

Ю. М. ВОЛОКОБИНСКИЙ

ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОМЕНТАХ ПОЛЯРНЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 8 IV 1954)

Полярный диэлектрик как целое имеет некоторый электрический момент. В отсутствие внешнего электрического поля величина и направление дипольного момента диэлектрика $\mathbf{M}$ меняются так, что среднее значение проекции вектора $\mathbf{M}$ за достаточно большой промежуток времени на любое заданное направление равно нулю. Средняя величина квадрата электрического момента диэлектрика $\overline{M^2}$ отлична от нуля в отсутствие внешнего поля. Среднее значение квадрата проекции электрического момента диэлектрика на любое заданное направление тоже отлично от нуля. Как $\overline{M^2}$, так и $\overline{M(\cos \vartheta)^2}$ (ϑ — угол между заданным направлением и направлением электрического момента) можно совершенно точно вычислить. Они выражаются через ряд экспериментально измеримых величин.

В случае газов дело обстоит просто. Если плотность газа невелика, что обычно имеет место, то взаимодействие молекул мало, и его при расчете электрического момента газа можно не учитывать. Тогда направление дипольного момента $\vec{\mu}$ какой-либо молекулы не зависит от ориентации остальных молекул и, как легко показать, у газа $\overline{M^2} = \overline{\mu^2} N$, где N — число молекул газа, а μ — дипольный момент молекулы, так что электрический момент газа пропорционален числу его молекул и может быть достаточно велик у больших масс газа. Учет взаимодействия молекул газа даст для $\overline{M^2}$ величину, практически не отличающуюся от приведенной.

В случае газов, находящихся под высоким давлением, и жидкостей взаимодействие молекул велико, и его надо учитывать. У жидкости $\overline{M^2}$ зависит не только от объема, т. е. от числа молекул, но и формы жидкости. Для вычисления среднего значения квадрата электрического момента жидкости $\overline{M^2}$ можно воспользоваться теорией поляризации дипольных жидкостей Кирквуда⁽¹⁾. Согласно этой теории, средний электрический момент молекулы в направлении поля равен

$$\overline{\mu_x} = \frac{\overline{\mu_x M_x}}{kT} E_{0x}, \quad (1)$$

где $\overline{\mu_x M_x}$ есть среднее значение произведения проекции какой-либо молекулы жидкости на направление поля на проекцию момента всей жидкости $\mathbf{M}$ на то же направление в отсутствие внешнего поля E_{0x} . Поляризация жидкости $\mathbf{P}$, по определению, равна

$$\mathbf{P} = (\overline{\mu_x} + \overline{\mu_{эл}}) n, \quad (2)$$

где n — число молекул жидкости в 1 см^3 , а $\overline{\mu_{эл}}$ — индуцированный электрическим полем момент молекулы. При вычислении $\overline{\mu_{эл}}$ нельзя

пользоваться теорией Кирквуда, так как он $\vec{\mu}_{эл}$ определял неправильно. Кирквуд ошибочно думал, что индуцированный момент молекулы создается только полем полости G Онзагера. В действительности индуцированный момент молекулы создается не только полем полости, но и реактивным полем, вызываемым самим индуцированным моментом $\vec{\mu}_{эл}$. В теории Онзагера ⁽²⁾ индуцированный момент молекулы вычислен правильно, и, вообще говоря, расчет $\vec{\mu}_{эл}$ не зависит от модельных предположений теории Онзагера. Поэтому для определения $\vec{\mu}_{эл}$ мы воспользуемся формулой Онзагера:

$$\vec{\mu}_{эл} = \frac{\epsilon(v^2 - 1)}{2\epsilon + v^2} \frac{3}{4\pi n} \mathbf{E}_x. \quad (3)$$

Здесь ϵ — диэлектрическая проницаемость жидкости; v^2 — квадрат показателя преломления жидкости; $\mathbf{E}_x$ — среднее макроскопическое поле, действующее в жидкости.

