

# ПРИРОДА СИЛ МОЛЕКУЛЯРНОГО СЦЕПЛЕНИЯ В ГАЗО- ОБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛАХ.

*Я. И. Френкель.*

## 1. ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ.

§ 1. Электрическая природа молекулярных сил. Противопоставляя нейтральные тела наэлектризованным, мы обычно представляем себе первые, как совершенно лишенные электрических зарядов. В действительности, однако, каждое нейтральное тело содержит в эквивалентных количествах заряды противоположного знака; электризация обусловливается, вообще говоря, лишь избытком одних из этих зарядов над другими. Благодаря указанному обстоятельству, наэлектризованные предметы действуют не только друг на друга, но и на нейтральные тела. В последнем случае это действие сводится к (взаимному) притяжению, которое представляет собой разность сил притяжения, испытываемых противоположно заряженными частицами, и сил отталкивания, испытываемых частицами с одноименным зарядом. Перевес сил притяжения над силами отталкивания обусловливается приближением притягиваемых частиц и удалением отталкиваемых, в связи с известной зависимостью электрических сил от расстояния (закон Кулона).

Нетрудно убедиться, что совершенно аналогичное взаимодействие должно происходить и между нейтральными телами или, вернее, элементарными частицами нейтральных тел — атомами и молекулами. В самом деле, атомы и молекулы представляют собой, как известно, электрические системы, состоящие из массивных положительных ядер и вращающихся вокруг них отрицательных электронов. Подобные системы, несмотря на свою нейтральность, должны производить внешние электрические действия, весьма быстро ослабевающие с увеличением расстояния, но могущие, однако, на расстояниях не слишком малых в сравнении с их собственными размерами (т.е. с размерами электронных орбит), достигая весьма большой интенсивности.

Таким образом при сближении двух молекул друг с другом, электроны и ядра, образующие каждую из них, испытывают со стороны другой противоположно направленные силы, имеющие характер либо

притяжения, либо отталкивания. Так как притягиваемые частицы должны при этом приближаться, а отталкиваемые — удаляться, то силы притяжения должны увеличиваться, а силы отталкивания — уменьшаться. Указанное перемещение противоположно заряженных частиц в противоположные стороны может осуществляться двумя способами, а именно 1) путем надлежащего поворота или ориентации молекулы, как целого, при неизменности ее внутренней структуры, и 2) путем соответствующей деформации или поляризации молекулы, при неизменности ее положения. На самом деле, конечно, поляризация и ориентация должны происходить одновременно и при том в каждой из взаимодействующих молекул, обуславливая в среднем более или менее значительное притяжение между ними.

К этим электростатическим силам и сводятся силы молекулярного сцепления в газообразных и жидких телах. В твердых телах (кристаллах) междучастичное сцепление обуславливается также электростатическими силами. Однако, в виду правильного расположения атомов и отсутствия отдельных молекул в строгом смысле этого слова (каждый кристалл представляет собой как бы одну полимеризованную молекулу), эти силы имеют характер, существенно отличный от рассмотренного выше<sup>1)</sup>.

Весьма наглядной иллюстрацией «ориентационных» сил сцепления могут служить силы притяжения между постоянными магнитами, полюсы которых, в смысле своего взаимодействия, совершенно эквивалентны противоположным электрическим зарядам. Впрочем, магниты могут служить моделью лишь так называемых «дипольных» или «дублетных» молекул, которые, будучи построены не из нейтральных атомов, а из ионов (напр.  $HCl$ ,  $H_2O$  и т. д.), обладают в нормальном состоянии (т.-е. при отсутствии внешнего поля) двумя противоположными электрическими полюсами, представляющими собой «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов.

В случае совпадения обоих центров, т.-е. более симметричного расположения зарядов, молекулы можно уподобить аstaticеским магнитным парам, образованным двумя противоположно направленными магнитами с одинаковыми моментами. Подобные системы называются «квадруполями» или «квадриплетами», так как они сводятся к четырем попарно противоположным полюсам, которые располагаются, чередуясь, в вершинах параллелограмма (рис. 1 *a*), последний может, впрочем, принимать вид прямоугольника (*b*) и ли прямой (*c*). Аналогичным

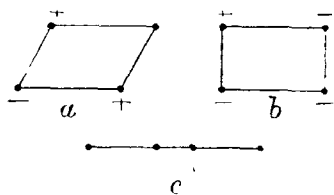


Рис. 1.

<sup>1)</sup> См. мою книгу „Электрическая теория твердых тел“, а также „Строение материи“, ч. II, выпуск 2 (1924) (См. также статью В. Р. Бурсиана, У. Ф. Н. и III, вып. 1, стр. 65.)

образом можно построить модели еще более симметричных, или, вернее, «более нейтральных», молекул — октуполи или октуплеты (образованные 8 попарно противоположными полюсами в вершинах параллелепипеда) и т. д. Само собой разумеется, что силы сцепления между квадрупольными молекулами должны, вообще говоря, обладать меньшей интенсивностью, чем между дипольными, и большей, чем между октупольными (если таковые имеются).

Что касается сил поляризационного происхождения, то они могут быть иллюстрированы действием магнитов или аstaticеских магнитных пар на куски мягкого железа, которые при этом «намагничиваются» и притягиваются к ним. В этом отношении поляризация молекул совершенно аналогична намагничению. Заметим, что в случае дипольных молекул поляризация обуславливает некоторое изменение нормального электрического момента, тогда как в случае квадрупольных — появление подобного момента, отсутствующего при нормальных условиях, т. е. при отсутствии внешнего поля.

Сближение молекул должно, очевидно, иметь некоторый предел, характеризующий то, что называется их «размерами». При этом, конечно, имеются в виду не геометрические размеры молекул, т. е. не расстояния между образующими их электронами и ядрами, а размеры динамические, соответствующие равновесию действующих между ними сил. Выше мы предполагали, что эти силы сводятся к притяжению, непрерывно возрастающему по мере приближения молекул друг к другу. Это представление, очевидно, нуждается в коррективе, ибо при достаточно малом расстоянии между молекулами их взаимное притяжение должно переходить в отталкивание. Последнее обстоятельство объясняется тем, что все атомы, а следовательно, и молекулы обладают оболочкой одного и того же знака, именно отрицательной, образованной быстро вращающимися электронами. Поэтому при слишком большом сближении между двумя молекулами получают преобладание силы отталкивания между этими периферическими электронами, тогда как силы притяжения, обусловленные взаимной ориентацией и поляризацией, отступают на второй план. Таким образом, взаимодействие двух молекул можно трактовать с математической точки зрения как сумму двух сил — притяжения, рассмотренного выше, и отталкивания, возрастающего с уменьшением расстояния еще быстрее, чем притяжение. Для простоты мы будем, однако, трактовать молекулы, как твердые шарики, обладающие вполне определенным диаметром  $d$ , т. е. способные приближаться друг другу на вполне определенное расстояние ( $a$ ), независимо от скорости своего движения. На самом деле с увеличением этой скорости расстояние между центрами сталкивающихся молекул может несколько уменьшаться, так что величина  $a$  должна представлять собой убывающую функцию температуры.

Если кучу магнитов подвергать непрерывной и энергичной тряске и таким образом не давать им возможности сохранять ту взаимную ориентацию, которая соответствует наиболее интенсивному притяжению, то последнее должно ослабевать, и притом тем значительно, чем тряска энергичней.

Молекулы газообразных и жидких тел не остаются в покое, но находятся в быстром движении, поступательном и вращательном. Это движение, энергия которого представляет собой меру температуры рассматриваемого тела, непрерывно расстраивает ту взаимную ориентацию молекул, от которой, по крайней мере отчасти, зависит сцепление между ними. В этом отношении особенное значение имеет вращательное движение, энергию которого, при не слишком низких температурах, можно считать пропорциональной энергии поступательного движения, т.-е. абсолютной температуре. Отсюда следует, что с повышением последней та часть сил молекулярного сцепления, которая обуславливается взаимной ориентацией, должна стремиться к нулю.

Что касается второй части этих сил, обусловленной взаимной поляризацией, то она в первом приближении должна сохранять постоянную величину, независимую от температуры, поскольку, конечно, остаются неизменными средние расстояния между молекулами, т.-е. объем рассматриваемого тела. Само собой разумеется, что с увеличением объема эти силы ослабевают.

Таким образом, при высоких температурах преобладающее влияние должно принадлежать поляризационным силам. Относительное значение ориентационных сил не может быть определено *a priori*. Иско, что в случае дипольных молекул оно при не слишком высоких температурах должно играть главенствующую роль. (Сравнение вычислений Кэзона<sup>1)</sup>, которому принадлежит ориентационная теория сил молекулярного сцепления, с вычислениями Дебая<sup>2)</sup>, выдвинувшего на первый план силы поляризационные, показывают, что то же самое имеет место при обычных температурах и в случае молекул квадрупольного характера.

Принимая во внимание правильное расположение атомов в твердых телах, соответствующее, очевидно, правильной ориентировке тех молекул, на которые они растягиваются при плавлении, надо полагать, что вблизи температуры плавления силы молекулярного сцепления в жидкостях должны иметь по преимуществу ориентационный характер<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> W. H. Keesom, Communications of the Leiden Physical Laboratory Supplement N<sup>o</sup> 24b (1912) N<sup>o</sup> 39b (1916) и в особенности *Physikalische Zeitschrift* 22, S. 129 (1921).

<sup>2)</sup> P. Debye, Die Van der Waalsche Kohäsionskräfte, *Phys. Zeits.* 21, S. 178 (1920).

<sup>3)</sup> Так, напр., в кристаллах поваренной соли атомы, или, вернее, ионы, натрия и хлора располагаются в шахматном порядке, так что, соединяя их попарно, мы получаем множество дипольных молекул  $NaCl$ , обращенных друг к другу своими противоположными полюсами.

§ 2. МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ СИЛ СЦЕПЛЕНИЯ. Макроскопическая характеристика молекулярных сил достигается в случае газов изучением «уравнения состояния», т. е. уравнения, связывающего объем ( $v$ ) и давление ( $p$ ) с температурой ( $T$ ). Так, например, в уравнении Ван-дер-Ваальса.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1)$$

силы сцепления определяются постоянной  $a$ , а объем молекул, или, вернее, силы отталкивания, его обуславливающие (см. выше), постоянной  $b$ .

Переписывая формулу (1) в виде

$$p = \frac{RT}{v^2 b} - \frac{a}{v^2}$$

и полагая, в виду малости  $b$  в сравнении с  $v$ ,

$$\frac{1}{v - b} = \frac{1}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right),$$

получаем уравнение состояния в следующем виде:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v}, \quad (1a)$$

где коэффициент  $B$  есть функция температуры, определяемая формулой

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (1b)$$

и характеризующая одновременно как силы притяжения, так и силы отталкивания (объем).

Камерлинг-Оннес (Kammerlingh-Onnes) и Кэзом, на основании обширного экспериментального материала, показали, что уравнение состояния может быть представлено более точно формулой вида

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots,$$

где  $C$ ,  $D$  и т. д., точно так же, как и  $B$ , суть функции температуры, называемые вириальными коэффициентами. В первом приближении, которое мы будем иметь в виду в дальнейшем, эта формула совпадает с (1a), при чем, однако, зависимость  $B$  от температуры выражается рядом вида

$$B = b_0 - \frac{b_1}{T} - \frac{b_2}{T^2} - \frac{b_3}{T^3} - \dots \quad (1c)$$

1) Die Zustandsgleichung, Enzyklop. d. Mathem. Wissenschaften, V.

