ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ *

П. Дебай

1. Понимание диэлектрических свойств газов (при достаточно низких давлениях) не представляет существенных трудностей, если учесть, что молекулы не только способны поляризоваться, но могут быть также ориентированы вследствие наличия постоянного электрического диполя. Аналогичное положение существует и для разбавленных растворов полярных молекул в неполярных растворителях, если пренебречь небольшими поправками за счет действия растворителя. Однако совершенно иначе обстоит дело при попытке понять, на основе разработанной для газов теории, диэлектрические свойства обыкновенных чистых жидкостей, в которых молекулы расположены в непосредственной близости друг от друга. Особенно резко этот усложняющий эффект выступает в случае жидкостей с относительно малыми, сильно полярными молекулами. Необходимо подчеркнуть, что трудности встречаются не только в этом предельном случае. Они появляются, правда не в таком отчетливом виде, у всех жидкостей даже и неполярных и имеют своей причиной взаимное влияние соседних молекул, которое не обязательно обусловлено существованием постоянных диполей.

2. Совершенно очевидно, что при изучении чистых жидкостей главная проблема заключается в объяснении взаимодействия между молекулами. Ярким примером высказанных здесь общих положений является вода. Молекула H_2O полярна и имеет дипольный момент, равный $1{,}84 \cdot 10^{-18}$ электростатических единиц, согласно измерениям над водяными парами. Это дает возможность рассчитать ориентационную поляризацию молекул с помощью хорошо известного уравнения

$$P_0 = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}, \qquad (1)$$

где N — число Авогадро, μ — момент, k константа Больцмана и T — абсолютная температура. Полученное, таким образом, теоре-

* Chem. Rev., декабрь 1936, перевод С. Левиной.

тическое значение P_0 составляет 71 *см*³. Однако опыты с жидкой водой дают диэлектрическую постоянную $\varepsilon = 81$,

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}, \tag{2}$$

и отсюда из уравнения для жидкой воды полная молекулярная поляризация получается равной $P = 17$ *см*³ (в этом уравнении M выражает молекулярный вес, а d — плотность). Часть полученной величины следует приписать поляризуемости молекул, а не их ориентации. Как известно из измерений показателей преломления, эта часть составляет около 4 *см*³. Таким образом из опытов с жидкой водой получается ориентационная поляризация $P_0 = 13$ *см*³; это находится в противоречии с вычисленной величиной $P_0 = 71$ *см*³. Трудно поверить, чтобы на диэлектрические свойства молекулы воды непосредственная близость других молекул оказывала бы такое сильное влияние. Более естественно предположить, что влияние соседей на ориентацию молекулы в жидкости оказывается во время производства измерений в электрическом поле. Следовательно, уравнение (1), которое предполагает совершенно свободное вращение, не может быть применено к жидкостям без существенных поправок. Измерения диэлектрической постоянной двуокиси серы Эверсгеймом (1902) являются прекрасным примером того, какое большое практическое значение приобретают эти поправки, когда молекулы расположены близко друг от друга. При температуре в 150° и плотности $\delta = 0{,}76$ *г/см*³ для ориентационной поляризации найдена величина $P_0 = 33$ *см*³, в то время как из значений диполя получается вычислением $P_0 = 37$ *см*³. В данном случае обе эти величины довольно близки. Однако при температуре 14,5° и плотности $\delta = 1{,}39$ *г/см*³ получается $P_0 = 27$ *см*³ при теоретическом $P_0 = 55$ *см*³.

Изучение электрического двойного преломления (эффект Керра) показывает ясно, что и в случае неполярных жидкостей свободное вращение сильно задерживается, как это уже отмечалось выше В качестве примера подобных молекул можно указать сероуглерод. Измерения электрического двойного преломления в парах можно использовать для расчета трех видов поляризации молекул $\alpha_1 = 15{,}1 \cdot 10^{-24}$ в направлении молекулярной оси S—C—S и $\alpha_2 = \alpha_3 = 5{,}54 \cdot 10^{-24}$ в направлениях, перпендикулярных к молекулярной оси. Из этих данных можно рассчитать константу Керра для жидкостей согласно уравнению

$$\frac{n_p - n_s}{n_0} = K\mathbf{E}^2, \tag{3}$$

где $K = 19{,}7 \cdot 10^{-12}$. В этом уравнении n_p — показатель преломления, параллельный полю, n_s — показатель преломления, перпендикулярный полю, и $\mathbf{E}$ — напряженность поля в электростатических единицах. Непосредственные измерения в жидкости дают величину на 40% ниже, а именно: $K = 11{,}8 \cdot 10^{-12}$. Тем не менее средняя

