

# 液体中静态介电常数随温度渡越行为及其关联特征研究\*

张丽丽<sup>1)</sup> 黄心茹<sup>3)</sup> 周恒为<sup>1)2)</sup> 黄以能<sup>1)2)</sup>†

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)

(2011年5月7日收到; 2011年6月7日收到修改稿)

为了通过液体静态介电常数随温度的变化行为, 归纳总结液体中分子间取向关联极化的一般规律, 在现有的文献中, 筛选了分子的电子极化远小于分子间取向关联极化的 18 种液体材料, 并对其静态介电常数随温度的变化行为进行了分析研究. 结果表明, 液体中静态介电常数随温度变化存在一个普遍的渡越行为, 并且对应于该种渡越, 至少存在两种分子之间的取向关联序, 一种随温度降低而增强, 而另一种则减弱.

**关键词:** 液体, 静态介电常数, 渡越, 关联

**PACS:** 77.22.Ch, 61.25.Em

## 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性质的认知, 即液体物理学, 是相对有限的<sup>[1-32]</sup>. 值得指出的是, 玻璃化转变的微观机理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<sup>[1,5-25]</sup>.

液体是典型的动能与势能相当的强关联 (strong correlation) 体系, 而迄今为止并没有发展出, 似乎也不存在, 描述强关联体系一般的有效方法<sup>[1,8,10]</sup>. 现有的被成功描述的具体强关联体系, 都是在深入认知体系中关联特征基础上, 才最终获得特殊的理论方法. 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.

静态介电常数 (static dielectric constant) 是液体的重要特征参量之一, 这是因为一方面它是液体电介质的重要应用参数之一, 另一方面它直接反映了分子中电荷的偶极分布、分子间的等时关联特征、以及分子的电子极化与分子间关联极化的相

互影响. 但是迄今为止, 并没有被普遍接受的液体静态介电常数的微观理论模型<sup>[2-4,26-32]</sup>.

现有文献中<sup>[26-32]</sup>, 液体静态介电常数的实验数据是大量的, 但是作者并未发现, 在扣除分子的电子极化后对分子间的关联极化进行归纳总结, 而这对深入认知分子间的取向关联特征无疑是有价值的. 本文中, 为了通过静态介电常数随温度的变化行为, 归纳总结液体中分子间取向关联极化的一般规律, 作者在现有的文献中<sup>[30-32]</sup>, 筛选了分子的电子极化比分子间取向关联极化小 10% 的 18 种液体材料, 然后对该类液体的静态介电常数随温度变化的行为以及对应的分子间取向关联, 进行了分析研究.

## 2 文献中实验数据的归纳

文献数据选择与处理的步骤如下.

**第一步** 在现有的文献中<sup>[30-32]</sup>, 选择静态介电常数 ( $\epsilon_s$ ) 随温度 ( $T$ ) 变化的实验数据点至少 3 个

\* 国家自然科学基金 (批准号: 30860076, 10774064), 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) 资助的课题.

† E-mail: yn Huang@nju.edu.cn

以上的液体 174 种, 相关的实验数据共 446 个. 对同种液体的多个实验数据, 首先进行相同温区的数据对比, 去除与大部分数据偏离较大的数据点, 然后选择平均值附近的数据; 对不同温区数据的连接, 采用加减一个常数或乘以一个常数因子, 使得重叠温区的数据一致, 最后得到该种液体在所测量温度范围的  $\epsilon_s$  数据.

**第二步** 在上述液体中, 选择在现有的文献中, 有可见光折射率 ( $n$ ) 实验数据的液体 108 种 [30-32]. 由于所选择的液体都为非磁性材料, 所以分子的电子极化的相对介电常数  $\epsilon_\infty$  与  $n$  的关系为  $\epsilon_\infty = n^2$ .

**第三步** 描述液体静态电极化的一般形式理论为 Kirkwood 理论, 该理论给出的  $\epsilon_s$  随  $T$  的变化满足 [26-29]

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)^2 N\mu^2}{(2\epsilon_s + \epsilon_\infty) 9\epsilon_0 kT} g, \quad (1)$$

其中  $g$  为 Kirkwood 关联因子 (Kirkwood's correlation factor), 它反映的是分子之间的等时关联函数,

$\epsilon_0$  为真空介电常数,  $N$  为单位体积的分子数,  $k$  为 Boltzmann 常数.

