эфиры жирных кислот:			
1) Этиловый эфир муравьиной кислоты	11,3	0,7	1,01
2) Пропиловый эфир муравьиной ки- слоты	5,7	2,7	1,10
3) Этиловый эфир уксусной кислоты	7,4	1,0	1,04
4) Пропиловый эфир уксусной ки- слоты	6,4	1,4	1,05
Ароматические соеди- нения:			
1) Бензол	22,5	75,0	2,10
2) Толуол	21,5	67,1	1,94
3) Метаксилен	24,0	63,3	1,80
4) П. раксилен	26,0	65,3	1,80
5) Хлорбензол	26,5	81,4	1,90
6) Бромбензол	31,5	72,7	1,50
7) Нитробензол	—	235,0	—

установить это как правило. Шерер¹⁶³ недавно исследовал магнитное двойное преломление в углеводородах рядов C_nH_{2n+2} и C_nH_n и также пришел к выводу, что простая C—H связь дает эффект обратный эффекту двойной связи.

Таблица указывает, кроме того, на отдельные интересные факты, как, например на то, что отрицательная магнитная анизотропия растет с возрастанием длины углеводородной цепи, что радикалы CH_3 и OH преимущественно дают отрицательное магнитное преломление, что положительная магнитная анизотропия кольцевых углеводородов велика по сравнению с отрицательной анизотропией у цепных. Так, например, для бензола магнитная восприимчивость молекулы вдоль оси, перпендикулярной кольцу, в 2,1 раза больше, чем вдоль оси, лежащей в плоскости кольца. Раман и Кришнан¹⁶⁴ вычислили значение C для производных бензола, считая что выражение $[w_s - \frac{S_m}{N}]$ в уравнении (50) одно и то же и для бензола и для его производных. Это верно только приближенно, но вычисленные и наблюдаемые значения совпадают по порядку величины. Вычисление показывает, что анизотропия производных бензола в общем велика по сравнению с анизотропией отдельных замещающих групп.

Повышая температуру веществ твердых при комнатной температуре выше точки плавления и наблюдая их переход в изотропное жидкое состояние, Салсеню¹⁶⁵ нашел, что магнитное двойное преломление растет с возрастанием числа бензольных колец в молекуле и, таким образом, например, эффект Коттона-Мутона в фенантрене больше, чем в нафталине, а тот в свою очередь больше, чем в феноле.¹⁶⁸

4. Теория Рамана-Кришнана для плотных жидкостей. Эта более точная теория эффекта Коттона-Мутона отличается от изложенной выше только тем, что вводит анизотропию поля молекулы, вызванную влиянием соседних молекул. Мы помним, что теория Ланжевена-Борна полагала это поле изотропным. Для того чтобы это могло быть верным, нужно, чтобы анизотропные молекулы, окружающие каждую отдельную молекулу, не только были симметрично распределены, но чтобы они имели кроме того и произвольную ориентацию.

Опыты по рассеянию установили, что в большинстве веществ молекулы анизотропны, а рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях показало, что молекулы около каждой данной молекулы ориентированы не произвольно, хотя во всем веществе в целом ориентация и произвольна. Кроме того, непостоянство выражений $(n^2 - 1)(n^2 + 2)$ и $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ при переходе из газообразного состояния в жидкое также ука-

зывают на неточность допущений теории Ланжевена-Борна. Раман и Кришнан дают выражение, аналогичное уравнению (32). Вообще

$$C = \frac{n^2 - 1}{4\pi n \lambda} \cdot \frac{3(\theta'_1 + \theta'_2)}{\alpha_0}; \quad (53)$$

$$\theta'_1 = \frac{1}{45kT} [(W_1 - W_2)(B_1 - B_2) + (W_2 - W_3)(B_2 - B_3) + \\ + (W_3 - W_1)(B_3 - B_1)]; \quad (54)$$

$$\theta'_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [(M_1^2 - M_2^2)(B_1 - B_2) + (M_2^2 - M_3^2)(B_2 - B_3) + \\ + (M_3^2 - M_1^2)(B_3 - B_1)]; \quad (55)$$

$$\begin{aligned} W_1 &= w_1(1 - p_1 S_m)^2, & B_1 &= b_1(1 + q_1 S_0), \\ W_2 &= w_2(1 - p_2 S_m)^2, & B_2 &= b_2(1 + q_2 S_0), \\ W_3 &= w_3(1 - p_3 S_m)^2, & B_3 &= b_3(1 + q_3 S_0); \end{aligned} \quad (56)$$

