

В. И. ОДЕЛЕВСКИЙ

К ТЕОРИИ ОНЗАГЕРА ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИПОЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 16 IX 1949)

По Онзагеру (1), поляризующее поле

$$\mathbf{E}_e = \mathbf{G} + \mathbf{R} = \frac{3\varepsilon\mathbf{E}}{2\varepsilon + 1} + \frac{2(\varepsilon - 1)\mathbf{m}}{(2\varepsilon + 1)a^3}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — искомая диэлектрическая проницаемость жидкости,  $E$  — среднее поле в диэлектрике,  $a$  — эффективный радиус молекулы, вычисляемый в случае чистой жидкости из соотношения

$$\frac{4\pi a^3}{3} = \frac{1}{N_1} = \frac{M}{d}; \quad (2)$$

здесь  $d$  — плотность жидкости,  $M$  — молекулярный вес,  $N$  — число Авогадро,  $N_1$  — число молекул в единице объема.

Электрический момент молекулы

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_0 + \alpha\mathbf{E}_e, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — деформационная поляризуемость молекулы,  $\mathbf{m}_0$  — момент изолированной молекулы. Предполагается, что форма молекулы не слишком отклоняется от сферической.

В дальнейших преобразованиях учитывается, что

$$\frac{\alpha}{a^3} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_0$  — эквивалентная „диэлектрическая проницаемость“, в которой элиминирована дипольная поляризация. Онзагер полагает  $\varepsilon_0 = n^2$ , где  $n$  — показатель преломления; это, конечно, не вполне точно (2).

Совместное решение (1) и (3) дает:

$$\mathbf{E}_e = \frac{\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)}{2\varepsilon + \varepsilon_0} \mathbf{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)\mathbf{m}_1}{(2\varepsilon + 1)a^3}, \quad (5)$$

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_1 + \frac{\varepsilon(\varepsilon_0 - 1)}{2\varepsilon + \varepsilon_0} a^3 \mathbf{E} = \mathbf{m}_1 + c\mathbf{E} = \mathbf{m}_1 + \Delta\mathbf{m}, \quad (6)$$

где

$$\mathbf{m}_1 = \frac{(\varepsilon_0 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + \varepsilon_0)} \mathbf{m}_0. \quad (7)$$

Момент единицы объема или поляризации

$$P = \overline{m} N_1 = m_1 N_1 \cos(\widehat{m}_1, \mathbf{E}) + \frac{3\varepsilon(\varepsilon_0 - 1)}{4\pi(2\varepsilon + \varepsilon_0)} \mathbf{E}. \quad (8)$$

Потенциальная энергия молекулы в поле  $\mathbf{E}_e$  (взятая с обратным знаком)

$$-u = (\mathbf{m} \cdot \mathbf{E}_e) = \frac{2(\varepsilon - 1)m_1^2}{(2\varepsilon + 1)a^3} + \frac{\varepsilon^2(\varepsilon_0 - 1)(\varepsilon_0 + 2)}{(2\varepsilon + \varepsilon_0)^2} a^3 E^2 + \\ + \frac{\varepsilon(2\varepsilon_0 + 1)}{2\varepsilon + \varepsilon_0} \left[ 1 - \frac{3(\varepsilon_0 - 1)}{(2\varepsilon + 1)(2\varepsilon_0 + 1)} \right] m_1 E \cos(\widehat{m}_1, \mathbf{E}) = A + BE \cos \vartheta. \quad (9)$$

Применяя метод Больцмана, имеем:

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{\int_0^\pi \cos \vartheta \cdot \exp \left[ \frac{A + BE \cos \vartheta}{kT} \right] 2\pi \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi \exp \left[ \frac{A + BE \cos \vartheta}{kT} \right] 2\pi \sin \vartheta d\vartheta} = L \left( \frac{BE}{kT} \right) \cong \frac{BE}{3kT}. \quad (10)$$

Подставляя правую часть (10) в (8), имеем:

$$P = \frac{m_1 N_1 E}{3kT} B + \frac{3\varepsilon(\varepsilon_0 - 1)}{4\pi(2\varepsilon + \varepsilon_0)} \mathbf{E}. \quad (11)$$