Сравнение этой формулы с (1b) показывает, что физическое значение коэффициентов  $b_0, b_1, b_2$  может быть истолковано следующим образом. А именно, можно положить  $b = b_0$  и, следовательно,

$$a = k(b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \dots)$$

или же  $a = kb_1$  и  $b = b_0 - \frac{b_2}{T^2} - \frac{b_3}{T^3} + \dots$ . Хотя на самом деле объем  $b$  не может представлять собой постоянной величины, не зависящей от температуры, тем не менее, первая интерпретация, как мы увидим ниже, гораздо ближе к действительности, чем вторая. Мы уже указывали, что силы молекулярного сцепления состоят из поляризационной части, в первом приближении не зависящей от температуры, и ориентационной, более или менее быстро убывающей с повышением  $T$ . Отсюда видно, что в формуле  $a = k(b_1 + \frac{b_2}{T} + \dots)$  первый член характеризует поляризационные, а второй (также, разумеется, в первом приближении) — ориентационные силы.

В уравнении Ван-дер-Ваальса отношение  $\frac{a}{r^2}$  представляет собой, как известно, внутреннее давление газа. Отсюда следует, что внутренняя работа, совершаемая газом при увеличении объема от  $r$  до  $r'$ , равна

$$\int \frac{a}{r^2} dr = a \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r'} \right).$$

Обозначая потенциальную энергию газа через  $U$  и полагая  $U = 0$  при  $r = \infty$  (т.-е. при бесконечном разрежении), мы можем, следовательно, положить

$$U = - \frac{a}{r}. \quad (2)$$

Таким образом определение Ван-дер-Ваальсовской «постоянной»  $a$  сводится к вычислению взаимной потенциальной энергии рассматриваемого газа. Что касается коэффициента  $B$ , то он может быть вычислен либо по формуле (1b), либо же непосредственно из теоремы вириала.

Формула Ван-дер-Ваальса применима не только к газообразному состоянию, но в грубом приближении и к жидкому. Поэтому подразумевая под  $r_1$  объем какой-либо жидкости, а под  $r_2$  — объем насыщенного пара (в том же количестве и при той же температуре) мы можем отождествить разность  $U_2 - U_1 = \frac{a}{r_1} - \frac{a}{r_2}$  со скрытой теплотой испарения. Впрочем, в виду малости  $r_1$  в сравнении с  $r_2$ ,

последнюю можно измерять величиной  $\frac{a}{r_1}$ , представляющей собой взаимную электростатическую энергию молекул жидкости с обратным знаком ( $-U_1$ ).

Для макроскопической характеристики сил молекулярного сцепления в жидкостях можно воспользоваться, на-ряду с общей (объемной) энергией и внутренним давлением, поверхностной энергией или поверхностным натяжением. При вычислении потенциальной энергии жидкости необходимо учитывать неполную окруженность наружных молекул. Так как потенциальная энергия молекул, обращаясь в нуль при большом расстоянии между ними, уменьшается по мере их приближения друг к другу, представляя собой, следовательно, отрицательную величину, то отсутствие нормального антуража у поверхностных молекул должно быть связано с недостаточно малой, т. е., другими словами, слишком большой величиной их энергии по отношению ко всем остальным молекулам. Избыточная энергия, приходящаяся таким образом на единицу поверхности, приблизительно совпадает по численному значению с поверхностным натяжением жидкости.

Заметим, что к одноатомным веществам, каковыми являются благородные (инертные) газы и металлические пары или жидкости, вышеизложенные соображения не вполне применимы. Прежде всего в этом случае понятие «ориентации» приобретает несколько иной смысл, чем в случае молекул. В самом деле, ориентация молекулы определяется расположением образующих ее атомов или, вернее, соответствующих положительно заряженных ядер, которые можно трактовать как точки; что же касается периферических электронов, то, в виду их быстрого вращения, можно говорить лишь о положении их орбит. Таким образом ориентация отдельных атомов определяется всецело расположением орбит периферических электронов. Если последние образуют систему, обладающую осью симметрии, то ориентацию атома можно определять направлением этой оси, и на-ряду с нормальным вращением электронов по своим орбитам рассматривать дополнительное вращение, связанное с поворотом этой оси. Однако возможность подобного вращения атомов (или, вернее, их электронных оболочек вокруг центрального ядра) исключается теорией квантов. Последняя показывает, что угловой момент всякой вращающейся системы может принимать лишь значения кратные  $\frac{h}{2\pi}$ , где  $h$  — Планковская постоянная. При данной величине углового момента кинетическая энергия, как нетрудно убедиться, обратно пропорциональна моменту инерции. А так как в случае отдельных атомов момент инерции (в виду легкости электронов) чрезвычайно мал, то соответствующие «кванты» энергии оказываются чрезвычайно большими, — настолько большими, что при обычных температурах атомы оказываются совершенно неспособными вращаться. При таких условиях относительная ориентация взаимодействующих

агомов (поскольку о ней вообще можно говорить) остается неизменной и в среднем не оказывает никакого влияния на силы сцепления.

Таким образом, в одноатомных газах силы сцепления должны иметь исключительно поляризационный характер, что вполне соответствует их относительно ничтожной величине, особенно в случае благородных газов. Совершенно иначе обстоит дело с металлическими элементами, которые в жидком состоянии (в противоположность газообразному) характеризуются громадной величиной сил сцепления, проявляющейся между прочим в исключительно больших значениях поверхностного натяжения. Эти свойства металлических жидкостей тесно связаны с их электропроводностью и зависят от ионизации атомов, т.е. от расщепления последних на ионы и «свободные» электроны<sup>1)</sup>.

Ограничиваясь этими общими указаниями, мы в дальнейшем не будем вовсе касаться металлических тел. Излагаемая ниже теория, принадлежащая в существенных чертах Кэзому и Дебаю, относится, главным образом, к сложным веществам с двух или многоатомными молекулами.

## II. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ.

§ 3. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ МОЛЕКУЛ. Представим себе произвольную систему наэлектризованных частиц, сосредоточенных внутри сферы определенного радиуса ( $r_0$ ). Потенциал одной из этих частиц ( $Q$ ) в какой-либо внешней точке ( $P'$ ) равен  $\frac{E}{r_{QP'}}$ , где  $E$  — заряд  $Q$ , а  $r_{QP'}$  — расстояние.

Введем прямоугольную систему координат  $X_1, X_2, X_3$  с произвольным началом и направлением осей: координаты центра сферы ( $P$ ) обозначим через  $x_1, x_2, x_3$ , точки  $P'$  — через  $x'_1, x'_2, x'_3$  и, наконец, точки  $Q$  — через  $x_1 - \xi_1, x_2 - \xi_2, x_3 - \xi_3$ . ( $\xi_1, \xi_2, \xi_3$  представляют собой проекции отрезка  $PQ$  на координатные оси). Рассматривая расстояние

$$r_{QP'} = \sqrt{(x'_1 - x_1 + \xi_1)^2 + (x'_2 - x_2 + \xi_2)^2 + (x'_3 - x_3 + \xi_3)^2}$$

как функцию величин  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$ , мы можем разложить  $\frac{1}{r_{QP'}}$  в ряд Тейлора

$$\frac{1}{r_{QP'}} = \frac{1}{r} + \sum_i -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial x_i} \xi_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,k} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \xi_i \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{i,k,l} \frac{\partial^3}{\partial x_i \partial x_k \partial x_l} \xi_i \xi_k \xi_l - \dots \quad (3)$$

где

$$r = r_{PP'} = \sqrt{(x'_1 - x_1)^2 + (x'_2 - x_2)^2 + (x'_3 - x_3)^2}$$

<sup>1)</sup> См. мою цитированную выше книгу „Эл. теория тверд. тел“, гл. III.



а индексы  $i, k, l$  пробегает значения 1, 2, 3. Производные  $\frac{1}{r}$  по координатам выражаются, как нетрудно убедиться, следующими формулами

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_i} &= \frac{1}{r^2} f_i = \frac{1}{r^2} \lambda_i; & \frac{\partial^2 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_i \partial x_k} &= \frac{1}{r^3} f_{ik} = \frac{1}{r^3} (-\delta_{ik} - 3\lambda_i \lambda_k); & \frac{\partial^3 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_i \partial x_k \partial x_l} &= \\ &= \frac{1}{r^4} f_{ikl} = \frac{1}{r^4} [-3(\delta_{ik} \lambda_l + \delta_{il} \lambda_k + \delta_{kl} \lambda_i) + 15 \lambda_i \lambda_k \lambda_l]; & \frac{\partial^4 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_i \partial x_k \partial x_l \partial x_m} &= \\ &= \frac{1}{r^5} f_{iklm} = \frac{1}{r^5} [3(\delta_{ik} \delta_{lm} + \delta_{il} \delta_{km} + \delta_{km} \delta_{lm}) - 15(\delta_{ik} \lambda_l \lambda_m + \dots) + 105 \lambda_i \lambda_k \lambda_l \lambda_m], \end{aligned} \quad (3a)$$

где

$$\lambda_i = \frac{x'_i - x}{r} \quad (i = 1, 2, 3)$$

суть косинусы углов, образуемых прямой  $PP'$  с координатными осями, а  $\delta_{ik}$  — числа, равные 1 при  $i = k$  и 0 при  $i \neq k$ .

Для сходимости ряда (3) необходимо и достаточно, чтобы

$$\frac{\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2}{r^2} < 1$$

т. е., чтобы расстояние  $PQ$  было меньше  $PP'$ . При  $PP' > r$  это условие выполнено по отношению ко всем частицам рассматриваемой системы.

Таким образом потенциал ее в точке  $P'$ , равный сумме  $\sum_{(Q)} \frac{\varepsilon_Q}{r_{QP'}}$ , распространенной по всем этим частицам, может быть представлен в виде ряда, расположенного по степеням  $\left( \frac{1}{r} \right)$

$$\varphi = \frac{\varepsilon_0}{r} + \frac{1}{r^2} \sum_i f_i \mu_i + \frac{1}{2r^3} \sum_{i,k} f_{ik} \mu_{ik} + \dots \quad (4)$$

где  $\varepsilon_0$  — общий заряд системы, а коэффициенты  $\mu_i, \mu_{ik}, \dots$  — составляющие ее электрических моментов 1-го, 2-го и т. д. порядков, определяемые формулами

$$\mu_i = \sum_Q \varepsilon \xi_i, \quad \mu_k = \sum_Q \varepsilon \xi_i \xi_k, \quad \mu_{ikl} = \sum_Q \varepsilon \xi_i \xi_k \xi_l. \quad (4a)$$

В случае незлектризованной системы потенциал  $\varphi$  в достаточно удаленных точках сводится в первом приближении к  $\frac{\varepsilon_0}{r}$ . Точно также

в случае нейтральных систем. — например, атомов и молекул. — этот потенциал сводится в том же приближении к одному из следующих членов ряда (4). — а именно к первому члену, отличному от нуля. Таким образом, степень нейтральности различных молекул может быть неодинакова, в зависимости от порядка тех электрических моментов, с которых фактически начинается ряд (4) и которыми, следовательно, определяется характер электрического поля на достаточно больших расстояниях.

