

УДК 537.226.1

Э. Т. БРУК-ЛЕВИНСОН, А. В. ЗАХАРОВ, Л. А. РОТТ

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ШТОКМАЙЕРОВСКОЙ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком АН БССР Р. И. Солоухиным)

Успехи теории жидкости связаны в основном с простыми жидкостями [1] и в меньшей степени коснулись жидкостей полярных, что объясняется в первую очередь большим числом степеней свободы, которые приходится учитывать при статистическом описании полярных систем. Ранее была построена статистическая теория дипольной поляризации системы жестких диполей в рамках метода условных распределений [2, 3]. С тех пор в этом методе был достигнут как идейный, так и технический прогресс [4], что позволяет подойти к изучению дипольной системы на новой, более совершенной основе.

Рассмотрим систему  $N$  жестких диполей, потенциальная энергия которой имеет вид

$$U_N = 1/2 \sum_{i \neq j}^N \Phi(\Omega_i, \Omega_j). \quad (1)$$

Здесь  $\Phi$  — потенциал межмолекулярного взаимодействия,  $\Omega_i = (\mathbf{q}_i, \mathbf{e}_i)$ ,  $\mathbf{q}_i$  — координата центра масс молекулы;  $\mathbf{e}_i = \mathbf{m}_i / |\mathbf{m}_i|$  — единичный вектор, характеризующий ориентацию диполя  $\mathbf{m}_i$ . Система занимает объем  $V$ , разделенный на  $N$  равных ячеек  $v_i = V/N$ . Будем учитывать лишь те состояния системы, когда каждая ячейка содержит одну молекулу. Такой ситуации отвечает последовательность функций распределения  $F_i(\Omega_i)$ ,  $F_{ij}(\Omega_i, \Omega_j)$  и т. д. [4].  $F_i(\Omega_i)$  есть плотность вероятности найти произвольную молекулу в точке  $\mathbf{q}_i \in v_i$  с ориентацией  $\mathbf{e}_i \in \alpha_i$  ( $\alpha_i$  — объем в пространстве угловых переменных частицы  $i$ ) при условии, что в остальных ячейках имеется по одной частице. Такие вероятности являются условными для пространственных и безусловными для угловых переменных.  $F_{ij}(\Omega_i, \Omega_j)$  определяет соответствующую плотность вероятности для двух частиц в разных ячейках. Эти функции связаны соотношением

$$F_i(\Omega_i) = \int_{\omega_j} d\Omega_j F_{ij}(\Omega_i, \Omega_j), \quad \omega_j = v_j \oplus \alpha_j \quad (2)$$

и могут быть представлены в виде [5]

$$F_i(\Omega_i) = Q^{-1} \exp \{-\beta \varphi_i(\Omega_i)\}, \quad (3)$$

$$F_{ij}(\Omega_i, \Omega_j) = Q^{-2} \exp \{-\beta [\Phi(\Omega_i, \Omega_j) + \varphi_{ij}(\Omega_i, \Omega_j)]\}, \quad (4)$$

$$Q = \int_{\omega} d\Omega \exp \{-\beta \varphi(\Omega)\}. \quad (5)$$



Здесь  $\beta$ —обратная температура,

$$\varphi_i(\Omega_i) = \sum_{l \neq i}^N \varphi_{i,l}(\Omega_i), \quad \varphi_{ij}(\Omega_i, \Omega_j) = \sum_{l \neq i,j}^N \varphi_{ij,l}(\Omega_i, \Omega_j), \quad (6)$$

а отдельные члены сумм в (6) определяются выражениями типа

$$\partial \varphi_{i,l}(\Omega_i) / \partial \Omega_i = \int_{\omega_j} d\Omega_j \partial \Phi(\Omega_i, \Omega_j) / \partial \Omega_i F_{ij}(\Omega_i, \Omega_j) / F_i(\Omega_i). \quad (7)$$

Величины  $\partial \varphi_{i,l}(\Omega_i) / \partial q_i$ ,  $\mathbf{e}_i \times \partial \varphi_{i,l}(\Omega_i) / \partial \mathbf{e}_i$  являются средней силой и средним моментом, действующими на частицу в точке  $\Omega_i \in \omega_i$  со стороны частицы в ячейке  $l$ . Для получения замкнутого уравнения привлечем процедуру разложения потенциалов средних сил на неприводимые части [6]. Применительно к полярной системе неприводимая часть потенциала  $\varphi_{ij,l}(\Omega_i, \Omega_j)$  определяется как

$$\psi_{ij,l}(\Omega_i, \Omega_j) = \varphi_{ij,l}(\Omega_i, \Omega_j) - \varphi_{i,l}(\Omega_i) - \varphi_{j,l}(\Omega_j). \quad (8)$$

Полагая теперь  $\psi_{ij,l}(\Omega_i, \Omega_j) = 0$ , что эквивалентно пренебрежению трехчастичными корреляциями, получим

$$F_{ij}(\Omega_i, \Omega_j) = \exp \{ \beta [\varphi_{i,j}(\Omega_i) + \varphi_{j,i}(\Omega_j) - \Phi(\Omega_i, \Omega_j)] \} F_i(\Omega_i) F_j(\Omega_j). \quad (9)$$