поляризуемость молекулы

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$$

не изменяется при переходе в жидкое состояние, как можно заключить при сопоставлении показателя преломления газа и жидкости, пользуясь уравнением Лоренц-Лоренца. Таким образом создается альтернатива: или считать, что различия поляризуемости молекулы в разных направлениях уменьшаются при переходе в жидкое состояние, сумма же их остается неизменной, или же, что молекула в жидкости не может свободно ориентироваться во внешнем поле, как это происходит в газе. Очевидно, выбор должен быть сделан в пользу второго предположения.

3. Все предварительные рассуждения фиксируют внимание на связи между молекулами жидкости. Эта связь известна из изучения твердого состояния, где она обусловливает эластические свойства кристаллов. С точки зрения непрерывности между газами и жидкостями, в смысле ван-дер-Ваальса, понимание этих сил становится более трудным. Однако даже с точки зрения классической теории можно поставить вопрос о том, в какой мере в жидкости достигается приближение к твердому состоянию. В течение последних нескольких лет накопился опытный материал, свидетельствующий о том, что законно говорить о квазикристаллической структуре жидкости. После первых совместных опытов автора и Шеррера (1916), показавших появление интерференционных максимумов при рассеивании рентгеновых лучей в жидкостях, в ряде исследований других авторов, среди которых необходимо упомянуть работы Кеезома с сжиженными газами и прекрасные исследования Стюарта, было объяснено появление главных интерференционных максимумов. В жидкости должны иметься небольшие области, внутри которых относительная ориентация молекул приближается к равномерному распределению в твердом состоянии; единственным отличием является то, что в жидкостях эта ориентация зависит от времени. Особенно ясная картина может быть получена при изучении рассеяния рентгеновых лучей одноатомными жидкостями, например, ртутью. В тех случаях, когда отдельные атомы обусловливают интенсивность рассеянных лучей, которая монотонно убывает при увеличении угла между первичным и вторичным лучом, эти же самые атомы, фигурирующие в жидкости, вызывают заметные интерференционные максимумы и минимумы. В этом случае удается определить даже взаимную ориентацию и расстояние между атомами на основании кривой вероятности, получаемой из измерений рассеяния. Таким образом становится ясным, что, в смысле ориентации молекул, жидкости ведут себя подобно квазикристаллам.

Как показывают опыты с рассеянием света обычных частот, сходство между жидкостями и кристаллами имеется не только в ориентации, но и в типах молекулярного движения. Если изучать рассеяние монохроматического света в жидкости при помощи при-

бора с большой разрешающей силой, то первоначальная монохроматическая линия оказывается расщепленной с образованием триплета. Величина разделения компонент триплета зависит от направления, при котором сделано наблюдение, и является наибольшим при угле рассеяния в 180°. Центральная линия триплета имеет ту же частоту, что и первоначальный свет. Разделение двух наружных симметричных компонент триплета тем больше, чем выше скорость звука в жидкости. Эти факты, установленные в опытах Гросса, Мейера, Рамана и др., были бы совершенно непонятны, если бы молекулы могли свободно двигаться в жидкости независимо одна от другой. В этом случае молекулярное движение вызывало бы не расщепление первоначальной линии в триплет, а только ее расширение. Известно, что в идеально твердом теле движение атома нужно рассматривать как наложение движений, которые вызывают большее число термических звуковых волн, распространяющихся в теле во всех направлениях. Экспериментальным подтверждением этого является применимость T^3-закона для удельной теплоты твердых тел при низких температурах. Бриллуэн произвел теоретическое исследование рассеяния света в идеально твердом теле; им найдено, что рассеяние следует рассматривать как брэгговское отражение звуковыми волнами и, что вследствие совместного действия эффекта Допплера первичная спектральная линия расщепляется в дублет.