Физический смысл величин  $\mu_i$ , т.е. составляющих момента 1-го порядка, явствует из формальной аналогии их с соответствующими механическими величинами, в которых роль электрических зарядов играют массы различных частиц, и с помощью которых определяется положение центра тяжести образуемых ими тел. Разделяя сумму  $\sum_Q \varepsilon \tilde{z}_i$

на две части  $\sum_{(-)} \varepsilon \tilde{z}_i$  и  $\sum_{(+)} \varepsilon \tilde{z}_i$ , относящиеся соответственно к положительным и отрицательным зарядам, мы можем определить координаты положительного и отрицательного центра или полюса рассматриваемой нейтральной системы (молекулы) формулами

$$\sum_{(+)} \varepsilon \tilde{z}_i = \tilde{z}_i^+ \sum_{(+)} \varepsilon \quad \text{и} \quad \sum_{(-)} \varepsilon \tilde{z}_i = \tilde{z}_i^- \sum_{(-)} \varepsilon.$$

Полагая

$$\sum_{(+)} \varepsilon = +e \quad \text{и} \quad \sum_{(-)} \varepsilon = -e, \quad \text{получаем} \quad \mu_i = e(\tilde{z}_i^+ - \tilde{z}_i^-) = e\delta_i, \quad \text{где} \quad \delta_1, \delta_2, \delta_3 —$$

оставляющие отрезка, проведенного от отрицательного полюса к положительному. Таким образом, момент 1-го порядка можно трактовать как вектор, направление которого совпадает с  $\delta$ , а величина равна  $e\delta = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2} = \mu^{(1)}$ . Обозначая косинусы углов, образуемых отрезком  $\delta$  с координатными осями, через  $\alpha_i$ , мы можем, очевидно, представить соответствующую часть потенциала  $\varphi$  в виде

$$\varphi^{(1)} = \frac{\mu^{(1)}}{r^2} \sum_i f_i \alpha_i = \frac{\mu^{(1)}}{r^2} \cos \Theta \quad (5)$$

где  $\Theta$  — угол между  $\delta$  и  $r$ .

Если  $\mu^{(1)} > 0$ , т.е. если противоположные полюсы молекулы не совпадают друг с другом, то она называется дипольной. Создаваемое ею электрическое поле в первом приближении таково, как если бы все одноименные заряды были сосредоточены в соответствующих полюсах. Впрочем, в этом отношении все диполы, для которых произведение  $e\delta$  имеет одну и ту же величину ( $\mu^{(1)}$ ), совершенно эквивалентны данной молекуле.

Различие между ними определяется следующими членами в выражении потенциала  $\varphi$  по ф. (4). В предельном случае диполя с конечным моментом  $\mu^{(1)} = e\delta$  и бесконечно малой длиной ( $\delta \rightarrow 0$ ), моменты высших порядков (пропорциональные  $\delta^2 = \mu^{(1)}\delta$  и т. д.) обращаются в нуль, и потенциал в точности выражается формулой (5). Подобный диполь называется элементарным, а полупрямая, проведенная в направлении  $\delta$  — его осью.

Представим себе, что отрицательный полюс ( $-e$ ) находится в центре сферы, тогда как положительный ( $+e$ ) сдвинут в направлении оси  $A$  на бесконечно малое расстояние  $dA = \delta$ . Обозначая составляющие отрезка  $dA$  через  $dx_1, dx_2, dx_3$ , а косинусы углов, образуемых  $A$  с координатными осями, — через  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , мы можем, очевидно, положить

$$\varphi^{(1)} = e \sum_i \frac{\partial \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_i} dx_i = e\delta \sum_i \frac{\partial \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_i} \alpha_i = \mu^{(1)} \sum_i \frac{\partial \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_i} \alpha_i.$$

Дифференциальные выражения вида  $\sum_i \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \alpha_i$  или  $\frac{\partial \phi}{\partial x'_i} \alpha'_i$ , где  $\phi$  — произвольная функция координат  $x_i$  и  $x'_i$ , называются производными  $\phi$  по оси  $A$  в точке  $P$  или по оси  $A'$  в точке  $P'$  и обозначаются символами  $\frac{d\phi}{dA}$  или  $\frac{d\phi}{dA'}$ .

Пользуясь вышеуказанным обозначением, мы можем представить потенциал элементарного диполя в виде

$$\varphi^{(1)} = \mu^{(1)} \frac{d \left( \frac{1}{r} \right)}{dA}. \quad (5a)$$

Замечим, что подобный диполь эквивалентен совокупности трех элементарных диполей с осями  $X_i$  и моментами  $\mu_i$ .

Предположим теперь, что оба полюса молекулы совпадают, т. е., что величины  $\mu_i$  равны нулю и что ряд (4) начинается с члена, соответствующего электрическим моментам второго порядка  $\mu_{ik}$ . Этот член

$$\varphi^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\partial^2 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_i \partial x_k} \mu_{ik}$$

можно рассматривать как потенциал девяти элементарных квадрупольей с осями ( $X_i, X_k$ ) и моментами  $\mu_{ik}$ . Нетрудно убедиться, что совокупность всех этих квадрупольей эквивалентна одному элементар-

ному квадруполю с определенными осями  $A$ ,  $B$  и моментом  $\mu^{(2)}$ , т.-е. что потенциал  $\varphi^{(2)}$  может быть представлен в виде

$$\varphi^{(2)} = \frac{\mu^{(2)}}{2} \frac{\partial^2 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial A \partial B} = \frac{1}{2} \frac{\mu^{(2)}}{r^3} \sum_{i,k} f_{ik} \alpha_i \beta_k, \quad (6a)$$

где  $\alpha_i = \cos(A, X_i)$  и  $\beta_i = \cos(B, X_i)$ . В самом деле, благодаря тождеству

$$\frac{\partial^2 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_3^2} = 0$$

или, что то же самое.

$$f_{11} + f_{22} + f_{33} = 0.$$

число независимых параметров  $\mu_{ik}$ , характеризующих  $\varphi^{(2)}$ , может быть уменьшено на 1, т.-е. сведено к (5); что же касается числа параметров, входящих в ф. (6), то, ввиду тождеств  $\sum_i \alpha_i^2 = \sum_i \beta_i^2 = 1$ ,

оно также сводится к 5. Впрочем, на фактическом приведении этих выражений друг к другу (т.-е. на определении  $\mu^{(2)}$ ,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  в функции  $\mu_{ik}$ ) мы останавливаться не будем.

Вспоминая значения коэффициентов  $f_{ik}$  [см. ф. (3a)], имеем

$$\sum_{i,k} f_{ik} \alpha_i \beta_k = - \sum_{i,k} \delta_{ik} \alpha_i \beta_k + 3 \sum_{i,k} \lambda_i \alpha_i \lambda_k \beta_k = - \sum_{i,k} \alpha_i \beta_i + 3 \left( \sum_i \lambda_i \alpha_i \right) \left( \sum_k \lambda_k \beta_k \right).$$

Но сумма  $\sum_i \alpha_i \beta_i$  равна  $\cos \theta_{AB}$ , т.-е. косинусу угла между осями  $A$  и  $B$ ,

а суммы  $\sum_i \lambda_i \alpha_i$  и  $\sum_k \lambda_k \beta_k$  — косинусу углов  $\theta_A$  и  $\theta_B$ , образуемых обеими осями с прямой  $PP'$ . Подставляя эти значения в (6), получаем

$$\varphi^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{\mu^{(2)}}{r^3} (3 \cos \theta_A \cos \theta_B - \cos \theta_{AB}). \quad (6a)$$

Заметим, что в частном случае симметрического квадруполя, характеризуемого совпадением осей ( $A=B$ ,  $\theta_A=\theta_B=\theta$ ), формула (6a) сводится к  $\varphi^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{\mu^{(2)}}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$ .

При  $\mu^{(1)} = \mu^{(2)} = 0$  ряд (4) начинается, вообще говоря, с члена  $\varphi^3$ , зависящего от электрических моментов 3-го порядка. Этот член можно рассматривать, как потенциал 27 «элементарных октуполей» с осями ( $x_i, x_k, x_l$ ) и моментами  $\mu_{ikl}$  ( $i, k, l = 1, 2, 3$ ). Нетрудно показать, так же как это было сделано выше для потенциала 2-го порядка  $\varphi^{(2)}$ , что потенциал 3-го порядка  $\varphi^3$  может быть представлен в виде

$$\varphi^3 = \frac{\mu^{(3)}}{1 \cdot 2 \cdot 3} \frac{\partial^3}{\partial A \partial B \partial C} \left( \frac{1}{r} \right), \quad (7)$$

т.е. что вышеупомянутая система октуполей при произвольных значениях моментов эквивалентна одному октуполю с вполне определенными осями  $A, B, C$  и моментом  $\mu^{(3)}$ . Формула (7) представляет собой приближенное выражение потенциала октупольной системы (с «нейтральностью 3-ей степени»).

Аналогичным образом могут быть преобразованы потенциалы высших порядков, соответствующие следующим членам в разложении (4).

§ 4. Ориентационная энергия молекул. Предыдущие результаты легко распространяются на выражение для потенциальной энергии произвольной электрической системы ( $S'$ ), находящейся в заданном внешнем поле, по отношению к той системе ( $S$ ), которая создает это поле. Если обе системы можно считать «твердыми», т.е. взаимные расстояния между образующими их частицами, а следовательно, и «внутреннюю» энергию — постоянными, то этой взаимной энергией определяются силы, испытываемые каждой системой со стороны другой (см. ниже).

Представим себе, что центр второй системы помещается в точке  $P'$ . Примем во внимание одну из образующих ее частиц  $Q'$ . Обозначая потенциал первой системы ( $S$ ) в точке  $P'$  через  $\varphi$ , а в точке  $Q'$  через  $\varphi_{Q'}$ , мы можем положить, согласно формуле Тэйлора,

$$\varphi_{Q'} = \varphi + \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial x'_i} \xi'_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,k} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x'_i \partial x'_k} \xi'_i \xi'_k + \frac{1}{3!} \sum_{i,k,l} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial x'_i \partial x'_k \partial x'_l} \xi'_i \xi'_k \xi'_l + \dots,$$

где  $\xi'_i$  представляют собой составляющие отрезка  $P'Q'$  по координатным осям, а  $x'_i$  — координаты точки  $P'$ .

Потенциальная энергия рассматриваемой системы ( $n$ ) равна, очевидно, сумме этих выражений, умноженных на заряды соответствующих частиц ( $\varepsilon'$ ). Таким образом, вводя электрические моменты

$$\mu'_i = \sum_{(Q')} \varepsilon' \xi'_i, \quad \mu'_{ik} = \sum_{(Q')} \varepsilon' \xi'_i \xi'_k, \quad \mu'_{ikl} = \sum_{(Q')} \varepsilon' \xi'_i \xi'_k \xi'_l, \dots$$

и общий заряд системы  $\varepsilon'_0 = \sum_{(Q')} \varepsilon'$ , получаем формулу:

$$u = \varepsilon'_0 \varphi = \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial x'_i} \mu'_i + \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x'^2_i \partial x'_k} \mu'_{ik} + \dots \quad (8)$$

которая показывает, что каждая нейтральная система (молекула), в отношении как производимых, так и испытываемых ею электрических действий, эквивалентна совокупности элементарных диполей, квадруполов, октуполов и т. д., совмещенных в одной из ее внутренних точек («центре»).

