

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование диэлектрических свойств молекулярных систем позволяет изучать строение и физические свойства этих систем, так как в современных теориях поляризации диэлектриков дается связь между основными параметрами диэлектрика и величинами, характеризующими межмолекулярное взаимодействие.

Наряду с теориями поляризации Онзагера и Кирквуда в последние годы появились новые теоретические работы в области поляризации диэлектриков. Основными из них являются теории Фрелиха, Харриса, Олдера и Букингейма, которые привлекают внимание теоретиков и экспериментаторов, работающих в этой области. Рассмотрение этих теорий показывает, что они дают различные зависимости, связывающие макроскопические и микроскопические параметры диэлектрика. Поэтому интересно проанализировать причины этого различия и установить, применение какой из теорий позволяет более строго подойти к интерпретации экспериментальных результатов.

2. МОДЕЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ОНЗАГЕРА

Как известно, первое уравнение поляризации в случае полярной системы, которое было предложено Дебаем на основе формулы для внутреннего поля Лоренца, имеет вид

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi N_0 \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right), \quad (1)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, μ_0 — постоянный дипольный момент свободной молекулы, α — деформационная поляризуемость, N_0 — число молекул в единице объема. Это выражение для внутреннего поля получается, если предположить, что центры молекул, окружающих данную молекулу, расположены совершенно хаотично, а их ориентации не связаны с ориентацией рассматриваемой молекулы. В этом случае не учитывается ближний порядок ни в положениях, ни в ориентациях молекул; учитывается только поляризация среды вне макроскопической сферы, в центре которой находится данная молекула. Как было показано Бэтчером¹ и Фрелихом², поле Лоренца представляет среднее по всему объему значение внутреннего поля. Поэтому применение внутреннего

поля Лоренца, а следовательно, и формулы (1) при изучении полярных диэлектриков возможно лишь в одном случае, когда рассматривают поляризацию полярного газа при малых давлениях и пренебрегают межмолекулярным взаимодействием.

Дебай пытался ввести поправку в теорию поляризации полярных газов, распространяя эту теорию на случай поляризации полярных жидкостей. Новая теория Дебая основана на предположении, что в каждой точке внутри жидкости существует ориентирующее молекулу поле, обусловленное взаимодействием между молекулами. Однако Дебай не получил удовлетворительного выражения для величины внутреннего поля. Критика новой теории Дебая подробно изложена в работах Ансельма^{3, 4}.

Наиболее успешное решение задачи о внутреннем поле в жидком полярном диэлектрике и взаимодействии полярной молекулы с окружением было дано Онзагером⁵. Теория Онзагера является модельной, так как в основу ее положена определенная модель молекулы. Онзагер исходит из допущения, что молекула в полярной жидкости представляет собой полый шар с радиусом a , в центре которого помещен точечный диполь. Дипольный момент такой молекулы равен

$$\mathbf{m} = \mu_0 + \alpha \mathbf{E}_{\text{вн}}, \quad (2)$$

где $\mathbf{E}_{\text{вн}}$ — внутреннее поле, действующее на молекулу.

Молекула находится в непрерывной среде с диэлектрической проницаемостью ϵ . По этой модели поле, действующее на данную молекулу, состоит из двух частей:

$$\mathbf{E}_{\text{вн}} = \mathbf{G} + \mathbf{R}, \quad (3)$$

где \mathbf{G} — поле полости, \mathbf{R} — реактивное поле. Вычисление \mathbf{R} и \mathbf{G} в зависимости от \mathbf{m} , a и ϵ производится с помощью уравнения Лапласа для потенциала диполя:

$$\mathbf{R} = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{\mathbf{m}}{a^3} = f\mathbf{m}, \quad f = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{1}{a^3}, \quad (4)$$

$$\mathbf{G} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \mathbf{E}_{\text{ср}}. \quad (5)$$

Отсюда напряженность внутреннего поля по Онзагеру

$$\mathbf{E}_{\text{вн}} = \mathbf{G} + \mathbf{R} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \mathbf{E}_{\text{ср}} + \frac{\mathbf{m}}{a^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1}. \quad (6)$$

Используя внутреннее поле Онзагера, можно определить, как влияет окружающая данную молекулу среда на величину ее дипольного момента.

Дипольный момент молекулы в конденсированном состоянии отличается от дипольного момента свободной молекулы потому, что индуцируется дополнительный дипольный момент, так как на молекулу действует поле со стороны окружающих ее соседних молекул. В общем случае величина дипольного момента в среде определяется по формуле

$$\mu = \mu_0 + \frac{N \int \alpha_i E(r, \omega) e^{-\frac{W}{kT}} dr d\omega}{\int e^{-\frac{W}{kT}} dr d\omega}, \quad (7)$$

где $E(r, \omega)$ — поле, действующее на частицу со стороны других молекул при данной конфигурации; W характеризует энергию межмолекулярного взаимодействия.

Ясно, что, не зная структуры вещества, невозможно определить величины $E(r, \omega)$ и W , чтобы точно вычислить значение μ . Поэтому единственным выходом является приближенный расчет с использованием модельных представлений.

Исходя из модели Онзагера, можно получить выражение для дипольного момента

$$\mathbf{m} = \frac{n^2 + 2}{3} \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n^2} \mu_0 + \frac{\varepsilon(n^2 - 1)}{2\varepsilon + n^2} a^3 \mathbf{E}_{\text{ср}} = \mu + \frac{\varepsilon(n^2 - 1)}{2\varepsilon + n^2} a^3 \mathbf{E}_{\text{ср}}. \quad (8)$$

В данном случае

$$\mu = \frac{n^2 + 2}{3} \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n^2} \mu_0 \quad (9)$$

представляет по Онзагеру дипольный момент молекулы в среде. Ниже будет показано, что в современных статистических теориях поляризации необходимо вычисление величины μ — дипольного момента в конденсированной фазе.

Общее уравнение, полученное Онзагером, имеет вид

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} = 4\pi N_0 \frac{\mu_0^2}{9kT}, \quad (10)$$

где n — оптический показатель преломления.

Теория Онзагера является первым приближением в решении вопроса о поляризации полярных диэлектриков. Простая зависимость между микроскопическими параметрами диэлектрика и макроскопическими величинами, выведенная Онзагером, дает возможность непосредственного сравнения экспериментальных и расчетных величин. Поэтому, несмотря на упрощенную модель, из которой исходил Онзагер, предложенная им теория получила широкое распространение. Большое развитие модельные представления нашли в работах Бёттчера^{6, 7}, где детально анализируются такие понятия, как внутреннее, ориентирующее и реактивное поля. Бёттчер⁸ считает целесообразным применить внутреннее поле, полученное из модельных представлений, к неполярным диэлектрикам, чтобы внести поправку в уравнение Клаузиуса — Моссо́ти. До настоящего времени в литературе можно встретить ряд работ, в которых уточняются отдельные положения теории Онзагера. Так, Вильсон⁹ учел анизотропию поляризуемости молекулы. Расчеты для внутреннего поля частицы в форме сфероида и эллипсоида проведены Шелте¹⁰, Абботом, Болтоном¹¹ и Букингеймом¹². Фруд и Деккер¹³ вывели формулу Онзагера для случая, когда вместо точечного диполя использовался диполь с моментом μ_0 , образованный двумя зарядами $+q$ и $-q$ на расстоянии d .

Основные недостатки теории Онзагера связаны с тем, что на основе его модели нельзя точно оценить реактивное поле и учесть межмолекулярное взаимодействие.

Реактивное поле появляется как следствие поляризации молекул, окружающих центральный диполь. Поэтому величина реактивного поля, вычисленная на основе непрерывной среды, будет иной, чем в случае дискретной среды. Очень трудно оценить величину, а для многих веществ — даже знак ошибки, которая вводится при вычислении реактивного поля с помощью модели молекулы Онзагера. Рассматривая среду, окружающую данную молекулу, как непрерывную, с макроскопической диэлектрической проницаемостью ε , Онзагер не учитывает взаимодействия между молекулой и ее ближайшими соседями. Не рассматривая даже электростатического взаимодействия диполей ближнего порядка, Онзагер не учитывает, кроме того, недипольного молекулярного взаимодействия, которое бывает значительным для ряда жидкостей. Поэтому наибольшие расхождения

между экспериментальными данными и расчетами по формуле Онзагера наблюдаются для таких веществ, в которых существует сильное межмолекулярное взаимодействие.

Таким образом, дальнейшее развитие теории поляризации связано с более строгим учетом межмолекулярного взаимодействия, что возможно лишь при использовании статистических методов.

3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ

а. Теория Кирквуда

Первой статистической теорией поляризации, в которой учитывается взаимодействие диполей ближнего порядка, явилась теория Кирквуда¹⁴. Кирквудом дан общий метод решения задачи, который нашел свое отражение во всех последующих теориях. Поэтому, несмотря на то, что в работе Кирквуда была допущена неточность при оценке деформационной поляризации, следует остановиться на ней более подробно.

Кирквуд рассматривает сферическую область диэлектрика B с радиусом r_0 , достаточно большим по сравнению с размерами молекул. Шар B является частью сферического образца A , который помещен в вакуум. Радиус сферы A $R \gg r_0$, поэтому диэлектрическая среда вне шара B может рассматриваться как непрерывная с диэлектрической проницаемостью ϵ .

