

УДК 537.226.1

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛЯРНОЙ ЖИДКОСТИ

Э. Т. Брук-Левинсон, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт

На основе теории Фрелиха при помощи статистического метода условных распределений проведено вычисление момента образца диэлектрика для модели жестких диполей, что позволяет найти основное приближение в оценке дипольной поляризации полярной жидкости. В качестве примера приводится расчет диэлектрической проницаемости воды от тройной до критической точки. Существенной оказывается корреляционная зависимость между пространственными и угловыми переменными диполей. С повышением температуры эта связь ослабевает.

Несмотря на значительные успехи теории дипольной поляризации, вычисление конкретных значений интересующих величин наталкивается на серьезные затруднения. Последние возникают главным образом в процедуре статистического усреднения, которую неизбежно приходится выполнять. Так, в теории Фрелиха [1], которую мы в дальнейшем используем, общее выражение для диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi}{3V} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\langle M^2 \rangle}{kT} \quad (1)$$

где V — объем сферического образца, выделенного в бесконечной однородной области диэлектрика, T — температура, M — момент этого образца, равный векторной сумме элементарных моментов, а скобки $\langle \rangle$ как раз и означают статистическое усреднение при помощи конфигурационной части гиббсовского распределения

$$M^2 = Nm^2 + \sum_{i \neq j} m_i(q_i, \omega_i) m_j(q_j, \omega_j). \quad (2)$$

Здесь m — дипольный момент отдельной молекулы (рассматривается полярная система из N жестких диполей) с пространственными координатами центра тяжести q_i^α ($\alpha = 1, 2, 3$) и угловыми переменными ω_i (изменяются в виду два угла ориентации θ и ψ).

В данной работе в целях выполнения операции усреднения применим статистический метод условных распределений [2], преимущество которого проявляется в случае конденсированных сред. Напомним, что в основе метода используется последовательность коррелятивных цилиндрических функций распределения. Последние учитывают условные распределения, когда определенная конфигурация произвольной группы молекул в одной ячейке объема системы сопровождается определенным набором конфигураций в других ячейках. Как было показано, в основном приближении конденсированная система может быть описана функцией распределения F_{11} (так называемое приближение F_{11}). Последняя описывает такие состояния, когда в каждой ячейке с объемом, равным молекулярному объему, находится по одной частице.

Согласно определению,

$$F_{11}(q^1, \omega^1) = N! \int_{v_2, \omega} dq_2 d\omega_2 \dots \int_{v_N, \omega} D_N(q_1, \omega_1, \dots, q_N, \omega_N) dq_N d\omega_N, \quad (3)$$

$$v_2 + \dots + v_N = V - v_1,$$

где D_N — конфигурационная часть гиббсовского распределения*.

Здесь q^1 принадлежит ячейке v_1 ($v = V/N$). Для дальнейшего понадобится также функция

$$F_{11}^{(4)}(q^1, \omega^1, q^2, \omega^2) = N! \int_{v_3, \omega} dq_3 d\omega_3 \dots \int_{v_N, \omega} D_N dq_N d\omega_N, \quad (4)$$

$$q^1 \subset v_1, \quad q^2 \subset v_2.$$

В ряде работ, посвященных развитию и применению метода условных распределений, использовалось вероятностное представление

$$F_{11}^{(4)}(q^1, \omega^1, q^2, \omega^2) = \frac{1}{4\pi v} \varphi(q^1, \omega^1, q^2, \omega^2) F_{11}(q^2, \omega^2). \quad (5)$$

Для функции φ , играющей важную роль в дальнейшем, выполняется условие

$$\frac{1}{4\pi v} \int_{v_i, \omega} \varphi(q^1, \omega^1, q^2, \omega^2) dq^2 d\omega^2 = 1. \quad (6)$$