$$M_1 = m_1(1 + p_1 S_m); M_2 = m_2(1 + p_2 S_m); M_3 = m_3(1 + p_3 S_m),$$

где, как и раньше S_m и S_0 — средние значения магнитной и оптической восприимчивости, q_1, q_2, q_3 — электрооптические, а p_1, p_2, p_3 — магнитные коэффициенты поляризации по трем главным осям молекулы. Для того чтобы из уравнения (53) определить C , нужно знать θ'_1 и θ'_2 . К сожалению, экспериментальные данные имеются лишь в нескольких случаях и даже тогда не свободны от возражений. В тех простых случаях, когда $\theta'_2 = 0$, а оптическая и магнитная анизотропия представляются эллипсоидами вращения, B_1, B_2, B_3 могут быть получены из данных по рассеянию, показателей преломления и постоянных Керра. q_1, q_2, q_3 можно оценить по рассеянию рентгеновых лучей в жидкостях или путем вычислений¹⁶⁶, аналогичных уравнению (38). Можно поэтому получить непосредственное представление о W и средней магнитной восприимчивости S_m из константы Коттон-Мутона C . Вообще изменения, внесенные Раманом и Кришнаном в теорию Ланжевена-Борна, приводят к уменьшению магнитного двойного преломления. Выражения, даваемые этой новой теорией, лучше согласуются с опытом, но зато они содержат величины, не поддающиеся точному определению без некоторых дополнительных и не всегда достоверных допущений.

Постоянная Коттон-Мутона в растворах. Магнитные свойства некоторых кристаллов¹⁶⁷ показывают, что их магнитная восприимчивость различна по различным направлениям. Эта магнитная анизотропия кристаллов иногда очень ясно выражена и проявляется как в органических, так и в неорганических веществах. Почти всегда эти магнитно-анизотропные кристаллы анизотропны также и оптически, как это показывает двойное лучепреломление. Раманадам¹⁶⁸ попробовал связать эти анизотропные свойства с постоянными Коттон-Мутона этих кристаллов, растворяя последние в жидкостях с ма-

лым двойным лучепреломлением. Таким путем он обнаружил, что для некоторых ароматических веществ наблюдаемый эффект Коттон-Мутона совпадал с вычисленным. Это подтверждало его допущение о том, что магнитные и оптические свойства кристалла объясняются свойствами составляющих его молекул. Однако для того чтобы непосредственно обнаружить эту связь, нужно знать взаимную ориентацию молекул или ионов в кристаллической решетке, их ориентацию относительно кристаллографических осей, их число в каждой единичной ячейке и расстояние между ними. Обратно, если постоянная Коттон-Мутона известна, то она, очевидно, может служить ценным дополнением к рентгеновскому анализу кристаллов. Действительно, уже Раман подчеркивал, что эффект Коттон-Мутона в растворах вместе с общим исследованием оптических и магнитных свойств этих же кристаллов может выяснить также такие детали кристаллической структуры, какие пока еще недоступны рентгеновскому анализу. Не следует, однако, забывать того, что для количественного согласия с экспериментом оптические и магнитные свойства кристаллов при переходе в растворенное состояние или вовсе не должны изменяться или должны меняться только заранее известным образом. Тем не менее во многих случаях и чисто качественные результаты представляют большой интерес, как это было недавно показано сотрудниками лаборатории Рамана.¹⁶⁷

Магнитное двойное преломление в растворах не только облегчает структурный анализ кристалла, но выясняет ряд интересных деталей строения молекул и свойства жидкого состояния. Так, например, по постоянной Коттон-Мутона C и коэффициенту рассеяния r в азотной кислоте была определена магнитная анизотропия иона NO_2 .¹⁶⁸ На основании этого можно, например, непосредственно получить магнитный эффект иона щелочного металла, так как постоянная Коттон-Мутона для растворов щелочных нитратов известна. Было также найдено, что нитраты имеют меньшее двойное преломление, чем нитриды; это подтверждает высказанное выше предположение, что ненасыщенная химическая связь вызывает усиленное двойное преломление. Влияние агрегатного состояния вещества* на эффект Коттон-Мутона хорошо иллюстрируется убыванием удельного магнитного двойного лучепреломления для нитросоединений в разведенных растворах.^{170, 171, 172, 168} В связи с этим вспомним, что удельная оптическая анизотропия нитробензола также убывает с переходом его из жидкого состояния в газообразное.

* Средняя магнитная восприимчивость S_m изменяется при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое. O. x. le u, „Phil. Trans.“, 214, 109, 1914; 215, 79, 1915; 220, 247, 1928.

В большинстве „нормальных“ жидкостей наблюдается, однако, обратный эффект.

