

基于 Weiss 分子场理论对极性液体中静态介电常数随温度变化及其相应取向关联的研究*

张丽丽¹⁾ 黄心茹³⁾ 周恒为¹⁾²⁾ 黄以能^{1)2)†}

1) (伊犁师范学院物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

2) (南京大学物理学院, 国家固体微结构实验室, 南京 210093)

3) (石河子大学物理系, 石河子 832003)

(2012年1月1日收到; 2012年3月2日收到修改稿)

迄今为止, 并没有被普遍接受的液体静态介电常数的微观理论模型, 主要原因是对属于强关联系统的液体中分子之间的取向关联特征仍不十分清楚. 本文基于 Weiss 分子场理论 (WMFT), 对水 (water, H_2O)、甲醇 (methanol, CH_4O)、乙醇 (ethanol, C_2H_6O) 和正丙醇 (1-propanol, C_3H_8O) 等 4 种极性液体中静态介电常数, 具体为 Curie-Weiss 常数、Curie 温度和 Weiss 分子场因子随温度变化规律进行分析研究, 得出上述液体中: 1) 铁电关联 (ferroelectric correlation, FC) 和反铁电关联 (anti-ferroelectric correlation, AFC) 共存, 且 FC 比 AFC 强得多, 以及随温度降低 FC 减弱和/或 AFC 增强; 2) 结构均匀的 WMFT 不能定量描述上述液体中足够低的温度下反常大的静态介电常数. 可以想象 FC 和较弱 AFC 的共存必然导致极性液体中关联序的空间不均匀, 由此作者提出了空间不均匀关联序的粗粒近似的 Weiss 分子场理论, 并用此理论对上述液体中静态介电常数随温度快速变化的行为进行了解释. 上述结果对深入认知液体物理学, 包括玻璃化转变机制的探索, 无疑是有价值的.

关键词: 液体静态介电常数, Weiss 分子场理论, 铁电关联, 反铁电关联

PACS: 77.22.-d

1 引言

与晶体和气体相比, 对液体的动态结构以及静态与动力学的性质的认知, 即液体物理学, 是相对有限的^[1-53]. 值得指出的是, 玻璃化转变的微观机制探索被公认为凝聚态物理的核心问题之一, 其研究内容大部分都涉及到液体物理学^[1,5-45].

液体是典型的动能与势能相当的强关联 (strong correlation) 系统, 而迄今为止并没有发展出描述强关联系统一般、有效的理论^[1,3,4,8,11,12]. 现有的一些强关联体系的成功理论, 都是在深入认知其中微观关联特征的基础上获得的. 因此, 探索液体中分子之间的关联特征, 对深入认知液体无疑

是有益的.

静态相对介电常数 (static relative dielectric constant) ϵ_s 是液体的重要特征参量之一, 这是因为它既是液体电介质的重要应用参数之一, 也直接反映了分子间的等时取向关联特征^[1-4,8,11,12,46-49,53]. 但是迄今为止, 并没有被普遍接受的液体 ϵ_s 的微观理论模型^[2-4,8,11,12,53].

为了通过 ϵ_s 研究极性液体中分子间取向关联规律, 本文利用 Curie-Weiss 定律^[54,55], 对水 (water, H_2O)、甲醇 (methanol, CH_4O)、乙醇 (ethanol, C_2H_6O) 和正丙醇 (1-propanol, C_3H_8O) 4 种极性液体中 ϵ_s 随温度 T 变化的实验结果进行了定量研究, 计算出相应的 Curie-Weiss 常数 C^{exp} 和 Curie 温度 T_C^{exp} 随 T 的变化, 再依据 Weiss 分子场理

* 国家自然科学基金 (批准号: 10774064, 30860076)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB821503)、新疆自治区高技术发展项目 (批准号: 200916126) 和新疆自治区科技厅自然科学基金 (批准号: 200821104, 200821184).

† E-mail: ynhuang@nju.edu.cn

论 (Weiss's molecular field theory, WMFT)^[54,55] 计算出 Weiss 分子场因子 β 随 T 的变化结果. 然后, 通过对 C^{exp} 和 T_C^{exp} 与 WMFT 所预言的 Curie-Weiss 常数 C_m 和 Curie 温度 $T_C^{(m)}$ 的对比分析以及 β 随 T 的变化规律, 对上述液体中分子之间的取向关联进行了分析讨论.

