УДК 533.9

В. В. Белов, доцент (БГТУ)

СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИПОЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

С помощью обрыва бесконечной цепочки интегральных соотношений между частичными функциями распределения на уровне трехчастичных потенциалов средних сил получена замкнутая система двух нелинейных интегральных уравнений для полярной жидкости в однородном электрическом поле. Решение этой системы определяет унарную функцию распределения, с помощью которой можно вычислить средний дипольный момент и тем самым определить поляризацию среды. Использование линейной связи между электрической индукцией, напряженностью электрического поля и поляризацией дает возможность вычислить диэлектрическую проницаемость среды.

The closed system of nonlinear integral equations for a polar liquid in an external electrical field is deduced through truncation of the chain of integral equations for particle correlation functions on the level of the three-particle mean force potentials. The solution of the system determines the one-particle distribution function that can be used for the mean dipole moment and substance polarization calculation. The linear relation between the electric inductivity, the mean dipole moment and the substance polarization is used for calculating the substance dielectric permeability.

Введение. В работе [1] была получена замкнутая система нелинейных интегральных уравнений для полярной жидкости. Под полярной (дипольной) жидкостью в данной работе, как и ранее, понимается совокупность частиц, являющихся линейными жесткими диполями. Взаимодействие между ними определяется выражением (см. [2])

$$\Phi^L = \frac{\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2 r^2 - 3(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}, \qquad (1)$$

где $\mathbf{d}_1$ и $\mathbf{d}_2$ – дипольные моменты частиц; $\mathbf{r}$ – вектор, соединяющий их центры масс.

В качестве короткодействующей части Φ^S можно использовать потенциал твердых сфер или леннард-джонсовский потенциал 6–12. Взаимодействие вида (1) вносит специфические особенности (по сравнению с простой жидкостью) в статистическое описание системы, связанные, в первую очередь, с ее неизотропным характером и, следовательно, наличием большего числа степеней свободы у каждой частицы.

Система во внешнем поле. Будем рассматривать систему из N тождественных частиц, находящихся в однородном электрическом поле $\mathbf{E}^e$ и занимающих объем V.

Конфигурационный интеграл в этом случае имеет вид

$$Q_N = \int_\Gamma d1 \cdots \int_\Gamma dN \exp\left\{-\beta\left[U_N + \sum_k u(k)\right]\right\}, \qquad (2)$$

где $\beta = 1 / k_{\text{B}}T$. Здесь k_{B} – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; $\Gamma = V\Omega$, Ω – объем в пространстве угловых переменных, определяющих ориентацию диполей; обобщенные координаты обозначены целыми числами;

$$U_N = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^{N} \Phi(i, j), \qquad (3)$$

$\Phi(i, j) = \Phi(j, i)$ – потенциал межчастичного взаимодействия; $\Phi = \Phi^S + \Phi^L$;

$$u(k) = -\mathbf{E}^e \cdot \mathbf{d}(k) \qquad (4)$$

– потенциальная энергия диполя [2].

Вычисления по формуле (2) являются нереальными в силу чрезвычайно высокой кратности интеграла, поэтому используем альтернативный способ, связанный с введением частичных функций распределения [3]. Функции распределения групп из s частиц f_s (s = 1, 2, …) определяются интегрированием конфигурационной части гиббсовского распределения по координатам остальных $N - s$ частиц:

$$f_s(1, \ldots, s) = \int_\Gamma d(s+1) \ldots \int_\Gamma dN \exp\left[-\beta\left(U_N + \sum_k u(k)\right)\right]. \qquad (5)$$

Из определения (5) следует, что функции соседних порядков связаны между собой интегральным соотношением

$$f_s(1, \ldots, s) = \int_\Gamma d(s+1) f_{s+1}(1, \ldots, s, s+1), \qquad (6)$$

которое и будет положено в основу дальнейшего построения. С учетом последнего соотношения выражение для конфигурационного интеграла (2) приводится к виду

$$Q_N = \int_\Gamma d1 f_1(1). \qquad (7)$$

Функции распределения f_s, определяемые соотношением (5), с учетом аддитивного характера потенциальной энергии можно записать в иной форме

$$f_s(1,\ ...,\ s) = \exp\left[-\beta\left(U_s + \sum_{i=1}^{s} u(i)\right)\right]\times$$

$$\times\int_\Gamma d(s+1)...\int_\Gamma dN \exp\left[-\beta \sum_{j=s+1}^{N}\left(\sum_{i=1}^{j-1}\Phi(i,j) + u(j)\right)\right],$$

что позволяет выразить их через другие функции φ_s, имеющие смысл потенциалов средних сил:

$$Q^{N-s}\exp\left[-\beta\varphi_s(1,\ ...,\ s)\right] =$$

$$= \int_\Gamma d(s+1)...\int_\Gamma dN \exp\left[-\beta \sum_{j=s+1}^{N}\left(\sum_{i=1}^{j-1}\Phi(i,j) + u(j)\right)\right],$$

где Q – некоторый параметр, имеющий размерность объема.