5. Зависимость постоянной Коттон-Мутона O от длины волны и температуры. Коттон и Мутон¹⁷³ в своей первой работе нашли, что изменение магнитного двойного преломления при изменении длины волны проходящего света для нитробензола такое же, как и изменение электрического двойного преломления. Скиппер,¹⁴⁹ продолжая эту работу, нашел, что отношение найденной им постоянной Коттон-Мутона C к константе Керра B , измеренной Мак-Комбом, в первом приближении не зависит от длины волны. Он нашел также, что дисперсия в магнитном преломлении следует закону Хэвлока:

$$C = h \frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda}, \quad (57)$$

что аналогично уравнениям (5) и (26) для дисперсии при электрическом двойном лучепреломлении. Заметим, что уравнение (47) непосредственно переходит в уравнение (57), если только оптическая и магнитная анизотропия молекулы не зависят от длины волны. Закон Хэвлока проверялся также и позднейшими исследователями; были найдены только незначительные отклонения. В связи с последними работами Сцивесси¹⁷⁴ и его сотрудников по определению дисперсии при электрическом двойном лучепреломлении в ультрафиолете и такой же работой Ингерсолля в инфракрасной области было бы интересно иметь данные и о магнитном двойном лучепреломлении в этих областях.

Зависимость константы Коттон-Мутона от температуры¹⁷⁵ при постоянной длине волны изучалась Сцивесси в нескольких жидкостях.¹⁷⁶⁻¹⁷⁷ Его результаты в общем укладываются в теорию Ланжевена, хотя в отдельных случаях имеются заметные несогласия. Формула Ланжевена легко может быть получена из уравнения (46), если подставить α_0 из (46) и положить $\theta_2 = 0$. Тогда

$$C = k \frac{\rho(n^2 + 2)^2}{n\lambda T}, \quad (58)$$

где ρ — плотность и k некоторая постоянная, независимая от температуры. Последнее допущение может оказаться и неверным, так как оно означало бы, что эффективная электрическая и магнитная анизотропия молекулы не зависит от температуры, или, что также мало вероятно, — их изменение взаимно компенсируется в уравнении (58). Было найдено, что эффективная оптическая анизотропия многих жидкостей меняется с температурой. У большинства „нормальных“ жидкостей оптическая анизотропия с повышением температуры растет, но у других, которые предполагаются „ассоци-

ированными" на некоторых интервалах температуры наблюдается обратный эффект. Возрастание анизотропии с ростом температуры согласуется с теорией Рамана и Кришнана. Было бы важно иметь более точные измерения C в функции от температуры, так как, зная еще и ход оптической анизотропии с температурой, можно проследить изменения и магнитной.

6. Магнитное двойное лучепреломление в газах. Магнитное двойное лучепреломление в газах и парах было предсказано Фохтом ¹⁷⁸ из его теории магнитооптических явлений. Впоследствии ему удалось наблюдать это явление в парах натрия вблизи D линий. Следуя этой работе Зееман ¹⁷⁹ и другие показали, что теория Фохта количественно оправдывается непосредственной близостью линий поглощения, где наблюдается аномальная дисперсия. Теперь общепринято считать, что это магнитное двойное лучепреломление около линии поглощения непосредственно связано с эффектом Зеемана. ^{180, 181} Магнитное двойное преломление в спектральных областях, далеких от линий поглощения, если и существует, то ничтожно слабо. Опыт Штерна-Герлаха ¹⁸² и теория ^{183, 184} „квантования направлений в магнитном поле“ указывает, что в подходящих условиях температуры и давления атомы парамагнитных газов должны ориентироваться магнитным полем вдоль прямых линий. Тогда, если атом оптически анизотропен, магнитное двойное лучепреломление должно наблюдаться и для длин волн, далеких от линий поглощения, где показатель преломления не принимает аномальных значений. Величина двойного лучепреломления была бы почти независима от силы магнитного поля, если только последняя превосходит некоторое сравнительно небольшое значение. Опыты, ^{185, 186, 187} произведенные для проверки этой гипотезы, показали, что в парах натрия и калия, кислороде и окиси азота магнитное двойное преломление для исследованных областей спектра столь мало, что не поддается наблюдению, хотя по теории оно должно было бы иметь легко измеримое значение. Кришнан ¹⁸⁷ на основании своих опытов пришел к убеждению, что парамагнитные молекулы и атомы, как правило, не ориентируются магнитным полем так, как это было указано выше. Он указывает на возможность избежать противоречия, если допустить, что в каждом отдельном случае оси оптического эллипсоида молекулы или атома составляют угол подходящей величины с направлением постоянного электрического момента. Тогда ориентация молекул могла бы произойти и не вызывая двойного лучепреломления. Однако он считает это очень мало вероятным и указывает на отрицательные результаты опытов Дебая и Губера. Эти исследователи ^{188, 189} не могли обнаружить никакого электрического потенциала на