Согласно исходному определению квадрата момента системы диполей для его среднего значения в приближении F_{11} следует записать

$$\langle M^2 \rangle = N! \int_{v_1, \omega} dq_1 d\omega_1 \dots \int_{v_N, \omega} \sum_{i,j=1}^N \mathbf{m}(q_i, \omega_i) \mathbf{m}(q_j, \omega_j) D_N dq_N d\omega_N. \quad (7)$$

Используя определение коррелятивной функции (4), выражение (7) перепишем в виде

$$\langle M^2 \rangle = Nm^2 + \sum_{i \neq j} \int_{v_i, \omega} \int_{v_j, \omega} \mathbf{m}(q^i, \omega^i) \mathbf{m}(q^j, \omega^j) \times$$

$$\times F_{11}^{(4)}(q^1, \omega^1, q^2, \omega^2) dq^1 d\omega^1 dq^2 d\omega^2. \quad (8)$$

В силу сделанного предположения о жесткости диполей

$$\mathbf{m}(q^i, \omega^i) \mathbf{m}(q^j, \omega^j) = m^2 \cos \gamma, \quad (9)$$

где γ — угол между направлениями двух диполей. Для жидкостей можно считать, что $F_{11} \cong 1/4\pi v$. Тогда, учитывая представление (5) и (9), перепишем выражение (8)

$$\langle M^2 \rangle = Nm^2 \left[1 + \frac{1}{4\pi v} \int_{v-v_1, \omega} \cos \gamma \varphi(q^1, \omega^1, q^2, \omega^2) dq^2 d\omega^2 \right]. \quad (10)$$

Выражение в скобках и есть корреляционный параметр g , введенный Кирквудом [3] и определяемый как

$$g = 1 + \overline{\cos \gamma}. \quad (11)$$

* Координаты $q_1, \omega_1, \dots, q_N, \omega_N$ относятся к фиксированным молекулам; $q^1, \omega^1, \dots, q^N, \omega^N$ — к произвольным молекулам.

Здесь z — число «ближайших соседей» данной молекулы (координационное число), $\cos \gamma$ — среднее значение косинуса угла между направлением осей фиксированной частицы и одной из соседних частиц.

Представляется существенным, что в определении корреляционного параметра по выражению (10) координационное число, в отличие от (11), вообще отсутствует: число «ближайших соседей» учитывается естественным образом при помощи функции распределения. Таким образом, из самого определения корреляционного параметра ясно, что он является функцией объема и температуры или, вообще, любой пары независимых термодинамических переменных (и отнюдь не является постоянной величиной для данной жидкости; координационное число как термодинамический параметр рассматривалось ранее [4]). Определение корреляционного параметра g и составляет основную задачу статистической теории дипольной поляризации.

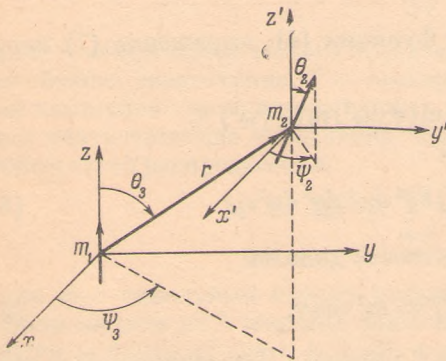
В работах [5, 6] показано, что в качестве первого приближения для функции φ можно принять следующее выражение:

$$\varphi = A \exp \left\{ - \frac{\Phi(r + a, \theta_1, \psi_1, \theta_2, \psi_2, \theta_3, \psi_3)}{kT} \right\}. \quad (12)$$

Здесь Φ — потенциал взаимодействия двух диполей, A — нормировочная постоянная, определяемая из условия (6), $r = |q^1 - q^2|$, a — малый параметр, много меньший допустимых значений r . Для полярных жидкостей используем потенциал Штокмайера [7]

$$\begin{aligned} \Phi(r, \theta_1, \psi_1, \theta_2, \psi_2, \theta_3, \psi_3) = & 4\xi(\sigma^{12}/r^{12} - \sigma^6/r^6) + m^2 u(\theta_i, \psi_i)/r^2, \\ u(\theta_i, \psi_i) = & \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\psi_2 - \psi_1) - 3(\cos \theta_1 \cos \theta_2 + \\ & + \sin \theta_1 \sin \theta_3 \cos(\psi_3 - \psi_1))(\cos \theta_2 \cos \theta_3 + \sin \theta_2 \sin \theta_3 \cos(\psi_2 - \psi_3)). \end{aligned} \quad (13)$$