Из двух последних соотношений следует, что

$$f_s(1,\ ...,\ s) =$$

$$= Q^{N-s}\exp\left\{-\beta\left[U_s + \varphi_s(1,\ ...,\ s) + \sum_{j=1}^{s} u(j)\right]\right\},$$

и это позволяет записать (6) в виде

$$\exp\left[-\varphi_s(1,\ ...,\ s)\right] = Q^{-1}\int_\Gamma dk \exp\left[-\sum_{n=1}^{s}\Phi(n,k) -\right.$$

$$\left. -\ \varphi_{s+1}(1,\ ...,\ s,k) - \sum_{j=1}^{s} u(j)\right]. \qquad (8)$$

Для сокращения записи здесь и в дальнейшем используются безразмерные потенциалы, полученные умножением размерных величин на β.

Для $s = 1$ $U_1 = 0$ и, следовательно,

$$f_1(1) = Q^{N-1}\exp\left[-\varphi_1(1) - u(1)\right], \qquad (9)$$

что при подстановке в (7) дает

$$Q_N = Q^{N-1}\int_\Gamma d1 \exp\left[-\varphi_1(1) - u(1)\right],$$

поэтому в качестве Q следует выбрать входящий сюда интеграл, т. е.

$$Q = \int_\Gamma d1 \exp\left[-\varphi_1(1) - u(1)\right], \qquad (10)$$

и тогда

$$Q_N = Q^N = \left\{\int_\Gamma d1 \exp\left[-\varphi_1(1) - u(1)\right]\right\}^N. \qquad (11)$$

Для получения работающих соотношений необходимо осуществить процедуру замыкания цепочки уравнений (6) или (8). По многим соображениям это лучше делать на уровне (8). Как показано в [4], можно ввести разложение потенциалов средних сил на неприводимые части вида

$$\varphi_s(1,\ ...,\ s) = \sum_{n=1}^{s}\ \sum_{1\le i_1<...<i_n\le s}\frac{N-s}{N-n}\omega_n(i_1,\ ...,\ i_n), \qquad (12)$$

$$\omega_1(i_1) \equiv \varphi_1(i_1).$$

Такое представление позволяет выполнить систематическую процедуру получения замкнутых уравнений отбрасыванием величин ω соответствующих порядков. В первом приближении можно положить $\omega_s = 0$ для $s > 2$. Тогда система (8) превратится в два уравнения:

$$\exp\left[-\varphi_1(1)\right] = \frac{1}{Q}\int_\Gamma d2 \exp\left[-\Phi(1,2) - \omega_2(1,2)\right]\times$$

$$\times\ \exp\left[-\frac{N-2}{N-1}\left(\varphi_1(1) + \varphi_1(2)\right) - u(2)\right], \qquad (13)$$

$$\exp\left[-\frac{N-2}{N-1}\left(\varphi_1(1) + \varphi_1(1)\right) - \omega_2(1,2)\right] =$$

$$= \frac{1}{Q}\int_\Gamma d3 \exp\left\{-\Phi(1,3) - \Phi(2,3) -\right.$$

$$-\ \frac{N-3}{N-1}\left[\varphi_1(1) + \varphi_1(2) + \varphi_1(3)\right] - u(3) -$$

$$\left. -\ \frac{N-3}{N-2}\left[\omega_2(1,2) + \omega_2(1,3) + \omega_2(2,3)\right]\right\}. \qquad (14)$$

После сокращения общих множителей будем иметь

$$\exp\left[\frac{-\varphi_1(1)}{N-1}\right] = \frac{1}{Q}\int_\Gamma d2 \exp\left[-\Phi(1,2) - \omega_2(1,2) -\right.$$

$$\left. -\ (N-2)(N-1)^{-1}\varphi_1(2) - u(2)\right], \qquad (15)$$

$$\exp\left[-\frac{\varphi_1(1) + \varphi_1(2)}{N-1} - \frac{\omega_2(1,2)}{N-2}\right] =$$

$$= \frac{1}{Q}\int_\Gamma d3 \exp\left[-\Phi(1,3) - \Phi(2,3) - \frac{N-3}{N-1}\varphi_1(3) -\right.$$

$$\left. -\ \frac{N-3}{N-2}(\omega_2(1,3) + \omega_2(2,3)) - u(3)\right]. \qquad (16)$$