двух металлических пластинках, поставленных перпендикулярно магнитному полю, между которыми помещался полярный парамагнитный газ. Если бы ориентация молекул действительно имела место, то между пластинами должна была бы появиться измеримая разность потенциалов, если только электрический момент молекул не строго перпендикулярен магнитному, что было бы очень неправдоподобно. Очень жаль, что существующая аппаратура, повидимому, не достаточно чувствительна для измерения магнитного двойного преломления в газах вдали от линий или полос поглощения, так как именно в газах неизвестное влияние окружающих молекул или мало или изотропно, и теория Ланжевена-Борна должна была бы оправдываться.

7. Дальнейшие приложения. Вернемся к эффекту, на который уже указывалось в самом начале. Мелко раздробленные взвешенные жидкости частицы, будучи помещены в магнитное поле, дают сильное двойное преломление при прохождении света перпендикулярно силовым линиям. ^{144, 145, 146} „Fer Bravais“ и многие другие коллоиды железа дают очень сильное двойное преломление, а в некоторых так называемых „жидких кристаллах“ эффект больше чем в миллион раз превосходит эффект Коттон-Мутона в „нормальных“ жидкостях. Опыты показывают, что частицы этих веществ анизотропны и оптически и магнитно и потому ориентируются магнитным полем, давая двойное преломление. В случае жидких кристаллов и некоторых коллоидов уже сравнительно слабые магнитные поля вызывают почти полную ориентацию. Эти явления в некоторых случаях довольно сложны, как это показывают некоторые изменения со временем и в особенности наблюдаемые в зависимости от длины волны. Часто имеет место даже дихроизм. Иногда требуется время релаксации порядка нескольких секунд, что указывает на фактическую ориентацию частиц полем. Подробно магнитное двойное преломление в оптически активных жидкостях теоретически и экспериментально изучалось де-Маллеманом. ¹⁹²

8. Магнитное двойное преломление в твердых телах. Магнитное двойное преломление аморфных твердых тел подробно не исследовалось. Эти опыты всегда затрудняются наложением двойного лучепреломления вследствие магнестрикции, хотя в противоположность эффекту Фарадея оно довольно слабо. С другой стороны, явления, наблюдаемые при прохождении света в кристаллах, перпендикулярно силовым линиям, изучались подробно. Беккерель ^{193—195} и его сотрудники произвели ряд интересных опытов по магнитооптическим эффектам в кристаллах редких земель. Эти кристаллы имеют при низких температурах тонкие линии поглощения, около которых Беккерель ¹⁹⁶ и