当  $2\epsilon_\infty \gg \epsilon_\infty$  时,

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty \approx \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2 N\mu^2}{18\epsilon_0 kT} g, \quad (2)$$

近似的相对误差  $E = \epsilon_\infty / 2\epsilon_s$ .

方程 (1) 和 (2) 表明, 通过  $\epsilon_s$  研究液体中分子之间取向关联, 应该先扣除电子极化的影响. 本文为了尽可能地减小该种影响, 在通过第一和第二步选择的 108 种液体中, 去除在整个测量温区  $E > 10\%$  的液体.

**第四步** 在通过上述 3 个步骤所选择液体的  $\epsilon_s$  数据中, 去除  $E > 10\%$  的数据点. 然后, 再去掉测量温区小于 50 K 和整个温区的数据点数少于 5 个的液体.

在我们能够查到的现有文献中, 满足上述 4 步条件的液体共有 18 种, 如表 1 的第一列所示. 表中第二列, 还给出了同种液体的所有数据点的  $E$  的最大值  $E_m$ .

表 1 满足本文选择条件的 18 种液体材料及其相关的参量 (参量的意义见正文)

	$E_m/\%$	$C_w^h/\text{K}$	$C_w^l/\text{K}$	$T_c^h/\text{K}$	$T_c^l/\text{K}$	$T_c/\text{K}$
1: water (H <sub>2</sub> O)	7.0	1149	16133	517	87	550
2: formic acid (CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	3.1	2478	6639	270	164	333
3: bromomethane (CH <sub>3</sub> I)	4.2	2476	4260	120	69	190
4: formamide (CH <sub>3</sub> ON)	1.0	22314	30420	93	14	312
5: methanol (CH <sub>4</sub> O)	9.4	746	7292	374	76	408
6: N-methylformamide (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ON)	1.0	13100	33714	222	123	285
7: ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	9.3	751	6802	310	39	343
8: acrylonitrile (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N)	6.0	2110	7634	284	54	372
9: acetone (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	4.8	3321	7856	124	-62	260
10: 1-propanol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O)	9.8	877	6431	283	30	323
11: 2-propanol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O)	9.9	694	5068	282	64	318
12: 2-butanol (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)	9.7	613	5520	267	47	294
13: cyclopentanol (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O)	7.8	1112	2389	226	148	293
14: nitrobenzene (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	9.7	2295	5170	303	137	436
15: cyclohexanone (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O)	9.7	1855	4624	179	-29	319
16: triethylene glycol (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> )	5.5	3051	4307	154	95	297
17: acetophenone (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O)	9.0	2024	3465	179	68	336
18: tetraethylene glycol (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> )	6.8	2545	3789	155	90	286

### 3 验数据的分析与讨论

图 1 至图 4 所示的分别是水 (water, H<sub>2</sub>O)、甲醇 (methanol, CH<sub>4</sub>O)、酒精 (ethanol, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) 和正

丙醇 (1-propanol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) 的  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1}$  随  $T$  的变化结果, 其余 14 种液体与上述 4 种液体的实验数据定性上完全相同. 可见, 上述液体的  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1}$  随  $T$  的变化, 最为明显的特征是明显偏离 Curie 定

律  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1} \propto T$ . 另外,  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1}$  随  $T$  的变化, 也明显偏离单一的 Curie-Weiss 定律或 Neel 定律, 表现出随温度变化, 液体中普遍存在一个静态介电常数的渡越 (crossover) 行为.

为了深入地分析随温度变化过程中, 液体静态介电常数的渡越行为所反映的分子之间的取向关联, 这里分别用高温区的 Curie-Weiss 定律

$$(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1} = C_w^h / (T - T_c^h), \quad (3)$$

和低温区的 Curie-Weiss 定律

$$(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1} = C_w^l / (T - T_c^l). \quad (4)$$

对上述 18 种液体中高温区和低温区的  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1}$  随  $T$  的变化, 进行最小二乘拟合, 水、甲醇、乙醇和正丙醇的拟合结果如图 1 至图 4 所示, 其中  $C_w^h$ ,  $T_c^h$  和  $C_w^l$ ,  $T_c^l$  分别为高温区和低温区的 Curie-Weiss 常数和 Curie 温度, 如表 1 的第三至六列所示.