Теперь нужно перейти к пределу $N \to \infty$, $V \to \infty$ при конечном значении $\rho = N/V$. При этом следует учесть, что система является однородной, но неизотропной вследствие нецентрального взаимодействия между диполями. Поэтому одночастичный потенциал средних сил, определяющий унарную функцию распределения, может зависеть от ориентации диполя, но не от его положения в пространстве. Тогда в (10) можно выполнить интегрирование по пространственным переменным, что даст объем системы, и поэтому

$$Q = V\int_\Omega d\Omega \exp\left[-\varphi_1(\Omega) - u(\Omega)\right] = Vq. \qquad (17)$$

Поскольку двухчастичные величины в правой части (15) должны стремиться к нулю на больших расстояниях, подынтегральное выражение необходимо регуляризовать путем вычитания единицы из экспоненциальной функции:

$$\exp\left[-\frac{\varphi_1(\Omega_1)}{N-1}\right]=\frac{1}{Vq}\int\limits_\Gamma d2\exp\left[-\frac{N-2}{N-1}\varphi_1(\Omega_2)\right]\times$$
$$\times\left\{\exp\left[-\Phi(1,2)-\omega_2(1,2)\right]-1+1\right\}\exp\left[-u(2)\right]=$$
$$=\frac{1}{Vq}\int\limits_\Gamma d2\exp\left[-\frac{N-2}{N-1}\varphi_1(\Omega_2)-u(\Omega_2)\right]h(1,2)+$$
$$+\frac{1}{Vq}\int\limits_\Gamma d2\exp\left[-\frac{N-2}{N-1}\varphi_1(\Omega_2)-u(\Omega_2)\right]. \quad (18)$$

Здесь введено обозначение

$$h(1,2)=\exp\left[-\Phi(1,2)-\omega_2(1,2)\right]-1. \quad (19)$$

Разложив теперь в ряд экспоненты, содержащие показатели $O(N^{-1})$, и устремив $N\to\infty$, получим

$$-\varphi_1(\Omega_1)=\frac{\rho}{q}\int d2\exp\left[-\varphi_1(\Omega_2)-u(\Omega_2)\right]h(1,2)+$$
$$+\frac{1}{q}\int\limits_\Omega d\Omega_2\varphi_1(\Omega_2)\exp\left[-\varphi_1(\Omega_2)-u(\Omega_2)\right]. \quad (20)$$

Структура последнего выражения с учетом определения (17) позволяет осуществить перенормировку одночастичного потенциала средних сил добавлением к нему константы, стоящей в правой части:

$$\varphi_1(\Omega_1)+\frac{1}{q}\int\limits_\Omega d\Omega_2\varphi_1(\Omega_2)\exp\left[-\varphi_1(\Omega_2)-u(\Omega_2)\right]\to$$
$$\to\varphi_1(\Omega_1),$$

в результате чего уравнение (20) примет вид

$$\varphi_1(\Omega_1)=$$
$$=-\frac{\rho}{q}\int d2\exp\left[-\varphi_1(\Omega_2)-u(\Omega_2)\right]h(1,2). \quad (21)$$

Интегрирование по пространственным переменным здесь ведется в бесконечных пределах.

Проведем теперь аналогичные выкладки в уравнении (16). Выделим в его правой части не зависящие от N множители и выполним регуляризацию:

$$\frac{1}{Vq}\int\limits_\Gamma d3\exp\left[-\varphi_1(\Omega_3)\right]\exp\left[\frac{\omega_2(1,3)+\omega_2(2,3)}{N-2}\right]\times$$
$$\times\exp\left[\frac{2\varphi_1(\Omega_3)}{N-1}\right]\left\{\left[h(1,3)+1\right]\left[h(2,3)+1\right]-1+1\right\}\times$$
$$\times\exp\left[-u(\Omega_3)\right]=$$
$$=\frac{1}{Vq}\int\limits_\Gamma d3\exp\left[-\varphi_1(\Omega_3-u(\Omega_3))\right]\left[h(1,3)h(2,3)+\right.$$
$$\left.+h(1,3)+h(2,3)\right]+\frac{1}{Vq}\int\limits_\Gamma d3\exp\left[-\varphi_1(\Omega_3)-u(\Omega_3)\right]\times$$
$$\times\left[1+\frac{2\varphi_1(\Omega_3)}{N-1}+\frac{\omega_2(1,3)+\omega_2(2,3)}{N-2}+\cdots\right]. \quad (22)$$