2 Weiss 分子场理论

对结构有序和无序共存 (这种结构的本质仍然不清楚) 的强关联液体^[1,8,11,12,48], 本文选择 WMFT 对其 ϵ_s 随 T 变化行为相关的分子取向关联进行了研究, 这主要由于: 1) 大量实验结果表明, 除去相变的临界温区外, WMFT 对铁电体系中顺电 - 铁电相变过程中 ϵ_s 的定量描述^[2-4] 是极为成功的; 2) 由于是平均场理论, 理论本身对所描述体系的结构并没有特殊的要求, 因此原则上适用于液体^[54,55], 除非其有效物理维度小于 2 和/或介观结构是不均匀的.

WMFT 的基本出发点为, 一个包含大数个相互作用的分子系统, 处于温度为 T 的热浴中, 单位体积的分子数密度为 N , 分子有效电偶极矩为 μ . 设系统单位体积的电极化强度为 P , 系统中任意一个分子的 Weiss 分子场为 βP , 其中 β 为分子场因子^[54,55].

对分子有 m ($m \geq 2$) 个取向状态数的情形, WMFT 给出的高于相变温度时体系的 ϵ_s 为^[54,55],

$$\epsilon_s - 1 = \frac{C_m}{T - T_C^{(m)}}, \quad (1)$$

其中,

$$C_m \equiv \frac{(m+1)N\mu^2}{3(m-1)k\epsilon_0} \quad (2)$$

为 WMFT 预言的 Curie-Weiss 常数,

$$T_C^{(m)} \equiv \frac{(m+1)N\mu^2\beta}{6(m-1)k\epsilon_0} = \beta C_m \quad (3)$$

为系统的 Curie 温度, k 为 Boltzmann 常数, ϵ_0 为真空介电常数.

方程 (2) 表明, 随 m 的增加 C_m 减小, 即 C_2 最大而 C_∞ 最小. 值得指出的是 $m \rightarrow \infty$ 时的 C_∞ 与分子自由旋转情形的 Curie-Weiss 常数 C_F 相等, 即 $C_\infty = C_F$.

通过方程 (1)–(3) 与实验结果的分析, 可以得出 m , μ 和 β , 即分子取向关联的信息^[54,55].

3 实验数据的分析与讨论

水、甲醇、乙醇和正丙醇等 4 种极性液体的 ϵ_s 随 T 的实验结果如文献 [53] 所示, 这里首先利用文献 [53] 的实验结果以及下述的 Curie-Weiss 定律^[54,55]

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = C^{\text{exp}} / (T - T_C^{\text{exp}}) \quad (4)$$

计算出了相应的 Curie-Weiss 常数 C^{exp} 和 Curie 温度 T_C^{exp} , 其中 ϵ_∞ 为相应液体的光频介电常数^[52]. 具体方法为, 尽管整个测量温区内 $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1}$ 随 T 的变化并不满足线性关系^[53], 但是相邻两个温度点的 $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1}$ 总是确定一条直线, 由方程 (4) 可知该直线斜率的倒数等于 C^{exp} , 而在 $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1}$ 轴上的截距等于 $T_C^{\text{exp}} / C^{\text{exp}}$. 然后, 由得到的 C^{exp} 和 T_C^{exp} , 再依据方程 (3) 可以计算出 $\beta = T_C^{\text{exp}} / C^{\text{exp}}$.