производил исследования, варьируя направление магнитного поля по отношению к осям кристаллов. Наблюдаемые явления довольно сложны, и мы вынуждены отказаться от их изложения. Отсылая читателя к оригинальным работам, отметим только, что наблюдаемые эффекты, вероятно, родственны эффекту Зеемана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Experimental Researches, vol. III, p. 1.
2. Kerr, «Phil. Mag.» (4), **50**, 337, 1875.
3. См. Govi, «C. R.» **87**, 857, 1878; Duter «C. R.» **87**, 828, 1878; **88**, 1260, 1879. Righi, «C. R.» **88**, 1260, 1879; Quincke, «Wied. Ann.» **10**, 161, 1881; **10**, 513, 1881; **19**, 545, 1883; Pauthenier, «Jour. de Physique», **5**, 312, 1924.
4. Kerr, «Phil. Mag.» (4), **50**, 446, 1875; (5) **8**, 85, 1879; (5) **8**, 229, 1879.
5. Gordon, «Phil. Mag.» (5), **1**, 203, 1876; «Proc. Roy. Soc.», **A28**, 346, 1879.
6. Mackenzie, «Wied. Ann.» **7**, 356, 1877.
7. Guthrie, «Nature», **16**, 264, 1876.
8. Quincke, «Wied. Ann.» **10**, 536, 1880.
9. Röntgen, «Wied. Ann.» **10**, 77, 1880.
10. Brongersma, «Wied. Ann.» **16**, 222, 1882; «Phil. Mag.» (5), **14**, 127, 1883.
11. Kerr, «Phil. Mag.» (5), **9**, 157, 1880; (5), **13**, 153, 248, 1882.
12. Elmen, «Phys. Rev.», **20**, 54, 1905; «Ann. d. Physik», **16**, 350, 1905.
13. Morse, «Phys. Rev.», **23**, 252, 1906.
14. McComb, «Phys. Rev.», **27**, 336, 1908; **29**, 525, 1909.
15. Chaumont, «Ann. de Physique», **5**, 64, 1916.
16. Beams, «Phys. Rev.», **37**, 781, 1931.
17. Müller, «Bulletin Am. Phys. Soc.» **6**, 11, 1931.
18. Des Coudres, «Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärtz», **65**, vers Nürnberg **2**, 67, 1893.
19. Maxwell, Electricity and Magnetism, V. 1, 3rd Ed. Clarendon Press, 1892.
20. Lemoine, «C. R.», **122**, 835, 1896.
21. Chaumont, «Ann. de Physique», **5**, 17, 1916.
22. Szivessy, «Handbuch der Physik», **21**, 733, 1929.
23. Pungs und Vogler, «Phys. Zeits.», **31**, 485, 1930.
24. Wood, «Phys. Optics», 333, 1923; Houstoun, «Treatise on Light», **224**, 413, 1919.
25. Brace, «Phys. Rev.», **18**, 70, 1904; **19**, 218, 1904.
26. Skinner, «J. O. S. A. and R. S. I.», **10**, 491—520, 1925.
27. Chaumont, «Ann. de Physique», **4**, 101—206, 1915.
28. Szivessy und Münster, «Zs. f. Physik», **53**, 13, 1929; См. Szivessy, «Handbuch der Physik», **19**, 917—972, J. Springer 1924.
29. Hagenow, «Phys. Rev.», **27**, 196, 1908.
30. Szivessy, «Zeits. f. Krist.» **77**, 239, 1931.
31. Stevenson and Beams, «Phys. Rev.», **38**, 133, 1931.
32. Schmidt, «Ann. d. Physik», **7**, 142, 1902.
33. Lyon, «Ann. d. Physik», **48**, 753, 1915.
34. Drude, Theory of Optics, 358—356, Longmans 1902.
35. Voigt, Magneto und Elektrooptik, Leipzig 1908. «Ann. d. Physik», **4**, 197, 1901.
36. Lorentz, Theory of Electrons, 132—167, Leipzig 1909.
37. Havelock, «Proc. Roy. Soc.», **A80**, 28, 1907; **A84**, 492, 1911; «Phys. Rev.», **29**, 136, 1909.

38. См. Szivessy, «Handbuch der Physik», **21**, 772 — 777, Julius Springer 1929.
39. Ackerlein, «Phys. Zeits.», **7**, 549, 1906.
40. Pauthenier, «Ann. de Physique», **14**, 239, 1920; «Jour. de Physique», **2**, 183, 1921.
41. Larkin, «Abs. Supplement J. O. S. A. and R. S. I.», **19**, 7, 1929.
42. Langevin, «Le Radium», **7**, 249, 1910; «C. R.», **151**, 475, 1910.
43. Larmor, «Phil. Trans.», 238, 1897; «Aether and Matter», **1**, 351, 1900.
44. См. Cotton et Mouton, «C. R.», **150**, 774, 1910; «Ann. de Chem. et Phys.», **8**, 19, 155, 1910; **8**, 20, 195, 1910.
45. Born «Ann. de Physik», **55**, 177, 1918.
46. См. Debye, «Marx Handbuch der Radiologie», **6**, 754—776, Leipzig 1925.
47. R. de L. Kronig, «Zeits. f. Physik», **45**, 458, 508, 1927; **47**, 702, 1928; Band Spectra and Molecules, 117—120, Cambridge 1930.
48. Born und Jordan, Elementare Quantenmechanik, 259 — 267, J. Springer 1930.
49. Raman and Krishnan, «Proc. Roy. Soc.», **A117**, 1, 589, 1927.
50. Lorentz, «Theory of Electrons», 144, Leipzig 1909.
51. Lorenz, «Ann. de Phys. Chemie», **11**, 70, 1880.
52. Debye, «Marx Handbuch der Radiol.», **6**, 750, 766, Leipzig 1925. См. также Bruhat and Pauthenier, «C. R.», **186**, 1289, 1928.
53. См. Debye, «Marx Handbuch der Radiol.», **6**, 750, 766, Leipzig 1925.
54. Szivessy, «Handbuch der Physik», **21**, 743 — 763, J. Springer 1929.
55. Leiser, «Ver. d. deutsch Phys. Gesell.», **13**, 903, 1911; «Phys. Zs.», **12**, 955, 1911.
56. Hansen, quoted by Szivessy, «Handbuch der Physik», **21**, 739, J. Springer 1929.
57. Szivessy, «Zeits. f. Physik», **26**, 323, 1924.
58. Stuart, «Zeits. f. Physik», **59**, 13, 1929.
59. См. Szivessy, «Handb. d. Physik», **21**, 724 — 790, J. Springer 1929.
60. Rayleigh, «Proc. Roy. Soc.», **A95**, 155, 1919; **97**, 435, 1920; **98**, 57, 1920.
61. Raman, Molecular diffraction of light, Calcutta 1922.
62. Cabannes, «C. R.», **160**, 62, 1915; **163**, 340, 1919; «Ann. d. Physique», **15**, 5, 1921; Cabannes et Gauzit, «J. d. Physique», **6**, 182, 1925.
63. I. Rao, «Ind. J. Phys.», **2**, 61, 1927; См. Gans, Wien-Harms, «Handb. d. Experimentalphysik», **19**, 383, Leipzig 1928.
64. Raman and Krishnan, «Phil. Mag.», **3**, 713 — 735, 1927.
65. Stuart, «Zeits. f. Physik», **55**, 358, 1929.
66. Wolf, Briegleb und Stuart, «Zeits. f. Phys. Chem» (B), **6**, 163, 1929.
67. Briegleb und Wolf, Lichtzerstreuung Kerreffekt und Molekülstrukture, Berlin 1931.
68. Gans, «Ann. d. Physik», **65**, 97, 1921.
69. См. Debye, Polar molecules, Chemical Catalogue Co. 1929.
70. Bragg, «Proc. Roy. Soc.», **A105**, 370, 1924; **106**, 346, 1924.
71. Sirkar, «Ind. J. Phys.», **3**, 209, 1928.
72. Stuart, «Zeits. f. Physik», **63**, 533, 1930; «Phys. Zs.», **31**, 616, 1930.
73. Kopfermann und Ladenburg, «Ann. d. Physik», **78**, 659, 1925.
74. Bramley, «Jour. Frank. Inst.», **205**, 539, 1928.
75. См. Herzfeld, «Ann. d. Physik», **69**, 369, 1922.
76. См. Wood, Physical Optics, pp. 113 и 422.
77. Szivessy, «Zeits. f. Physik», **26**, 338, 1924.
78. Lyon, «Zeits. f. Physik», **28**, 287, 1924.
79. Phillips, «Proc. Roy. Soc.», **A97**, 225, 1920.
80. Keyes and Kirkwood, «Phys. Rev.», **26**, 754, 1930.
81. Illberg, «Phys. Zeits.», **29**, 670, 1928.
82. Möller, «Phys. Zeits.», **30**, 20, 1929; **32**, 697, 1931.