Учитывая, что $\mathbf{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}_x$ и подставляя в (2) значения $\vec{\mu}_x$ и $\vec{\mu}_{эл}$ из (1) и (3), имеем:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}_x = \frac{\overline{\mu_x M_x}}{kT} n \mathbf{E}_{0x} + \frac{\epsilon(v^2 - 1)}{2\epsilon + v^2} \frac{3}{4\pi} \mathbf{E}_x. \quad (4)$$

Отсюда следует:

$$\overline{\mu_x M_x} = \frac{(\epsilon - v^2)(2\epsilon + 1)}{(2\epsilon - v^2)} \frac{kT}{4\pi n} \frac{E_x}{E_{0x}} \equiv \gamma \frac{E_x}{E_{0x}} \equiv \alpha_x. \quad (5)$$

Если внешнее поле $\mathbf{E}_0$ приложено в направлении оси y или z , то, произведя подобные вычисления, получим:

$$\overline{\mu_y M_y} = \gamma \frac{E_y}{E_{0y}} = \alpha_y, \quad \overline{\mu_z M_z} = \gamma \frac{E_z}{E_{0z}} = \alpha_z. \quad (6)$$

Величины, не зависящие от формы жидкости и направлений, мы обозначили через γ и ввели обозначения $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$, смысл которых понятен. Если жидкость не имеет сферически симметричной формы, то отношение поля, действующего в жидкости, к внешнему полю зависит от направления внешнего поля и от формы жидкости. Если форма жидкости представляет собой эллипсоид, главные оси которого совпадают с осями координат, то отношения E_x/E_{0x} , E_y/E_{0y} и E_z/E_{0z} легко вычислить ⁽³⁾. В частных случаях: сильно вытянутый вдоль поля эллипсоид $E/E_0 = 1$; сжатый в направлении поля эллипсоид $E/E_0 = 1/\epsilon$; когда оси эллипсоида равны друг другу, т. е. когда форма сферически симметрична, $E/E_0 = 3/(\epsilon + 2)$.

Среднее значение квадрата проекции электрического момента жидкости на ось x выражается через $\overline{\mu_x M_x}$. Пусть $\mathbf{M}$ составляет с направлением оси x угол ψ , а момент i -й молекулы — угол φ_i , тогда

$$\overline{\mu_{ix} M_x} = \overline{\mu_i \cos \varphi_i M \cos \psi} \equiv \alpha_x. \quad (7)$$

Замечая, что среднее значение суммы равно сумме средних значений слагаемых, что проекция вектора равна сумме проекций его составляющих и суммируя выражение (6) по всем N молекулам

жидкости, имеем:

$$\sum_{i=1}^N \overline{\mu_{ix} M_x} = \sum_{i=1}^N \overline{\mu_{ix} M_x} = \overline{M_x M_x} = \overline{M_x^2} = N \alpha_x. \quad (8)$$

Идя аналогичным путем, найдем:

$$\overline{M_y^2} = N \overline{\mu_{iy} M_y} \equiv N \alpha_y, \quad \overline{M_z^2} = N \overline{\mu_{iz} M_z} \equiv N \alpha_z. \quad (9)$$

Так как

$$M^2 = M^2 \cos^2(\hat{M}x) + M^2 \cos^2(\hat{M}y) + M^2 \cos^2(\hat{M}z) \equiv M_x^2 + M_y^2 + M_z^2, \quad (10)$$

то произведя усреднение, получим:

$$\overline{M^2} = \overline{M_x^2} + \overline{M_y^2} + \overline{M_z^2} = N(\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z). \quad (11)$$

Так как α_x , α_y и α_z не зависят от объема жидкости, то $\overline{M^2}$, а также $\overline{M_x^2}$, $\overline{M_y^2}$ и $\overline{M_z^2}$ растут прямо пропорционально объему жидкости, т. е. числу молекул жидкости, поэтому у больших масс жидкости электрический момент может достигнуть больших величин. Когда диэлектрик имеет сферическую форму, то $\overline{M_x^2} = \overline{M_y^2} = \overline{M_z^2} = \frac{1}{3} \overline{M^2}$, так как все направления равноправны. В других случаях $\overline{M_x^2}$, $\overline{M_y^2}$ и $\overline{M_z^2}$ могут отличаться друг от друга. Так как α_x , α_y и α_z даны формулами (5) и (6), то электрический момент жидкости можно вычислить, когда диэлектрик имеет простую форму, поле внутри него однородно и отношения E_x/E_{0x} , E_y/E_{0y} и E_z/E_{0z} могут быть найдены путем соответствующего электростатического расчета. Необходимо отметить, что расчет точен, так как при выводе формул (5), (6) и (11) мы не пользовались никакими произвольными предположениями. Величины ϵ , v^2 , n и T определяются опытным путем, так что фактически $\overline{M^2}$ измеряется экспериментально. С данным расчетом $\overline{M^2}$ нельзя связывать неточности, которые имеют место в теориях Онзагера и Кирквуда. Там, по существу, пытаются теоретически найти $\mu_x M_x$ и затем рассчитать ϵ . У нас ϵ измеряется на опыте и определяется $\overline{M^2}$. В своем расчете Кирквуд рассматривает шаровой диэлектрик A и внутри него сферическую область B . Находится момент, который вызывает в образце B одна из его молекул и затем путем электростатического расчета определяется момент образца A , возникающий из-за существования момента образца B . При таком расчете не принимается во внимание энергия сил поверхностного взаимодействия образца B с диэлектриком A . Поэтому при расчете появляется ошибка, которая убывает приблизительно как r^{-1} с увеличением радиуса r образца B . Если радиус образца B достаточно велик, то ошибка мала, и в теории Кирквуда ориентационная поляризация вычисляется точно. Сам Кирквуд не смог вычислить момент достаточно большой области B и взял поэтому в качестве образца B молекулу и ее ближайших соседей, а Онзагер только одну молекулу. Отсюда возникает погрешность. У нас нет необходимости пользоваться таким расчетом и нет связанной с ним ошибки.