Жидкости дают не расширение, а расщепление линий. Отсюда, на основании расчетов Бриллуэна, можно заключить, что движение соседних молекул в жидкости связаны между собой так же, как в твердых телах. Тот факт, что помимо дублета, согласно теории Бриллуэна, в жидкостях наблюдается третья, несмещенная линия, следует объяснить тем, что жидкость не является идеальным твердым телом. Как хорошо известно, даже для кристаллов идеально твердое состояние является лишь предельным случаем, который никогда не может быть осуществлен практически. Пользуясь аналогичными рассуждениями, Плачек и Ландау в недавнем письме к автору высказываются о наличии связи между интенсивностью средней компоненты рассеянного света и разницей в теплоемкости жидкости при постоянном давлении и постоянном объеме. Поставленные недавно опыты в Лейпциге подтвердили такую интерпретацию распределения интенсивности между тремя линиями рассеянного света. Можно заключить с полной определенностью, что ориентация и соединения молекул в жидкости очень сходны со связью молекул в твердых кристаллах.

4. Для того чтобы получить представление о характере движения атома в одноатомной жидкости с точки зрения развитых здесь представлений, необходимо подчеркнуть следующие положения. Атом колеблется, как в твердом кристалле, и поэтому имеет в среднем приблизительно такое же количество кинетической и потенциальной энергии. Однако для жидкости типично, что центр колебаний не является постоянным, а медленно движется в жидкости. как бы подчиняясь броуновскому движению. В прекрасном

согласии с этим находится наблюдение, что теплоемкость жидкой ртути имеет величину, хорошо отвечающую закону Дюлонга и Пти. Значительно больший интерес по сравнению с одноатомными жидкостями представляет поведение жидкостей, состоящих из более сложных молекул. В этом случае весьма интересно не поступательное движение центра тяжести молекулы, а ее вращение. Последнее нужно рассматривать не как свободное вращение, но как вид торсионного колебания, ось которого подвергается медленному вращению в пространстве вместо того, чтобы быть жестко зафиксированной, как при торсионном колебании в кристаллах.

Попытка применить эти идеи к математической трактовке ориентации диполей в жидкостях приводит к заключению, что молекулы в жидкостях подвержены действию двух категорий сил. Во-первых, молекулы испытывают действие сил, обусловленных внешним электрическим полем; во-вторых, существует потенциальная энергия, которая стремится удержать молекулу в том положении, которое в данный момент фиксировано окружающей ее средой. Эта потенциальная энергия может быть выражена в виде простейшего приближения в следующей форме:

$$u = -E\cos\theta, \tag{4}$$

где θ — угол между осью постоянного электрического момента и мгновенной осью, фиксированной окружающей средой. Вполне очевидно, что уравнение типа (4) не способно отобразить детальное положение во всех специальных случаях. Тем не менее это уравнение можно рассматривать как первый член ряда сферических гармоник и высказать надежду, что даже этот первый член является хорошим приближением к действительности. Полная энергия диполя в поле F получается прибавлением к энергии, даваемой уравнением (4), также энергии поля $\mu F\cos\theta'$, где θ' — угол между осью диполя и внешним полем. Легко можно сосчитать среднюю компоненту диполя в направлении поля F. Однако это зависит в большой мере от угла между полем и осью, который обусловлен окружающей молекулу средой. Средний наблюдаемый момент в направлении F можно получить, выводя среднее из всех ориентаций, обусловленных окружающей молекулу средой. Количественное выражение момента в направлении F дается выражением

$$m = \frac{\mu^2}{3}\frac{E}{kT}\left[1 - L^2(\beta)\right], \tag{5}$$

где β есть сокращенное выражение: $\beta = \frac{E}{kT}$, а L — хорошо известная функция Ланжевена, столь существенная в теории магнетизма, а именно:

$$L(\beta) = \operatorname{ctg}\beta - \frac{1}{\beta}. \tag{5'}$$

Уравнение (5) показывает в соответствии с высказанными предположениями, что взаимодействие между молекулами жидкости

сталкивается с ориентацией диполей во внешнем поле. Классическая величина $m = \frac{\mu^2 F}{3kT}$, получаемая для совершенно свободно вращающихся молекул, должна быть помножена на коэфициент $[1 - L^2(\beta)]$, меньший единицы. Для случая, когда силы связи невелики ($E \ll kT$), этот коэфициент очень близок к единице, а при больших силах ($E \gg kT$) он стремится к величине.

$$\frac{2}{\beta} = \frac{2kT}{E},$$

которую он достигает при очень больших значениях энергии связи, и, таким образом, эффект, вызываемый постоянными диполями, нацело элиминируется. Этот коэфициент можно принять равным единице, за вычетом отношения между значением среднего момента в направлении мгновенной оси в отсутствии внешнего поля и абсолютной величиной момента. Весьма существенно, что этот результат остается в силе независимо от особых предпосылок при выводе уравнения (4) и действителен для всякого мыслимого закона сил.