В дальнейшем мы будем трактовать дипольные молекулы как элементарные диполи, квадрупольные — как элементарные квадруполы и т. д., пренебрегая членами высших порядков в формулах (8) и (8а).

Обозначая ось дипольной молекулы, находящейся в точке  $P'$  через  $A'$ , а момент — через  $\mu'$ , мы можем, следовательно, положить

$$u^{(1)} = \mu' \frac{\partial \varphi}{\partial A'} = \mu' \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial x'_i} \alpha'_i. \quad (9)$$

Производные потенциала по координатам равны по величине и противоположны по знаку составляющим электрического напряжения  $E$  в точке  $P'$ . Обозначая эти составляющие через  $E_i$ , а угол между  $E$  и  $A'$  через  $\Theta_{A'}$ , мы можем переписать предыдущую формулу в виде

$$u^{(1)} = -\mu' E \cos \Theta_{A'}. \quad (9a)$$

Точно также в случае квадрупольной молекулы с моментом  $\mu'^{(2)} = \tau$ , и осями ( $A', B'$ ) энергия может быть представлена формулой

$$u^{(2)} = \frac{\tau'}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial A' \partial B'} = \frac{\tau'}{2} \sum_{i,k} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x'^2_i \partial x'_k} \alpha'_i \beta'_k, \quad (9b)$$

которая легко получается из выражения

$$u^{(2)} = \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x'^2_i \partial x'^2_k} \mu'_{ik}$$

в связи с уравнением Лапласа

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_1'^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_2'^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_3'^2} = 0.$$

Полагая в формуле (9)

$$\varphi = \varphi^{(1)} = \mu \frac{\partial \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial A},$$

получаем взаимную потенциальную энергию двух дипольных молекул, с моментами  $\mu$  и  $\mu'$  и осями  $A$  и  $A'$ , на расстоянии  $r$  друг от друга

$$u^{(1,1)} = \mu\mu' \frac{\partial^2 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial A \partial A'} = \mu\mu' \sum_{i,i'} \frac{\partial^2 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_i \partial x'_{i'}} x_i x'_{i'}.$$

Вспомогая, что

$$\frac{\partial \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x'_{i'}} = - \frac{\partial \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x_{i'}},$$

мы можем переписать эту формулу в виде

$$u^{(1,1)} = - \frac{\mu\mu'}{r^3} \sum_{i,i'} f_{ii'} x_i x'_{i'}$$

или, сравнивая (9) с (6) и (6а),

$$u^{(1,1)} = \frac{\mu\mu'}{r^3} (\cos \theta_{A A'} - 3 \cos \theta_A \cos \theta_{A'}) \quad (10)$$

где  $\theta_A$  и  $\theta_{A'}$  — углы осей  $A$  и  $A'$  с прямой  $PP'$ , а  $\theta_{AA'}$  — угол между ними.

Точно так же, полагая в (9)

$$\varphi = \frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial A \partial B},$$

получаем взаимную потенциальную энергию двух квадрупольных молекул с моментами  $\tau$  и  $\tau'$  и осями  $A, B$  и  $A', B'$ .

$$u^{(2,2)} = \frac{\tau\tau'}{4} \frac{\partial^4 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial A \partial B \partial A' \partial B'} = \frac{\tau\tau'}{4r^5} \sum f_{ik i' k'} x_i \beta_k x'_{i'} \beta_{k'}.$$

Не останавливаясь на вычислении этого выражения в общем случае [что, впрочем, нетрудно сделать при помощи формул (3а)], заметим, что в случае симметричности обеих молекул ( $A=B$  и  $A'=B'$ ), оно приводится к виду

$$u^{(2,2)} = \frac{3}{4} \frac{\tau\tau'}{r^5} [1 - 5 \cos^2 \theta - 5 \cos^2 \theta' - 15 \cos^2 \theta \cos^2 \theta' - \\ - \frac{1}{2} (5 \cos \theta \cos \theta' - \cos \theta_{AA'})^2], \quad (10)$$

где  $\theta = \theta_A = \theta_B$  и  $\theta' = \theta_{A'} = \theta_{B'}$ .

Заметим, что множитель перед квадратной скобкой  $\left(\frac{3}{4} \frac{\tau\tau'}{r^5}\right)$  равен энергии двух симметрических квадрупольей, оси которых перпендикулярны друг к другу и к соединяющей их прямой.

На выводе аналогичных выражений для энергии квадрупольей, с одной стороны, и дипольей или октупольей — с другой, мы не останавливаемся, так как для дальнейшего они не имеют значения.

§ 5. Поляризационная энергия молекул. В предыдущем § мы трактовали молекулы, как «твердые системы, внутреннее строение которых не изменяется под влиянием внешних сил. На самом деле молекулы не обладают подобной абсолютной твердостью и, находясь в электрическом поле внешнего происхождения, испытывают более или менее значительные деформации. Эти деформации сводятся в первом приближении к поляризации молекулы, т.-е. к появлению дополнительного электрического момента (1-го порядка), пропорционального напряжению внешнего электрического поля ( $E$ ) и ему параллельного<sup>1)</sup>. Вводя коэффициент пропорциональности  $\alpha$ , характеризующий степень «мягкости» молекулы, и обозначая величину дополнительного момента через  $\Delta\mu$ , мы можем, следовательно, положить

$$\Delta\mu = \alpha E. \quad (11)$$

Обозначая сумму положительных и отрицательных зарядов в молекуле через  $-e$ , а относительное смещение обоих ее полюсов, вызванное рассматриваемым полем, через  $\delta$ , имеем  $\Delta\mu = e\delta$  и, следовательно,  $E = \frac{e^2}{\alpha} \delta$ . Последнее выражение представляет собой ту внутреннюю силу, которая обусловлена смещением противоположных зарядов в противоположные стороны и которая уравнивает действующие на них внешние силы  $-Ee$ . Отсюда следует, что поляризованная молекула обладает внутренней потенциальной энергией

$$\int \frac{e^2}{\alpha} \delta \cdot d\delta = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\alpha} \delta^2 = \frac{1}{2} eE\delta = \frac{1}{2} \Delta\mu \cdot E$$

(равной работе, необходимой для преодоления внутренних сил при поляризации). Если бы поляризованная молекула затвердела, то она, согласно формуле (9а), должна была бы обладать в соответствующей точке (дополнительной) потенциальной энергией  $-\Delta\mu E = -\alpha E^2$ .

<sup>1)</sup> На самом деле все молекулы обладают более или менее выраженной анизотропией, выражающейся, между прочим, в неодинаковости коэффициента поляризации для различных направлений вектора  $E$ , а следовательно, в несовпадении направления дополнительного момента с направлением  $E$ .



Таким образом, общая величина «поляризационной энергии» молекулы в электрическом поле  $E$  выражается формулой

$$u = -\frac{1}{2} \alpha E^2. \quad (11a)$$

Этот результат можно пояснить следующим образом. Если внешняя сила, испытываемая притягиваемым полюсом, равна  $-eE$ , то сила, испытываемая противоположным — отталкиваемым и, потому, более удаленным — полюсом, вообще говоря, несколько меньше, а именно на  $e \frac{dE}{dA} \cdot \delta$ , где  $A$  — ось электрического поля, т.е. прямая, определяющая его направление. Эта сила  $-e\delta \frac{dE}{dA} = -\mu \frac{dE}{dA} = -\alpha E \frac{dE}{dA}$  и представляет собой испытываемое молекулой притяжение. Замечая, что  $\alpha E \frac{dE}{dA} = \frac{d}{dA} \left( \frac{1}{2} \alpha E^2 \right)$ , мы видим, что она соответствует потенциальной энергии  $-\frac{1}{2} \alpha E^2 = -\frac{1}{2} \Delta \mu \cdot E$ , а не  $-\Delta \mu \cdot E$ , как в случае твердого диполя ( $\delta = \text{const}$ ). Полагая в (11a)

$$E^2 = \sum_k E_k^2 = \sum_k \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x'_k} \right)^2,$$

имеем

$$u = -\frac{1}{2} \alpha \sum_k \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x'_k} \right)^2. \quad (11b)$$

Если внешнее поле обуславливается дипольной молекулой, то

$$\varphi = \varphi^{(1)} = \mu \frac{\partial \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial A},$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x'_k} = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_k} = -\mu \frac{\partial^2 \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial A \partial x_k} = -\frac{\mu}{r^3} \sum_i f_{ik} a_i.$$

Вспоминая, что  $f_{ik} = -\delta_{ik} + 3\lambda_i \lambda_k$ , имеем далее

$$\sum_i f_{ik} a_i = -a_k + 3\lambda_k \cos \theta_A,$$

и, следовательно,

$$\sum_i \left( \sum_k f_{ik} a_i \right)^2 = 1 + 3 \cos^2 \theta_A$$

$$u^{(1)} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha \mu^2}{r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta_A). \quad (12)$$

Этой энергии соответствует, согласно формуле  $F_r = \frac{du}{dr}$ , сила притяжения, обратно пропорциональная 7-й степени расстояния.

Аналогичным образом, если внешнее поле возбуждается симметрической (одноосной) квадрупольной молекулой, то выражение (11b) принимает следующий вид

$$u^{(2)} = -\frac{9}{8} \frac{\alpha \pi^2}{r^8} (1 - 2 \cos^2 \theta + 5 \cos^4 \theta) \quad (12a)$$

и соответствует силе притяжения, обратно пропорциональной 9-й степени расстояния.

Следует иметь в виду, что поляризация молекул не бывает односторонней, но всегда имеет взаимный характер. Таким образом, та часть потенциальной энергии двух каких-либо молекул, которая зависит от их взаимной поляризации, равна сумме выражений (12) в случае дипольных молекул или (12a) — в случае квадрупольных.

### III. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ.

§ 6. Поляризационные силы (теория Дебая). Обращаясь к вычислению электростатической энергии газов и жидкостей, рассмотрим сначала, следуя Дебаю, ту часть этой энергии, которая зависит от взаимной поляризации молекул. Число последних в единице объема обозначим через  $n$ , занимаемый ими объем — через  $v$ , и, наконец, общее число молекул — через  $N = nv$ .

Формула (11a) для потенциальной энергии поляризованной молекулы дает возможность трактовать потенциальную энергию всей системы (газа или жидкости), как сумму частей, соответствующих отдельным молекулам. При этом под величиной  $E$  следует понимать общее (результатирующее) напряжение электрического поля, в котором находится рассматриваемая молекула и которое обусловлено совокупным действием окружающих (в особенности, конечно, соседних) молекул. Далее, принимая во внимание хаотический характер молекулярного движения — поступательного и вращательного — мы можем приравнять общую энергию  $U$  произведению общего числа молекул  $N$  на среднее значение энергии какой-нибудь одной молекулы, соответствующее всевозможным положениям и ориентациям всех остальных. Обозначая составляющие электрического напряжения, зависящего от каждой из этих молекул, через  $E'_i$ ,  $E''_i$ , и т. д. имеем  $E_i = E'_i + E''_i + \dots$  и, следовательно,

$$E^2 = E_1^2 + E_2^2 + E_3^2 = \sum_i (E'_i + E''_i + \dots)^2 = \\ \sum_i (E_i'^2 + E_i''^2 + \dots + 2 E'_i E''_i + \dots).$$

Направления различных «элементарных» напряжений, благодаря вращению соответствующих молекул, быстро и неправильно меняются; так как все эти вращения не согласованы друг с другом, то составляющие  $E'_i, E''_i, \dots$  принимают одинаково часто и при том независимо друг от друга как положительные, так и отрицательные значения. Таким образом, среднее значение произведений вида  $E'_i E''_i$  обращается в нуль и среднее значение  $E^2$  сводится к сумме средних значений  $E'^2 = \sum_i E'^2_i, E''^2 = \sum_i E''^2_i$  и т. д. Отсюда, на основании формулы (11а), следует, что среднее значение потенциальной энергии какой-либо молекулы по отношению ко всем остальным равно сумме средних значений этой энергии по отношению к каждой из них в отдельности.