Определение углов видно из рисунка. По самому смыслу функции φ ее аргументы q^1 и ω^1 означают координаты фиксированной молекулы, находящейся в избранном молекулярном объеме v_1 . Последний в дальнейшем выбираем в виде сферы с радиусом r_0 , причем с ее центром совпадает центр инерции молекулы, т. е. координаты точки q^1 .



Значительный интерес представляет исследование корреляционной зависимости между пространственными и угловыми переменными. В работе [8], посвященной вычислению дипольной поляризации в критической области, указанная зависимость не учитывалась и поэтому пред-

полагалось, что функции распределения допускают разделение переменных. Это приводило к тому, что при фиксированных угловых координатах первого диполя угловая часть потенциала существенно упрощалась, принимая вид

$$u(\theta_i, \psi_i) = \sin \theta_2 \cos \psi_2. \quad (14)$$

При наличии корреляции, что оказывается в общем случае существенным, угловая часть потенциала представляется намного сложнее, даже при фиксированных значениях $\psi_1 = \theta_1 = 0$ (см. рисунок). Тогда $\cos \gamma = \cos \theta_2$ и

$$g = 1 + \frac{1}{4\pi v} \int_{r_0}^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\psi_2 \int_0^{\pi} d\theta_3 \int_0^{2\pi} d\psi_3 \times$$

$$\times r^2 \exp \left\{ -\frac{4\xi}{kT} \left[\frac{\sigma^{12}}{(r+a)^{12}} - \frac{\sigma^6}{(r+a)^6} \right] \right\} \exp \left\{ -\frac{m^2}{kT(r+a)^3} \left[\cos \theta_2 - \right. \right. \\ \left. \left. - 3 \cos \theta_3 (\cos \theta_2 \cos \theta_3 + \sin \theta_2 \sin \theta_3 \cos(\psi_2 - \psi_3)) \right] \right\} \times \\ \times \sin \theta_2 \cos \theta_2 \sin \theta_3. \quad (15)$$

Обозначая

$$c = 4\pi m^2 g / kTv, \quad (16)$$

можно записать из (1) с учетом (10)

$$\varepsilon = (1+c) / 4 + \{ [(1+c) / 4]^2 + 1/2 \}^{1/2}. \quad (17)$$

Для выполнения интегрирования по углам вторую экспоненту в выражении (15) разложим в ряд. Получающиеся при этом интегралы путем замены переменной $x = [\sigma / (r+a)]^6$ сводятся к вычисляемым интегралам вида [9]

$$\int_0^\infty \exp(-\beta x^2 + \gamma x) x^{\nu-1} dx = (2\beta)^{-\nu/2} \Gamma(\nu) \exp\left(\frac{\gamma^2}{8\beta}\right) D_{-\nu} \left[-\frac{\gamma}{(2\beta)^{1/2}} \right] \quad (18)$$

где $D_{-\nu}(z)$ — функция параболического цилиндра; а для интегралов типа

$$\int_{x_0}^\infty \exp\{-\beta x^2 + \gamma x\} x^\nu dx, \quad (19)$$

где $x_0 = [\sigma / (r_0 + a)]$, интегрированием по частям получается удобное асимптотическое выражение. Оценка показывает, что вклад (19) невелик по сравнению с вкладом (18) и им можно пренебречь. Возвращаясь к