Рассмотрение применимости уравнения (5) начнем с воды. Определенная на опыте ориентационная поляризация молекулы составляет 13 *см*³, в то время как теоретически рассчитанная для случая свободно вращающихся молекул равна 71 *см*³. Таким образом поправочный коэфициент составляет $13/71 = 2/11$; согласно вышеизложенной теории этот коэфициент для случая сильной связи, имеющей здесь место, равен $2/\beta$. Если приписать энергии связи в жидкой воде, в согласии с определением β, величину $E = 11\ kT$, то получится соответствующий опыту результат. Это очень большая величина, она вызывает такую же задержку ориентации, как будто бы действовало поле в 72 млн. V/*см*. С молекулярной точки зрения эта величина энергии вполне понятна, так как поле с силой 72 млн. V/*см* может быть обусловлено диполем воды на расстоянии $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ *см*. Приблизительно такое же значение E наблюдается, например, и для нитробензола, в то время как для жидкого диэтилового эфира поправочный коэфициент равен, приблизительно, единице, так что E близко к нулю, и молекулы должны обладать почти свободным вращением. Между этими крайними положениями находятся спирты. Так, у этилового спирта поправочный коэфициент равен 0,56; это означает в соответствии с уравнением (5) и (5′), что энергия связи $E = 2{,}9\ kT$. С увеличением длины углеродной цепи в спиртах эта энергия связи уменьшается.

5. Приведенные данные свидетельствуют о том, что величина энергии связи является точной мерой того типа ассоциации в жидкостях, которая действует на ориентацию. Выражение энергии связи при помощи уравнения (4) и использование его в дальнейших вычислениях следует рассматривать как первое крайне грубое приближение к действительности. В связи с этим интересно проследить, насколько это выражение способно объяснить другие свойства жидкости. Уменьшение диэлектрической постоянной очень

характерно для дипольной ориентации. Особенно в случае насыщения для ассоциированных жидкостей следует ожидать огромной разницы между теорией и опытом. Первые точные измерения эффекта насыщения были сделаны Гервигом в этиловом эфире. Эти измерения, с введением поправок на двойное электрическое преломление и электрострикцию, были разобраны с помощью формулы, полученной из теории диполей и примененной для молекул со свободным вращением, а именно:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{4\pi}{15} n \frac{\mu^4}{k^3 T^3} \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3}\right)^4 \mathbf{E}^2. \tag{6}$$

В этой формуле ε — диэлектрическая постоянная, измеренная в поле $\mathbf{E}$, и n — число молекул в 1 $см^3$ жидкости. Для этилового эфира, служившего единственным объектом опытов Гервега, наблюдалось замечательное совпадение между теорией и опытом. Впоследствии Мальш высказал предположение, что постановка опытов была бы легче в жидкостях с высокой диэлектрической постоянной, так как в этом случае сила внутреннего поля больше, чем внешнего на

$$\frac{\varepsilon_0 + 2}{3}.$$

Затруднением служило обстоятельство, что все жидкости с высокими диэлектрическими константами являются проводниками. Однако эти трудности удалось преодолеть при помощи специального метода. Экспериментальные результаты оказались в полном противоречии с теорией. Так например, из уравнения (6) для воды получается

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} = -3{,}9\left(\frac{\mathbf{E}_v}{100\,000}\right)^2,$$

если напряженность внешнего поля $\mathbf{E}_v$ измеряется в вольтах на сантиметр. В противоположность этому экспериментальные результаты давали

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} = -1{,}1 \cdot 10^{-3}\left(\frac{\mathbf{E}}{100\,000}\right)^2.$$

Отсюда видно, что для воды эффект, получаемый на опыте, в 3500 раз меньше вычисленного. В других аналогичных случаях также наблюдаются расхождения, правда, не такие большие. Так например, для этилового спирта наблюденный эффект в 14 раз меньше вычисленного.