图 1–4 所示的分别是水、甲醇、乙醇和正丙醇的 C^{exp} , T_C^{exp} 和 β 随 T 的变化结果. 可见, 上述液体的 C^{exp} 随 T 的降低快速增加, 从最高到最低测量 T 变化 ~ 10 – 20 倍. 图中还分别给出了

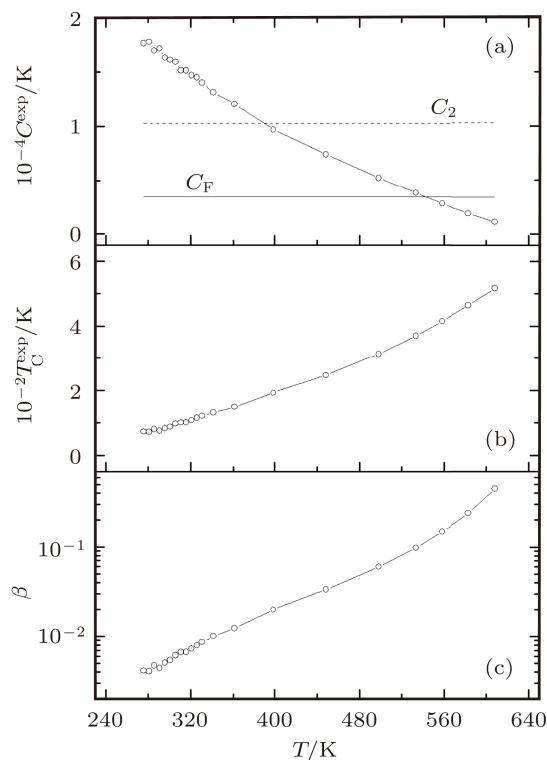


图 1 水 (water, H₂O) 中实验所得的 Curie-Weiss 常数 C^{exp} , Curie 温度 T_C^{exp} 和 Weiss 分子场因子 β 随 T 的变化结果, 图 1(a) 中 C_2 和 C_F 分别为分子的 μ 取 μ_0 时, WMFT 预言的分子取向为两个状态和自由旋转情形下水的 Curie-Weiss 常数

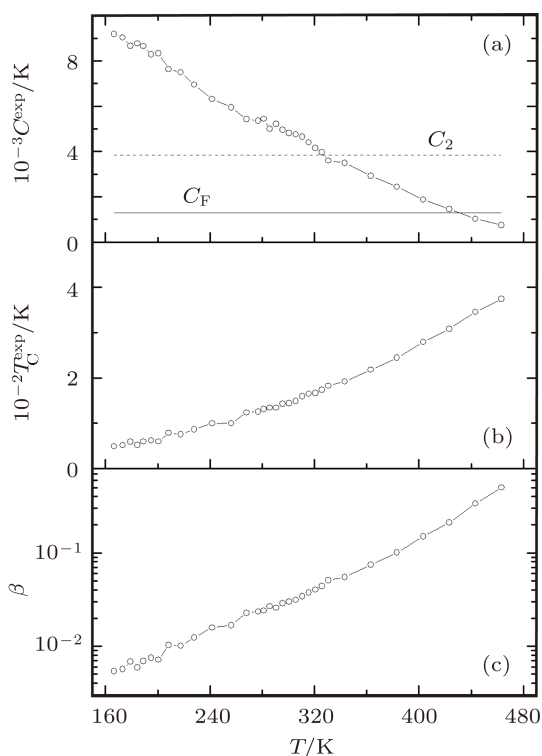


图2 甲醇中实验所得的 Curie-Weiss 常数 C^{exp} , Curie 温度 T_C^{exp} 和 Weiss 分子场因子 β 随 T 的变化结果, 图 2(a) 中 C_2 和 C_F 分别为分子的 μ 取 μ_0 时, Weiss 分子场理论预言的分子取向为 2 个状态和自由旋转情形下甲醇的 Curie-Weiss 常数

