

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 6 — 1962

В. А. ЗАМКОВ

ТЕРМОДИНАМИКА КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Показано, что диэлектрические проницаемости полярных веществ проходят через максимум в критической точке и что увеличение критической температуры при наложении поля пропорционально отношению энергии молекулярного диполя к энергии вращательных степеней свободы.

Хорошо известно, что при вычислении термодинамических величин для системы, находящейся в электрическом поле, в общем случае нельзя пренебрегать членами, зависящими от энергии поля, хотя поправки зачастую бывают очень малы. Ландау и Лифшиц [1] были, по-видимому, единственными, вычислившими изменение критических параметров при наложении статического поля, однако их метод, являясь весьма общим, не вскрывает некоторые интересные стороны рассматриваемого явления.

Рассмотрим выражение для диэлектрической проницаемости. Согласно Фрелиху [2] в самом общем случае

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{3\varepsilon} = \frac{4\pi N m \vec{m}^*}{3V k T}, \quad (1)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, n — показатель преломления, N — число ячеек (молекул или групп молекул, обладающих одинаковой средней поляризуемостью во внешнем поле) в объеме образца V , k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, \vec{m} — момент элементарной ячейки в веществе, определяемый конфигурацией близко действующих молекул, а \vec{m}^* — момент произвольной большой сферы, поляризованной находящейся внутри нее ячейкой \vec{m} .

Беря логарифмическую производную по температуре

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{3\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial T} \ln (N \vec{m} \vec{m}^*) - \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{1}{T} \right), \quad (2)$$

где $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$ есть коэффициент теплового расширения тела, легко показать, что в случае, если мы имеем дело с критической плотностью, $V = V_c$, то

$$\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{B}{T - T_c} = B \frac{\partial}{\partial T} \ln(T - T_c), \quad (3)$$

где постоянная B зависит от вида уравнения состояния ($2/3$ для Ван-дер-Ваальса, 1 для Дитеричи и т. п.). Учитывая (3),

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{3\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\overrightarrow{\overrightarrow{Nmm^*}} \left(B + 1 - \frac{T_c}{T} \right)}{T - T_c} \right]. \quad (4)$$

Интегрируя и полагая, что для $T \gg T_c$ это выражение должно перейти в (1), получим

$$\varepsilon - n^2 = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + n^2} \frac{4\pi \overrightarrow{\overrightarrow{Nmm^*}}}{3V_c k} \left[\frac{B + 1 - \frac{T_c}{T}}{(B + 1)(T - T_c)} \right]. \quad (5)$$

Откуда $\varepsilon \rightarrow \infty$, если $V = V_c$ и $T \rightarrow T_c$. Для достаточно малых $T - T_c$ и больших ε

$$\varepsilon - n^2 = \frac{2\pi \overrightarrow{\overrightarrow{Nmm^*}}}{V_c k T_c (\tau - 1)} \frac{B}{B + 1}, \quad (6)$$

где $\tau = \frac{T}{T_c}$ — приведенная температура.

Из формул (5) и (6) следует, что при $V = V_c$ и $T = T_c$ диэлектрическая проницаемость ε проходит через максимум (в идеализированном случае — бесконечный). Этот результат был получен ранее Семенченко из теории термодинамической устойчивости [3].

Рассматривая макроскопическую сферу, вырезанную внутри вещества в однородном электрическом поле, можно получить выражение для давления [4]

$$p = p_0 + \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{3\varepsilon} V \right] \frac{E^2}{8\pi}, \quad (7)$$

где p_0 — давление в отсутствии электрического поля E . Дифференцируя (7) по объему, получим величину, обратную сжимаемости,

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} - V \frac{E^2}{8\pi} \frac{\partial^2}{\partial V^2} \left[\frac{V(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{3\varepsilon} \right]. \quad (8)$$

Произведя дифференцирование и учитывая, что в критических условиях мы должны подставить $V = V_c$, получим