Подстановка (9) в (2) приводит к системе нелинейных интегральных уравнений для потенциалов:

$$\exp \{ -\beta \varphi_{i,j}(\Omega_i) \} = \int_{\omega_j} d\Omega_j \exp \{ \beta [\varphi_{j,i}(\Omega_j) - \Phi(\Omega_i, \Omega_j)] \} F_i(\Omega_i) F_j(\Omega_j). \quad (10)$$

Зная потенциалы, можно рассчитать свободную энергию системы

$$F = -N\beta^{-1} \ln \int_{\omega} d\Omega \exp \{ -\beta \Phi(\Omega) \}. \quad (11)$$

Главные особенности полярной жидкости как системы с внутренними вращательными степенями свободы проявляются прежде всего в структуре бинарной функции и, по-видимому, мало сказываются на унарной. Для макроскопически однородной жидкости унарную функцию можно считать постоянной по объему ячейки, что обеспечивается постоянством потенциала (6):  $\varphi_i(\Omega_i) = \text{const} \equiv \varphi$ . В результате

$$F_i(\Omega_i) = 1/(4\pi v), \quad (12)$$

$$F_{ij}(\Omega_i, \Omega_j) = \frac{1}{(4\pi v)^2} \exp \{ \beta [\varphi_{i,j}(\Omega_i) + \varphi_{j,i}(\Omega_j) - \Phi(\Omega_i, \Omega_j)] \}, \quad (13)$$

$$F = N\varphi, \quad (14)$$

$$\exp \{ -\beta \varphi_{i,j}(\Omega_i) \} = \frac{1}{4\pi v} \int_{\omega_j} d\Omega_j \exp \{ \beta [\varphi_{j,i}(\Omega_j) - \Phi(\Omega_i, \Omega_j)] \}. \quad (15)$$

Такова статистическая схема предлагаемого описания полярной жидкости.

Структура жидкости описывается бинарной функцией (13), определенной на десятимерном пространстве, что затрудняет анализ ее поведения. Смысл этой функции прежде всего в том, что она характеризует корреляции различных степеней свободы двух частиц. В связи с этим ограничимся рассмотрением корреляторов  $\langle \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \rangle$ ,  $\langle \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle$  и  $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle$ , где  $\mathbf{r}_i$ — координата молекулы, отсчитываемая от центра ячейки, а угловые скобки означают усреднение с помощью (13). С помощью этих корреляторов можно рассчитывать макроскопические величины, в частности диэлектрическую проницаемость [7]:

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi\beta}{3v} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} m^2 g. \quad (16)$$



Здесь  $g$  — корреляционный фактор, введенный Кирквудом. С помощью (13) его можно представить как

$$g = 1 + \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \rangle = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} z_l \langle \cos \gamma_l \rangle, \quad (17)$$

где  $l$  — номер координационной сферы относительно ячейки  $i$ ;  $z_l$  — координационное число;  $\gamma_l$  — угол между диполями.

Расчет корреляторов и  $\epsilon$  связан с решением интегрального уравнения (15). Для одномерного случая уравнение такого типа исследовалось

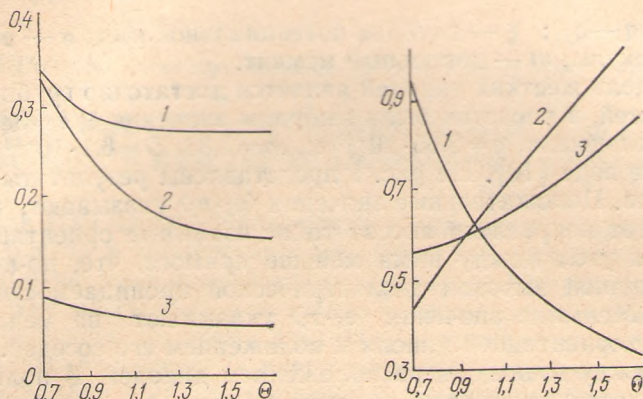


Рис. 1. Температурные зависимости корреляторов  $\langle \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \rangle$  (кривая 1),  $\langle \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle$  (2),  $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle$  (3) для частиц на первой координационной сфере (изохора  $v/\sigma^3 = 1,609$ ) при  $\mu^2/(\xi\sigma^3) = 3,43$

Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon \cdot 10^{-2}$  (кривая 1), давления  $P\sigma^3/\xi$  (2) и свободной энергии  $-\varphi/\xi$  (3) вдоль изохоры  $v/\sigma^3 = 1,609$  при  $\mu^2/(\xi\sigma^3) = 3,43$

А. С. Кронродом (см. [8]), доказавшим существование и единственность решения при некоторых требованиях к ядру, выполняющихся в данном случае, причем решение является пределом последовательных приближений, вычисляемых по формуле

$$\begin{aligned} \exp \{ -\beta \varphi_{i,j}^{(n+1)}(\Omega_i) \} &= \{ \exp \{ -\beta \varphi_{i,j}^{(n)}(\Omega_i) \} \times \\ &\times \int_{\omega_j} d\Omega_j \exp \{ \beta [\varphi_{i,j}^{(n)}(\Omega_j) - \Phi(\Omega_i, \Omega_j)] \} \}^{1/2}, \end{aligned} \quad (18)$$

и не зависит от выбора начального приближения. Для вычисления интегралов по пятимерному пространству использовался метод И. М. Соболя [9], основанный на применении рядов Хаара. В отличие от других методов вычисления многомерных интегралов, например метод Монте-Карло, в методе Соболя используется последовательность стационарных псевдослучайных чисел, и его можно применять не только для расчета интегралов, но и для решения нелинейных интегральных уравнений.