83. Hehlhans, «Phys. Zeits.», **30**, 942, 1929; **32**, 718, 1931.
84. Dillon, «Zeits. f. Physik», **61**, 386, 1930; Lohaus, «Phys. Zs»; **27**, 217, 19.6.
85. Krishnan, «Proc. Ind. Asso. Sci.», **9**, 251, 1926.
86. Raman and Krishnan, «Phil. Mag.», **3**, 727, 1927.
87. Debye, Polar Molecules, 36—58 Chem. Cat. Co 1929.
88. Smith, Dielectric Constant and Molecular Structure, Chem. Cat. Co 1931.
89. Raman and Krishnan, «Phil. Mag.», **5**, 498, 1928; Krishnan, «Proc. Roy Soc.», **A126**, 155, 1929.
90. I. Rao, «Ind. J. Phys.», **2**, 7, 179, 1927—28; **3**, 1, 1928.
91. I. Rao, «Ind. J. Phys.», **2**, 61, 1927.
92. Debye und Scherrer, «Nachr. Gött-Akad.», **16**, 1916.
93. Stewart and Marrow, «Phys. Rev.», **30**, 232, 1927.
94. Sogani, «Ind. J. Phys.», **1**, 357, 1927; **2**, 97, 1928.
95. Krishnan and Rao, «Ind. J. Phys.», **4**, 39, 1929.
96. Cm. Stewart, «Rev. Mod. Phys.», **2**, 116, 1930.
97. Raman and Krishnan, «Phil. Mag.», **5**, 498, 1928.
98. Cm. Maxwell, Electricity and Magnetism, 3rd ed. Clarendon, p. 69, 1892.
99. Quincke, «Wied., Ann.», **19**, 745, 1883.
100. Schmidt, «Ann. d. Physik», **7**, 142, 1902.
101. Cotton et Mouton, «C. R.», **150**, 774, 1910.
102. Bergholm, «Ann. d. Physik», **51**, 414, 1916; **65**, 128, 1921.
103. Sziwessy, «Zeits. f. Physik», **2**, 30, 1920.
104. Lyon und Wolfram, «Ann. d. Physik», **63**, 739, 1920.
105. Raman and Krishnan, «Phil. Mag.», **3**, 769, 1927.
106. Kürten, «Phys. Zeits.», **32**, 251, 1931.
107. Cm. Sziwessy, «Handb. d. Physik», **21**, 769, 1929.
108. McFarlan, «Phys. Rev.», **35**, 1469, 1930.
109. Blackwell, «Proc. Amer. Acad.», **41**, 647, 1906.
110. Cm. Sziwessy, «Handb. d. Physik», **21**, 772—780.
111. Sziwessy und Dierkesmann, «Ann. d. Physik», **3**, 507, 1929.
112. Ingersoll, «Phys. Rev.», **37**, 1184, 1931.
113. Voigt, Lehrbuch der Optik, 352, 1900.
114. Enderle, quoted by Mouton, «Int. Crit. Tab.», **7**, 112.
115. Blondlot, «Jour. de Physique» (2), **7**, 91, 1888.
116. Abraham et Lemoine, «C. R.», **129**, 206, 1899; **130**, 499, 1900; «Jour. de Physique» (3), **9**, 262, 1900.
117. James, «Ann. d. Physik», **15**, 954, 1904.
118. Gutton, «Jour. de Physique» (5) **2**, 51, 1912; (5) **3**, 206, 1913; **3**, 445, 1913.
119. Lawrence and Beams, «Phys. Rev.», **32**, 478, 1928.
120. Beams and Lawrence, «Jour. Frank. Inst.», **206**, 169, 1928.
121. Ranzl, «N. Cimento», **7**, 270, 1930.
122. Raman and Sirkar, «Nature», **121**, 794, 1928.
123. Kitchin and Müller, «Phys. Rev.», **32**, 979, 1928.
124. Sirkar, «Ind. J. Phys.», **3**, 409, 1928.
125. Debye, Polar Molecules 83, Chem. Cat. Co 1929; «Marx Handb. d. Radiol.» 646, 773, Leipzig 1925; Tummers, Diss. Utrecht 1914 (quoted by Debye).
126. Bramley, «Jour. Frank. Inst.», **206**, 151, 1923, **207**, 316, 1929; «Phys. Rev.» (A), **33**, 279, 1929; **34**, 1061, 1929.
127. Kingsbury, «Rev. Sci. Inst.», **1**, 22, 1930.
128. Beams, «Rev. Sci. Inst.», **1**, 780, 1930.
129. Bergholm, «Ann. d. Physik», **53**, 169, 1917.
130. Cm. Mouton «Int. Crit. Tab.», **7**, 112.
131. R. de Mallemann, «Ann. de Physique», **2**, 1—239, 1924; **4**, 456, 1925.
132. Cotton et Mouton, «Ann. Chem. Phys.», **145**, 289, 1907.