Взаимная потенциальная энергия двух молекул, находящихся на определенном расстоянии ( $r$ ) друг от друга, зависит, вообще говоря, от их ориентации. Мы будем обозначать эту энергию через  $u_r$ , а среднее значение ее для всевозможных ориентаций, вычисленное в предположении совершенно одинаковой вероятности последних, через  $\bar{u}_r$ . Аналогичным образом мы будем обозначать среднее значение произвольной функции энергии ( $F(\bar{u}_r)$ ) или тех угловых величин, от которых она зависит.

На самом деле различные ориентации молекул обладают неодинаковой вероятностью. Каждая пара молекул стремится перейти в положение, соответствующее возможно большему взаимному притяжению, т. е. возможно меньшей потенциальной энергии. Этому стремлению противодействует тепловое движение, непрерывно расстраивающее всякое сколько-нибудь упорядоченное расположение. Таким образом, в случае очень высоких температур указанное обстоятельство можно не принимать во внимание и трактовать  $\bar{u}_r$  как то среднее значение энергии  $u_r$ , которое фактически наблюдается при сравнении всевозможных пар равноотстоящих молекул друг с другом (или одной и той же пары в различные моменты времени).

Представим себе шаровой слой радиуса  $r$  и толщины  $dr$ , центр которого  $P$  совпадает с центром рассматриваемой молекулы. Последнюю, точно так же, как и все остальные, мы будем трактовать, как шарик определенного диаметра  $d$ , — в том смысле, что расстояние между центрами двух молекул не может быть меньше  $d$ . Число молекул, заключенных в объеме вышеуказанного слоя равно, если не в точности, то в среднем,  $n \cdot 4\pi r^2 dr$ . Умножая это выражение на  $\bar{u}_r$  и интегрируя от  $d$  до  $\infty$ , мы получим величину, которая (в виду чрезвычайно быстрого убывания  $\bar{u}_r$  с увеличением расстояния) практически совпадает с потенциальной энергией рассматриваемой молекулы по отношению ко всем остальным, независимо от объема  $V$  и формы поверхности  $S$ , его ограничивающей — если только точка  $P$  не лежит слишком близко

к последней. Потенциальную энергию любой из «внутренних» молекул можно, поэтому, считать равной одной и той же величине  $4\pi n \int_a^\infty \bar{u}_r r^2 dr$ .

Для получения общей энергии всех молекул, т.-е. потенциальной энергии рассматриваемой системы в ее целом ( $U$ ), достаточно умножить это выражение на общее число молекул  $N$  и разделить на 2 [ибо, по определению,  $U$  представляет собой потенциальную энергию, соответствующую взаимной поляризации двух молекул, т.-е. среднее значение (12) или (12а), умноженное на 2]. Таким образом

$$U = 2\pi n^2 r \int_a^\infty \bar{u}_r r^2 dr, \quad (13)$$

т.-е.  $U = \frac{a}{r}$ , где коэффициент

$$a = -2\pi N^2 \int_a^\infty \bar{u}_r r^2 dr \quad (13a)$$

представляет собой существенно положительную величину, ввиду отрицательного значения  $\bar{u}_r$  {ср. ф. (2)}.

Формула (13) не учитывает того обстоятельства, что «наружные» молекулы, в виду их неполного окружения, — т.-е. отсутствия или недостатка ближайших соседей (от которых, главным образом, и зависит энергия каждой молекулы) с внешней стороны, — обладают энергией несколько меньшей по абсолютному значению, т.-е. большей по алгебраической величине, чем внутренние. В случае разнообразных тел это обстоятельство можно не принимать во внимание. Оно имеет, однако, существенное значение в случае жидкостей, так как им обуславливается поверхностное натяжение последних.

Представим себе поверхность рассматриваемой жидкости в виде плоскости  $AA_1$  (рис. 2), проходящей через центры самых наружных молекул<sup>1)</sup>. При вычислении энергии одной из этих молекул, напр., с центром в точке  $P$ , из интеграла  $4\pi n \int_a^\infty \bar{u}_r r^2 dr = u_1$  нужно, очевидно, вычесть ту часть  $u_1'$ , которая соответствует внешнему пространству.

Представим себе два конуса с осью  $PE$ , перпендикулярной к  $AA_1$ , и образующими, наклоненными к ней под углом  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ . Объем

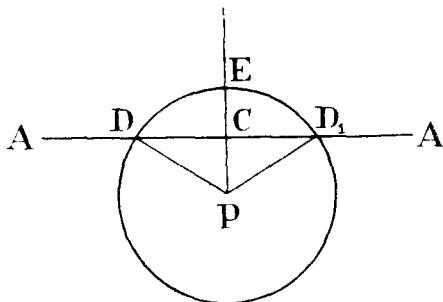


Рис. 2.

<sup>1)</sup> В их средних положениях.

шарового слоя с радиусом  $r$  и толщиной  $dr$ , заключенный между этими конусами, равен  $2\pi r^2 \sin \theta d\theta dr$ , а соответствующая часть интеграла  $u_2$   $2\pi n \sin \theta d\theta \int_{r_0}^{\infty} \bar{u}_r r^2 dr$ , где нижний предел  $r_0$  зависит от «глубины»  $P$ , т.е. от расстояния  $PC = h$  и от величины угла  $\theta$ . А именно, при  $h > d$ ,  $r_0 = \frac{h}{\cos \theta}$  для всех значений  $\theta$  от 0 до  $\infty$ ; если же  $h < d$  (как это

изображено на рис. 2), то  $r_0 = \frac{h}{\cos \theta}$  лишь при  $\theta > \theta_0$ , где  $\theta_0$  определяется равенством  $d = \frac{h}{\cos \theta_0}$ , тогда как при  $\theta < \theta_0$ ,  $r_0 = d$  независимо от  $\theta$ . Полагая  $\cos \theta = x$  и, следовательно,  $\sin \theta d\theta = -\frac{dx}{x}$ , получаем в пер-

вом случае  $u_1' = 2\pi n \left[ dx \int_{\frac{h}{x}}^{\infty} \bar{u}_r r^2 dr \right]$ , а во втором  $u_1' = 2\pi n \left[ \int_0^{\frac{h}{d}} dx \int_{\frac{h}{x}}^{\infty} \bar{u}_r r^2 dr + \int_{\frac{h}{d}}^1 dx \int_d^{\infty} \bar{u}_r r^2 dr \right] = 2\pi n \left[ \int_0^{\frac{h}{d}} dx \int_{\frac{h}{x}}^{\infty} \bar{u}_r r^2 dr + \frac{1}{2} u_1 \left( 1 - \frac{h}{d} \right) \right]$ . Умножая эти

выражения на половину числа молекул  $\left( \frac{1}{2} n dh \right)$ , заключенных в слое толщины  $dh$  вертикального столба с сечением в 1 см<sup>2</sup> и интегрируя первое из них от  $d$  до  $\infty$ , а второе от 0 до  $d$ , мы получим отрицательное значение избыточной энергии наружных молекул, отнесенной к единице поверхности. Таким образом эта избыточная энергия, численно равная поверхностному натяжению жидкости, определяется формулой

$$\sigma = -\pi n^2 \left[ \frac{d}{2} \int_d^{\infty} \bar{u}_r r^2 dr + \int_0^d dh \int_{\frac{h}{d}}^{\infty} dx \int_{\frac{h}{x}}^{\infty} \bar{u}_r r^2 dr + \int_d^{\infty} dh \int_0^1 dx \int_{\frac{h}{x}}^{\infty} \bar{u}_r r^2 dr \right]. \quad (13b)$$

Что касается вычисления  $\bar{u}_r$ , то оно сводится, как показывают формулы (13) и (13a), к определению средних значений выражений вида  $\cos^2 \theta$ ,  $\cos^4 \theta$ . Среднее значение какой-либо функции угла  $\theta$  определяется следующей формулой

$$\overline{F(\theta)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} F(\theta) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} F(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (14)$$

которая при  $F(\theta) = \cos^2 \theta$  дает

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{2n+1}. \quad (14a)$$

т.е.  $\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}$ ,  $\overline{\cos^4 \theta} = \frac{1}{5}$  и т.д.

Согласно формуле (12), средняя энергия ( $\bar{u}_r$ ) двух взаимно поляризованных молекул дипольного характера с одинаковыми моментами  $\mu$  равна  $-\alpha \frac{\mu^2}{r^6} (1 + 3 \cos^2 \Theta)$ , т.-е. следовательно

$$\bar{u}_r = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}. \quad (15)$$

Подставляя это выражение в (13a) и (13b), получаем

$$a = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha\mu^2 N^2}{d^3} \quad (15a)$$

$$\tau = \frac{\pi}{2} \frac{\alpha\mu^2 n^2}{d^2}. \quad (15b)$$

Аналогичным образом, в случае (симметрических) квадрупольных молекул с моментом  $\tau$ , имеем

$$\bar{u}_r = -\frac{3\alpha\tau^2}{r^8}, \quad (15c)$$

откуда следует, что

$$a = \frac{6\pi}{5} \frac{\alpha\tau^2 N^2}{d^5} \quad (15a)$$

и

$$\tau = \frac{3\pi}{8} \frac{\alpha\tau^2 n^2}{d^4}. \quad (15b)$$

§ 7. Ориентационные силы (теория Кэзона). В предыдущем параграфе мы, следуя Дебаю, совершенно игнорировали ту часть потенциальной энергии молекул, которая зависит от их ориентации. Обращаясь к рассмотрению этой ориентационной энергии, мы сначала, следуя Кэзону, не будем вовсе принимать во внимание энергии поляризационной, т.-е. предположим, что коэффициент поляризации молекул  $\alpha = 0$ .

Если бы ориентация каждой молекулы совершенно не зависела от ориентации других, то среднее значение потенциальной энергии каждой пары молекул, а значит и всей образуемой ими системы, равнялось бы нулю. На самом деле, как уже указывалось в § 1, соседние молекулы — а в известной степени более отдаленные — взаимно ориентируются таким образом, что притягивающиеся элементы их сближаются, а отталкивающиеся — удаляются (соответственно поворачиваясь друг к другу или отворачиваясь в противоположные стороны). Подобная ориентировка, обеспечивающая силам притяжения возможно большее перевес над силами отталкивания, т.-е. возможно более интенсивное притяжение между взаимодействующими молекулами, соответствует, очевидно, минимуму их взаимной потенциальной энергии. Этому стр-

влению к минимуму потенциальной энергии противодействует, однако, тепловое движение, поступательное и вращательное, непрерывно расстраивающее всякое сколько-нибудь упорядоченное расположение молекул. Тем не менее, вероятность таких расположений и, в частности, таких ориентаций взаимодействующих молекул, которые соответствуют алгебраически малым значениям потенциальной энергии, оказывается увеличенной, а вероятность ориентаций, соответствующих большим значениям энергии уменьшенной в сравнении с той «геометрической» вероятностью этих ориентаций, которая определяется равнозначностью всех направлений в пространстве, совершенно независимо от каких-либо динамических условий.