Таблица 1

Диэлектрическая проницаемость воды

$T, ^\circ\text{K}$	$\varepsilon_{\text{выч.}}$	$\varepsilon_{\text{опыт}}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\varepsilon_{\text{выч.}}$	$\varepsilon_{\text{опыт}}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\varepsilon_{\text{расч}}$	$\varepsilon_{\text{опыт}}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\varepsilon_{\text{расч}}$	$\varepsilon_{\text{опыт}}$
273	100,8	88,3	323	65,5	68,9	363	42	57,8	493	15,8	—
288	92	82,3	333	60,2	66,5	373	41	55,1	533	12,9	—
298	83,5	78,3	343	53,8	63,5	413	29,7	—	647	5,6	4,9—5,5
313	68,0	73,1	353	50,4	60,5	453	21,5	—	—	—	—

(15), отметим, что в результате разложения второй экспоненты под знаком интеграла появляются множители вида $r^2 / (r+a)^n$. Записывая $r^2 = (r+a)^2 - 2a(r+a) + a^2$, каждый из интегралов ряда сводим к трем интегралам, причем два из них пропорциональны a и a^2 . Так как $a/\sigma \ll 1$, то членами, пропорциональными a/σ и более высоким степеням, можно пренебречь.

Окончательно, с учетом первых шести членов разложения, можно записать

$$g = 1 + \frac{m^2 \cdot 10^{-2}}{\xi^3 \sigma^6 v} \left\{ 2,47 (T^*)^{-5/2} \exp\left(\frac{1}{T^*}\right) \left[1 + \Phi\left(\frac{1}{(T^*)^{1/2}}\right) \right] - \right. \\ \left. - 3,45 \cdot 10^{-2} \left(\frac{m^2}{\xi \sigma^3}\right)^2 (T^*)^{-4} \left[\frac{\sqrt{\pi} \exp\left(\frac{1}{T^*}\right) \left[1 + \Phi\left(\frac{1}{(T^*)^{1/2}}\right) \right]}{(T^*)^{1/2}} + 1 \right] \right\}. \quad (20)$$

Здесь $T^* = kT / \xi$; $\Phi(x)$ — интеграл вероятности.

В табл. 1 приводятся результаты вычисления ϵ для воды в принятой модели жестких диполей с параметрами потенциала $\xi/k = 380^\circ \text{K}$, $\sigma = 2,65 \text{ \AA}$, $\mu = 1,83 D$ вдоль пограничной кривой. Поскольку вода во многих отношениях обнаруживает аномальное поведение, то для сравнения в табл. 2 приведены значения ϵ для ряда других полярных жидкостей. Параметры потенциала взяты из [7, 10]. Экспериментальные значения диэлектрической проницаемости взяты из [11]. Из таблиц видно, что статистическое рассмотрение системы жестких диполей позволяет найти основное приближение в оценке дипольной поляризации.

Исследование корреляционной зависимости между пространственными и угловыми переменными диполей [12] показывает, что неучет последней (пренебрежение зависимостью функции ϕ от угла θ_3) приводит к резкому возрастанию диэлектрической проницаемости, причем это возрастание тем больше, чем ниже температура жидкости. Напротив, с ростом температуры

Таблица 2

Значения диэлектрической проницаемости полярных жидкостей

Вещество	T°, K	$\epsilon_{\text{расчет.}}$	$\epsilon_{\text{опыт.}}$	Вещество	T°, K	$\epsilon_{\text{расчет.}}$	$\epsilon_{\text{опыт.}}$
CH_3COCH_3	293	36,1	21,4	SO_2	233,1	21,5	19,99
	313	26,3	19,2		241,2	18,4	19,0
CH_3OH	273	28,4	37,92	CHCl_3	430,6	1,71	2,10
	293	24,1	33,25		233	20,9	—
	313	20,2	29,82		273	12,5	—