133. См. Procopin, «Ann. de Physique», 1, 213, 1924.
134. Bergholm und Björnstaahl, «Phys. Zeits.», 21, 137 1920.
135. Marshall, «Trans. Faraday Soc.», 26, 173, 1930.
136. Tauern, «Ann. d. Physik» (4), 32, 1064, 1910.
137. Kerr, «Phil. Mag.» (4), 50, 346, 1875.
138. Röntgen, «Wied. Ann.» 18, 213, 1883.
139. Kundt, «Wied. Ann.» 18, 228, 1883.
140. См. Pockels Lehrb. der Kristalloptik, 492—510, Leipzig 1906.
141. Ny Tsi Ze «C. R.», 185, 195, 1927; «Jour. de Physique» (), 9, 30, 1928.
142. См. Szivessy, «Handb. d. Physik», 21, 790—802.
143. Voigt, «Wied. Ann.» 69, 297, 1899.
144. Kerr, Brit. Assoc. Report 568, 1901.
145. Majoranna, «R. Accad. Lincei», 11, 374, 1902.
146. Cotton et Mouton, «C. R.», 141, 317, 349, 1905; 142, 203, 1906; 145, 229, 1907; «Ann. de Chem. et Phys.», 11, 145, 289, 1907.
147. Cotton, Mouton et Weiss, «C. R.», 145, 870, 1907.
148. Cotton et Mouton, «Ann. d. Chem. et Phys.», 19, 153, 1910; 28, 209, 1913; 30, 310, 1913; «Bul. Soc. Fra. de Phys.» 312, 3, 1910; «Ann. d. Chemie», 20, 194, 1910; 28, 209, 1913; «Jour. de Physique», 1, 5, 1911; «C. R.» 147, 193, 1908; 147, 340, 1909; 150, 774, 1910; 150, 857, 1910; 154, 818, 1912; 154, 930, 1912; 156, 1456, 1913.
149. Sinner, «Phys. Rev.», 29, 541, 1909.
150. Szivessy, «Handb. d. Physik», 21, 808—823, J. Springer 1929.
151. Rayleigh, «Phil. Mag.» 4, 678, 1903.
152. Skinner, «J. O. S. A. and R. S. I.», 10, 49—520, 1925.
153. Ramanadham, «Ind. J. Phys.», 4, 12, 1929.
154. Cotton et Dupouy, «C. R.» 190, 602, 1930.
155. Cotton, «C. R.», 192, 1065, 1931.
156. Dupouy et Scherer, «C. R.», 192, 1089, 1931.
157. См. Cotton and Dupouy, «C. R.», 190, 544, 602, 1930.
158. Raman, «Phys. Soc. Proc.», 42, 309, 1929.
159. Debye «Marx Handb. d. Radiol.», 6, 769, Leipzig 1923.
160. «International Critical Tables», Vol. 1, 5, 6 a. 7.
161. Landolt-Börnstein Tabellen.
162. Ramanadham, «Ind. J. Phys.», 4, 15, 1929; 4, 109, 1929.
163. Schere, «C. R.», 192, 1223, 1931.
164. Raman and Krishnan, «Proc. Roy. Soc.», A113, 511, 1927.
165. Salceanu, «C. R.», 190, 737, 1930; 191, 486, 1930.
166. См. Krishnan and Rao, «Ind. J. Phys.», 4, 39, 1929.
167. См. Bhagavantam, «Ind. J. Phys.», 4, 1, 1929.
168. Ramandham, «Ind. J. Phys.», 4, 109, 1929.
169. Krishnan and Raman, «Proc. Roy. Soc.», A115, 550, 1927.
170. Cotton et Mouton, «C. R.», 156, 1456, 1913; «Ann. de Chemie et Phys.», 28, 209, 1913.
171. Szivessy, «Zeits. f. Physik», 7, 285, 1921.
172. Szivessy et Rechartz, «Ann. Physik», 86, 393, 1928.
173. Cotton et Mouton, «C. R.», 147, 193 1908; 150, 857, 1910; «Jour. de Physique», 5, 1, 5, 1911; «Ann. de Chemie et Physique», 8, 20, 213, 1910.
174. Szivessy, «Ann. d. Physik.», 69, 237, 1922; «Zeits. f. Physik», 18, 97, 1923; «Handb. d. Physik», 880—882.
175. Mouton, «Int. Crit. Tab.», 7, 109—113.
176. Cotton et Mouton, «C. R.», 149, 340, 1909.
177. Szivessy, «Ann. d. Physik», 68, 127, 1922; 69, 231, 1922. См. «Handb. d. Physik», 21, 882—883, Leipzig 1929.
178. Voigt, «Wied. Ann.», 67, 360, 1899; Electro and Magneto Optics, «Magneto-Optik», Gaets Handb. d. Elekt. und Mag., Leipzig 1915, 4, 1920.
179. Zeeman and Geest, Proc. Amsterdam Acad. 435, 1904.
180. Zeeman, Researches in Magneto-optics 85, McMillan Co 1913.
181. Wood. Physical Optics, 544, 1923.