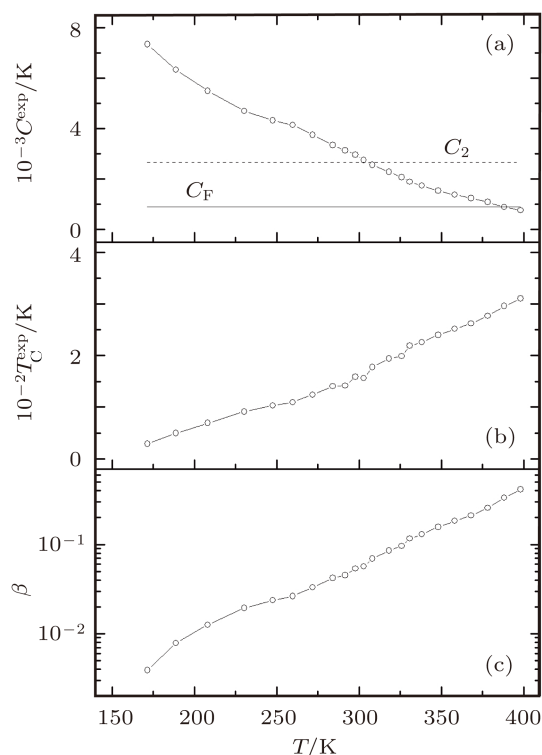


图3 乙醇中实验所得的 Curie-Weiss 常数 C^{exp} , Curie 温度 T_C^{exp} 和 Weiss 分子场因子 β 随 T 的变化结果, (a) 中 C_2 和 C_F 分别为分子的 μ 取 μ_0 时, Weiss 分子场理论预言的分子取向为两个状态和自由旋转情形下乙醇的 Curie-Weiss 常数

水、甲醇、乙醇和正丙醇中分子取向状态数 $m = 2$ 和 $m \rightarrow \infty$, μ 取分子固有电偶极矩 μ_0 时, WMFT 预言的 Curie-Weiss 常数 C_2 和 C_F (具体数值如表 1 所示). 另外, T_C^{exp} 和 β 随 T 的降低而快速减小.

表1 水、甲醇、乙醇和正丙醇的分子固有电偶极矩 μ_0 、分子数密度 N , 依据 WMFT (方程 (2)) 计算所得的分子取向为 2 个状态和自由旋转情形下 Curie-Weiss 常数 C_2 和 C_F

	μ_0/D	N/m^{-3}	C_2/K	C_F/K
水	1.85	3.342×10^{28}	10320	3440
甲醇	1.69	1.880×10^{28}	3840	1280
乙醇	1.69	1.307×10^{28}	2658	886
正丙醇	1.58	1.002×10^{28}	1812	604

1D = 3.33×10^{-30} C·m

通过上述结果与 WMFT (方程 (1)—(3)) 的比较与分析, 可以得出:

- 1) m 和 μ 都确定的 WMFT 无法定量描述 C^{exp} 随 T 的变化;
- 2) 用 m 随 T 降低而减小、 μ 取 μ_0 的 WMFT,

仅仅能够定量描述介于 C_2 和 C_F 之间的相应温区的 C^{exp} , 而无法定量描述其它温区;

3) 依据图 1(a), 2(a) 和 3(a) 中高温区的 $C^{\text{exp}} < C_F$ 以及方程 (2), 可以得出在足够高的温度 $\mu < \mu_0$, 表明上述液体中分子必然存在部分反向排列来降低 μ , 即存在反铁电关联 (anti-ferroelectric correlation, AFC), 图 4(a) 似乎给出正丙醇中不存在 AFC, 但这可能是测量温度不够高引起的;

4) 依据图 1(b)—4(b) 和 1(c)—4(c) 中整个温区低温区 T_C^{exp} 远高于 0 K 和 β 都大于 0, 表明上述液体中分子之间必然存在同向排列的趋势, 即存在铁电关联 (ferroelectric correlation, FC), 并且 FC 比 AFC 要强得多 (如果 AFC 比 FC 强, T_C^{exp} 将小于 0 K);

5) 由于 β 是 FC 与 AFC 的共同作用的结果, 依据图 1(c)—4(c) 中整个温区 β 随 T 快速减小, 可以预期 FC 随 T 降低而减小和/或 AFC 增强;

6) 对应于 $C^{\text{exp}} > C_2$ 的温区, 由方程 (2) 可以得出 $\mu > \mu_0$, 表明至少在足够低的温度下, 结构均匀的 WMFT 不能定量上述液体, 除非假设上述液

体分子的 μ_0 随温度降低而大幅增加 2 倍左右, 而这显然是不可能的.