Учитывая, что  $\varepsilon - 1 = 4\pi P / E$ , произведя простейшие преобразования и подставляя значения  $B$  и  $m_1$ , получаем окончательно:

$$\frac{4\pi m_0^3 N_1}{3kT} = \frac{9(\varepsilon - \varepsilon_0)(2\varepsilon + \varepsilon_0)^2}{\varepsilon(2\varepsilon + 1)(\varepsilon_0 + 2)^2(2\varepsilon_0 + 1) \left[ 1 - \frac{3(\varepsilon_0 - 1)}{(2\varepsilon + 1)(2\varepsilon_0 + 1)} \right]}. \quad (12)$$

Если  $\varepsilon \gg \varepsilon_0$ , имеем:

$$\varepsilon \cong \varepsilon_0 + \frac{4\pi N_1 m_0^2}{3kT} \frac{(\varepsilon_0 + 2)^2(2\varepsilon_0 + 1)}{18}. \quad (13)$$

Полученная формула (13) отличается от аналогичной упрощенной формулы Онзагера

$$\varepsilon \cong \varepsilon_0 + \frac{2\pi N_1 m_0^2}{3kT} \frac{(\varepsilon_0 + 2)^2}{6} \quad (14)$$

множителем  $\frac{2\varepsilon_0 + 1}{3}$ , который равен примерно 1,5—2. Расхождение обусловлено тем, что Онзагер вычислял энергию в функции угла, исходя из вращательного момента, что является излишним обходом и ведет к неточному учету зависимости энергии от угла  $\vartheta$ . По Онзагеру, в конечном итоге, для „активной части“ энергии, действующей на угловое распределение диполей, имеем:

$$-u_\vartheta = (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{G}_1) = m_1 G \cos \vartheta.$$

Однако, если мы перемножим скалярно полный электрический момент молекулы и поляризующее поле, получим, учитывая (5) и (6):

$$-u = (\mathbf{m} \cdot \mathbf{G}) + \frac{2(\varepsilon - 1)m^2}{(2\varepsilon + 1)a^3} =$$

$$= (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{G}) + G \Delta m + \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} 2c(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{E}) + \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{m_1^2 + (\Delta m)^2}{a^3}; \quad (15)$$

$$u_{\text{в}} = m_1 G \cos \vartheta + \frac{4c(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} m_1 E \cos \vartheta.$$

Таким образом, кроме первого члена, фигурирующего и в расчете Онзагера, в выражение для  $u_{\text{в}}$  должен быть введен второй член, соответствующий третьему слагаемому в правой части (15). Физический смысл появления дополнительного члена связан с тем, что положение „по полю“ оказывается более вероятным не только непосредственно в силу существования „поля плоскости“  $G$ , но и вследствие увеличения момента  $m$  в этом положении, ведущего к соответствующему уменьшению потенциальной энергии, согласно (15).

Расчет диэлектрической проницаемости воды по формуле (13) дает  $\varepsilon \cong 50$  ( $\varepsilon_0 \cong 1,9$ , если положить ионную деформационную поляризуемость равной 15% от электронной, как это часто делается в применении к дипольным молекулам<sup>(3)</sup>, стр. 49); это лучше, чем  $\varepsilon = 30$ , получающееся при расчете по формуле (14), но все же не может быть названо удовлетворительным согласием с опытом.

Причины расхождения достаточно ясны<sup>(4)</sup>. Модель, предложенная Онзагером, совершенно не учитывает локального взаимодействия постоянных жестких диполей, не говоря уже об учете дисперсионных сил; в этом нетрудно убедиться, если рассмотреть случай чисто дипольной поляризации.

Полагая  $\varepsilon_0 = 1$ , имеем из (12) или (13):

$$\varepsilon - 1 = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{m_0^2 N_1}{3kT}. \quad (16)$$

Как видно, локальное взаимодействие постоянных диполей не находит никакого отражения в формуле (16), которая учитывает только „поле полости“  $\mathbf{G} = \frac{3\varepsilon \mathbf{E}}{2\varepsilon + 1}$ .

В заключение приношу благодарность проф. Я. И. Френкелю за внимание к настоящей работе.

Поступило  
4 VIII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> L. Onsager, Journ. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936). <sup>2</sup> Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945. <sup>3</sup> П. Дебай и Г. Зак, Теория электрических свойств молекул, 1936. <sup>4</sup> А. И. Ансельм, ЖТФ, 19, 1095 (1948).