Является вопросом, обусловлены ли эти различия квазикристаллической структурой жидкости и могут ли они быть количественно разъяснены с помощью приведенных выше положений. Если принять для энергии связи ту же формулу, т. е. $u = -E\cos\theta$, и рассчитать ориентационную поляризацию с более высокой степенью приближения, то в уравнении (6) второй член следует помножить на коэфициент R. Этот коэфициент может быть представлен с помощью

формулы

$$R(\beta)=3\left[(1-4L^2+3L^4)+4\frac{L}{\beta}(2L^2-1)+6\frac{L^2}{\beta^2}\right], \qquad (7)$$

в которой L — функция Ланжевена. Для больших значений $\beta=\frac{E}{kT}$ R дается выражением

$$R(\beta)=\frac{3}{\beta^4}. \qquad (7')$$

Если для воды принять результаты Мальша, а именно: $\frac{3}{\beta^4}=$ $=\frac{1}{3500}$ и $\beta=10$, то $E=10kT$. Это означает, что та же энергия связи, которую нужно принять для истолкования значения ориентационной поляризации и которая в 5,5 раз меньше вычисленной величины, в то же время объясняет, почему эффект насыщения, находимый на опыте, в 3500 раз меньше вычисленного. На самом деле существует небольшая разница между $E=11\ kT$, полученным из ориентационной поляризации и выведенным в данном случае, $E=10\ kT$; это расхождение не выходит за пределы ошибок опыта измерений Мальша. Результаты, получаемые для этилового спирта и этилового эфира, также удовлетворительны. В первом случае, когда эффект насыщения в 14 раз меньше рассчитанного получается, что $\beta=2{,}9$. Это находится в согласии со значением, получаемым для β из ориентационной поляризации. Во втором случае мы знаем, что ориентационная поляризация почти равна значению, вычисленному для свободных молекул, и становится понятным, каким образом Гервег мог выразить свои экспериментальные результаты с помощью уравнения (6), не учитывая при этом никаких поправочных коэфициентов.

6. Для веществ с полярными молекулами характерны открытые Друде аномальная дисперсия и абсорбция в области длинных электрических волн. Теория, которая до сих пор применялась для случая свободных диполей, дает объяснение этого эффекта, констатируя, что при высоких частотах существует разница фаз между электрическим полем и дипольной ориентацией. Это может быть выражено уравнением, дающим средний момент m в поле с напряженностью $Fe^{i\omega t}$, согласно следующему:

$$m=\frac{\mu^2}{3kT}\frac{Fe^{i\omega t}}{1+\frac{i\rho\omega}{2kT}}. \qquad (8)$$

Константа ρ в этой формуле является мерой трения при ротации; если молекула изображена в виде сферы с радиусом a и если η коэфициент вязкости жидкости, то

$$\rho=8\pi\eta a^3. \qquad (8')$$

Таким образом мы выражаем не только то, что эффект дисперсии и абсорбции ограничивается для случаев полярных жидкостей, но также и что частота, при которой эти эффекты имеют место, тесным образом связана с вязкостью жидкости. Многими исследователями показано на опыте, что связь между вязкостью и частотой качественно правильна, но в некоторых случаях приходилось вводить для радиуса молекул заведомо уменьшенные значения. Характерным примером такого случая является глицерин. Можно сказать, что для частиц молекулярных размеров нет сведений относительно их констант трения, и, возможно, что в этом случае формула Стокса с обычной константой вязкости неприменима. С другой стороны, не следует забывать, что температурное изменение дисперсионного и абсорбционного эффекта тесно связано с температурным изменением вязкости. С этой точки зрения интересно рассчитать, как влияет на теоретический результат тот факт, что молекулы не свободны и что приходится иметь дело с квазикристаллической структурой.

Расчеты значительно сложнее прежних; здесь будут указаны лишь главные принципы расчета. Нужно найти уравнение для функций распределения f дипольной оси; последняя в то же время находится под влиянием молекулярной энергии связи u_0 и переменного поля $Fe^{i\omega t}$, обусловливающего энергию ориентации

$$u_1 = -\mu F e^{i\omega t} \cos\theta'.$$

Как и в случае свободных диполей, можно применить уравнение вращения для броуновского движения.

Если учесть этот эффект и иметь в виду, что внешнее поле может оказывать лишь незначительное ориентационное влияние, то задачу удается сформулировать следующим образом.