Кирквуд рассматривает среднюю составляющую дипольного момента молекулы в поле $E_{\text{вн}}$

$$\overline{m}_E = \overline{\mu}_E + \alpha E_{\text{вн}}, \quad (11)$$

где $E_{\text{вн}}$ — поле, действующее на молекулу диэлектрика, $\overline{\mu}_E$ — средняя составляющая дипольного момента молекулы в направлении поля. Величина μ_E в теории Кирквуда отличается от μ_{0E} — проекции собственного дипольного момента на направление поля E , так как окружающие данную полярную молекулу частицы затрудняют ее вращение. Таким образом, определение μ_E связано с учетом межмолекулярного взаимодействия. Для вычисления средней проекции дипольного момента необходимо знать полную энергию шара в электрическом поле, которая складывается из потенциальной энергии ME_0 шара, помещенного в электрическое поле, и энергии межмолекулярных сил U_N , которая учитывает все виды взаимодействия молекул (дипольные, мультипольные взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса и др.). Поэтому средняя проекция дипольного момента молекулы μ_E на направление поля выразится по формуле Гиббса

$$\overline{\mu}_E = \frac{\int \dots \int \mu_{iE} e^{-\frac{U_N - (ME_0)}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_n}{\int \dots \int e^{-\frac{U_N - (ME_0)}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_n}, \quad (12)$$

где $d\tau$ — элемент конфигурационного пространства, характеризующий положение и ориентацию молекулы. Разлагая подынтегральную функцию в ряд по степеням E_0 и ограничиваясь членами первого порядка, можно получить:

$$\overline{\mu}_{iE} = \frac{E_0}{3kT} \mu_i \overline{M}_i = \frac{\epsilon + 2}{9kT} \mu_i \overline{M}_i E_{\text{ср}}, \quad (13)$$

где $E_{\text{ср}}$ — напряженность среднего макроскопического поля в шаровом диэлектрике, μ_i — дипольный момент молекулы. Величина \overline{M}_i

определяется по формуле

$$\overline{M}_i = \frac{\int \dots \int M_i e^{-\frac{U_N}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_n}{\int \dots \int e^{-\frac{U_N}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_n} \quad (14)$$

и представляет среднее значение электрического момента всего диэлектрика, если зафиксировано положение одной из его молекул. Так как все молекулы идентичны, значок i в дальнейшем может быть опущен. Основной задачей является определение величины \overline{M} , которую можно связать с моментом шарового диэлектрика B радиуса r_0 , выделенного внутри области A . Момент \overline{M} определяется из уравнения

$$\overline{M} = M_B(R, r_0) + \int P dV, \quad (15)$$

где $M_B(R, r_0)$ — величина электрического момента шара B , второй член представляет поляризацию среды, находящейся вне шара B .

При $R \rightarrow \infty$ имеем:

$$\overline{M} = \frac{3}{\varepsilon + 2} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} M_B. \quad (16)$$

Таким образом,

$$\mu_L = \frac{\mu M_B \varepsilon}{(2\varepsilon + 1) kT} E_{\text{ср}}. \quad (17)$$

Так как

$$m_L = \frac{\mu M_B \varepsilon E_{\text{ср}}}{(2\varepsilon + 1) kT} + \alpha E_{\text{вн}} \quad (18)$$

и

$$P = m_L N_0, \quad E_{\text{ср}} = \frac{4\pi P}{\varepsilon - 1},$$

то

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu M_B}{kT} + 4\pi\alpha N \frac{E_{\text{вн}}}{E_{\text{ср}}}. \quad (19)$$

Уравнение (19) является точным, так как оно выведено без каких-либо упрощающих предположений. Однако в таком виде оно не может быть использовано при изучении поляризации полярного диэлектрика, поскольку не определены такие величины, как M_B и внутреннее поле в диэлектрике $E_{\text{вн}}$.

Рассмотрим, что представляет собой величина M_B в теории Кирквуда. По определению M_B является моментом сферической области B , если фиксируется положение одной из его молекул, т. е. эта величина равна сумме моментов фиксированной молекулы и окружающих ее молекул

$$M_B = \mu + \mu N \int \cos \gamma p(r, \omega) dr d\omega, \quad (20)$$

γ — угол, образуемый направлением диполя некоторой молекулы с диполем данной фиксированной молекулы, $p(r, \omega)$ — вероятность иметь заданное положение и ориентацию.

Второй член в этой формуле равен нулю, если отсутствует взаимодействие между молекулами, так как благодаря хаотичности теплового движения моменты соседних молекул будут компенсировать друг друга при отсутствии какой-либо преимущественной ориентации молекул. В этом

случае $M_B = \mu$. Если между данной молекулой и окружающими ее частицами существует сильное межмолекулярное взаимодействие, то ориентация рассматриваемой молекулы связана с ориентацией других молекул и $M_B \neq \mu$. Ограничиваясь учетом взаимодействия ближнего порядка, уравнение (19) можно упростить:

10

Г. П. МИХАИЛОВ, Л. Л. БУРШТЕИН

Основное уравнение является слишком общим и неприменимо к расчету реальных систем. Дальнейшее уточнение его Фрелих проводит, используя метод, предложенный Кирквудом.

Сферическая область делится на N ячеек, каждая из которых содержит k элементарных частиц. В жидкости ячейка содержит одну молекулу, в кристалле — кристаллическую ячейку, и т. п. Если $m(x_j)$ — дипольный момент ячейки, то $M(X)$ может быть представлен как векторная сумма $m(x_j)$

$$M(X) = \sum_{j=1}^N m(x_j) \quad \text{и} \quad M^2(X) = M(X) M(X) = \sum_{j=1}^N m(x_j) M(x). \quad (32)$$

В этом случае выражение для $\overline{M^2}$ можно представить в виде

$$\overline{M^2} = \sum_{j=1}^N I \int m(x_j) M(X) e^{-\frac{U(X)}{kT}} dX, \quad dX = dX_j dx_j, \quad (33)$$

где

$$dX_j = dx_1 dx_2 \dots dx_{j-1} dx_{j+1} \dots dx_N, \quad (34)$$

т. е. интегрирование можно провести в первую очередь по всей сферической области, исключая j -ю ячейку, и затем по всем ячейкам. Величина $m(x_j)$ зависит только от смещения x_j и при интегрировании по dX_j остается постоянной. Отсюда

$$I \int m(x_j) M(X) e^{-\frac{U}{kT}} dX = I \int m(x_j) \left(\int M(X) e^{-\frac{U}{kT}} dX_j \right) dx_j = \\ = \int m(x_j) m^*(x_j) p(x_j) dx_j, \quad (35)$$

где

$$m^*(x_j) = \frac{\int M(X) e^{-\frac{U}{kT}} dX_j}{\int e^{-\frac{U}{kT}} dX_j}, \quad p(x_j) = \frac{\int e^{-\frac{U}{kT}} dX_j}{\int e^{-\frac{U}{kT}} dX}$$

$m^*(x_j)$ — средний момент всей сферы при фиксированном смещении x_j , с моментом $m(x_j)$, т. е. момент большой сферической области, поляризованной одной из ячеек, момент которой равен m ; следовательно, как и в случае расчета величины M_B в теории Кирквуда, величина m^* определяется межмолекулярным взаимодействием.

Таким образом,

$$\overline{M^2} = \sum_{j=1}^N \int m(x_j) m^*(x_j) p(x_j) dx_j = N \left[\int m(x_j) m^*(x_j) p(x_j) dx_j \right] = N \overline{mm^*}. \quad (36)$$

Общее уравнение Фрелиха имеет вид

$$\varepsilon - 1 = \frac{3\varepsilon}{4\pi N} \frac{\overline{mm^*}}{m}. \quad (37)$$

Благодаря флуктуациям имеется вероятность $\frac{e^{-\frac{U(X, E)}{kT}} dX}{\int e^{-\frac{U(X, E)}{kT}} dX}$ для всей

системы иметь смещение в интервале $X(r_1, r_2 \dots r_i)$ и $X + dX(r_1 + dr_1 \dots r_i + dr_i)$. Здесь $U(X, E)$ — потенциальная энергия системы, характеризующая конфигурацию, если приложено электрическое поле E . Наличие смещения X ведет к появлению электрического момента $M(X) = \sum e_i r_i$. Средняя проекция электрического момента $M(X)$ на направление поля определяется следующим образом:

$$M_E = \frac{\int M(X) \cos \theta e^{-\frac{U(X, E)}{kT}} dX}{\int e^{-\frac{U(X, E)}{kT}} dX}, \quad (25)$$

где θ — угол между $M(X)$ и направлением поля E .

При помещении диэлектрика в электрическое поле изменяется вероятность данной конфигурации X . Кроме того, внутри сферической полости это ведет к появлению однородного поля G (поля полости). Потенциальная энергия диэлектрика в поле G

$$-M(X)G = -\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1} EM(X) \cos \theta,$$

т. е. полная энергия

$$U(X, E) = U(X) - \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1} EM(X) \cos \theta. \quad (26)$$

Полученное значение энергии может быть использовано при вычислении M_E . Так как рассматриваются области, далекие от насыщения, то при разложении в ряд по степеням E

$$e^{-\frac{U(X, E)}{kT}} = e^{-\frac{U(X)}{kT}} \left(1 + \frac{3}{2\varepsilon+1} \frac{M(X)E}{kT} \cos \theta + \dots \right) \quad (27)$$

можно пренебречь членами высших порядков

$$\int M(X) \cos \theta e^{-\frac{U(X)}{kT}} dX = 0, \quad (28)$$

так как этот интеграл пропорционален среднему моменту в направлении E , когда поле отсутствует. В окончательном виде получим:

$$M_E = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1} \frac{EI}{kT} \int M^2(X) \cos^2 \theta e^{-\frac{U(X)}{kT}} dX, \quad \frac{1}{I} = \int e^{-\frac{U(X)}{kT}} dX. \quad (29)$$

Используя соотношения, связывающие диэлектрическую проницаемость с моментом образца, получим:

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi M_E}{VE} = \frac{4\pi}{3V} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1} \frac{\overline{M^2}}{kT}, \quad (30)$$

где

$$\overline{M^2} = I \int M^2(X) e^{-\frac{U(X)}{kT}} dX. \quad (31)$$

Полученное уравнение представляет в общем виде основной результат теории Фрелиха. Диэлектрическая проницаемость определяется средним квадратом спонтанной поляризации сферы, погруженной в бесконечную среду того же диэлектрика. Ясно, что для решения этого уравнения необходимо определить величину $\overline{M^2}$.

Основное уравнение является слишком общим и неприменимо к расчету реальных систем. Дальнейшее уточнение его Фрѣлих проводит, используя метод, предложенный Кирквудом.

Сферическая область делится на N ячеек, каждая из которых содержит k элементарных частиц. В жидкости ячейка содержит одну молекулу, в кристалле — кристаллическую ячейку, и т. п. Если $m(x_j)$ — дипольный момент ячейки, то $M(X)$ может быть представлен как векторная сумма $m(x_j)$

$$M(X) = \sum_{j=1}^N m(x_j) \text{ и } M^2(X) = M(X) M(X) = \sum_{j=1}^N m(x_j) M(x). \quad (32)$$

В этом случае выражение для $\overline{M^2}$ можно представить в виде

$$\overline{M^2} = \sum_{j=1}^N I \int m(x_j) M(X) e^{-\frac{U(X)}{kT}} dX, \quad dX = dX_j dx_j, \quad (33)$$

где

$$dX_j = dx_1 dx_2 \dots dx_{j-1} dx_{j+1} \dots dx_N, \quad (34)$$

т. е. интегрирование можно провести в первую очередь по всей сферической области, исключая j -ю ячейку, и затем по всем ячейкам. Величина $m(x_j)$ зависит только от смещения x_j и при интегрировании по dX_j остается постоянной. Отсюда

$$I \int m(x_j) M(X) e^{-\frac{U}{kT}} dX = I \int m(x_j) \left(\int M(X) e^{-\frac{U}{kT}} dX_j \right) dx_j = \\ = \int m(x_j) m^*(x_j) p(x_j) dx_j, \quad (35)$$

где

$$m^*(x_j) = \frac{\int M(X) e^{-\frac{U}{kT}} dX_j}{\int e^{-\frac{U}{kT}} dX_j}, \quad p(x_j) = \frac{\int e^{-\frac{U}{kT}} dX_j}{\int e^{-\frac{U}{kT}} dX_j},$$

$m^*(x_j)$ — средний момент всей сферы при фиксированном смещении x_j с моментом $m(x_j)$, т. е. момент большой сферической области, поляризованной одной из ячеек, момент которой равен m ; следовательно, как и в случае расчета величины M_B в теории Кирквуда, величина m^* определяется межмолекулярным взаимодействием.