значения ϵ , вычисленные с учетом и без учета упомянутой корреляции, сближаются. Это и подтверждает вычисленные ранее в работе [8] значения диэлектрической проницаемости в критической области. Действительно, при приближении к критической точке корреляция сильно ослабляется. Вычисление без учета корреляции приводит к следующим значениям диэлектрической проницаемости: для воды при $T = 373^\circ \text{K}$ $\epsilon = 135,7$, $T = 647^\circ \text{K}$, $\epsilon = 9,7$. Соответствующие значения ϵ (при тех же температурах, что и в табл. 2) для CH_3COCH_3 будут 179 и 143,8; SO_2 168, 122,5 и 4,82; CHCl_3 145,5 и 85,5. Таким образом, корреляционная зависимость угловых и пространственных переменных увеличивает число противоположно ориентированных диполей и, следовательно, понижает значение диэлектрической проницаемости.

Выражение (20) для корреляционного параметра позволяет также проанализировать зависимость ϵ от параметров межмолекулярного взаимодействия. Например, для ацетона $\sigma = 3,76 \text{ \AA}$, $\xi/k = 520^\circ \text{K}$, $\mu = 2,74 D$. Из (20) непосредственно следует, что g ацетона (следовательно, и ϵ) должно быть меньше, чем у воды, так как помимо различия плотностей зависимость от σ и ξ более сильная, чем от μ . Представляет интерес оценить зависимость ϵ от глубины потенциальной ямы. Поскольку аналитическая зависимость ϵ от ξ в (20) довольно сложная, проиллюстрируем ее на численном примере. Для воды при $T = 288^\circ \text{K}$ и ξ/k равном 360 или 400°K получаем соответственно для ϵ 73,9 и 94,5. Сравнение с табл. 1 показывает, что зависимость ϵ от ξ довольно сильная, но она различна (в силу существенной нелинейности) для различных диапазонов изменения ξ . Соответствующие расчеты обнаруживают быстрое падение ϵ с ростом «размера» молекулы σ и рост ϵ с ростом дипольного момента. Рассмотрение зависимости ϵ от μ проводилось экспериментально [13, 14], и выводы такого рассмотрения в целом совпадают с (20).

В заключение отметим, что для ряда веществ (вода, метиловый спирт, аммиак) расчет без учета упомянутой выше корреляции приводит к отрицательным значениям ϵ на пограничной кривой при температурах и плот-

ностях, близких к тройной точке. Последнее обстоятельство может служить указанием на то, что без сильной корреляции угловых и пространственных переменных, приводящей к более плотной упаковке молекул, высокие плотности жидкостей при низких температурах не могли бы реализоваться.

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова
Минск

Поступила
26.XI.1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд. иностр. лит., М., 1960.
2. Л. А. Ротт, Ж. физ. химии, 31, 1468, 1957; 32, 1425, 2846, 1958.
3. J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 20, 911, 1939.
4. И. З. Фишер, В. К. Прохоренко, Сб. Критические явления и флуктуации в растворах, Изд-во АН СССР, 1960.
5. В. С. Вихренко, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, Тепло- и массообмен, 7, Физические параметры тепло- и массопереноса, «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 470.
6. В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, И. И. Наркевич, Ж. физ. химии, 43, 2651, 1969.
7. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, Изд. иностр. лит., М., 1961.
8. Л. А. Ротт, Ж. физ. химии, 36, 1546, 1962.
9. И. С. Градштейн, И. И. Рыжик, Таблицы интегралов, рядов, сумм и произведений, Физматгиз, М., 1962.
10. Теплофизические свойства индивидуальных веществ, 1, Изд-во АН СССР, 1962.
11. Справочник химика, 1, Госхимиздат, 1963; М. И. Шапаронов, Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей, Изд. Моск. ун-та, 1963; Gmelins Handbuch, изд. 8, система № 9, часть В, 1953.
12. Л. А. Ротт, В. Б. Немцов, Э. Т. Брук-Левинсон, Докл. АН БССР, 13, 798, 1969.
13. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, Ж. орган. химии, 31, 1590, 2692, 1961.
14. А. Е. Луцкий, С. А. Михайленко, Ж. орган. химии, 32, 3054, 1962.