Если полную энергию диполя, находящегося под влиянием окружающей среды и электрического поля, выразить через

$$u = u_0 + u_1 e^{i\omega t}$$

и принять, что

$$f = f_0 + f_1 e^{i\omega t},$$

то получится

$$f_0 = C e^{\frac{u_0}{kT}}.$$

При этом функция f_1 является решением уравнения

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\left[\frac{\partial f_1}{\partial\theta} + \frac{f_1}{kT}\frac{\partial u_0}{\partial\theta}\right] + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\Phi}\left[\frac{\partial f_1}{\partial\Phi} + \frac{f_1}{kT}\frac{\partial u_0}{\partial\Phi}\right] -$$

$$-\frac{i\omega\rho}{kT} f_1 = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\left[\frac{f_0}{kT}\frac{\partial u_1}{\partial\theta}\right] - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\Phi}\left[\frac{f_0}{kT}\frac{\partial u_1}{\partial\Phi}\right], \qquad (9)$$

в котором θ и Φ — обычные сферические координаты.

Решение может быть представлено следующим образом. Исходя из уравнения

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\left[\frac{\partial X_n}{\partial\theta}+\frac{X_n}{kT}\frac{\partial u_0}{\partial\theta}\right]+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\Phi}\left[\frac{\partial X_n}{\partial\Phi}+\frac{X_n}{kT}\frac{\partial u_0}{\partial\Phi}\right]+$$
$$+\lambda_n X_n=0, \tag{10}$$

в первую очередь следует найти все такие значения λ_n, чтобы X_n можно было рассматривать как собственные функции на сфере. Таким образом получается обобщение обыкновенных сферических гармоник, которые выражают X_n для $u_0=0$ при $\lambda_n=n(n+1)$. Если эти функции известны, то правый член уравнения (9) может быть представлен путем разложения в ряд в форме

$$\sum c_n X_n,$$

при этом получается

$$f_1=\sum\frac{c_n X_n}{\lambda_n+\frac{i\omega\rho}{kT}}.$$

Этот путь был проделан после принятия уравнения (4) для энергии связи. Однако оказалось единственно возможным представить функцию разложением по степеням

$$\beta=\frac{E}{kT}.$$

Для малых значений β, а также малых $\frac{\omega p}{kT}$, средний момент m дается выражением

$$m=\frac{\mu^2 F e^{i\omega t}}{3kT}\left[\left(1+\frac{\beta^2}{9}\right)-\frac{i\omega\rho}{2kT}\left(1-\frac{11}{54}\beta^2\right)\right]. \tag{11}$$

Если значения β велики, то вычисления упрощаются, потому что в этом случае движение диполя можно апроксимировать в виде простого колебания вокруг оси, определяемой взаимодействием окружающих молекул.

В этом предельном случае получается

$$m=\frac{\mu^2 F e^{i\omega t}}{3kT}\cdot\frac{1}{\frac{\beta}{2}+\frac{i\omega\rho}{2kT}}. \tag{12}$$

Очень легко произвести оценку результатов, получаемых из этих формул для предельных случаев $\beta=0$ и $\beta\gg 1$. Если они представлены в виде

$$m=\frac{\mu^2 F\frac{e^{i\omega t}}{3kT}}{1+\frac{i\omega\rho}{2kT}}\ (\beta=0);\quad m=\frac{\mu^2 F\frac{e^{i\omega t}}{3\frac{E}{2}}}{1+\frac{i\omega\rho}{2\frac{E}{2}}}, \tag{12'}$$

то ясно, что переход от свободных диполей к сильно связанным диполям может быть осуществлен замещением тепловой энергии kT через значительно большую энергию $\frac{E}{2}$. Из формул для диэлектрических потерь и дисперсионного эффекта следует, что в то же время имеют место уменьшение дипольного действия как в самой диэлектрической константе, так и в потерях. Энергия связи действует (при больших значениях β) таким образом, как будто происходит уменьшение константы

$$\rho = 8\pi\eta a^3.$$

Это можно объяснить или тем, что вязкость меньше нормальной или что радиус молекул меньше предполагаемого. Необходима постановка дальнейших опытов; однако факт, что максимальное расхождение между теорией и экспериментом наблюдается у высоко ассоциированных жидкостей, делает вероятным, что возникающие в данном случае трудности также удастся преодолеть, если принять во внимание квази-кристаллическую структуру этих жидкостей.