Если то или иное расположение или ориентация молекул обуславливается не силами взаимодействия, но какими-либо силами внешнего происхождения, напр., силами тяжести или внешним электрическим полем, то отношение «физической» вероятности различных положений или ориентаций к вероятности «геометрической» (в указанном выше смысле) выражается, согласно основной теореме статистической механики, функцией вида

$$C \cdot F(u) = C' \cdot e^{-\frac{u}{kT}}, \quad (16)$$

где  $u$  представляет собой потенциальную энергию рассматриваемой молекулы по отношению к источнику испытываемых ею внешних сил,  $T$  — абсолютную температуру,  $k$  — постоянную молекулярной энергии ( $\frac{1}{2} kT$  — среднее значение кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы) и, наконец,  $C'$  — коэффициент пропорциональности. Если  $f$  есть некоторая функция различных величин (координат, углов), определяющих положение или ориентацию молекул, то среднее значение ее, фактически наблюдающееся при сравнении различных молекул друг с другом (или одной и той же молекулы в различные моменты времени) выражается формулой

$$[\bar{f}] = C' \overline{f F(u)}, \quad (16a)$$

где символ  $f$  (без квадратных скобок) обозначает «геометрическое» среднее, вычисленное в предположении одинаковой вероятности всевозможных ориентаций и положений. Полагая в (16a)  $f = u$ , получаем истинное или «физическое» среднее значение энергии

$$[\bar{u}] = C' \overline{u F(u)}. \quad (16b)$$

Для определения коэффициента  $C$  предположим, что  $f = 1$ . В таком случае, очевидно,  $\bar{f}$  и  $[\bar{f}]$  также равны 1. Отсюда следует, что  $C' \overline{F(u)} = 1$ , т.-е., что

$$C = \frac{1}{\overline{F(u)}}. \quad (16c)$$

В том случае, когда внешние силы отсутствуют, и ориентация или положение различных молекул обуславливается внутренними силами (т.е. силами взаимодействия их друг с другом), определение «физической» вероятности различных состояний представляет собой большие затруднения. С принципиальной точки зрения вопрос решается той же формулой (16), в которой, однако, под величиной  $u$  подразумевается потенциальная энергия рассматриваемой молекулы по отношению ко всем остальным.

Энергия какой-либо «твердой» молекулы определяется, как мы знаем (§ 5), общей величиной электрического потенциала и его производных в соответствующей точке. Так как этот потенциал представляет собой сумму частей, зависящих от каждой из остальных молекул, взятых в отдельности, то ориентационная энергия рассматриваемой молекулы в точности (а не только в среднем, как поляризационная) равна сумме ее энергий по отношению к каждой из остальных, взятых в отдельности, в соответствующем положении и ориентации. При таких обстоятельствах для определения общей потенциальной энергии какого-либо газообразного или жидкого тела, зависящей от взаимной ориентации молекул, можно было бы воспользоваться формулой (13) предыдущего §, заменив в ней геометрическое среднее  $\bar{u}_r$  величиной  $[\bar{u}_r]$ , т.е. «физически-средним» значением взаимной энергии двух (твердых) молекул, находящихся на данном расстоянии ( $r$ ) друг от друга (см., впрочем, ниже).

Точное вычисление величины  $[\bar{u}_r]$  представляет собой большие затруднения, так как физическая вероятность той или иной ориентации двух каких-либо молекул зависит, вообще говоря, от энергии их не только по отношению друг к другу, но также и по отношению ко всем другим молекулам, с которыми они находятся в более или менее интенсивном взаимодействии. В случае газов, где это взаимодействие достигает значительной интенсивности лишь между отдельными парами молекул (при столкновении их друг с другом и, вообще, при исключительно тесном сближении) можно положить с достаточной степенью точности<sup>1)</sup>

$$[\bar{u}_r] = C_r \cdot \bar{u}_r F(u_r) = \frac{\bar{u}_r F(u)}{F(u_r)} \quad (17)$$

[ср. ф. (16b) и (16c)]. Однако, и в случае жидкости эта формула должна правильно передавать, по крайней мере, порядок величины  $[\bar{u}_r]$ , а также общий характер зависимости ее от температуры.

<sup>1)</sup> Заметим, что при более или менее значительных расстояниях  $u$ , обращается практически в нуль, а  $F(u) \rightarrow 1$ , так что физическая вероятность совпадает при этом с геометрической.



Так как интеграл  $\int_d^\infty \{\bar{u}_r\} r^2 dr$  не может быть взят в конечном виде, то для приближенного его вычисления можно разложить функцию  $F(u_r) = -v \frac{u_r}{kT}$  в ряд по степеням  $\frac{u_r}{kT}$ .

Таким образом, в первом приближении получаем

$$\{u_r\} = -\frac{\bar{u}_r^2}{kT} \quad (17a)$$

и, следовательно,  $P = -\frac{a}{v}$  где,

$$a = \frac{2\pi N^2}{kT} \int_d^\infty \bar{u}_r^2 r^2 dr. \quad (17b)$$

С той же степенью приближения можно выразить и поверхностное натяжение жидкостей, если в (13b) заменить  $\bar{u}_r$  через  $\{u_r\}$ . Ясно, что в этом случае рассматриваемое приближение должно иметь весьма грубый характер.

При выводе формулы (13), которая служит, так сказать, моделью для (17a), мы предполагали, что среднее число молекул, окружающих данную на расстоянии, заключенном между  $r$  и  $r + dr$ , равно  $n \cdot 4\pi r^2 dr$ , где  $n$  — среднее число молекул в единице объема, т.е. величина постоянная. Между тем, благодаря взаимному притяжению молекул (поскольку оно преобладает над отталкиванием) число это в непосредственной близости к каждой из них должно быть несколько больше, чем при более значительных расстояниях. Другими словами, физическая вероятность весьма малых расстояний должна быть несколько больше геометрической (а больших, соответственно этому, — несколько меньше).

Отношение этих вероятностей выражается с той же степенью приближения, как и в случае ф. (17), функцией  $C \cdot F(u)$ , где  $C$  — коэффициент пропорциональности, не зависящий от  $r$ . Таким образом, среднее число молекул, заключенных в шаровом слое радиуса  $r$  и толщины  $dr$ , окружающем данную, равно  $C \cdot \overline{F(u_r)} \cdot n \cdot 4\pi r^2 dr$ . Умножая это выражение на  $\{u_r\} = \frac{u_r F(u_r)}{F(u_r)}$  и интегрируя в пределах от  $d$  до  $\infty$ , получаем энергию одной молекулы, а умножая на  $\frac{N}{2}$  — энергию всей системы (газа или жидкости)

$$U = \frac{2\pi N^2 C}{v} \int_d^\infty \overline{u_r F(u_r)} r^2 dr.$$

Что касается коэффициента  $C$ , то, как нетрудно убедиться, он должен быть весьма близок к 1. В самом деле, интеграл  $\int_a^\infty [C \overline{F(u_r)} - 1] n 4\pi r^2 dr$ , представляющий собой общий «избыток» молекул вокруг одной из них (по отношению к норме, соответствующей  $n$  молекулам в единице объема), должен, очевидно, обращаться в нуль. А так как функция  $\overline{F(u_r)}$  отличается от 1 лишь при весьма малых значениях  $r$  (тогда как интегрирование производится до  $\infty$ ), то это возможно лишь в том случае, если постоянная  $C$  весьма близка к 1. Полагая  $U = \frac{a}{v}$  и разлагая  $u_r F(u_r)$  в ряд по степеням  $u_r$ , получаем следующее выражение для постоянной Ван-дер-Ваальса

$$a = -\frac{2\pi N^2}{kT} \int_a^\infty [\overline{u_r^2} - \frac{1}{2kT} \overline{u_r^3} + \frac{1}{6} \frac{\overline{u_r^4}}{(kT)^2} - \dots] r^2 dr, \quad (18)$$

которое с точностью до величин порядка  $\left(\frac{\overline{u_r^2}}{kT}\right)$  совпадает с (17b).

Фактическое вычисление постоянной  $a$  по форм. (17b) или (18) сводится к определению величин  $\overline{u_r^2}$ ,  $\overline{u_r^3}$ , ... для молекул рассматриваемого типа. В случае дипольных молекул с моментом  $\mu$ ,  $u_r = u^{(1,1)} = \frac{\mu^2}{r^3} (\cos \theta_{AA'} - 3 \cos \theta_A \cos \theta_{A'})$  (см. форм. 11b). Представим себе сферический треугольник со сторонами  $AR = \theta_A$ ,  $A'R = \theta_{A'}$  и  $AA' = \theta_{AA'}$  (рис. 3). Обозначая угол  $ARA'$  через  $\phi$ , имеем  $\cos \theta_{AA'} = \cos \theta_A \cos \theta_{A'} + \sin \theta_A \sin \theta_{A'} \sin \phi$  откуда  $\cos \theta_{AA'} - 3 \cos \theta_A \cos \theta_{A'} = \sin \theta_{A'} \cos \phi - 2 \cos \theta_A \cos \theta_{A'}$ . Возвышая  $u_r$  в квадрат и принимая во внимание независимость направлений  $A$  и  $A'$ , получаем

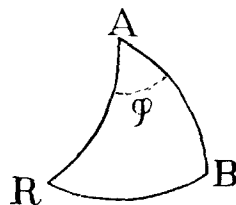


Рис. 3.

$$\overline{u_r^2} = \frac{\mu^4}{r^6} (4 \overline{\cos^2 \theta_A} \cdot \overline{\cos^2 \theta_{A'}} + \overline{\sin^2 \theta_A} \overline{\sin^2 \theta_{A'}})$$

т.-е., так как

$$\overline{\cos^2 \theta} = \overline{\cos^2 \theta'} = \frac{1}{3}; \quad \overline{\sin^2 \theta} = 1 - \overline{\cos^2 \theta} = \frac{2}{3} \quad \text{и} \quad \overline{\cos^2 \phi} = \frac{1}{2}, \quad \overline{u_r^2} = \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6}$$

и, следовательно, в первом приближении, соответствующем  $\phi$ . (17),

$$[\overline{u_r}] = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT r^6}. \quad (19)$$

Отсюда ясно, что силы притяжения, обусловленные взаимной ориентацией дипольных молекул, грубо говоря, обратно пропорциональны

7-й степени расстояния, точно так же, как и поляризационные [см. ф. (15)]; разница между ними заключается в том, что первые быстро убывают с повышением температуры, тогда как вторые от нее практически не зависят.