Знание величины $\overline{M^2}$ полезно в ряде случаев. Например, легко определяется среднее значение квадрата флуктуационной эдс $\overline{V^2}$, наводимой на обкладках конденсатора с жидким или газообразным диэлектриком

$$\overline{V^2} = 16\pi^2 \alpha_x n \frac{1}{sd} \text{ CGSE}. \quad (12)$$

Здесь n — число молекул в единице объема диэлектрика; s — площадь электродов конденсатора; d — расстояние между обкладками. При вы-

числении α_x по формуле (5) следует E_x/E_{0x} положить равным ε^{-1} . У газов $\alpha_x = 1/3 \mu^2$, где μ — дипольный момент молекулы газа.

Согласно классической теории (4), среднее излучение гармонически колеблющегося осциллятора за единицу времени равно:

$$\bar{\Sigma} = \frac{cp_0^2}{3} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4, \quad (13)$$

где p_0^2 — квадрат амплитуды электрического момента осциллятора. Если в эту формулу вместо p_0^2 подставлять среднее значение квадрата амплитуды электрического момента $\bar{p}_0^2$, то правую часть ее надо дополнительно умножить на 2. У нас определено среднее значение квадрата электрического момента диэлектрика $\bar{M}^2$. Для того чтобы получить среднее излучение за единицу времени, обусловленное наличием момента у диэлектрика, надо найти частоту излучения. Жидкости излучают волны в некотором диапазоне частот, поэтому в формуле (13) надо произвести еще усреднение по длинам волн. Оставляя пока этот вопрос в стороне, произведем ориентировочную оценку энергии, теряемой водой из-за наличия электрического момента. Согласно различным экспериментальным работам, вода наиболее сильно поглощает электромагнитные волны длиной 1,25—1,6 см. Максимум излучения должен лежать в этом же диапазоне волн. Подставляя поэтому в формулу (13) длину волны, заключенную в этих пределах, например беря $\lambda = 1,5$ см, ориентировочно найдем, что водяной шар объемом в 1 см³ при $T = 300^\circ\text{K}$ должен терять примерно $4 \cdot 10^{-9}$ кал/сек, а объемом в 1 км³ — $4 \cdot 10^3$ ккал/сек. Чтобы оценить влияние этого излучения на тепловой баланс морей, нужно, конечно, весьма точно учитывать спектральное распределение излучения. Вообще говоря, так как излучение пропорционально $\bar{M}^2$, а электрический момент в квадрате пропорционален объему диэлектрика, то большие массы полярных жидкостей и газов должны сильно излучать. Энергия излучения зависит только от величины $\bar{M}^2$ и длины волны λ . Величина $\bar{M}^2$ вычислена, а для λ нельзя брать значение, определенное на опыте, ввиду того, что частота электромагнитных волн, излучаемых большими массами, может оказаться меньше, и для определения λ излучения требуется дополнительный расчет. Наличие электрического момента должно приводить к тепловому обмену между различными массами жидкости или газа. Вполне вероятно, что ионизированные газы имеют большой электрический момент. Это, повидимому, может привести к разогреву разряженных звездных атмосфер до высоких температур за счет горячих глуболежащих слоев. Наконец, знание величины электрического момента может оказаться полезным при построении теории потерь.

Поступило
20 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 911 (1939). ² L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936). ³ Я. И. Френкель, Электродинамика, 2, 1935, стр. 488. ⁴ И. Е. Тамм, Основы теории электричества, 1946, стр. 495.