

УДК 539.196:536.758

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ ДИПОЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ СФЕР

© 2008 Г.Б. Литинский*

Национальный технический университет "ХПИ", Харьков, Украина

Статья поступила 4 февраля 2008 г.

В рамках модели заторможенного вращения молекул получены приближенные аналитические формулы для фактора Кирквуда g_K модельной полярной жидкости дипольных твердых сфер (ДТС) в приближении взаимодействия *вторых* соседей. Полученные выражения хорошо описывают зависимость диэлектрических функций жидкости ДТС от температуры и плотности.

Ключевые слова: фактор Кирквуда, диэлектрическая проницаемость, полярные жидкости, дипольные твердые сферы.

ВВЕДЕНИЕ

Описание диэлектрических свойств полярных жидкостей основано на уравнении Онзагера—Кирквуда—Фрелиха, связывающего диэлектрическую проницаемость (ДП) ε с молекулярными и термодинамическими параметрами жидкости. Для жидкости неполяризуемых частиц это уравнение имеет вид:

$$\varepsilon = 1 + \frac{3}{4} [\sqrt{(1 - 3yg_K)^2 + 8yg_K} - (1 - 3yg_K)], \quad (1)$$

где d — дипольный момент; $\rho = N/V$ — плотность жидкости; $\beta = 1/kT$; $y = 4\pi\rho\beta d^2/9$ — параметр диполь-дипольного взаимодействия; $g_K(y)$ — фактор Кирквуда, описывающий ориентационные корреляции частиц жидкости.

Фактор Кирквуда выражается через ориентационную часть полной корреляционной функции жидкости $h_\Delta(r)$ [1]

$$g_K = 1 + \frac{\rho}{3} \int_0^\infty h_\Delta(r) d^3r, \quad (2)$$

которая, в свою очередь, представляет собой усредненный по ориентациям средний косинус угла между дипольными моментами двух частиц жидкости, находящихся на расстоянии r друг от друга.

Теоретический расчет g_K основан либо на методах интегральных уравнений теории жидкостей (ГПЦ-теория, среднесферическое приближение (MSA)) [2], либо на термодинамической теории возмущений (ТТВ) [2, 3] и представляет собой достаточно сложную задачу ввиду анизотропного и дальнедействующего характера дипольных взаимодействий. Еще более сложную задачу представляет машинное моделирование диэлектрических свойств полярных жидкостей.

Простая модель полярных жидкостей была предложена в работах [4, 5]. В основе этой модели заторможенного вращения молекул (МЗВМ) лежит идея о том, что основным структурным элементом полярной жидкости является макромолекулярный клубок — *статистическая цепочка* связанных друг с другом дипольными силами молекул.

* E-mail: litinskii@yandex.ru

В приближении взаимодействия *ближайших* соседей такая модель позволяет свести трехмерную задачу о вычислении статсуммы полярной жидкости к хорошо известной одномерной задаче — классической цепочке Гейзенберга [6] и получить аналитические выражения для диэлектрических [4] и термодинамических [5] функций жидкости ДТС.

В дальнейшем эта модель была обобщена на другие анизотропные жидкости (квадрупольных и диполь-квадрупольных ТС) [7], а также получены термодинамические функции в приближении взаимодействия *вторых* соседей для жидкости ДТС [8].

В этом сообщении мы получим выражение для диэлектрических функций жидкости ДТС в приближении взаимодействия *вторых* соседей МЗВМ и уточним некоторые утверждения, сделанные в [4] при выводе первого приближения для фактора Кирквуда полярной жидкости.

ФАКТОР КИРККУДА ЖИДКОСТИ ДТС

С макроскопической точки зрения [9] фактор Кирквуда полярной жидкости представляет собой среднее значение скалярного произведения вектора дипольного момента "центральной" частицы \mathbf{d}_0 , фиксированного в центре корреляционной сферы и вектора суммарного дипольного момента \mathbf{D}_N всех остальных N частиц, входящих в эту сферу:

$$g_K(y) = \frac{\langle \mathbf{d}_0 | \mathbf{D}_N \rangle}{d^2} = 1 + \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{e}_0 | \mathbf{e}_i \rangle = 1 + \sum_{i=1}^N \langle \cos \gamma_{0i} \rangle, \quad (3)$$

где \mathbf{e}_i — единичный вектор дипольного момента i -й частицы; γ_{0i} — угол между векторами дипольных моментов 0-й ("центральной") и i -й частицы.