结合上面所得出的、结构均匀的 WMFT 不能定量描述足够低温度液体的 ϵ_s 随 T 变化行为, 并依据液体中 FC 和 AFC 共存且 FC 比 AFC 强得多的结论, 下面尝试提出粗粒 (coarse grain) 近似的 WMFT, 对上述液体中 ϵ_s 随 T 变化行为进行解释. 主要出发点为:

1) 较弱 AFC 使得 ϵ_s 的减小, 可等效为分子的 μ_0 降低为一个较小的有效值 μ_e ;

2) FC 与 AFC 共存必然在液体中产生取向关联序不均匀 (heterogeneous) 的关联区, 这与液体中结构与动力学的不均匀结果是一致的 [1,8,11,12]; 如上所述, 由于 FC 强于 AFC, 液体中必然形成 FC 较强和较弱的关联区, 这里将该种 FC 不均匀系统近似为如下的粗粒系统:

a) 系统的单位体积中有 N_c 个粗粒, 每个粗粒中包含 $n_c = N/N_c$ 个分子, 粗粒中 FC 关联足够强, 其总电偶极矩等于 $n_c\mu_e$, 且有 m 个取向状态;

b) 系统中其他粗粒对任意一个粗粒的 Weiss 有效内场的作用因子为 β .

对上述粗粒关联系统, 基于 Boltzmann 统计原理易得高于其相变温度时, 系统的静态介电常数 ϵ_s^c 为

$$\epsilon_s^c - 1 = \frac{C_m^c}{T - T_C^{m,c}}, \quad (5)$$

其中

$$C_m^c \equiv \frac{(m+1)N_c(n_c\mu_e)^2}{3(m-1)k\epsilon_0} = n_c \left(\frac{\mu_e}{\mu}\right)^2 C_m \quad (6)$$

为粗粒系统的 Curie-Weiss 常数,

$$T_C^{m,c} \equiv \frac{(m+1)N_c(n_c\mu_e)^2\beta}{3(m-1)k\epsilon_0} = \beta C_m^c \quad (7)$$

为粗粒关联系统的 Curie 温度.

由方程 (6) 可见: 1) 高温时 n_c 和 μ_e 较小, C_m^c 可以小于 C_m , 即上述粗粒近似 WMFT 可以解释高温时 $C^{\text{exp}} < C_F$ 的结果; 2) 虽然随 T 降低逐渐减弱的 FC 和/或增强的 AFC 使得 μ_e 随 T 降低而减小, 但是只要 n_c 随 T 降低而上升大于 μ_e 的

下降, 上述粗粒近似 WMFT 可以定性解释低温区 $C^{\text{exp}} > C_2$ 实验结果.

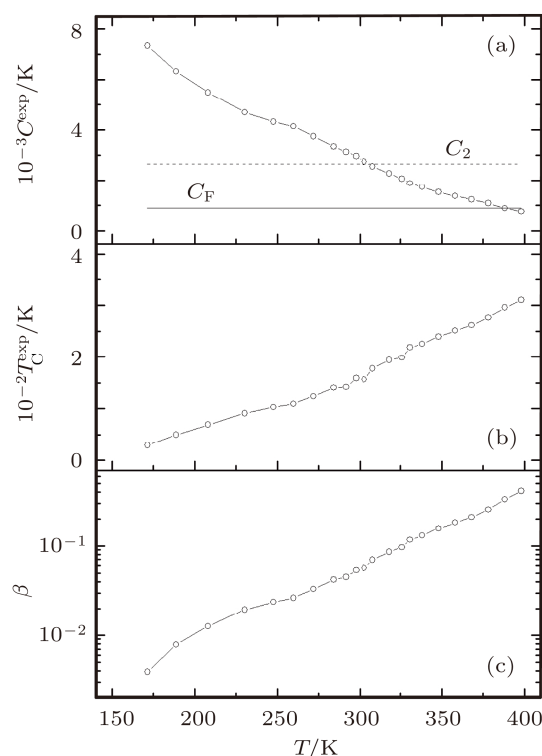


图 4 正丙醇中实验所得的 Curie-Weiss 常数 C^{exp} 、Curie 温度 T_C^{exp} 和 Weiss 分子场因子 β 随 T 的变化结果, 图 1(a) 中 C_2 和 C_F 分别为分子的 μ 取 μ_0 时, Weiss 分子场理论预言的分子取向为两个状态和自由旋转情形下正丙醇的 Curie-Weiss 常数