В том же приближении для постоянной  $a$ , согласно ф. (17с) получается следующее выражение

$$a = \frac{4\pi}{9} \frac{N^2}{kT} \frac{\mu^4}{d^3} \quad (19a)$$

а для поверхностного натяжения путем замены в (15b) коэффициента  $a$  на  $\frac{\mu^2}{3kT}$ , непосредственно вытекающей из сравнения (15) и (19)

$$\sigma = \frac{\pi}{6} \frac{n^2}{kT} \frac{\mu^4}{d^2}. \quad (19b)$$

Аналогичным образом в случае симметрических молекул квадрупольного характера, потенциальная энергия которых  $u_r$  определяется формулой (10) (при  $\tau' = \tau$ ) получаем  $\overline{u_r^2} = \frac{14}{5} \frac{\tau^4}{r^{10}}$  или в первом приближении

$$[\overline{u_r}] = - \frac{14}{5} \frac{\tau^4}{kT r^{10}}. \quad (20)$$

Отсюда следует, что ориентационные силы притяжения между квадрупольными молекулами обратно пропорциональны 11-й степени расстояния и, таким образом, с увеличением последнего убывают быстрее поляризационных (которые в этом случае, как показывает формула (16), обратно пропорциональны 9-й степени расстояния). Подставляя (20) в (17b), получаем приближенную величину постоянной Ван-дер-Ваальса

$$a = \frac{4\pi}{5} \frac{N^2}{kT} \frac{\tau^4}{d^7}, \quad (20a)$$

а заменяя в (13b)  $\overline{u_r}$  через  $[\overline{u_r}]$  — поверхностное натяжение

$$\sigma = \frac{7\pi}{30} \frac{n^2}{kT} \frac{\tau^4}{d^6}. \quad (20b)$$

Мы не будем останавливаться на более точном определении величины  $\sigma$ , относящейся исключительно к жидкому состоянию по отношению к которому исходная формула (21) представляет собой весьма грубое приближение. Что же касается величины  $a$ , то в случае газообразных тел она может быть вычислена с несравненно большей степенью точности, чем та, которая соответствует формулам (19a) и (20a), если при этом воспользоваться достаточным числом членов

в разложении функции  $u_r F(u_r)$  по степеням  $u_r$  [см. формулу (18)]. Нетрудно убедиться, что в случае дипольных газов средние значения  $u_r^n$  обращаются в нуль для всех нечетных степеней  $u_r$  ( $n=1, 3, 5, \dots$ ) тогда как в случае квадрупольных равенство  $u_r^n=0$  имеет место лишь при  $n=1$ . Таким образом, в первом случае зависимость «постоянной» Ван-дер-Ваальса от температуры — поскольку силы сцепления обуславливаются исключительно взаимной ориентацией молекул — выражается рядом, расположенным по нечетным степеням  $\frac{1}{T}$  или, вернее, отношения  $\frac{T_0}{T}$ , где  $T_0 = \frac{\mu^2}{kd^3}$  — величина, играющая роль своего рода характеристической температуры. В случае квадрупольных газов, разложение  $a$  содержит как нечетные, так и четные степени отношения  $\frac{T_0}{T}$  кроме нулевой, т.е. кроме постоянного члена, при чем характеристическая температура выражается формулой  $T_0 = \frac{\tau^2}{kd^5}$ .

Поскольку, однако, силы сцепления обуславливаются не только взаимной ориентацией молекул, но также их взаимной поляризацией, полное выражение коэффициента  $a$  должно содержать в обоих случаях постоянный член, определяемый формулами (18a) и (19a), а также дополнительные члены, пропорциональные четным степеням отношения  $\frac{T_0}{T}$ . Так например, принимая во внимание как ориентационные, так и поляризационные силы, Фалькенгаген (Falkenhagen)<sup>1)</sup> получает для вириального коэффициента  $B = b - \frac{a}{RT}$  дипольных газов следующий ряд

$$B = b \left[ 1 - \beta_1 \left( \frac{T_0}{T} \right) - \beta_2 \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 - \beta_3 \left( \frac{T_0}{T} \right)^3 - \dots \right], \quad (21)$$

где коэффициенты  $\beta_i$  представляют собой полиномы, расположенные по степеням отношения  $\frac{a}{d^3} = z$  и определяемые формулами

$$\beta_1 = 42, \quad \beta_2 = 0,333 + 3,27 z^2, \quad \beta_3 = z(0,533 + 4,93 z^2), \\ \beta_4 = 0,013 + 0,92 z^2 + 9,47 z^4, \quad \dots$$

Аналогичные формулы даются Кэзом<sup>2)</sup> для квадрупольных газов.

Заметим, что  $z$  есть отвлеченное число, близкое в большинстве случаев к  $\frac{1}{10}$ .

<sup>1)</sup> Kohäsion u. Zustandsgleichung d. Dipolgazen, Phys. ZS., 23, 67 (1922)

<sup>2)</sup> Die Van-der-Waalsschen Kohäsionskräften, Phys. ZS., 22, 129 (1921).

Если пренебрегать ориентационными силами, и ограничиваться одними лишь поляризационными, как это делает, напр., ученик Дебая, Цвикки при исследовании благородных газов <sup>1)</sup>, то в случае квадрупольных молекул для вириального коэффициента  $B$  получается попрежнему ряд (21), при чем характеристическая температура выражается формулой  $T_0 = \frac{3\alpha^2}{k d^3}$ , а коэффициенты  $\beta_i$  сводятся к постоянным числам ( $\beta_1 = \frac{3}{5}$ ,  $\beta_2 = \frac{3}{26}$ ,  $\beta_3 = \frac{3}{126}$ , ...)

#### IV. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ОПЫТОМ.

§ 8. Дипольные вещества. Сравнение вышеизложенной теории с экспериментальными данными может быть осуществлено в полной мере лишь в случае дипольных веществ, для которых величины  $\mu$  и  $\alpha$ , т. е. электрические моменты молекул и их коэффициенты поляризации, определяются непосредственно из диэлектрической постоянной  $\epsilon$  и показателя преломления  $\gamma$ . Отличительной чертой дипольных веществ является чрезвычайно большая величина диэлектрической постоянной как для статических полей, так и для сравнительно медленных электрических колебаний. При этом показатель преломления их по отношению к быстрым (световым) колебаниям оказывается значительно меньше той величины ( $\sqrt{\epsilon}$ ), которая вытекает из электромагнитной теории света. Так напр., для воды  $\epsilon = 80$ , тогда как  $\gamma$  (в случае видимых лучей) не превышает 1,7.

С исключительно большой величиной диэлектрической постоянной подобных веществ тесно связана резкая зависимость последней от температуры, с повышением которой диэлектрическая постоянная быстро уменьшается. Эти особенности были впервые отмечены и объяснены Дебаем <sup>2)</sup>, который свел их к дипольному характеру молекул соответствующих веществ.

Находясь в электрическом поле (внешнего происхождения), подобные молекулы стремятся установиться в направлении силовых линий. Этому стремлению противодействует тепловое движение. Тем не менее «физическая» вероятность положительных ориентаций оказывается увеличенной, а отрицательны — уменьшенной в сравнении с вероятностью геометрической, в известном уже нам отношении  $C.F(u) = C \cdot e^{-\frac{u}{kT}}$  [см. ф. (16)].

Выше было показано, что потенциальная энергия дипольной молекулы по отношению к внешнему полю  $E$  выражается, если не принимать во внимание ее поляризации, формулой

$$u = -\mu E \cos \theta,$$

<sup>1)</sup> Zwicky, Zweite Virialkoeffizient der Edelgase. Phys. ZS. 22. S. 14 (1921).

<sup>2)</sup> P. Debye, Phys. ZS. 13. S. 97 (1912).

где  $\theta$  — угол между направлением  $E$  и осью молекулы, т.-е. вектором  $\mu$ . Таким образом среднее значения составляющей этого вектора в направлении силовых линий ( $\mu \cos \theta$ ) должно быть положительным. Обозначая его попрежнему символом  $[\mu \cos \theta]$  и вспоминая, что  $C = \frac{1}{F(u)}$ , имеем

$$\mu [\cos \theta] = \mu \frac{\overline{F(u) \cos \theta}}{\overline{F(u)}}. \quad (22)$$

Разлагая  $F(u)$  в ряд по степеням  $\frac{u}{kT}$  и пользуясь формулой (14a) для средних значений  $\cos^2 \theta$ , получаем

$$\mu [\cos \theta] = \frac{1}{3} \rho \frac{1 + \frac{1}{10} \rho^2 + \dots}{1 + \frac{1}{6} \rho^2 + \dots} = \frac{1}{3} \rho \left( 1 - \frac{1}{15} \rho^2 \right) \quad (22a)$$

где

$$\rho = \frac{\mu E}{kT}. \quad (22b)$$

Умножая эти выражения на число молекул в единице объема ( $n$ ), получаем электрическую поляризацию рассматриваемого тела  $P$ . Эта поляризация, равная результирующему электрическому моменту единицы объема, связана с диэлектрической постоянной  $\epsilon$  формулой

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi P}{E'} \quad (23)$$

где  $E'$  — то напряжение внешнего поля, которое получается в пустоте, т.-е. при устранении рассматриваемого тела. В случае газообразных тел можно положить с достаточной степенью точности  $E' = E$ . В общем случае, как показал Лоренц, к этому первичному полю присоединяется вторичное, зависящее от поляризации среды и равное приблизительно  $\frac{4\pi}{3} P$ . Таким образом

$$E = E' + \frac{4\pi}{3} P.$$

Исключая  $E'$  из этого равенства и (23), имеем

$$\frac{P}{E} = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}. \quad (23a)$$

Поляризация  $P$  складывается на самом деле из вышеуказанной величины  $n\mu [\cos \theta]$ , зависящей от ориентации молекул, и из дополнительного

момента  $n\Delta\mu = naE$ , приобретаемого последними вследствие их поляризации, которую до сих пор мы не принимали во внимание. Таким образом мы получаем следующее соотношение

$$\alpha + \frac{\mu}{3kT} \left[ 1 - \frac{1}{15} \left( \frac{\mu E}{kT} \right)^2 \right] = \frac{3}{4\pi n} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}. \quad (23b)$$

Зная зависимость диэлектрической постоянной от напряжения поля и, в особенности, от температуры, нетрудно определить в отдельности обе величины  $\alpha$  и  $\mu$ . К тому же результату можно прийти еще проще, сравнивая диэлектрическую постоянную в случае статического поля и показатель преломления по отношению к видимым лучам, т.-е. весьма быстрым электрическим колебаниям. В последнем случае молекулы не успевают установиться в направлении электрического поля; ориентация их остается совершенно беспорядочной и диэлектрическая постоянная, равная квадрату показателя преломления  $\gamma$ , определяется исключительно их поляризациями. Полагая поэтому

$$\alpha = \frac{3}{4\pi n} \frac{\gamma^2 - 1}{\gamma^2 + 1} \quad (23c)$$

можно с помощью (23b) непосредственно определить  $\mu$ .

Результаты подобных измерений, особенно тщательно выполненных Иона<sup>1)</sup> для целого ряда дипольных веществ, приведены в ниже-следующей таблице:

Вещество.	$\mu \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{21}$	$d \cdot 10^8$
SO <sub>2</sub>	1,76	3,33	3,00
NH <sub>3</sub>	1,57	2,06	2,74
H <sub>2</sub> O	1,87	1,41	2,72
HCl	2,15	—	—
CO <sub>2</sub>	0,142	—	4,1
CO	0,118	—	3,5

Значения молекулярного диаметра  $d$ , указанные в последнем столбце, вычислены для соответствующих веществ по формулам кинетической теории газов из внутреннего трения или Ван-дер-Ваальсовского коэффициента  $b$ , равного, как известно, учетверенному объему молекул, т.-е.  $\frac{2\pi}{3} d^3 N$ . Следует заметить, что они не могут претендовать на большую точность.