Таким образом,

$$\overline{M^2} = \sum_{j=1}^N \int m(x_j) m^*(x_j) p(x_j) dx_j = N \left[\int m(x_j) m^*(x_j) p(x_j) dx_j \right] = N \overline{mm^*}. \quad (36)$$

Общее уравнение Фрѣлиха имеет вид

$$\varepsilon - 1 = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{4\pi N}{V} \frac{\overline{mm^*}}{kT}. \quad (37)$$

Теория Фрѣлиха была распространена на анизотропные молекулы Паулюсом¹⁸. В этом случае диэлектрическая проницаемость является анизотропной. Рассматриваемая область диэлектрика выбирается в виде эллипсоида, имеющего главные оси, пропорциональные $\sqrt{\varepsilon_i}$, где ε_i — диэлектрическая проницаемость в направлении i . Уравнением Фрѣлиха

для анизотропного случая будет:

$$\epsilon_i - 1 = \frac{3\epsilon_i}{2\epsilon_i + 1} \frac{4\pi N}{V} \frac{3mm^*}{kT}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (38)$$

Общая теория Фрёлиха рассматривала случай полей малой напряженности, когда диэлектрическая проницаемость не зависит от поля. В одной из последних работ¹⁹ теория Фрёлиха была распространена на случай больших полей. Представляя диэлектрическую проницаемость в виде

$$\epsilon = \epsilon_s + f(E), \quad (39)$$

где ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость, не зависящая от поля, уравнение Фрёлиха для этого случая было получено в виде

$$\epsilon = \epsilon_s + \frac{4\pi}{V} \frac{1}{9} \left(\frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \right)^3 \frac{E^2}{k^3 T^2} \{3\overline{M^4} - 5(\overline{M^2})^2\}. \quad (40)$$

Все приведенные соотношения, вытекающие из теории Фрёлиха, являются общими и выведены без каких-либо упрощений. Они могут быть применены как к жидким, так и кристаллическим диэлектрикам. В каждом случае необходимо выбирать структурную единицу с дипольным моментом m . Однако при изучении диэлектрических свойств реальной системы в первую очередь возникают трудности при определении величины mm^* .

Рассмотрим применение теории Фрёлиха к полярной жидкости. В качестве отдельной ячейки здесь принимается полярная молекула. Поэтому $m = \mu$. В соответствии с этим $m^* = \mu^*$ и представляет момент сферического диэлектрика, если одна из его молекул занимает какое-то фиксированное положение. Момент сферы в данном случае состоит из дипольного момента фиксированной молекулы и суммы моментов всех окружающих данную молекулу частиц

$$\mu^* = \mu + \mu N \int \cos \gamma p(\omega, r) d\omega dr, \quad (41)$$

где N — число молекул, γ — угол, образованный направлением диполя фиксированной молекулы с диполем соседней молекулы, $p(\omega, r)$ — вероятность иметь данное положение и ориентацию по отношению к фиксированной молекуле. Если молекулы ориентируются независимо друг относительно друга, то ясно, что второй член суммы равен нулю и $\mu^* = \mu$. Это значит, что при отсутствии электрического поля моменты всех остальных молекул в образце при фиксировании данной молекулы будут компенсировать друг друга из-за хаотичности теплового движения. В случае $\mu^* \neq \mu$ это связано с наличием близкодействующих сил между молекулами, которые создают преимущественную ориентацию молекул относительно данной молекулы, даже если к образцу и не приложено внешнее электрическое поле.

Так как в жидкости все направления диполей эквивалентны, то $\overline{\mu\mu^*} = \mu\mu^*$ и уравнение Фрёлиха для полярной жидкости принимает вид

$$\epsilon - 1 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{4\pi N}{V} \frac{\mu\mu^*}{3kT}. \quad (42)$$

Для того чтобы применить это уравнение к реальной полярной жидкости, необходимо определение величин μ и μ^* . При изучении диэлектрических свойств полярной жидкости Фрёлих считает целесообразным прибегнуть к некоторым упрощениям и рассматривать поляризацию электронного смещения на макроскопической основе, используя величину показателя преломления. В этом случае молекулярный диполь считается

жестким, неполяризуемым, благодаря чему исключается сложное вычисление реактивного поля. Учитывая это, необходимо внести некоторые изменения при выводе общего уравнения.

Если M_d является моментом, обусловленным электронным смещением, то

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi}{VE} M_d. \quad (43)$$

Сферическая область рассматривается теперь как совокупность электрических зарядов e_i , которые подчиняются законам статистической механики и помещены в бесконечную среду с диэлектрической проницаемостью, равной n^2 . Если M_0 — момент, обусловленный всеми видами смещения, кроме электронного, то $M_0 + M_d$ представляет собой полный момент диэлектрика. Поэтому получаем уравнение

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi(M_0 + M_d)}{VE},$$

так и атомной), которая возникает при наличии внешнего электрического поля. Таким образом, для проекции среднего электрического момента шара на направление поля получим:

$$\overline{M}_{E_0} = \frac{\int [M_0(r, \Omega) + M_d(r, \Omega, X)] e^{-\frac{U_{N+M_0E_0+M_dE_0}}{kT}} dr d\Omega dX}{\int e^{-\frac{U_{N+(M_0+M_d)E_0}}{kT}} dr d\Omega dX}. \quad (54)$$

Разлагая подынтегральную функцию по степеням E_0 и пренебрегая членами высших порядков, Харрис и Олдер получили для момента \overline{M}_{E_0} следующее выражение:

$$\overline{M}_{E_0} = \frac{E_0}{kT} \overline{M}_0^2 + \overline{M}_d(X_E). \quad (55)$$

Остановимся на оценке величины $M_d(X)$. Оценить строго величину M_d в зависимости от α трудно. Однако можно рассмотреть зависимость этой величины от высокочастотной диэлектрической проницаемости ε_∞ . Использование в данном случае величины n^2 исключило бы поляризацию атомного смещения. Если к диэлектрику приложено поле такой высокой частоты, что молекулярная ориентация не имеет места, то поляризация характеризуется величиной ε_∞ :

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} E = \frac{\overline{M}_d}{V}. \quad (56)$$

Для сферического образца

$$E = \frac{3}{\varepsilon_\infty + 2} E_0, \quad (57)$$

поэтому

$$M_d = \frac{3V}{4\pi} \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} E_0.$$

Первый член в выражении для \overline{M}_{E_0} , \overline{M}_0^2 представляет величину среднего квадрата момента сферического образца, находящегося в вакууме, когда внешнее электрическое поле равно нулю. При этом следует помнить, что при усреднении рассматривались координаты, связанные

общая формула для определения μ^* переходит в более простую:

$$\mu\mu^* = \mu^2 (1 + z \overline{\cos \gamma}), \quad (49)$$

где $\overline{\cos \gamma}$ — средний косинус угла между соседними диполями,

$$\overline{\cos \gamma} = \frac{\int \cos \gamma e^{-\frac{U}{kT}} d\omega dr}{\int e^{-\frac{U}{kT}} d\omega dr}, \quad (50)$$

U — энергия взаимодействия между соседними молекулами жидкости, которая определяется не только электростатическими силами, но и учитывает все виды взаимодействия между молекулами жидкости.

Таким образом, приняв во внимание все упрощения, введенные в общую теорию Фрëлиха для полярной жидкости, получим:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon - n^2 &= \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2} \frac{4\pi N}{V} \frac{\mu^2}{3kT} (1 + z \overline{\cos \gamma}), \\ \epsilon - n^2 &= \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi N}{V} \frac{\mu_0^2}{3kT} g, \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

где величина $g = 1 + z \overline{\cos \gamma}$ является параметром корреляции, учитывающим межмолекулярное взаимодействие ближнего порядка.

Основные затруднения теории Фрëлиха связаны с оценкой энергии взаимодействия сферического образца с окружающей бесконечной средой. Чтобы избежать оценки реактивного поля, необходимого для определения указанного взаимодействия, Фрëлих вводит приближение, рассматривая поляризацию электронного смещения макроскопически.

В отличие от Фрëлиха, Харрис и Олдер²⁰ рассматривают макроскопическую сферу, погруженную не в бесконечную макроскопическую среду, а в вакуум, что, по мнению этих авторов, упрощает вычисление энергии взаимодействия образца с полем.