В модели заторможенного вращения молекул, представляющей полярную жидкость полимерным клубком, выражение (3), как легко видеть, непосредственно связано с важнейшим параметром теории полимеров — характеристическим отношением C_∞ [10]:

$$g_K(y) = (1 + C_\infty) / 2. \quad (4)$$

Для свободно-сочлененных цепей, в которых корреляция между звеньями отсутствует, $C_\infty = 1$, а для цепей с *фиксированным* валентным углом $(\pi - \theta)$

$$C_\infty = \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \quad (5)$$

где $\eta = \cos \theta$ — косинус угла, дополнительного к валентному.

Такая цепь со свободным вращением отвечает приближению взаимодействия ближайших соседей МЗВМ. В отличие от полимеров, углы между диполями соседних частиц в цепочке не фиксированы и в [4] вместо η было использовано соответствующее среднее значение:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta} = \coth(z) - 1/z \equiv L(z), \quad (6)$$

так что выражение для фактора Кирквуда, следующее из (4) и (5), принимает вид:

$$g_K(z) = (1 - L(z))^{-1}. \quad (7)$$

В этих формулах $\langle \cos \theta \rangle$ — средний косинус угла между дипольными моментами двух частиц в цепочке; $L(z)$ — функция Ланжевена.

$$z = 2\beta\rho d^2 = (9/2\pi)y = 2m\rho^* \quad (8)$$

— параметр диполь-дипольного взаимодействия; $\rho^* = \rho\sigma^3$ и $m = \beta d^2/\sigma^3$ — приведенные плотность жидкости и квадрат дипольного момента частицы, а

$$\beta U(\theta) = -(2\beta d^2 / r^3) \cos \theta = -z \cos \theta \quad (9)$$

— тормозящий потенциал, в котором вращается каждая частица в дипольной цепочке.

Последнее равенство в (9) получается при использовании еще одного — *ячеечного* — приближения, позволяющего оценить среднее расстояние r_1 между ближайшими соседями в цепочке (жидкости) ДТС:

$$r = r_1 = \rho^{-1/3}. \quad (10)$$

Сравнение выражения (7) с машинным экспериментом и другими моделями полярных жидкостей, проведенное в [4], показало неплохое согласие этой простой формулы с машинным экспериментом при умеренных значениях параметра z .

ПРИБЛИЖЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВТОРЫХ СОСЕДЕЙ

Фактор Кирквуда жидкости ДТС в МЗВМ с взаимодействием *вторых* соседей можно получить из выражения для характеристического отношения симметричной полимерной цепочки с заторможенным вращением вокруг связей — формулы Тейлора [10]:

$$C_\infty = \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \frac{1 - C}{1 + C}, \quad (11)$$

где

$$C = \langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos \varphi e^{-\beta U(\theta, \varphi)} \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\beta U(\theta, \varphi)} \sin \theta d\theta d\varphi} \quad (12)$$

— средний косинус двугранного угла между связями (дипольными моментами вторых соседей), а

$$\beta U(\theta, \varphi) = -z \cos \theta - \alpha z [\cos^2 \theta - \sin^2 \theta \cos \varphi] / 2 \quad (13)$$

— приближенный потенциал заторможенного вращения дипольного момента частицы в поле двух предыдущих соседей;

$$\alpha = (r_1/r_2)^3 = 0,1715 \quad (14)$$

— параметр, характеризующий вклад вторых соседей, расположенных на среднем расстоянии r_2 в жидкости [8]. Это расстояние определяется по положению второго пика парной корреляционной функции жидкости; для плотной жидкости ТС $r_2 \approx 1,8r_1$. Кроме того, при записи формулы (11) знаки перед C изменены на противоположные, поскольку в теории полимеров отсчет угла φ ведут от *транс*-положения звеньев, а в случае дипольной цепочки — от *цис*-конфигурации.

Следуя [8], мы можем еще более упростить потенциал (13), заменив входящие в квадратную скобку $\cos^2 \theta$ и $\sin^2 \theta$ на их средние значения:

$$\cos^2 \theta \approx L^2(z); \quad \sin^2 \theta \approx 1 - L^2(z), \quad (15)$$

что дает

$$C \equiv I(x) = \langle \cos \varphi \rangle = I_1(x) / I_0(x), \quad (16)$$

где $x = -\alpha z(1 - L^2(z))/2$; $I_0(x)$ и $I_1(x)$ — модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядка.

Таким образом, из (4) и (11) получаем выражение для фактора Кирквуда жидкости ДТС в приближении взаимодействия вторых соседей МЗВМ:

$$g_K(z) = \frac{1 - L(z)I(x)}{(1 - L(z))(1 + I(x))}. \quad (17)$$

Рассмотрим теперь влияние *нежесткости* "валентных" углов в дипольной цепочке. Обобщение формулы Тейлора (11), учитывающее колебания валентных углов в полимерах, было получено в [12] и имеет вид:

$$C_\infty = \frac{(1 + \eta)(1 - C) + C(1 - \eta^2 - \xi^2)}{(1 - \eta)(1 + C) - C(1 - \eta^2 - \xi^2)}, \quad (18)$$

где $\eta = \langle \cos \theta \rangle$ — *средний* косинус, а $\xi = \langle \sin \theta \rangle$ — синус угла между связями.