Результаты расчета некоторых величин вдоль пограничной кривой  
жидкость—пар при  $m^2/(\xi\sigma^3) = 3,43$

$\theta$	0,718	0,758	0,771	0,784	0,824	0,955
$v/\sigma^3$	1,609	1,609	1,610	1,613	1,620	1,665
$\langle \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \rangle$	0,332	0,321	0,318	0,316	0,309	0,297
$g$	4,98	4,85	4,82	4,79	4,71	4,56
$\epsilon_{\text{теор}}$	92,35	85,27	83,16	82,13	76,53	61,78
$\epsilon_{\text{эксп}}$	88,3	82,3	80,14	78,3	73,1	57,8



Вычислительная процедура была организована так, что значения функции в левой части (15) рассчитывались в тех же стационарных точках, которые использовались при вычислении интеграла в правой части, что позволяло без какой-либо интерполяции применять полученные значения функции на следующем шаге итерационной процедуры.

Конкретные расчеты проводились для системы с потенциалом Штокмайера:

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = 4\xi \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{m^2}{r_{ij}^3} (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j - 3\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}_{ij} \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_{ij} / r_{ij}^2). \quad (19)$$

Здесь  $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|$ ;  $\xi$  — глубина потенциальной ямы;  $\sigma$  — эффективный размер молекулы;  $m$  — дипольный момент.

Хотя модель жестких диполей является достаточно грубой для реальных жидкостей, в расчетах были выбраны значения  $\xi/k = 380$  К,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\sigma = 2,65 \cdot 10^{-10}$  м,  $m = 1,83$ ,  $D = 6,1 \cdot 10^{-28}$  Кл·м, соответствующие воде [10]. На рис. 1 представлены результаты вычисления корреляторов. Положительные значения  $\langle \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \rangle$  указывают, что основные вклады в этот коррелятор вносят такие взаимные ориентации диполей, при которых угол между ними меньше прямого, что, по-видимому, и служит причиной высокой диэлектрической проницаемости полярных жидкостей. Меньшие значения  $\langle \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle$  указывают на менее жесткую связь между ориентацией диполя и положением его соседей. Еще слабее эта связь между взаимным расположением диполей. В полном соответствии с общестатистическими представлениями все корреляторы уменьшаются с ростом температуры, но в наибольшей степени он сказывается на корреляции пространственных и угловых переменных. В таблице приведены расчетные и экспериментальные [11] значения  $\epsilon$  для воды со штокмайеровским потенциалом вдоль кривой равновесия жидкость—пар. Разумное совпадение величин  $\epsilon$  и характера температурной зависимости свидетельствует, что представленная теория в основном верно отражает характер межчастичной корреляции.

Были рассчитаны и термодинамические свойства полярной жидкости, исследованные ранее методом Монте-Карло [12]. На рис. 2 приведены изохоры  $\epsilon$ , свободной энергии и давления. Данные для давления близки к результатам метода Монте-Карло [13].

### Summary

A statistical approach to calculation of structural and dielectric properties of Stokmayer fluids based on the method of conditional distribution has been developed. Temperature dependence of angular and spatial variables correlators, the water static dielectric constant, Helmholtz specific free energy, and pressure have been calculated as function of temperature at constant volume.

### Литература

1. Физика простых жидкостей / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. М., 1971. 308 с. 2. Ротт Л. А., Немцов В. Б., Брук-Левинсон Э. Т. // ДАН БССР. 1969. Т. 13, № 9. С. 798—801. 3. Брук-Левинсон Э. Т., Немцов В. Б., Ротт Л. А. // ЖФХ. 1971. Т. 55, № 1. С. 12—17. 4. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М., 1979. 280 с. 5. Брук-Левинсон Э. Т., Белов В. В. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1975. № 3. С. 83—87. 6. Велов V. V., Brook-Levinson E. T. // Phys. Letters. 1980. Vol. 80A, N 4, P. 314—316. 7. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., 1960. 251 с. 8. Марченко Н. В. // ДАН СССР. 1961. Т. 137, № 3. С. 515—518. 9. Соболев И. М. Многомерные квадратурные формулы и функции Хаара. М., 1969. 286 с. 10. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961. 929 с. 11. Справочник химика. М., 1963. Т. 1. С. 1071. 12. Методы Монте Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. М., 1982. 400 с. 13. Yao J., Greensorn R. A., Chao K. C. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76, N 9. P. 4657—4664.