в. Теория Харриса—Олдера

Рассмотрим основные положения теории Харриса—Олдера. Аналогично Кирквуду Харрис и Олдер рассматривают макроскопический образец диэлектрика, содержащий N молекул в объеме V и помещенный в вакуум. Потенциальная энергия U_N зависит от положения центров тяжести молекул $r = f(r_1, r_2 \dots r_n)$, их ориентации $\Omega = \varphi(\omega_1 \dots \omega_n)$ и поляризации молекул, которая характеризуется координатами зарядов $X(x_1, x_2 \dots x_N)$. Конфигурация системы определяется величинами r и Ω , поляризация описывается с помощью X . Средняя проекция момента образца на направление поля определяется по формуле

$$\overline{M}_{E_0} = \frac{\int [M(r, \Omega, X) e^{-\frac{U_N(r, \Omega, X) + ME_0}{kT}}] dr d\Omega dX}{\int e^{-\frac{U_N + ME_0}{kT}} dr d\Omega dX}. \quad (52)$$

Величину M можно представить как сумму двух членов

$$M(r, \Omega, X) = M_0(r, \Omega) + M_d(r, \Omega, X), \quad (53)$$

где $M_0(r, \Omega)$ представляет собой часть электрического момента, обусловленную определенной конфигурацией, включая и индукционную часть, которая имеет место в случае отсутствия внешнего поля. Средняя величина $M_d(r, \Omega, X)$ связана с поляризацией (как электронной,

так и атомной), которая возникает при наличии внешнего электрического поля. Таким образом, для проекции среднего электрического момента шара на направление поля получим:

$$\overline{M}_{E_0} = \frac{\int [M_0(r, \Omega) + M_d(r, \Omega, X)] e^{-\frac{U_N + M_0 E_0 + M_d E_0}{kT}} dr d\Omega dX}{\int e^{-\frac{U_N + (M_0 + M_d) E_0}{kT}} dr d\Omega dX}. \quad (54)$$

Разлагая подынтегральную функцию по степеням E_0 и пренебрегая членами высших порядков, Харрис и Олдер получили для момента \overline{M}_{E_0} следующее выражение:

$$\overline{M}_{E_0} = \frac{E_0}{kT} \overline{M}_0^2 + \overline{M}_d(X_E). \quad (55)$$

Остановимся на оценке величины $M_d(X)$. Оценить строго величину M_d в зависимости от α трудно. Однако можно рассмотреть зависимость этой величины от высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ . Использование в данном случае величины n^2 исключило бы поляризацию атомного смещения. Если к диэлектрику приложено поле такой высокой частоты, что молекулярная ориентация не имеет места, то поляризация характеризуется величиной ϵ_∞ :

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} E = \frac{\overline{M}_d}{V}. \quad (56)$$

Для сферического образца

$$E = \frac{3}{\epsilon_\infty + 2} E_0, \quad (57)$$

поэтому

$$M_d = \frac{3V}{4\pi} \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} E_0.$$

Первый член в выражении для \overline{M}_{E_0} , \overline{M}_0^2 представляет величину среднего квадрата момента сферического образца, находящегося в вакууме, когда внешнее электрическое поле равно нулю. При этом следует помнить, что при усреднении рассматривались координаты, связанные только с молекулярной ориентацией молекул. Харрис и Олдер пытались при вычислении \overline{M}_0^2 выразить эту величину через средний квадрат момента образца, расположенного внутри сферы, погруженной в вакуум при условии, что радиус этой сферы стремится к бесконечности. Для этого ими было использовано соотношение 20, 21

$$(\overline{M}_0^2)_{\text{вак}} = \frac{3}{\epsilon - 2} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} (\overline{M}_0^2)_{\text{сфер}}. \quad (58)$$

Подставляя значение \overline{M}_E в общее выражение для поляризации, Харрис и Олдер получили уравнение

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{9VkT} \frac{3}{\epsilon - 2} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} (\overline{M}_0^2) + \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}. \quad (59)$$

Величина \overline{M}_0^2 может быть записана по методу Кирквуда как

$$\overline{M}^2 = \frac{N}{3} (\mu^*), \quad (60)$$

где μ^* является моментом сферы, когда положение одной из молекул внутри нее с моментом μ фиксировано. Поэтому выражение для $\mu\mu^* = \mu^2 g$ определяется, так же как и в теории Кирквуда, по формуле (20). Величина μ характеризует дипольный момент молекулы в конденсированной фазе, которая не может быть определена точно, как это было показано выше при рассмотрении теории Онзагера. Харрис и Олдер считают возможным при оценке μ в качестве первого приближения использовать соотношение Онзагера для того, чтобы в какой-то мере учесть влияние окружающей среды на величину дипольного момента

$$\mu = \mu_0 \frac{n^2 + 2}{3} \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n^2}. \quad (61)$$

Окончательный результат Харриса и Олдера сводится к следующему выражению:

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi N}{V} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \frac{\mu\mu^*}{3kT}, \quad (62)$$

или

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi N}{V} \frac{3\varepsilon}{(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)^2} \frac{(\varepsilon_\infty + 2)(2\varepsilon + 1)}{3} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu_0^2 g}{3kT}.$$

Анализируя вышеизложенные статистические теории поляризации, следует отметить, что они представляют принципиальную возможность определить межмолекулярное взаимодействие, т. е. исследование поляризации полярных жидкостей является методом изучения статистического поведения молекул в жидкой фазе. Необходимо более подробно проанализировать и сопоставить эти теории и установить, применение какой из них позволяет более строго подойти к оценке поляризации полярных систем.

г. Сравнение теорий Фрелиха и Харриса—Олдера

Теория Кирквуда подробно рассмотрена в ряде работ. Френкель и Губанов¹⁵, а также Фрелих²², Харрис и Олдер²³, Букингейм²⁴ отметили основной ее недостаток, связанный с неправильной оценкой внутреннего поля и деформационной поляризации. Применение этой теории возможно лишь в случае, когда пренебрегают величиной ε_∞ по сравнению с ε , т. е. $\varepsilon \gg \varepsilon_\infty$, и считают молекулы неполяризуемыми. Ясно, что это приближение является слишком грубым, и поэтому в настоящее время теория Кирквуда используется очень редко.

Рассмотрим основные уравнения, полученные в теориях Фрелиха и Харриса—Олдера. Если принять $n^2 \sim \varepsilon_\infty$, то уравнения имеют вид: уравнение Фрелиха

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_\infty} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi N}{V} \frac{\mu_0^2 g}{3kT}, \quad (63)$$

уравнение Харриса—Олдера

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{3\varepsilon}{(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)^2} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon_\infty + 2)}{3} \frac{4\pi N}{V} \frac{\mu_0^2 g}{3kT}. \quad (64)$$

При отсутствии межмолекулярного близкого действия $g = 1$ и уравнение Фрелиха сводится к уравнению Онзагера (10). Полагая в уравнении Харриса—Олдера $g = 1$, найдем, что это уравнение при отсутствии близкого действия отличается от уравнения Онзагера. Сопоставление двух полученных формул (63) и (64) показывает, что они отличаются друг от друга

на множитель $f = \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \frac{2\epsilon + 1}{2\epsilon + \epsilon_\infty}$, в который входят лишь макроскопические постоянные ϵ и ϵ_∞ . Поэтому необходимо рассмотреть причину расхождения двух теорий с макроскопической точки зрения, не переходя к рассмотрению и уточнению микроскопической модели диэлектрика.

Как было показано выше, общая формула, полученная Фрёлихом для макроскопической сферы, погруженной в собственную среду, имеет вид

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi}{3V} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{(\bar{M}^2)_\epsilon}{kT}, \quad (65)$$

где $(\bar{M}^2)_\epsilon$ — средний квадрат момента макроскопической сферы, погруженной в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ . Статистическое среднее в этом случае включает все возможные флуктуации, в частности флуктуации как ориентирующихся диполей, так и смещающихся зарядов.

Поскольку Харрис и Олдер рассматривали флуктуации момента сферы, погруженной в вакуум, целесообразно рассмотреть соотношение между величинами среднего момента сферы, погруженной в вакуум и среду с диэлектрической проницаемостью ϵ .

Фрёлих показал, что между флуктуационным моментом сферы, погруженной в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ , и флуктуационным моментом сферы, погруженной в вакуум, существует соотношение

$$(\bar{M}^2)_{\text{вак}} = \frac{3}{\epsilon + 2} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} (\bar{M}^2)_\epsilon. \quad (65a)$$

Следует подчеркнуть, что статистические средние, приведенные в данном уравнении, учитывают все возможные флуктуации, в частности флуктуации ориентирующихся диполей и смещающихся зарядов.

Возвращаясь к теории Харриса—Олдера, отметим, что, рассматривая сферу из диэлектрика, погруженную в вакуум, авторы теории разбивают момент на две составляющие, одна из которых зависит от координат всех молекул, т. е. включает момент, определяемый конфигурацией диполей с учетом момента, индуцированного этой конфигурацией. Вторая составляющая момента зависит от приложенного поля (так как этот момент обусловлен смещением эластично связанных зарядов). Эта составляющая момента рассматривается на макроскопической основе и выражается через высокочастотную диэлектрическую проницаемость. Поэтому в общем виде Харрис и Олдер получили уравнение

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{9VkT} (\bar{M}^2)_{\text{вак}} + \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}. \quad (66)$$

Это уравнение менее общее, чем приведенное выше уравнение Фрёлиха, так как не включает координаты эластично связанных зарядов. Это видно и из того факта, что полученное ими уравнение применимо к сфере диэлектрика, не содержащего диполей ($\epsilon = \epsilon_\infty$) только при $(\bar{M}^2)_{\text{вак}} = 0$. Однако Харрис при переходе от сферы в вакууме к сфере в диэлектрике радиуса R при $R \rightarrow \infty$ использует соотношение для $(\bar{M}^2)_{\text{вак}}$ и $(\bar{M}^2)_\epsilon$ (см. (58)), получив при этом свое уравнение в виде

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{9kTV} \frac{3}{\epsilon + 2} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} (\bar{M}^2)_\epsilon + \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}. \quad (67)$$

Уравнение (67) является неверным, так как статистическое усреднение в формуле (65a), на основании которой получено уравнение (67), имеет

несколько другой смысл, чем в приведенном уравнении. Однако, как показал Фрёлих, можно вывести совершенно общее соотношение между флуктуационными моментами $(\bar{M}^2)_\varepsilon$ и $(\bar{M}^2)_{\text{вак}}$, где статистическое усреднение включает флуктуации ориентирующихся диполей, но не учитывает флуктуации эластично связанных зарядов. Это дает возможность правильно преобразовать исходную макроскопическую формулу Харриса—Олдера.

Сферический макроскопический образец с диэлектрической проницаемостью ε помещается в непрерывную макроскопическую среду с диэлектрической проницаемостью ε_1 . Это включает особые случаи, когда образец погружен в вакуум ($\varepsilon_1 = 1$) и находится в среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1 = \varepsilon$. Энергия образца с моментом M состоит из двух членов:

$$F(M) = F_1 + F_2, \quad (68)$$

где F_1 — свободная энергия сферы в вакууме, F_2 — электростатическая энергия взаимодействия с окружающей средой. Можно показать¹⁷, что

$$F_1 = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3V} \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} M^2, \quad F_2 = -\frac{1}{2} MR, \quad R = gM, \quad (69)$$

где

$$g = \frac{4\pi}{3V} \frac{2(\varepsilon_1 - 1)}{2\varepsilon_1 + 1}. \quad (70)$$

Поэтому в данном общем случае

$$F(M) = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{V} \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon}{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon_1 + 1)} M^2. \quad (71)$$

Момент M разделяется на ряд независимых составляющих, которые можно выделить экспериментально при измерении диэлектрической проницаемости на различных частотах.