В случае дипольной цепочки

$$\xi(x) = \langle \sin \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \sin \theta e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta} = \frac{\pi}{2} \frac{I_1(z)}{\sinh(z)}, \quad (19)$$

и выражение для фактора Кирквуда принимает вид:

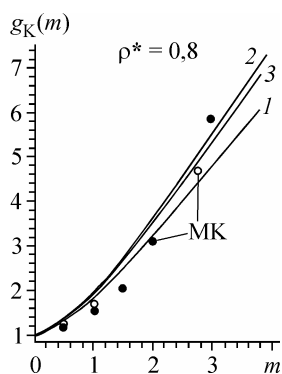


Рис. 1. Зависимость фактора Кирквуда жидкости ДТС с плотностью $\rho^* = 0,8$ от приведенного квадрата дипольного момента $m = \beta d^2/\sigma^3$; σ — диаметр ТС. Кривая 1 — приближение взаимодействия ближайших соседей (7); кривая 2 — приближение взаимодействия вторых соседей — формула (17); кривая 3 — формула (20); точки — данные метода МК [1, 3]

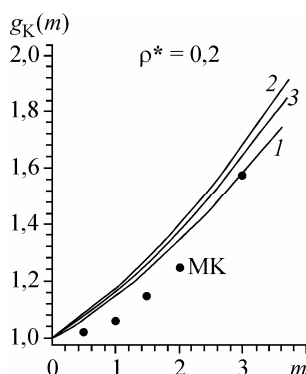


Рис. 2. Зависимость фактора Кирквуда жидкости ДТС с плотностью $\rho^* = 0,2$ от приведенного квадрата дипольного момента $m = \beta d^2/\sigma^3$. Обозначения те же, что и на рис. 1

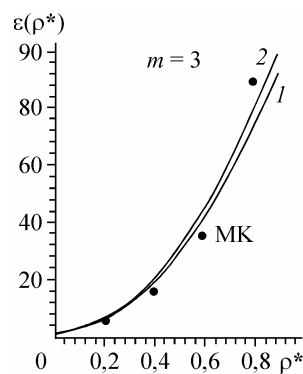


Рис. 3. Зависимость ДП сильнополярной жидкости ДТС ($m = 3$) от плотности ρ^* . Кривая 1 — приближение взаимодействия ближайших соседей (7); кривая 2 — приближение взаимодействия вторых соседей — формула (17); точки — данные метода МК [3]

$$g_K(z) = \frac{1 - L(z)I(x)}{(1 - L(z))(1 - L(z)I(x)) + I(x)\xi^2(z)}. \quad (20)$$

На рис. 1 и 2 полученные выше выражения для фактора Кирквуда $g_K(m)$ сравниваются с данными метода МК [1, 3] для жидкости ДТС с приведенной плотностью $\rho^* = 0,8$ и $\rho^* = 0,2$. Кривые 1 — приближение взаимодействия ближайших соседей (7); кривые 2 — приближение взаимодействия вторых соседей — формула (17); кривые 3 — учет колебаний "валентных" углов — формула (20).

Как видно из рисунков, учет нежесткости углов (колебательный вклад) слабо влияет на величину $g_K(m)$, в то время как вклад заторможенных вращений вторых соседей оказывается существенным при $m > 2$ (низкие температуры, сильнополярные жидкости).

С уменьшением плотности жидкости (см. рис. 2) согласие с экспериментом несколько ухудшается: фактор Кирквуда второго приближения МЗВМ дает завышенные значения $g_K(m)$ и лучшим оказывается приближение взаимодействия ближайших соседей (кривая 1 на рис. 2). Это можно объяснить тем, что с уменьшением плотности жидкости второй пик парной корреляционной функции смещается в сторону больших r ($r_2 \rightarrow \infty$) и вклад вторых соседей в $g_K(m)$ уменьшается, поскольку $\alpha \rightarrow 0$.

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОТ ПЛОТНОСТИ И ДАВЛЕНИЯ

Ввиду ячеечного приближения (10), МЗВМ плохо описывает термодинамические функции полярных жидкостей в области малых плотностей [12]. В то же время диэлектрические свойства, как это следует из рис. 2, менее чувствительны к изменению ρ .