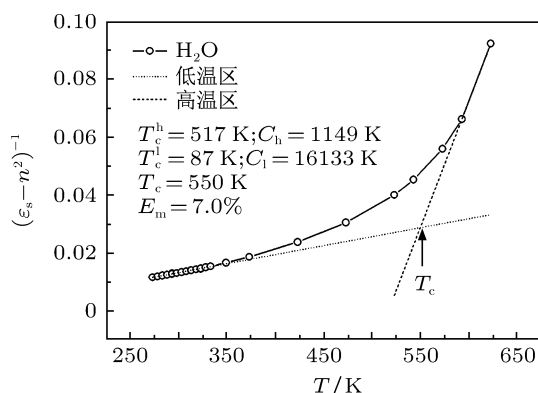


图 1 水 (water, H<sub>2</sub>O) 的  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1}$  随  $T$  的变化结果

从表 1 的第 3, 4 列可以发现, 所有 18 种液体的  $C_w^h$  和都比  $C_w^l$  要大. 换句话说, 随着  $T$  的降低, Curie-Weiss 常数增加, 表明分子之间相应的关联随温度降低而加强. 而从表 1 中的第 5, 6 列可以发现  $T_c^h$  都比  $T_c^l$  要大, 即随着  $T$  的降低, Curie 温度降低, 表明分子之间相应的关联随温度降低而减弱. 这说明, 液体中至少存在两种分子之间的关联序, 而且正是这两种序之间的相互竞争, 导致静态介电常数渡越行为.

表 1 的第 7 列还给出了 18 种液体静态介电常数的渡越行为的特征温度 ( $T_c$ ), 它被定义为高温和低温区的 Curie-Weiss 定律拟合的外延交叉点对应的温度, 如图 1 至图 4 所示. 可见  $T_c$  基本上反映了静态介电常数由高温向低温渡越的特征温度点. 这里需要说明的是, 受实验温度范围的限制, 该方法所确定的  $T_c$  值会在一定范围内变化.

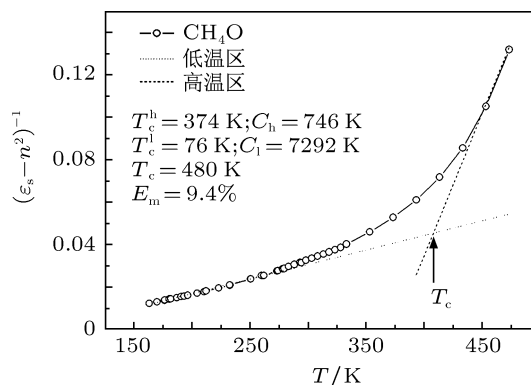


图 2 甲醇 (methanol, CH<sub>4</sub>O) 的  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1}$  随  $T$  的变化结果

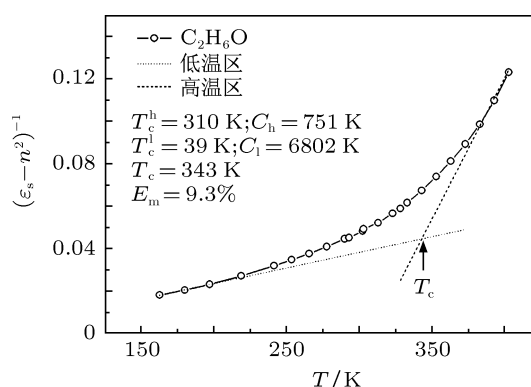


图 3 酒精 (ethanol, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) 的  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1}$  随  $T$  的变化结果