Таким образом, аналогично Харрису и Олдеру можно представить момент как сумму двух членов:

$$M = M_d(\varepsilon_1) + M_0(\varepsilon_1), \quad (72)$$

где M_d/V является поляризацией электронного смещения, которая может быть определена через диэлектрическую проницаемость на высоких частотах ε_∞ , когда дипольная ориентация не имеет места. В этом случае M_0 — часть общего момента M , связанная с дипольной ориентацией, включая момент, индуцированный смещением, когда внешнее поле отсутствует. Энергия в этом случае зависит от обоих членов, M_d и M_0 , и может быть представлена в виде суммы

$$F(M_0, M_d) = \frac{1}{2} \frac{M_d^2(\varepsilon_1)}{\beta(\varepsilon_1)} + \frac{1}{2} \frac{M_0^2(\varepsilon_1)}{\gamma(\varepsilon_1)}, \quad (73)$$

где β и γ — параметры, которые должны быть определены. Как показал Фрёлих, если образец находится в вакууме, величины $\beta(1)$ и $\gamma(1)$ имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \beta(1) &= \frac{3V}{4\pi} \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}, \\ \gamma(1) &= \frac{3V}{4\pi} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

В случае $\varepsilon_1 \neq 1$ энергия увеличивается на $F_2(M)$.

Поэтому

$$F(M_d, M_0) = \frac{1}{2} \frac{M_d^2(1)}{\beta(1)} + \frac{1}{2} \frac{M_0^2(1)}{\gamma(1)} - \frac{1}{2} g [M_d(1) + M_0(1)]^2. \quad (75)$$

Если сфера окружена средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , то новые значения $M_d(\epsilon_1)$ и $M_0(\epsilon_1)$ имеют вид

$$M_d(\epsilon_1) = M_d(1) - \frac{\alpha g}{1 - \alpha g} M_0(1),$$

$$M_0(\epsilon_1) = \frac{M_0(1)}{1 - \alpha g}. \quad (76)$$

Следует отметить, что $M_d(1)$ отличается от $M_d(\epsilon_1)$ членом $\alpha g M_0(\epsilon_1)$, так как $g M_0(\epsilon_1)$ является реактивным полем и $\alpha g M_0(\epsilon_1)$ — момент смещения, индуцированный этим полем. Для этого случая значения $\beta(\epsilon_1)$ и $\gamma(\epsilon_1)$ имеют вид

$$\beta(\epsilon_1) = \frac{V}{4\pi} (\epsilon_\infty - 1) \frac{2\epsilon_1 + 1}{2\epsilon_1 + \epsilon_\infty},$$

$$\gamma(\epsilon_1) = \frac{V}{4\pi} (\epsilon - \epsilon_\infty) \frac{(2\epsilon_1 + 1)^2}{(2\epsilon_1 + \epsilon_\infty)(2\epsilon_1 + \epsilon)}. \quad (77)$$

Основное уравнение для определения флуктуационного момента записывается так:

$$\overline{M^2} = \frac{\int_0^\infty M^2 e^{-\frac{F(M)}{kT}} M^2 dM}{\int_0^\infty e^{-\frac{F(M)}{kT}} M^2 dM}. \quad (78)$$

В рассматриваемом случае

$$\overline{M^2} = \overline{M_d^2}(\epsilon) + \overline{M_0^2}(\epsilon). \quad (79)$$

Поэтому

$$\overline{M_d^2}(\epsilon_1) = 3kT \beta(\epsilon_1), \quad \overline{M_0^2}(\epsilon_1) = 3kT \gamma(\epsilon_1).$$

На основании этого можно получить соотношение между флуктуационными моментами, связанными с ориентацией диполей, для сферы, находящейся в вакууме, и сферы, погруженной в собственную среду, которое и должно быть использовано при выводе формулы Харриса—Олдера,

$$(\overline{M_0^2})_{\text{вак}} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{2\epsilon + \epsilon_\infty}{2\epsilon + 1} \frac{3}{\epsilon + 2} \frac{3}{\epsilon_\infty + 2} (\overline{M_0^2})_{\epsilon_1}. \quad (80)$$

Следует подчеркнуть, что полученное уравнение является по своей природе макроскопическим и не зависит от деталей структуры вещества.

На основании всех приведенных преобразований можно получить уточненную формулу Харриса—Олдера. Для этого следует подставить в уравнение Харриса—Олдера

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{9VkT} (\overline{M_0^2})_{\text{вак}} + \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \quad (81)$$

правильное значение $(\overline{M_0^2})_{\text{вак}}$, (80) вместо использованного ими (58)

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi N}{9VkT} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{2\epsilon + \epsilon_\infty}{2\epsilon + 1} \frac{3}{\epsilon + 2} \frac{3}{\epsilon_\infty + 2} (\mu\mu^*) - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}. \quad (82)$$

В случае, когда можно пренебречь близкодействующими силами молекулярного взаимодействия, как было показано выше, $\mu = \mu^*$. Используя для расчета μ (61) формулу Онзагера, получим окончательно:

$$\epsilon - \epsilon_\infty = \frac{4\pi N}{3V} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu_0^2}{kT}, \quad (83)$$

что совпадает с уравнением, выведенным Онзагером (10). Это показывает, что в случае правильного расчета флуктуационного момента, при использовании метода Харриса—Олдера, может быть получена формула, которая (как и формула Фрёлыха) сводится к уравнению Онзагера при отсутствии близкодействия. Как и ранее, учет близкодействия проводится с помощью корреляционного параметра g . В этом случае уравнение Харриса—Олдера имеет вид

$$\epsilon - \epsilon_\infty = \frac{4\pi N}{3V} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_\infty} \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2}{9} \frac{\mu_0^2 g}{kT}, \quad (84)$$

что совпадает с уравнением (63), выведенным Фрёлыхом. Идентичность уравнений, полученных Фрёлыхом и Харрисом—Олдером, в случае правильно проведенного усреднения может быть доказана и несколько менее общим путем, как это было сделано в работе ²⁶.

Таким образом, анализ теории Харриса—Олдера и Фрёлыха показывает, что при правильно проведенном усреднении эти теории идентичны и могут быть с одинаковым успехом использованы при исследовании диэлектрической поляризации.

Как было показано выше, при переходе к реальным системам (например, к полярной жидкости) неизбежно приходится прибегать к ряду упрощений, которые связаны с отсутствием до настоящего времени точной теории строения жидкости. Так, в теории Харриса—Олдера дипольный момент молекулы в конденсированной фазе рассчитывается на основании соотношения Онзагера. Фактически дипольный момент молекулы в среде μ является функцией координат всех молекул образца, т. е. $\mu_i(1, 2, 3, \dots, N)$, и может быть представлен в виде

$$\mu_i = \mu_0 + \alpha \sum T_{ij} \mu_j, \quad (85)$$

где $T_{ij} = -\nabla_j \frac{R_i}{R_{ij}^3}$ дает поле диполя, действующее на j -ю молекулу со стороны i -й молекулы, расположенной на расстоянии R_{ij} .

Расчет величины дипольного момента в конденсированной фазе по формуле Онзагера означает, что

$$\mu_j = \mu_0 + \alpha \left(\sum T_{ij} \mu_i \right) \quad (86)$$

(т. е. второй член (85) рассчитывается при учете непрерывного окружения данной молекулы макроскопической средой). Усреднение показывает, что в этом случае пренебрегают флуктуациями дипольного момента. В связи с этим в заключение следует остановиться на последней работе Букингейма ²⁴, в которой поставлен вопрос о том, как видоизменяются основные уравнения статистических теорий поляризации при учете дискретности природы частиц в окружении данной.

д. Теория Букингейма

Рассмотрим макроскопическую сферу объемом v с диэлектрической проницаемостью ε , тогда

$$(\varepsilon - 1)E = \frac{4\pi}{V} \overline{M}_E, \quad (87)$$

где V — объем малой сферы в центре большого объема v , \overline{M}_E — средний момент в направлении поля. Так как напряженность поля в сферическом образце равна $E = \frac{3}{\varepsilon + 2} E_0$, то

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} E_0 = \frac{4\pi}{3V} \overline{M}_E. \quad (88)$$

Если рассматривается ансамбль частиц, положение и ориентация которых могут быть описаны переменными τ , то \overline{M} является функцией τ и E_0 . В этом случае

$$\overline{M}_E = \frac{\int M(\tau, E_0) e^{-\frac{U(\tau, E_0)}{kT}} d\tau}{\int e^{-\frac{U(\tau, E_0)}{kT}} d\tau}, \quad (89)$$

где $U(\tau, E_0)$ — полная потенциальная энергия системы с конфигурацией τ и во внешнем поле E_0 .

Для слабых полей, когда пренебрегается электрическим насыщением, т. е. ε не зависит от поля, имеем

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3V} \left(\frac{\partial \overline{M}}{\partial E_0} \right)_{E_0=0}. \quad (90)$$

Проводя дифференцирование, получим:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{V} \left[\overline{\frac{\partial M(\tau, E_0)}{\partial E_0}} + \frac{1}{kT} \overline{M(\tau, 0) \mathcal{M}(\tau, 0)} \right]. \quad (91)$$

В уравнении (91) $\mathcal{M}(\tau, 0)$ — момент большой сферы при конфигурации τ и $E = 0$. Он может быть получен из основного соотношения

$$\frac{\partial}{\partial E_0} U(\tau, E_0) = -\mathcal{M}(\tau, E_0). \quad (92)$$

При $E_0 = 0$ все направления \mathcal{M} и M равновероятны, поэтому

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3V} \left[\overline{\frac{\partial M(\tau, E_0)}{\partial E_0}} + \frac{1}{3kT} \overline{M \mathcal{M}} \right]. \quad (93)$$

Первый член в (93) пропорционален средней поляризуемости внутренней сферы и может быть выражен через высокочастотную диэлектрическую проницаемость:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{9kTV} \overline{\mathcal{M}M}. \quad (94)$$

Если рассмотрим сферу объемом V в вакууме, а не в окружении большой сферы, то

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{9kTV} (\overline{\mathcal{M}^2})_{\text{вак.}} \quad (95)$$

Как было показано ранее, этот результат был получен в теории Харриса — Олдера (83).

Далее проводится оценка величины $(\overline{M}^2)_{\text{вак}}$,

$$M = \sum \mu_i \quad (96)$$

(где μ_i — момент i -й молекулы в сфере), и суммирование распространяется на N одинаковых молекул в образце. μ_i является функцией конфигурации τ и может быть записан в виде суммы постоянного момента μ_{0i} и индуцированного момента m'_i ; m'_i поэтому пропорционально поляризуемости i -й молекулы:

$$\mu_i = \mu_{0i} + m'_i.$$

Таким образом,

$$(\overline{M}^2)_{\text{вак}} = \sum_i (\overline{\mu_{0i} + m'_i}) M = \sum_i \overline{\mu_{0i} M} + \sum_{i,j} \overline{\mu_{0i} m'_j} + \sum_{i,j} \overline{m'_i m'_j}, \quad (97)$$

или для N одинаковых молекул в образце

$$\overline{M}^2 = N \overline{\mu_{01} M} + N \overline{\mu_{01} M'} + O(\alpha^2), \quad (98)$$

где $M' = \sum_i m'_i$ — полный индуцированный момент всех молекул.