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} - \frac{V_c^2}{3\varepsilon^3} \left[(2\varepsilon^3 + \varepsilon) \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2} - 2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V} \right)^2 \right]_{V=V_c} \frac{E^2}{8\pi}. \quad (9)$$

Производные $\frac{\partial \epsilon}{\partial V}$ и $\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial V^2}$ найдем, рассматривая (6) как неявную функцию ϵ и V и учитывая, что n^2 зависит от V по формуле Лоренц-Лорентца

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon}{\partial V} &= - \frac{3\epsilon + n^4 - 2n^2 - 2}{3V}, \\ \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial V^2} &= \frac{2(3\epsilon + n^4 - 2n^2 - 2)}{3V^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Подставляя в (9),

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_0} - \frac{4}{3} \left[(\epsilon - n^2) + \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \right] \left[1 + O\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right) \right] \frac{E^2}{8\pi}, \quad (11)$$

где $O\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right)$ — члены порядка $\frac{1}{\epsilon^2}$ по сравнению с единицей. Аналогично выражению (3) можно показать, что для критического объема сжимаемость может быть выражена как

$$\frac{1}{\kappa_0} = c\rho_c(\tau - 1), \quad (12)$$

где c — постоянная зависящая от уравнения состояния (6 для Ван-дер-Ваальса и 2 для Дитеричи).

$$\frac{1}{\kappa} = 2\rho_c(\tau - 1) - \left[\frac{4}{3} \frac{2\pi N \overrightarrow{mm}^*}{V_c k T_c (\tau - 1)} - \frac{4}{9} (n^2 - 1)(n^2 + 2) \right] \frac{E^2}{8\pi}, \quad (13)$$

причем это выражение должно обращаться в нуль при достижении критической температуры. Очевидно, что (13) будет обращаться в нуль при двух значениях приведенной температуры τ . Преобразуем (13)

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{2\rho_c}{\tau - 1} \left[(\tau - 1)^2 - \frac{2}{72} \frac{E^2}{\pi\rho_c} (n^2 - 1)(n^2 + 2)(\tau - 1) - \frac{\overrightarrow{Nmm}^* E^2}{6\rho_c V_c k T_c} \right]. \quad (14)$$

Полагая

$$A = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{72\pi\rho_c},$$

и

$$B = \frac{\overrightarrow{Nmm}^*}{6\rho_c V_c k T_c},$$

получим

$$\tau - 1 = AE^2 \pm E\sqrt{(AE)^2 + B^2}. \quad (15)$$

Из полученных формул видно, что в случае неполярного вещества изменение критической температуры мало и пропорционально квадрату напряженности поля.

В случае же сильно полярного вещества $B^2 \gg A$ и сдвиг критической температуры линеен по отношению к полю. Преобразуем коэффициент B .

Полагаем, что вещество подчиняется формуле Кирквуда (для $T > T_c$ это было показано Фрелихом). Тогда $\overrightarrow{mm}^* = \mu^2(1 + z \cos\psi)$, где μ — дипольный момент свободной молекулы, z — число ближайших соседей, а $\cos\psi$ — среднее от косинусов углов между направлениями их

диполей. Тогда каждая элементарная ячейка содержит только одну молекулу. Пусть исследуемый объем содержит один моль вещества, тогда $N = N_A$, где N_A — число Авогадро. Заменяя согласно уравнению Дитеричи $\frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{e^2}{2}$, получим

$$B^2 = \frac{e^2 N_A \mu^2 (1 + z \overline{\cos \gamma})}{12 R k T_c^2} = \left(\frac{2\mu}{3kT} \right) \frac{1 + z \overline{\cos \gamma}}{0,723}. \quad (16)$$