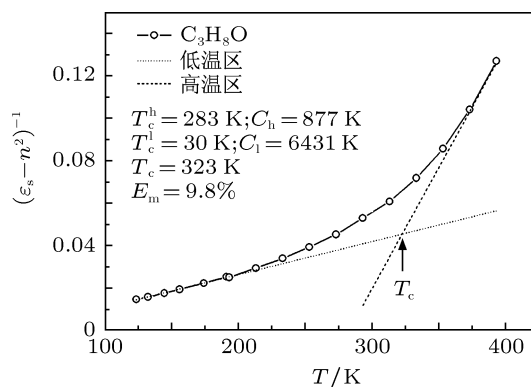


图 4 正丙醇 (1-propanol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) 的  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^{-1}$  随  $T$  的变化结果

## 4 结论

液体中静态介电常数随温度变化存在一个普遍的渡越, 对应于该种渡越, 至少存在两种分子之间的取向关联序, 一种随温度降低而增强, 另一种则减弱. 可以预期对其深入研究, 对深入认知液体物理学, 包括玻璃化转变机理的探索, 无疑是有价值的.

- [1] Donth E 2001 *The Glass Transition* (Berlin: Springer)
- [2] Yin Z W 2003 *Dielectrics Physics* (Beijing: Scientific Publication, 2nd Edition)
- [3] Fröhlich H 1958 *Theory of Dielectrics* (Oxford: Oxford university press 2nd Edition)
- [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] 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]
- [10] 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]
- [11] Zhang J L, Wang L N, Zhou H W, Zhang L L, Zhao X Y, Huang Y N 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056403
- [12] 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
- [13] 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** 424 (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** 424]
- [14] Wu W H, Zhang J L, Zhou H W, Huang Y N, Zhang L, Ying X N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 011918
- [15] Zhang J L, Zhou H W, Wu W H, Huang Y N *Appl. Phys. Lett.* **92** 131906
- [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] Zhao M L, Yi X J, Wang C L, Wang J F, Zhang J L 2006 *Chin. Phys.* **15** 1611
- [21] Wen C 1995 *Chin. Phys.* **4** 54
- [22] Zhao H P, Liu Z Y, Liu Y Y 2001 *Chin. Phys.* **10** 35
- [23] Wang X J, Gong Z Q, Qian Y F, Zhu J, Chen X B 2007 *Chin. Phys.* **16** 2131
- [24] 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, 晋鲁, 黄以能, 应学农, 张亮, 吴文惠, 沈异凡 2007 物理学报 **56** 6547]
- [25] 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]
- [26] Kirkwood J G 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 911
- [27] Oster G, Kirkwood J G 1943 *J. Chem. Phys.* **11** 175
- [28] Dannhauser W, Cole R H 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 1762
- [29] Suresh S J, Naik V M 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9727
- [30] Wohlfarth C 1991 *Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*, Vol. 6 (Berlin: Springer-Verlag)
- [31] Weber M J 2003 *Handbook of optical materials* (CRC Press, Lawrence Berkeley National Laboratory)
- [32] Cardarelli F 2005 *Materials Handbook*, 2nd Edition (Berlin: Springer-Verlag)

# Study on the crossover of static dielectric constants of liquids with temperature and the relevant correlations\*

Zhang Li-Li<sup>1)</sup> Huang Xin-Ru<sup>3)</sup> Zhou Heng-Wei<sup>1)2)</sup> Huang Yi-Neng<sup>1)2)†</sup>

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

(*National Lab of Solid State Microstructures, College of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

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

(Received 7 May 2011; revised manuscript received 7 June 2011)

## Abstract

In order to induce the general behaviors of the orientation correlations between molecules from the variation of static dielectric constant of liquid with temperature, we filtrate the experimental data of 18 kinds of liquids with the contribution of the electronic polarizations much smaller than that of the orientation correlations between molecules from the present references. The results indicate that there is a universal crossover for the variation of the static dielectric constants of the liquids with temperature, and for such a kind of crossover, there exist at least two kinds of orientation correlation orders between molecules, one increases but the other decreases with temperature.

**Keywords:** liquid, static dielectric constant, crossover, correlation

**PACS:** 77.22.Ch, 61.25.Em

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774064, 30860076), the High Technology of Xinjiang (Grant No. 200916126), and the Key Natural Science Foundation of Xinjiang Science-Technology Department (Grant Nos. 200821104, 200821184).

† E-mail: yn Huang@nju.edu.cn