Для оценки величины \overline{M}^2 диэлектрик делится на две области: одна область является малой по величине и характеризуется моментом $\overline{m_1}$, если внутри этой области фиксируется молекула с моментом μ_{01} , другая — вся остальная часть образца.

Первый член уравнения определяется при помощи соотношения, выведенного Кирквудом (см. уравнение (16)), т. е. момент всего диэлектрика M выражается через момент малой сферы $\overline{m_1}$

$$M = \frac{9\varepsilon}{(2\varepsilon+1)(\varepsilon+2)} \overline{m_1}. \quad (99)$$

Поэтому

$$\overline{\mu_{01} M} = \frac{9\varepsilon}{(2\varepsilon+1)(\varepsilon+2)} \mu_{01} \overline{m_1}. \quad (100)$$

При расчете второго члена уравнения (98) необходимо оценить величину M' — полного индуцированного момента всех молекул в образце, если положение и ориентация одной из его молекул, расположенной внутри сферы $\overline{m_1}$, фиксировано. Вычисление этого члена разбивается на два этапа, так как индуцированный момент всех молекул, расположенных вне сферы $\overline{m_1}$, можно рассчитать макроскопически; в то же время индуцированный момент молекул внутри малой сферы должен включать учет близкодействия.

Определение макроскопической части величины M' проводится следующим образом. Момент части диэлектрика, расположенной вне сферы $\overline{m_1}$, равен

$$\frac{9\varepsilon}{(2\varepsilon+1)(\varepsilon+2)} \overline{m_1} - \overline{m_1} = - \frac{2(\varepsilon-1)^2}{(2\varepsilon+1)(\varepsilon+2)} \overline{m_1}, \quad (101)$$

так как момент всего диэлектрика M определяется через величину $\overline{m_1}$ по формуле (99).

Эффективное поле из-за наличия этого момента равно среднему моменту, деленному на поляризуемость $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{3V}{4\pi}$. Поэтому средний индуцированный момент той части диэлектрика, которая расположена вне

малой сферы, равен

$$-\frac{2(\varepsilon-1)(\varepsilon_\infty-1)}{(2\varepsilon+1)(\varepsilon_\infty+2)}. \quad (102)$$

Другая составляющая M' определяется близкодействием: этот член может быть записан в виде

$$\overline{m_1} - \overline{\mu_{01}}, \quad (103)$$

где $\overline{\mu_{01}}$ является той частью момента малой макроскопической сферы, которая обусловлена постоянным моментом μ_{01} : при этом

$$\begin{aligned} \overline{\mu_{01}\mu_{01}} &= \frac{\sum_i \int (\mu_{01}\mu_{01}) e^{-\frac{U(\tau, \theta)}{kT}} d\tau_1}{\int e^{-\frac{U(\tau, \theta)}{kT}} d\tau_1}, \\ \overline{\mu_{01}m_1} &= \frac{\sum_i \int (\mu_{01}m_1) e^{-\frac{U(\tau, \theta)}{kT}} d\tau_1}{\int e^{-\frac{U(\tau, \theta)}{kT}} d\tau_1}, \end{aligned} \quad (104)$$

где \sum_i — суммирование по всем молекулам во внутренней области и $\int d\tau_1$ указывает, что интегрирование проводится по всем конфигурациям, за исключением 1.

Используя значение для M' , получим:

$$\begin{aligned} \overline{\mu_0 M'} &= \left[\frac{-2(\varepsilon-1)(\varepsilon_\infty-1)}{(2\varepsilon+1)(\varepsilon_\infty+2)} \overline{m_1} + \overline{m_1} - \overline{\mu_{01}} \right] \mu_{01} = \\ &= \frac{3(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)}{(2\varepsilon+1)(\varepsilon_\infty+2)} \mu_{01} \overline{m_1} - \mu_{01} \overline{\mu_{01}}. \end{aligned} \quad (105)$$

Пренебрегая членами порядка α^2 , получаем общее выражение для диэлектрической проницаемости:

$$\frac{3(\varepsilon-\varepsilon_\infty)}{(\varepsilon+2)(\varepsilon_\infty+2)} = \frac{4\pi N}{9kT} \left[\frac{6(\varepsilon^2-5\varepsilon+2\varepsilon\varepsilon_\infty+\varepsilon_\infty)}{(2\varepsilon+1)(\varepsilon+2)(\varepsilon_\infty+2)} \mu_0 \overline{m} - \mu_0 \overline{\mu_0} \right],$$

$$\text{или, так как } \frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2} = \frac{4\pi N\alpha}{3V},$$

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} &= \frac{4\pi N}{9kT} \left[\left(1 + \frac{9\varepsilon}{(2\varepsilon+1)(\varepsilon+2)} \right) \mu_0 \overline{m} - \mu_0 \overline{\mu_0} \right] + \\ &+ \frac{4\pi N\alpha}{3V} \left[1 - \frac{2(\varepsilon-1)^2}{9\varepsilon} \right]. \end{aligned} \quad (106)$$

Полученные результаты показывают, что при точном рассмотрении вопроса о диэлектрической поляризации полярной жидкости вводятся два момента: \overline{m} и $\overline{\mu_0}$.

Произведение $\mu_0 \overline{\mu_0}$ может быть выражено через введенный Кирквудом корреляционный параметр g , который определяется молекулярным близкодействием:

$$g\mu_0^2 = \mu_0 \overline{\mu_0}, \quad g = \frac{\mu_0 \overline{\mu_0}}{\mu_0^2} \sum_i \overline{\cos \gamma_i}, \quad (107)$$

где γ_i — угол между постоянными диполями фиксированной молекулы и ее i -м соседом.

Величина \bar{m} , как указывалось выше, равна моменту малой сферы вокруг фиксированной молекулы и должна быть определена с учетом дискретности окружающих данную молекулу частиц. Поэтому при современном состоянии теории строения жидкости необходимо использовать определенную модель для расчета $\bar{\mu}_0$ и \bar{m} .

Возвращаясь к модели, предложенной Онзагером, в которой близкодействующие силы отсутствуют, рассмотрим уравнение, предложенное Букингеймом:

$$\bar{\mu}_0 = \mu_i^2. \quad (108)$$

Момент \bar{m} представляет в данном случае момент молекулы в конденсированной фазе, если ее непосредственное окружение рассматривать как непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ , т. е.

$$m = \frac{(2\epsilon + 1)(\epsilon_\infty + 2)}{3(2\epsilon + \epsilon_\infty)} \mu_0. \quad (109)$$

Поэтому

$$\bar{\mu}_0 \bar{m} = \frac{(2\epsilon + 1)(\epsilon_\infty + 2)}{3(2\epsilon + \epsilon_\infty)} \mu_0^2 \quad (110)$$

и $\bar{\mu}_0 M' = 0$.

Основное уравнение переходит в уравнение Онзагера

$$\frac{4\pi N \mu_0^2}{9kT} = \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{\epsilon(\epsilon_\infty + 2)^2}. \quad (111)$$

Если учитывать близкодействующие молекулярные силы, а при расчете величины \bar{m} использовать модель Онзагера, то уравнение (111) принимает вид

$$\frac{4\pi N \mu_{0g}^2}{9kTV} = \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{\epsilon(\epsilon_\infty + 2)^2}, \quad (112)$$

что совпадает с уравнением Фрёлиха (63) и исправленным (на основе правильно проведенного усреднения) уравнением Харриса — Олдера (84).

Как указывает Букингейм²¹, соотношение Онзагера между m и μ_0 является достаточно хорошим приближением для многих полярных жидкостей. Исследование влияния флуктуаций на величину дипольного момента в конденсированной фазе, проведенное Харрисом²¹, также свидетельствует о возможности использовать это приближение при расчете диэлектрической поляризации полярных систем.

Таким образом, анализ рассмотренных теоретических работ позволяет сделать следующие выводы:

1. Теории диэлектрической поляризации, построенные на статистической механике, представляют принципиальную возможность определения межмолекулярного взаимодействия.

2. Из всех рассмотренных теорий наименее точной является теория Кирквуда, так как в ней была неверно оценена деформационная поляризация. Поэтому в настоящее время при расчетах диэлектрической поляризации уравнение Кирквуда используется редко. Работы Фрёлиха, Харриса — Олдера и Букингейма в этом отношении являются значительным шагом вперед в развитии статистической теории поляризации.

3. Современное состояние теории строения жидкости требует применения некоторых моделей для расчета деформационной поляризации,

дипольного момента в конденсированной фазе (модель молекулы Онзагера, Фрелиха), что приводит к менее общим и строгим уравнениям для расчета поляризации реальных систем.

4. Расхождения между уравнениями, полученными Фрелихом и Харрисом—Олдером, были связаны с неправильным статистическим усреднением, выполненным в теории Харриса—Олдера.

5. При расчете поляризации полярных диэлектриков следует использовать уравнение Фрелиха (68), которое совпадает с уравнением Харриса—Олдера (108), полученным на основе правильного усреднения, и (112), предложенным Букингеймом. Если рассматривать случай отсутствия молекулярного близкогодействия, все предложенные зависимости сводятся к уравнению Онзагера.

4. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Как было показано выше, применение статистических теорий поляризации позволяет определить эффективный дипольный момент и параметр корреляции, характеризующий молекулярное взаимодействие. В некоторых случаях по значению корреляционного параметра g можно судить о взаимной ориентации диполей соседних молекул. Полярные жидкости, у которых величина g отличается от единицы, часто называют ассоциированными. С этой точки зрения корреляционный параметр является не менее важным, чем дипольный момент. В том случае, если в жидкости возможно такое расположение молекул, когда их дипольные моменты антипараллельны, величина корреляционного параметра меньше единицы, при параллельном расположении g больше единицы. Следует отметить, что наибольшее отклонение величины корреляционного параметра от единицы наблюдается у соединений с водородными связями. Это было показано теоретически и экспериментально в работах ^{27, 28}, где изучалась диэлектрическая поляризация ряда спиртов. Однако для целого ряда веществ ^{20, 29}, у которых отсутствуют водородные связи, величина корреляционного параметра отлична от единицы. Эти результаты подтверждают то положение, что в случае полярных жидкостей при расчете поляризации необходимо учитывать близкогодействующие силы.