总之, 本文基于 WMFT, 对水等 4 种极性液体中 ϵ_s 随 T 变化规律进行分析研究, 得出上述液体中: 1) FC 和 AFC 共存, 且 FC 比 AFC 强得多, 以及随温度降低 FC 减小和/或 AFC 增强; 2) 结构均匀的 WMFT 不能定量描述上述液体中足够低的温度下反常大的 ϵ_s . 可以想象, FC 和较弱 AFC 的共存必然导致极性液体中分子取向关联序的空间不均匀, 由此作者提出了空间不均匀取向关联序的粗粒近似 WMFT, 对上述液体中 Curie-Weiss 常数随 T 快速变化的行为进行了定性解释. 可以想象, 上述结果对深入认知液体静态介电常数的微观机制, 以致液体物理学, 包括玻璃化转变机制的探索, 无疑是有价值的.

- [1] Donth E 2001 *The Glass Transition* (Berlin: Springer)
- [2] Yin Z W 2003 *Dielectrics Physics* (2nd Ed.) (Beijing: Scientific Publication)
- [3] Fröhlich H 1958 *Theory of Dielectrics* (2nd Ed.) (Oxford: Oxford University Press)
- [4] Böttcher C F J, Bordewijk P 1978 *Theory of Electric Polarization* (vol. II) (Amsterdam: Elsevier)
- [5] Anderson P W 1995 *Science* **267** 1615
- [6] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
- [7] Zhao Z F, Wen P, Sheck C H, Wang W H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174201
- [8] Huang Y N, Wang C J, Riande E 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 144502
- [9] Wu W H, Zhang J L, Zhou H W, Huang Y N, Zhang L, Ying X N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 011918
- [10] Zhang J L, Zhou H W, Wu W H, Huang Y N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 131906
- [11] Huang Y N, Zhang J L, Ying X N 2006 *Prog. Phys.* **26** 359 (in Chinese) [黄以能, 张晋鲁, 应学农 2006 物理学进展 **26** 359]
- [12] Huang Y N 2006 *J. Yili Normal University* **3** 39 (in Chinese) [黄以能 2006 伊犁师范学院学报 **3** 39]
- [13] Zhang J L, Wang L N, Zhou H W, Zhang L L, Zhao X Y, Huang Y N 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056403
- [14] Zhang J L, Wang L N, Zhao X Y, Zhang L L, Zhou H W, Wei L, Huang Y N 2011 *Chin. Phys. B* **20** 026401
- [15] Zhao X Y, Wang L N, Fan X H, Zhang L L, Wei L, Zhang J L, Huang Y N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036403 (in Chinese) [赵兴宇, 王丽娜, 樊小辉, 张丽丽, 卫来, 张晋鲁, 黄以能 2011 物理学报 **60** 036403]
- [16] Zhang L L, Zhang J L, Jiang J G, Zhou H W, Huang Y N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5817 (in Chinese) [张丽丽, 张晋鲁, 蒋建国, 周恒为, 黄以能 2008 物理学报 **57** 5817]
- [17] Jiang J G, Huang Y N 2009 *Comp. Phys. Commun.* **180** 177
- [18] Jiang J G, Huang Y N, Wu J C 2009 *J. Stat. Phys.* **136** 984
- [19] Guo X Z, Zhou H W, Zhang L L, Wu W H, Zhang J L, Huang Y N 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 417 (in Chinese) [郭秀珍, 周恒为, 张丽丽, 吴文慧, 张晋鲁, 黄以能 2010 物理学报 **59** 417]
- [20] Chen Z H, Liu L J, Zhang B, Xi Y, Wang Q, Zu F Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3839 (in Chinese) [陈志浩, 刘兰俊, 张博, 席赞, 王强, 祖方遒 2004 物理学报 **53** 3839]
- [21] Dong Z G, Shen M R, Xu R, Gan Z Q, Ge S B 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2896 (in Chinese) [董正高, 沈明荣, 徐闰, 甘肇强, 葛水兵 2002 物理学报 **51** 2896]
- [22] Shao S F, Zheng P, Zhang J L, Niu X K, Wang C L, Zhong W L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6661 (in Chinese) [邵守福, 郑鹏, 张家良, 钮效鹁, 王春雷, 钟维烈 2006 物理学报 **55** 6661]
- [23] Liu P, He Y, Li J, Zhu G Q, Bian X B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5489 (in Chinese) [刘鹏, 贺颖, 李俊, 朱刚强, 边小兵 2007 物理学报 **56** 5489]
- [24] Zhao M L, Zhong W L, Wang C L, Wang J F, Zhang P L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1856 (in Chinese) [赵明磊, 钟维烈, 王春雷, 王矜奉, 张沛霖 2002 物理学报 **51** 1856]
- [25] Li S T, Cheng P F, Zhao L, Li J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 523 (in Chinese) [李盛涛, 成鹏飞, 赵雷, 李建英 2009 物理学报 **58** 523]