На рис. 3 и 4 приведены рассчитанные по уравнению (1) диэлектрические проницаемости сильно полярной ($m = 3$) и слабополярной ($m = 0,5$) жидкости ДТС в интервале приведенной плотности $\rho^* = 0,2 - 0,8$. Точки — данные метода МК [3]. Кривые 1 — расчет с фактором Кирквуда первого приближения (7); 2 — второго приближения (17). Как следует из этих рисунков, МЗВМ дает неплохое описание диэлектрических свойств жидкости ДТС практически во всем интервале плотностей.

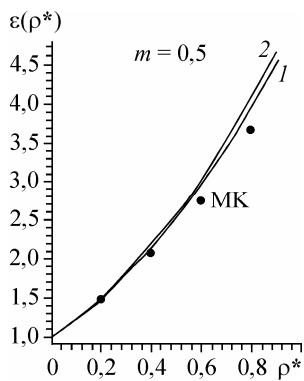


Рис. 4. Зависимость ДП слабополярной жидкости ДТС ($m = 0,5$) от плотности ρ^* . Обозначения те же, что и на рис. 3

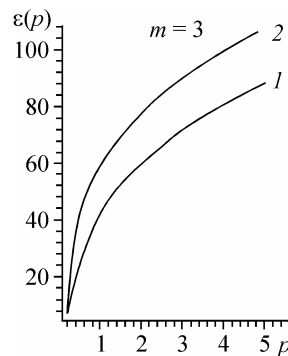


Рис. 5. Зависимость ДП сильнополярной жидкости ДТС ($m = 3$) от давления. Обозначения те же, что и на рис. 3 и 4

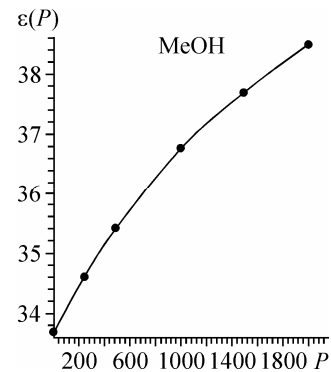


Рис. 6. Зависимость ДП метилового спирта (MeOH) при $T = 293$ К от давления P (бар); точки — данные [13]

В реальных экспериментах обычно изучают зависимость ДП полярной жидкости от давления. Для рассматриваемой модельной жидкости эту зависимость можно получить, решая совместно уравнение (1) с уравнением состояния ДТС:

$$\beta PV/N = (\beta PV/N)_{\text{ТС}} + \beta U_d/N, \quad (21)$$

где $(\beta PV/N)_{\text{ТС}}$ — фактор сжимаемости твердых сфер (для его вычисления использовали формулу Карнагана—Старлинга), а $\beta U_d/N$ — дипольный вклад во внутреннюю энергию жидкости ДТС [8].

Полученные таким образом зависимости ДП первого (кривая 1) и второго (кривая 2) приближения МЗВМ для g_k и $\beta U_d/N$ сильнополярной жидкости ($m = 3$) ДТС от приведенного давления $p = \beta P \sigma^3/N$, изображены на рис. 5 и демонстрируют существенный вклад вторых соседей в величину $\epsilon(p)$.

Эти кривые, по крайней мере, качественно напоминают поведение $\epsilon(P)$ реальных полярных жидкостей. В качестве примера на рис. 6 приведена экспериментальная зависимость ДП метилового спирта MeOH от давления P (бар) при температуре $T = 293$ К [13]. Аналогичные зависимости имеют и другие полярные жидкости [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stell G., Patey G.N., Hoye J.S. // Adv. Chem. Phys. – 1981. – 48. – P. 183.
2. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. – Киев: Наукова думка, 1980.
3. Valisko M., Boda D. // Condens. Matter Phys. – 2005. – 8, N 2. – С. 357.
4. Литинский Г.Б. // Журн. структур. химии. – 1998. – 39, № 5. – С. 843.
5. Литинский Г.Б. // Вестн. Харьк. ун-та. (Химия). – 1999. – № 3. – С. 59.
6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. – М.: Мир, 1973.
7. Литинский Г.Б. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 1. – С. 47.
8. Литинский Г.Б. // Там же. – 2004. – 45, № 1. – С. 86.
9. Фрелих Г. Теория диэлектриков. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
10. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. – М.: Мир, 1971.
11. Попов Н.А. // Журн. структур. химии. – 1966. – 7, № 10. – С. 910.
12. Litinskii G.B. // J. Mol. Liquids. – 2008. (in press).
13. Ledwig R., Würflinger A. // Zeit. Phys. Chem. – 1982. – 132, N 1. – P. 21.
14. Moriyoshi T., Uosaki Y. // J. Soc. Mater. Sci. Jpn. – 1984. – 33, N 365. – P. 127.