Расчет теоретической величины g оказалось возможным провести для ряда алифатических спиртов, так как имеются данные рентгенографии по структуре этих соединений. Рентгенограммы спиртов привели к заключению, что у них среднее координационное число равно двум. Поэтому можно предположить, что молекулы спирта образуют цепочки благодаря наличию водородных связей у них. Это предположение легло в основу теоретического расчета корреляционного параметра g , проведенного Остером и Кирквудом ²⁷. Авторы считали, что каждая молекула спирта является звеном бесконечной цепи и корреляция в ориентации существует только вдоль по цепочке. Вращение вокруг водородной связи предполагалось свободным.

На основании предложенной модели

$$g = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \overline{\cos \gamma_n}, \quad (113)$$

где γ — угол между дипольным моментом данной молекулы и дипольным моментом на расстоянии в n связей. Вместе с тем

$$\overline{\cos \gamma_n} = f \left(\cos^2 \frac{\theta}{2} \right)^n, \quad f = \frac{(\mu_H + \mu_R)(\mu_H + \mu_R \cos \theta)}{(\mu_H^2 + \mu_R^2 + 2\mu_H \mu_R \cos \theta)}, \quad (114)$$

где μ_H и μ_R — дипольные моменты связи OR, OH и θ — угол между данными связями, принятый равным 105° . Выполняя суммирование для бесконечной цепи, получим

$$g = 1 + 2f \operatorname{ctg}^2 \frac{\theta}{2}. \quad (115)$$

Для всех алифатических спиртов была найдена величина $g=2,57$.

Значения корреляционного параметра, полученные при изучении диэлектрической поляризации ряда спиртов, приведены в таблице I.

Таблица I

Вещество, $t=20^\circ \text{C}$	g
Метиловый спирт . . .	3,0
Этиловый спирт . . .	3,1
Пропиловый спирт . .	3,1
Бутиловый спирт . . .	3,3

Таблица II

Вещество	$t, ^\circ \text{C}$	g
Бутиловый спирт . . .	20	3,3
Бутилбромид	14	0,76
Бутилхлорид	13,6	0,85

Расхождение между значениями g , вычисленными на основании определенной структурной модели и при исследовании диэлектрической поляризации, следует отнести за счет приближений, которые были использованы при расчете. Учет корреляции в ориентации соседних цепочек, а также наличие заторможенного вращения вокруг связей должны изменить расчетное значение g .

В то же время следует отметить большую величину параметра g (при этом $g > 1$). Это свидетельствует о большой корреляции молекул спирта, обусловленной наличием водородных связей, которая приводит к параллельной ориентации дипольных моментов.

В отличие от соединений с водородными связями в ряде полярных жидкостей величина g может быть меньше единицы. Как было показано в работе ³⁰, замена в бутиловом спирте группы OH на галоид приводит к резкому изменению величины корреляционного параметра.

В таблице *) II приведены значения g для бутилбромида и бутилхлорида. Для сравнения дано значение для бутилового спирта. Приведенные результаты ($g < 1$) свидетельствуют о том, что в данных соединениях наблюдается корреляция в ориентации, при которой имеет место антипараллельное расположение дипольных моментов, взаимно компенсирующих друг друга.

В настоящее время имеется целый ряд работ, посвященных экспериментальному изучению корреляционного параметра на основе статистических теорий поляризации.

Представляет интерес изучение величины g в зависимости от температуры и давления в полярных жидкостях и в зависимости от концентрации в полярных растворах.

В работе Харриса, Хайкока и Олдера ³⁰ изучается изменение межмолекулярного взаимодействия при различных давлениях. Влияние температуры на величину g исследовалось для ряда спиртов в работах Р. Коля с сотрудниками ²⁸. Изучение корреляционного параметра позволяет судить о структурных изменениях в жидкости.

*) Расчет корреляционного параметра был проведен по данным работы ³⁰ по формуле (84). μ_0 для n -бутилового спирта равен ³¹ 1,68 D, для n -бутилхлорида 2,11 D, для n -бутилбромида 2,15 D.

Следует отметить также работу Хейдена, Никурадзе и Ульбриха³², в которой было показано, что изменения параметра корреляции ряда органических смесей происходят в том же направлении, что и других характеристик, определяющих межмолекулярное взаимодействие. Изучение параметра корреляции в работах полярных веществ в неполярных растворителях проведено в работах Остера^{33, 34}, где рассматриваются концентрационные зависимости параметра корреляции, рассчитанные из экспериментальных данных по теории Кирквуда. Эта работа представляет интерес с той точки зрения, что в ней сделана попытка проанализировать методом диэлектрической поляризации, как изменяется молекулярное взаимодействие в полярных растворах.

Наряду с исследованием полярных жидкостей большой интерес представляет изучение молекулярного взаимодействия в полимерах.

В теоретических работах О. Б. Птицына и Т. М. Бирштейн³⁵, а также О. Б. Птицына и Ю. А. Шаронова³⁶ было показано, что величина эффективного дипольного момента в полимерах зависит от внутреннего вращения в полимерных цепочках, которое является сильно заторможенным из-за наличия сильного молекулярного взаимодействия. Поэтому исследование диэлектрической поляризации полимеров позволяет получить новые данные о молекулярном взаимодействии в этих соединениях.

Остановимся более подробно на использовании современных теорий диэлектрической поляризации при исследовании молекулярного взаимодействия в полимерах. Применяя формулу (84) или

$$\epsilon - n^2 = \frac{4\pi N}{V} \frac{\epsilon}{(2\epsilon + 1)^2} \frac{2\epsilon + n^2}{kT} \mu^2 g, \quad (116)$$

на основании экспериментальных данных можно определить величину эффективного дипольного момента в изучаемой системе $\mu_{\text{эфф}}^2 = \mu^2 g$. Как отмечалось выше, μ в приведенных формулах характеризует дипольный момент молекулы в среде, который отличается от дипольного момента изолированной молекулы, так как окружающая среда индуцирует дополнительный дипольный момент. Дипольный момент в среде может быть определен по теории Онзагера

$$\mu = \frac{n^2 + 2}{3} \frac{2\epsilon + 1}{2\epsilon + n^2} \mu_0.$$

Величина $\mu \sqrt{g} = \mu_{\text{эфф}}$ в полимерах характеризует среднее значение эффективного дипольного момента, приходящегося на одно мономерное звено в макромолекуле. Поэтому соотношение $(\mu_{\text{эфф}}/\mu)^2 = g$ или \sqrt{g} будет характеризовать заторможенность вращения мономерных звеньев в полимере вследствие их взаимодействия. Величина μ рассчитывается из экспериментальных данных через μ_0 — дипольный момент (характеризующий стереохимическое строение молекулярного звена в макромолекуле), который может быть определен методом разбавленных растворов Дебая при изучении близкого по структуре низкомолекулярного соединения. В качестве таких соединений могут быть использованы гидрированные мономеры.

Особый интерес представляет изучение диэлектрической поляризации и эффективных дипольных моментов полимеров в растворе при бесконечном разбавлении, где отсутствует взаимодействие между соседними молекулами полимера. В условиях бесконечного разбавления низкомолекулярной полярной системы взаимодействие между полярными молекулами отсутствует, так как полярная молекула окружена неполярными молекулами растворителя. Что же касается полимера, то даже при беско-

нечном разбавлении нельзя исключить взаимодействие полярных групп одной и той же цепи. Это должно найти свое отражение в изменении эффективного дипольного момента на мономерное звено в полимере и параметра корреляции по сравнению с этими величинами для соответствующих низкомолекулярных соединений (гидрированных мономеров).

Исходные формулы статистических теорий поляризации могут быть преобразованы для случая бесконечного разбавления полярного вещества в неполярном растворителе:

$$\frac{kT}{4\pi N_A} \left\{ \frac{(\epsilon_1 - 1)(2\epsilon_1 - 1)}{\epsilon_1} \left[M_1 \left(\frac{dc_1}{dx_2} \right)_{x_2=0} - M_1 V_1 - M_2 V_1 \right] + \right. \\ \left. + M_1 V_1 \frac{2\epsilon_1^2 + 1}{\epsilon_1^2} \left(\frac{d\epsilon}{dx_2} \right)_{x_2=0} - \frac{6V_1(n_1^2 - 1)^2}{(2\epsilon_1 + n_1^2)^2} \left(\frac{d\epsilon}{dx_2} \right)_{x_2=0} + \frac{3(2\epsilon_1 + 1)(n_1^2 - 1)}{2\epsilon_1 + n_1^2} V_1 - \right. \\ \left. - \frac{3(2\epsilon_1 + 1)(n_2^2 - 1)}{2\epsilon_1 + n_2^2} V_2 \right\} = \lim (\mu^2 g)_{x_2 \rightarrow 0} = \lim (\mu^2)_{\text{эфф}}, \quad (117)$$

где ϵ_1 и v_1 — диэлектрическая проницаемость и удельный объем раствора при бесконечном разбавлении, M_1 , V_1 , n — молекулярный вес, молярный объем и показатель преломления. Индексы 1 и 2 относятся к неполярному растворителю и полярному веществу соответственно. Все эти величины могут быть экспериментально определены.

Рассмотрим результаты исследования диэлектрической поляризации полимеров и применение к ним статистических теорий для некоторых эфиров метакриловой кислоты, полиметилакрилата и поли-*p*-хлорстирола. В работе³⁷ были изучены следующие представители ряда: полиметилметакрилат, полиэтилметакрилат, полипропилметакрилат, полибутилметакрилат. Для определения μ_0 использовались гидрированные мономеры — соответствующие эфиры изомасляной кислоты.

При расчете $\mu_{\text{эфф}}$ полиметилакрилата для μ_0 было использовано значение μ_0 метилового эфира пропионовой кислоты, для поли-*p*-хлорстирола было взято соответствующее значение μ_0 *p*-хлортолуола. Все измерения были проведены в бензоле, и результаты проэкстраполированы к бесконечному разбавлению. Результаты исследования всех изученных соединений и расчет величин по формуле (117), характеризующих молекулярное взаимодействие, приведены в таблице *) III. Здесь же приведены результаты расчета корреляционного параметра для гидрированных мономеров при бесконечном разбавлении, где взаимодействие между полярными группами отсутствует и параметр корреляции должен быть равен единице.