<sup>1)</sup> Иона, Die elektrizitätskonstante der Dipolgasen, Phys. ZS. 22. S. 186 (1921).

Пользуясь вышеприведенными данными, Фалькенгаген вычислил по формуле (21) значение вириального коэффициента  $B = b - \frac{a}{RT}$  для грамм-молекулы различных газов и целого ряда температур. В случае газов с сильно выраженным дипольным характером, т.-е. с большим электрическим моментом ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), вычисленные значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными (последние взяты из измерений Камерлинг-Оннеса). О степени этого согласия можно судить по следующим цифрам.

Сернистый ангидрид  $\text{SO}_2$ 

Абс. темпер. (T)	331	373	456
— В (наблюд.)	0,0138	0,0085	0,0048
— В (вычисл.).	0,0151	0,0093	0,0045

Аммиачный газ  $\text{NH}_3$ 

Абс. темпер. (T)	273	297	313	373
— В (наблюд.)	0,0149	0,0110	0,0095	0,0047
— В (вычисл.)	0,0152	0,0095	0,0085	0,0043

Результаты, относящиеся к водяным парам, представлены графически на прилагаемом чертеже (рис. 4), при этом наблюдаемым значениям соответствует сплошная кривая, а вычисленным — пунктирная.

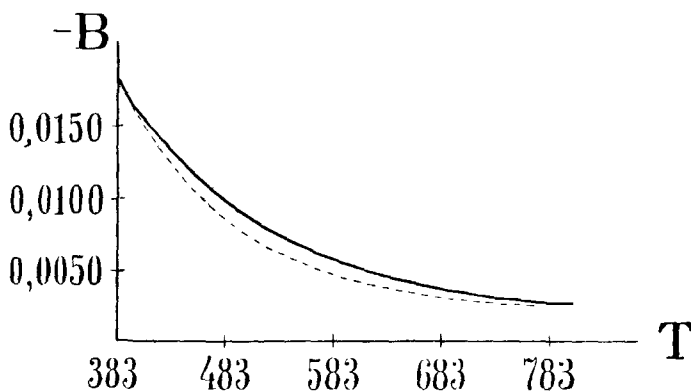


Рис. 4.

Что касается веществ с слабо выраженным дипольным характером (напр., окись углерода или углекислый газ), то к ним вышеуказанные формулы оказываются совершенно неприменимыми. Это расхождение объясняется тем обстоятельством, что, в виду малости дипольных моментов, соответствующих молекул, первенствующее значение приобретают



моменты квадрупольные. И действительно, если трактовать молекулы  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , как квадруполь, то для моментов их ( $\tau$ ) получаются значения надлежащего порядка величины (см. ниже).

Любопытно, что в случае «настоящих» дипольных веществ, вроде воды, спирта, разного рода солей (в расплавленном состоянии) и т. д., приближенные формулы (19a) и (19b) дают для постоянной Ван-дер-Ваальса  $a$ , а также для скрытой теплоты испарения и для поверхностного натяжения  $\sigma$  значения, довольно близкие к экспериментальным, и, во всяком случае, совпадающие с ними по порядку величины. Так, напр., для одного грамма воды ( $N = \frac{6,06 \cdot 10^{23}}{18}$ , где  $6,06 \cdot 10^{23}$  — число молекул в грамм-молекуле), при температуре  $17^\circ\text{C}$ , т.-е.  $T = 290$  ( $kT = 1,39 \cdot 10^{-16} \cdot 290$ ), получаем  $a = \frac{4\pi N^2 \mu^2}{9 kT d^3} = 2 \cdot 10^{10}$  *C. G. S.* (приблизительно). Вспоминая, что скрытая теплота испарения равна  $\frac{a}{v}$ , и что в данном случае  $v = 1$ , мы можем отождествить предыдущую цифру со скрытой теплотой испарения воды в эргах. Переводя в калории (малая калория  $= 4,2 \cdot 10^7$  эрга) получаем  $\frac{2 \cdot 10^{10}}{4,2 \cdot 10^7}$ , или около 500 калорий, т.-е. цифру весьма близкую к экспериментальной. Это совпадение показывает, что силы сцепления в воде имеют преимущественно ориентационное происхождение. В самом деле, формула (15a), соответствующая силам поляризационного характера, дает для величины  $a$  значение, относящееся к предыдущему, как  $a$  к  $\frac{\mu^2}{3kT}$ , т.-е. приблизительно в 20 раз меньшее.

Полагая, согласно формуле (19b),  $\sigma = \frac{\pi n^2 \mu^4}{6 kT d^2} = \frac{3}{8} \left(\frac{n}{N}\right)^2 ad$ , получаем для поверхностного натяжения воды около 200 *дин* на *см*, вместо 75. Имея в виду приближенный характер формул (19a) и (19b), в особенности по отношению к жидкостям, подобное расхождение отнюдь нельзя считать чрезмерным.

Скудость и неточность экспериментальных данных относительно электрических моментов и молекулярных размеров различных дипольных веществ не позволяет проверить вышеизложенную теорию на более обширном экспериментальном материале. Предыдущих примеров, однако, совершенно достаточно для того, чтобы убедиться в правильности тех представлений о природе сил молекулярного сцепления, на которых основаны приведенные выше формулы.

§ 9. Квадрупольные вещества. В случае квадрупольных веществ количественная проверка теории, в строгом смысле этого слова, невозможна, ибо моменты квадрупольных молекул не могут быть определены ни из диэлектрической постоянной, ни из каких бы-то ни

было других свойств,—помимо тех, которые непосредственно связаны с силами молекулярного сцепления.

Сравнивая теоретическую формулу (21) для вириального коэффициента  $B$  с экспериментальными значениями его для различных температур, нетрудно определить характеристическую температуру  $T_0$ , которая является единственным неизвестным параметром формулы (21), если молекулярный диаметр  $d$  и коэффициент поляризации  $\alpha$  известны; впрочем, в общем случае, можно также вычислить и эти величины, определив два других параметра формулы (21), а именно  $b = \frac{2\pi}{3} d^3 N$  и

$$z = \frac{\alpha}{d_3}.$$

Первые подсчеты этого рода были сделаны Кэзом<sup>1)</sup>, который, однако, совершенно не учитывал взаимной поляризации молекул, т.е. трактовал их, как твердые квадрупольные ( $\alpha = 0$ ). При этом, в качестве своего рода точек опоры, Кэзом пользовался следующими двумя температурами: «точкой Бойля» ( $T_B$ ), при которой вириальный коэффициент  $B$  обращается в нуль, переход от отрицательных значений к положительным (т.е., при которой соответствующий газ следует закону Бойля  $\frac{pV}{T} = 1$ ) и «точкой инверсии эффекта Джоуля-

Томсона» ( $T_i$ ), определяемой равенством  $B - T \frac{dB}{dT} = 0$ <sup>2)</sup>. Если эти температуры почему-либо не могут быть непосредственно измерены, то, зная эмпирическую зависимость  $B$  от  $T$ , их нетрудно определить путем экстраполяции. Не останавливаясь на подробностях (которые не имеют никакого физического интереса), мы приведем лишь результаты, относящиеся к кислороду и азоту:

В первом случае Кэзом получает  $d = 2,65 \cdot 10^{-8}$  см и  $\tau = 3,55 \cdot 10^{-26}$  (э.-ст. ед.), а во втором— $d = 2,98 \cdot 10^{-8}$  см и  $\tau = 3,86 \cdot 10^{-26}$ . Вспоминая, что заряд электрона равен  $4,77 \cdot 10^{-10}$  и принимая во внимание, что молекулярные размеры измеряются несколькими ангстремами ( $10^{-8}$  см), мы видим, что квадрупольные моменты, вычисленные Кэзом, имеют надлежащий порядок величины. Что касается зависимости  $B$  от температуры, то она также оказывается, в общем, вполне согласной с опытом.

В противоположность Кэзому Дебай в цитированной выше работе вычислил квадрупольные моменты для целого ряда веществ, исходя из предположения, что силы сцепления обуславливаются, главным образом, взаимной поляризацией молекул, тогда как их

<sup>1)</sup> См. в особенности последнюю его работу, Phys. ZS. 22 S. 120 (1921).

<sup>2)</sup> Эффектом Джоуля-Томсона называется, как известно, изменение температуры газа при прохождении его через пористую пробку и более или менее значительном понижении давления. Это изменение температуры обычно бывает отрицательным; однако, это может быть и положительным при температуре инверсии  $= 0$ .

взаимная ориентация (при отсутствии дипольного момента) играет второстепенную роль. Пользуясь упрощенной теорией, совершенно не учитывающей влияния температуры (§ 7), т.-е. формулами (16a) и (19b) Дебая получил для моментов молекул кислорода и азота цифры примерно в 3—4 раза большие, нежели Кэзом, (а именно  $11,2 \cdot 10^{-26}$  в первом случае и  $13,3 \cdot 10^{-26}$  — во втором). Это обстоятельство показывает, что точка зрения Кэзома ближе к истине, чем точка зрения Дебая. В самом деле, если бы молекулы кислорода и азота обладали теми моментами, которые вытекают из теории Дебая, то силы сцепления, обусловленные их взаимной ориентацией и пропорциональные четвертой степени  $\tau$ , были бы, примерно, в 100 раз больше поляризационных. Наоборот, поляризационные силы, соответствующие тем значениям  $\tau$ , которые вытекают из теории Кэзома, в виду пропорциональности их квадрату  $\tau$ , должны быть примерно в 10 раз слабее ориентационных (заметим, что для кислорода параметр  $z = \frac{a}{d^3}$  равен 0,0842, а для азота 0,0646).

Само собой разумеется, что при достаточно высоких температурах кэзовские силы должны, в конце концов, уступить главное место дебаевским; однако, эти температуры, если и не лежат за пределами досягаемости, то, во всяком случае, во много раз превосходят температуры, соответствующие обычным условиям наблюдения газообразных и жидких тел.

Исключение должны составлять в этом отношении лишь одноатомные тела — металлические пары и благородные газы. Как уже указывалось в § 3, силы сцепления в подобных телах должны обуславливаться исключительно взаимной поляризацией атомов, т.-е. определяться всецело теорией Дебая. Принимая во внимание влияние температуры, Цвикки (см. конец § 9), с помощью метода, аналогичного методу Кэзома, получил для грам-атома аргона  $T_0 = \frac{3\pi\tau^2}{kd^8} = 540$  и  $b = \frac{2\pi}{3} d^3 N = 18,2$ , откуда  $d = 2,43 \cdot 10^{-8}$  и  $\tau = 1,05 \cdot 10^{-26}$ . При этом для вириального коэффициента аргона получается температурная зависимость, весьма близкая к экспериментальной.

Предполагая, что атомы аргона, в виду их весьма симметричной структуры, эквивалентны в электрическом отношении не квадруполью, а полюсам 4-го порядка, Цвикки получил результаты, резко расходящиеся (в отношении зависимости  $B$  от  $T$ ) с экспериментальными. Таким образом, атомы аргона должны обладать более или менее выраженной осевой симметрией, что до известной степени соответствует новейшим представлениям Бора о строении атомов.