182. Stern, «Zeits. f. Physik», **7**, 249 1921.
 183. Gerlach und Stern, «Zeits. f. Physik», **8**, 10, 1921; **9**, 249, 1922.
 184. Sommerfeld, Wave Mechanics 96 — 98, E. P. Dutton and Co 1929.
 185. Schutz, «Zeits. f. Physik», **38**, 853, 1926.
 186. Fraser, «Phil. Mag.», **1**, 885, 1926.
 187. Krishnan, «Ind. J. Phys.», **1**, 245, 1926 — 27; **1**, 33, 1926.
 188. Debye, «Zeits. f. Physik», **36**, 200, 1926.
 189. Huber, «Phys. Zs.», **27**, 619, 1926.
 190. Dresselhorst, Freundlich and Leonardt, Elster-Geitel-Festschrift, 476, 1915.
 191. Björnstaahl, «Phil. Mag.», **42**, 352, 1921.
 192. R. de Mallemann, «C. R.», **176**, 380, 1923; «Ann. d. Physik», **2**, 523, 1924.
 193. Cm. Sziwessy, «Handb. d. Physik», **21**, 823, J. Springer 1929.
 194. J. Becquerel, «Le Radium», **4**, 49, 1907; **5**, 5, 1908; **6**, 327, 1909; «Comm. Leiden», **18**, № 68, 1929.
 195. Kramers and Becquerel, «Comm. Leiden», **18**, № 68c, 1929.
 196. Becquerel et Matout, «C. R.», **192**, 1091, 1931.
-