Таблица III

Название вещества	$\mu_0 D$	χ_g
Метилметакрилат { гидрир. мономер полимер	1,78	{ 1,04 0,81
Этилметакрилат { гидрир. мономер полимер	1,85	{ 1,00 0,77
Пропилметакрилат { гидрир. мономер полимер	1,89	{ 1,02 0,80
Бутилметакрилат { гидрир. мономер полимер	1,88	{ 1,00 0,81
Метилакрилат { гидрир. мономер полимер	1,75	{ 1,00 0,81
Поли- <i>p</i> -хлорстирол } <i>p</i> -хлортолуол }	1,96	{ 1,00 0,68

*) В работе³⁷ все аналогичные расчеты были проведены на основании формулы Харриса—Олдера (62), приведенной к бесконечному разбавлению³⁸.

Сравнивая полученные результаты, можно видеть, что для всех полимеров при бесконечном разбавлении в неполярном растворителе параметр корреляции меньше, чем для низкомолекулярных соединений при тех же условиях. В данном случае уменьшение корреляционного параметра связано с наличием взаимодействия между полярными звеньями полимерной молекулы. Это взаимодействие приводит к некоторой ориентации полярных звеньев, в результате чего уменьшается эффективный момент, приходящийся на мономерное звено. Если взаимодействие между полярными звеньями отсутствует, то величина корреляционного параметра приближается к величине, которая получается в гидрированных мономерах при бесконечном разбавлении в неполярном растворителе.

Изучение диэлектрической поляризации полимеров в массе и сравнение полученных эффективных дипольных моментов с дипольными моментами тех же систем в растворе могут дать сведения о том, позволяет ли метод диэлектрической поляризации судить о взаимодействии полярных групп соседних цепей макромолекул. Методика определения эффективных дипольных моментов полимеров в высокоэластичном состоянии описана в работе³⁶. В таблице IV приведены расчеты параметров корреляции

Таблица IV

Название полимера	$\sqrt{\rho}$	
	в растворе	в высокоэластичном состоянии
Полиметилметакрилат	0,81	0,85
Полипропилметакрилат	0,80	0,86
Полибутилметакрилат	0,81	0,85
Полиметилакрилат . .	0,81	0,84
Поли- <i>p</i> -хлорстирол . .	0,68	0,67

ряда полимеров в высокоэластичном состоянии и сопоставлены с теми же величинами для раствора.

Из приведенных данных видно, что величины, характеризующие молекулярное взаимодействие, мало отличаются друг от друга. Это показывает, что корреляция между полярными группами различных макромолекул в полимере в высокоэластическом состоянии отсутствует. Полученные дан-

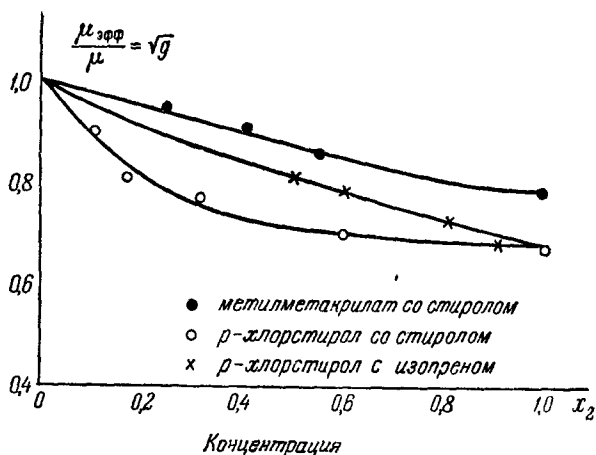
ные свидетельствуют об определяющем влиянии внутримолекулярного взаимодействия в макромолекулах на высокоэластические свойства полимера.

При исследовании влияния взаимодействия полярных групп, принадлежащих одной и той же цепи, на диэлектрическую поляризацию большой интерес представляют совместные полимеры полярного мономера с неполярным.

Как известно, взаимное расположение различных мономерных звеньев в совместном полимере определяется статистической вероятностью и поэтому должно быть так же равномерно, как и в случае растворов. Изучение совместных полимеров, в которых концентрация полярной составляющей изменяется в широких пределах, создает возможность изучить полимерные цепочки, в которых можно изменить взаимодействие между полярными группами. При больших концентрациях полярной составляющей нельзя устранить взаимодействия полярных групп по цепи. В то же время при сравнительно малых концентрациях полярные группы одной и той же цепи полимера разделены неполярными звеньями, т. е. в этом случае можно учитывать условия, которые существуют в низкомолекулярных соединениях при бесконечном разбавлении в неполярном растворителе.

При изучении системы метилметакрилат — стирол было показано³⁸, что при изменении процентного содержания полярной составляющей в совместном полимере изменяется величина эффективного дипольного момента. На рисунке показано изменение корреляционного параметра для изученных совместных полимеров в зависимости от концентрации. Кор-

реляционный параметр изменялся от величины, характеризующей полимер, до корреляционного параметра мономера при бесконечном разбавлении в неполярном растворителе. Это подтверждает высказанную выше точку зрения, т. е. при малых концентрациях полярной составляющей полярные группы удалены друг от друга, поэтому взаимодействие между ними практически отсутствует, как и в растворах низкомолекулярных соединений при малых концентрациях полярной составляющей. При увеличении концентрации полярного мономера в совместном полимере взаимодействие между полярными группами в цепи увеличивается и зависимость корреляционного параметра от концентрации характеризует



Изменение корреляционного параметра в зависимости от концентрации.

изменение молекулярного взаимодействия в зависимости от строения цепочки совместного полимера. Полученные результаты показывают, что данная методика достаточно чувствительна при анализе распределения полярных групп в цепи совместного полимера и дает возможность проследить чередование полярной и неполярной составляющих в совместном полимере.

С другой стороны, сопоставление полученных результатов для различных совместных полимеров позволяет проанализировать взаимодействие в полимерной цепи. С этой точки зрения нами была исследована диэлектрическая поляризация совместных полимеров двух типов: *p*-хлорстирол со стиролом и *p*-хлорстирол с изопреном.

Исследование этих систем имеет большой интерес, так как полярная составляющая в обоих совместных полимерах одна и та же, т. е. дипольный момент, характеризующий стереохимическое строение мономерного звена полярного полимера μ_0 , один и тот же. В то же время цепочки имеют совершенно различную структуру за счет различных неполярных компонентов, и поэтому можно ожидать различия в величинах эффективного дипольного момента, характеризующего молекулярное взаимодействие.

На рисунке приведены полученные зависимости параметра корреляции в зависимости от концентрации. Как и в случае метилметакрилата со стиролом, для обоих типов совместных полимеров получены зависимости, характеризующие постепенный переход от систем, в которых взаимодействие между полярными группами отсутствует (что имеет место при исследовании низкомолекулярного соединения при бесконечном разбавлении в неполярном растворителе, где полярные группы практически не коррелированы), к полимеру, где нельзя исключить взаимодействие поляр-

ных групп одной и той же цепи. В то же время, анализируя полученные зависимости, можно видеть, что отличие в строении совместных полимеров нашло свое отражение на величине корреляционного параметра, характеризующего молекулярное взаимодействие в полимере. Для одной и той же молярной концентрации (например, $x_2=0,5$, когда можно считать, что в среднем каждая полярная группа чередуется с неполярной) параметр корреляции больше для совместного полимера *p*-хлорстирола с изопреном, чем в случае *p*-хлорстирола со стиролом. Из общих положений теории поляризации можно увидеть, что увеличение корреляционного параметра свидетельствует об уменьшении молекулярного взаимодействия в полимере. На основании строения рассмотренных совместных полимеров уменьшение молекулярного взаимодействия между полярными группами в совместном полимере *p*-хлорстирола с изопреном может быть объяснено увеличением расстояния между полярными группами за счет большего числа углеродных атомов в молекуле изопрена.

Таким образом, анализ приведенных данных свидетельствует о том, что исследование диэлектрической поляризации полимеров открывает большие возможности при исследовании внутримолекулярного взаимодействия в полимерах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Böttcher, Theory of polarization, N. Y., 1952.
2. H. Fröhlich, Trans. Far. Soc. **A42**, 3 (1946).
3. А. Ансельм, ЖЭТФ **12**, 274 (1942).
4. А. Ансельм, ЖЭТФ **14**, 364 (1944).
5. L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 486 (1936).
6. C. J. Böttcher, Trans. Far. Soc. **A4**, 200 (1946).
7. C. J. Böttcher, Physica **5**, 635 (1938).
8. C. J. Böttcher, Physica **9**, 945 (1942).
9. J. N. Wilson, Chem. Rev. **25**, 377 (1939).
10. T. Schelte, Physica **15**, 437 (1939).
11. J. Abbot, H. Bolton, Trans. Far. Soc. **48**, 422 (1952).
12. A. Buckingham, Trans. Far. Soc. **49**, 881 (1953).
13. Frood, Dekker, J. Chem. Phys. **20**, 6 (1952).
14. J. Kirkwood, J. Chem. Phys. **7**, 911 (1939).
15. Я. Френкель, А. Губанов, УФН **24**, 1 (1940).
16. H. Fröhlich, Trans. Far. Soc. **44**, 238 (1948).
17. H. Fröhlich, Theory of dielectrics, Oxford, 1949.
18. J. Powles, Trans. Far. Soc. **51**, 377 (1955).
19. J. O'Dwyer, Proc. Phys. Soc. **A64**, 1125 (1951).
20. F. Harris, B. Alder, J. Chem. Phys. **21**, 1031 (1953).
21. F. Harris, J. Chem. Phys. **23**, 1663 (1955).
22. H. Fröhlich, J. Chem. Phys. **22**, 1804 (1954).
23. F. Harris, B. Alder, J. Chem. Phys. **22**, 1806 (1954).
24. A. D. Buckingham, Proc. Roy. Soc. **A38**, 235 (1956).
25. H. Fröhlich, Physica **22**, 898 (1956).
26. J. O'Dwyer, J. Chem. Phys. **26**, 878 (1957).
27. G. Oster, J. Kirkwood, J. Chem. Phys. **11**, 174 (1943).
28. F. X. Hassion, R. H. Cole, J. Chem. Phys. **23**, 1756 (1955); W. Danhauser, R. H. Cole, J. Chem. Phys. **23**, 1761 (1955).
29. R. H. Cole, J. Chem. Phys. **12**, 251 (1944).
30. F. Harris, O. Hoyscock, B. Alder, J. Chem. Phys. **21**, 1943 (1953).
31. L. Wesson, Tables of electric dipole moments, Massachusetts, 1948.
32. M. Heyden, A. Nicuradze, Ulbreich, Z. Naturforsch. **B9a**, 38 (1954).
33. G. Oster, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2036 (1946).
34. G. Oster, Bull. soc. chem. France, **D353** (1949).
35. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ **24**, 1998 (1954).
36. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, ЖТФ **27**, 2744 (1957).
37. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, ЖТФ **29**, 192 (1959).
38. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, ЖТФ **27**, 692 (1957).