- [26] Zhao S C, Li G R, Zhang L N, Wang T B, Ding A L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3711 (in Chinese) [赵苏串, 李国荣, 张丽娜, 王天宝, 丁爱丽 2006 物理学报 **55** 3711]
- [27] Jiang X P, Fang J W, Zeng H R, Pan X M, Chen D R, Yin Q R 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 802 (in Chinese) [江向平, 方健文, 曾华荣, 潘晓明, 陈大任, 殷庆瑞 2000 物理学报 **49** 802]
- [28] Zhao M L, Wang C L, Zhong W L, Zhang P L, Wang J F 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 420 (in Chinese) [赵明磊, 王春雷, 钟维烈, 张沛霖, 王矜奉 2002 物理学报 **51** 420]
- [29] Zhao M L, Yi X J, Wang C L, Wang J F, Zhang J L 2006 *Chin. Phys.* **15** 1611
- [30] Wen C 1995 *Chin. Phys.* **4** 54
- [31] Zhao H P, Liu Z Y, Liu Y Y 2001 *Chin. Phys.* **10** 35
- [32] Wang X J, Gong Z Q, Qian Y F, Zhu J, Chen X B 2007 *Chin. Phys.* **16** 2131
- [33] Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Xia J H, Lin Z, Zhang X F, Dong C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 378 (in Chinese) [王清, 羌建兵, 王英敏, 夏俊海, 林哲, 张新房, 董闯 2006 物理学报 **55** 378]
- [34] Zhang H T, Liu R S, Hou Z Y, Zhang A L, Chen X Y, Du S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2409 (in Chinese) [张海涛, 刘让苏, 侯兆阳, 张爱龙, 陈晓莹, 杜生海 2006 物理学报 **55** 2409]
- [35] Zhou H W, Zhang J L, Huang Y N, Ying X N, Zhang L, Wu W H, Shen Y F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6547 (in Chinese) [周恒为, 张晋鲁, 黄以能, 应学农, 张亮, 吴文惠, 沈异凡 2007 物理学报 **56** 6547]
- [36] Wang Z Y, Yang Y S, Tong W H, Li H Q, Hu Z L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1543 (in Chinese) [王珍玉, 杨院生, 童文辉, 李会强, 胡壮麒 2007 **56** 1543]
- [37] Yi X H, Liu R S, Tian Z A, Hou Z Y, Wang X, Zhou Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5386 (in Chinese) [易兴华, 刘让苏, 田泽安, 侯兆阳, 王鑫, 周群益 2006 物理学报 **55** 5386]
- [38] Xia M X, Meng Q G, Zhang S G, Ma C L, Li J G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6543 (in Chinese) [夏明许, 孟庆格, 张曙光, 马朝利, 李建国 2006 物理学报 **55** 6543]
- [39] Yu P, Bai H Y, Tang M B, Wang W L, Wang W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3284 (in Chinese) [余鹏, 白海洋, 汤美波, 王万录, 汪卫华 2005 物理学报 **54** 3284]
- [40] Hou Z Y, Liu R S, Li C S, Zhou Q Y, Zheng C X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5723 (in Chinese) [侯兆阳, 刘让苏, 李琛珊, 周群益, 郑采星 2005 物理学报 **54** 5723]
- [41] Wei H Q, Long Z L, Zhang Z C, Li X A, Peng J, Zhang P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2556 (in Chinese) [危洪清, 龙志林, 张志纯, 李乡安, 彭建, 张平 2009 物理学报 **58** 2556]
- [42] Hou Z Y, Liu R S, Wang X, Tian Z A, Zhou Q Y, Chen Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 376 (in Chinese) [侯兆阳, 刘让苏, 王鑫, 田泽安, 周群益, 陈振华 2007 物理学报 **56** 376]
- [43] Li J, Zhang Y, Zhang S C 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1359 (in Chinese) [李健, 张焯, 张声春 1996 物理学报 **45** 1359]
- [44] Zhao J Z, Liu J, Zhao Y, Hu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 443 (in Chinese) [赵九洲, 刘俊, 赵毅, 胡壮麒 2007 物理学报 **56** 443]
- [45] Zhao Z F, Zhang Z, Li Z, Wei P, Zhao D Q, Pan M X, Wang W L, Wang W H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 850 (in Chinese) [赵作峰, 张志, 李正, 闻平, 赵德乾, 潘明洋, 王万录, 汪卫华 2004 物理学报 **53** 850]
- [46] Kirkwood J G 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 911
- [47] Oster G, Kirkwood J G 1943 *J. Chem. Phys.* **11** 175
- [48] Dannhauser W, Cole R H 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 1762
- [49] Suresh S J, Naik V M 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9727
- [50] Wohlfarth C 1991 *Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*, (Vol. 6) (Berlin: Springer-Verlag)