В случае малых, сильно дипольных, стремящихся ориентироваться антипараллельно молекул, величина $\cos \gamma$ вблизи критической точки мала и отрицательна. Мы получим

$$BE \cong \frac{\mu E}{\frac{3}{2} k T_c}, \quad (17)$$

т. е. отношение энергии дипольного взаимодействия молекулы к энергии ее вращательных степеней свободы. Выразив n^2 через поляризуемость α по формуле Клаузиус — Мосотти и подставив в значение коэффициента A , получим

$$AE^2 \cong \frac{N_A \alpha E^2}{6 V_c P_c} = \frac{\alpha E^2}{\frac{12}{e^2} k T_c} = \frac{\alpha E^2}{\frac{3}{2} k T_c \cdot 1082}. \quad (18)$$

Если взять значение $\frac{RT_c}{P_c V_c} = 0,271$ для уравнения Дитеричи и умножить на 1,082..., то получим 0,293, что с точностью до третьего знака совпадает с экспериментальным значением для благородных газов [5].

Оценим численные значения коэффициентов A и B . Считая, что предельным рабочим напряжением для сжатого неполярного диэлектрического газа является 60 000 в ($cm = 200$ CGSE), найдем

$$\frac{AE^2}{T_c} \cong \frac{\tilde{R} 10^{-4}}{5,22 T_c},$$

т. е. около $0,001^\circ$, если T_c — около 0° . Здесь $\tilde{R} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha$ — молекулярная рефракция исследуемого вещества, колеблющаяся от нескольких единиц до нескольких десятков.

Подставляя в (17) значение μ , k и E , получим

$$B \cong \frac{\mu 10^{-2}}{2 T_c} \cong 10^{-4} [\text{CGSE}]^{-1},$$

где μ выражено в единицах CGSE, умноженных на 10^{18} .

Таким образом, для сильно полярных веществ смещение критической точки может достигать значений порядка $0,0001^\circ/\text{вольт}$ — величины, весьма часто встречающейся при измерении диэлектрической постоянной.

Из формул (14) и (15) можно предположить, что конденсация вещества в критических условиях в присутствии электрического поля происходит при различных температурах для направлений вдоль и поперек поля. При понижении температуры сначала достигается более высокая температура τ_1 , соответствующая двумерной конденсации в

плоскости, перпендикулярной электрическому полю. При этом флуктуации вдоль электрического поля сравнительно малы и соответствуют закритической температуре. Если при этом направление гравитационного поля совпадает с направлением электрического, то мениск не появляется, так как вертикальное движение все еще соответствует свободному газовому движению молекул. При скрещенных направлениях электрического и гравитационного полей конденсация наступает немедленно по достижении τ_1 . Так как при температуре τ_1 вещество по сути дела находится в «двумерно-критическом» состоянии, то его состояние должно описываться точной теорией Онзагера [6].

При температурах между τ_1 и τ_2 «сжимаемость» остается бесконечной, так как уменьшению объема соответствует двумерная конденсация. Радиус корреляции вдоль поля будет продолжать расти, а поперек поля вследствие конденсации — уменьшаться. Мы приходим к своеобразным «одномерным флуктуациям» в точке τ_2 . Конденсации же в собственном смысле этого слова в точке τ_2 быть, по-видимому, не должно, так как в одномерной системе критическое состояние невозможно. Ниже τ_2 мы снова имеем дело с обычной трехмерной жидкостью, хотя и с резко выраженной анизотропией.

Исследование вещества между температурами τ_1 и τ_2 представляет огромный интерес. Систему можно себе представить как своеобразные жидко-газовые «соты» с колоссальной всюду доступной поверхностью раздела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. ГИТТЛ, М., 1957.
2. Фрелих Г. Теория диэлектриков. ИЛ, М., 1960.
3. Семенченко В. К. ЖФХ, 21, 1461, 1947.
4. Scaife B. K. P. Proc. Phys. Soc., 69B, 153, 1956.
5. Guggenheim E. A. Thermodynamics North Holl. publ. Co., 1957.
6. Onsager L. Phys. Rev., 65, 117, 1944.

Поступила в редакцию
20. 3 1962 г.

Кафедра
молекулярной физики