- [51] Weber M J 2003 *Handbook of Optical Materials* (CRC Press, Lawrence Berkeley National Laboratory) *Sin.* 6 077701 (in Chinese) [张丽丽, 黄心茹, 周恒为, 黄以能 2012 物理学报 6 077701]
- [52] Cardarelli F 2005 *Materials Handbook*, (2nd Ed.) (Berlin: Springer-Verlag)
- [53] Zhang L L, Huang X R, Zhou H W, Huang Y N 2012 *Acta Phys.* [54] Weiss P 1907 *J. de Phys.* 6 661
- [55] Weiss P 1908 *Physikalische Zeitschrift* 9 358

Study on the variation of static dielectric constant with temperature and the corresponding orientational correlation in polar liquids by using Weiss's molecular field theory*

Zhang Li-Li¹⁾ Huang Xin-Ru³⁾ Zhou Heng-Wei¹⁾²⁾ Huang Yi-Neng^{1)2)†}

1) (*Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matters, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China*)

2) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

3) (*Department of Physics, Shihezi University, Shihezi 832003, China*)

(Received 1 January 2012; revised manuscript received 2 March 2012)

Abstract

There is no widely accepted microscopic theoretical model of the static dielectric constant of liquids so far. This is mainly because the orientational correlation between molecules in liquids, belonging to the strong correlation systems, is still not clear. In this paper, the variations of the static dielectric constants of 4 kinds of polar liquids, i.e., water, methanol, ethanol and 1-propanol, specifically the Curie-Weiss constant, Curie temperature and Weiss molecular field factor with temperature are studied according to the Weiss's molecular field theory (WMFT), and it is concluded that 1) ferroelectric correlations (FCs) and anti-ferroelectric correlations (AFCs) between molecules coexist in the liquids, and FC is stronger than AFC, as well as FC becomes weak and/or AFC stronger with temperature decreasing; 2) WMFT of homogeneous structure cannot quantitatively describe the abnormally large values of ϵ_s of the liquids at low enough T . It can be expected that the coexistence of FC and weak AFC must lead to the spatial distribution of the correlation orders, and consequently, we propose an WMFT of coarse grain approximation of the spatial distribution correlation orders, and use the WMFT to explain why the static dielectric constant varies rapidly with temperature. The above results can benefit the understanding of the liquid physics, including the glass transition mechanism.

Keywords: liquid static dielectric constant, Weiss's molecular field theory, ferroelectric correlation, anti-ferroelectric correlation

PACS: 77.22.-d

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774064, 30860076), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB821500), the Science and Technology Program of Xinjiang Uygur Autonomous Region, China (Grant No. 200916126), and the Natural Science Foundations of Xinjiang Uygur Autonomous Region, China (Grant Nos. 200821104, 200821184).

† E-mail: ynhuang@nju.edu.cn