Первое слагаемое в последнем интеграле, как видно из (17), равно единице, второе является величиной $O(N^{-1})$:

$$\frac{2}{Vq(N-1)}\int\limits_\Gamma d3\varphi_1(\Omega_3)\exp\left[-\varphi_1(\Omega_3)-u(\Omega_3)\right]=$$
$$=\frac{2}{qN}\int\limits_\Omega d\Omega_3\varphi_1(\Omega_3)\exp\left[-\varphi_1(\Omega_3)-u(\Omega_3)\right]. \quad (23)$$

Все остальные слагаемые в этом интеграле представляют собой величины более высокого порядка малости. Поэтому после предельного перехода в (16) будем иметь

$$-\varphi_1(\Omega_1)-\varphi_1(\Omega_2)-\omega_2(1,2)=$$
$$=\frac{\rho}{q}\int d3\exp\left[-\varphi_1(\Omega_3)-u(\Omega_3)\right]h(1,3)h(2,3)+$$
$$+\frac{\rho}{q}\int d3\exp\left[-\varphi_1(\Omega_3)-u(\Omega_3)\right]h(1,3)+$$
$$+\frac{\rho}{q}\int d3\exp\left[-\varphi_1(\Omega_3)-u(\Omega_3)\right]h(2,3)+$$
$$+\frac{2}{q}\int\limits_\Omega d\Omega_3\varphi_1(\Omega_3)\exp\left[-\varphi_1(\Omega_3)-u(\Omega_3)\right]. \quad (24)$$

Как видно из этого выражения, здесь тоже возможна перенормировка одночастичных потенциалов, аналогичная той, которая была выполнена ранее; формально это достигается отбрасыванием последнего слагаемого в правой части (24). Учет (21) приводит к уничтожению одночастичных потенциалов в левой и соответствующих интегралов в правой частях уравнения (24), так что окончательно оно приобретает следующий вид:

$$\omega_2(1,2)=$$
$$=-\frac{\rho}{q}\int d3\exp\left[-\varphi_1(\Omega_3)-u(\Omega_3)\right]h(1,3)h(2,3). \quad (25)$$

Уравнения (21), (25) дают возможность вычислить одночастичную функцию распределения:

$$F_1(1)=Q^{-1}f_1(1)=Q^{-1}\exp\left[-\varphi_1(\Omega)-u(\Omega)\right], \quad (26)$$

с помощью которой можно найти средний дипольный момент:

$$<\mathbf{d}>=\int\limits_\Gamma d1\mathbf{d}(1)F_1(1)=$$
$$=\frac{1}{q}\int\limits_\Omega d\Omega\mathbf{d}(\Omega)\exp\left[\mathbf{E}^e\cdot\mathbf{d}(\Omega)-\varphi_1(\Omega)\right] \quad (27)$$

и, таким образом, определить поляризацию рассматриваемой среды в дипольном приближении:

$$\mathbf{P} = \rho < \mathbf{d} >. \tag{28}$$

Поляризация, как известно [5], определяет электрическое поле $\mathbf{E}$ в диэлектрике одним из уравнений Максвелла:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\nabla \cdot \mathbf{P},$$

решение которого в общем случае имеет вид [6]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^e - \nabla \int_V d^3 r' \frac{\nabla' \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \tag{29}$$

В дополнение к соотношению (29) используется еще одно, отражающее линейную связь между векторами электрической индукции и напряженности электрического поля и обычно записываемое в виде [5]

$$(\varepsilon - 1)\mathbf{E} = 4\pi \mathbf{P}, \tag{30}$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды.

Заключение. Получена замкнутая система двух нелинейных интегральных уравнений, решение которой позволит рассчитать поляризацию среды, состоящей из жестких диполей, что, в свою очередь, откроет возможности для нахождения диэлектрической проницаемости рассматриваемого объекта.

Литература

1. Белов, В. В. Интегральные уравнения для полярной жидкости / В. В. Белов // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2006. – Вып. XIV. – С. 35–38.
2. Ландау, Л. Д. Теория поля / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1967. – 458 с.
3. Боголюбов, Н. Н. Избранные труды: монография: в 3 т. / Н. Н. Боголюбов. – Киев: Наукова думка, 1970. – Т. 2. – 522 с.
4. Белов, В. В. Новые интегральные уравнения для простых жидкостей / В. В. Белов // Докл. акад. наук БССР. – 1988. – Т. 32, № 2. – С. 116–119.
5. Ландау, Л. Д. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1982. – 620 с.
6. Де Гроот, С. Р. Электродинамика / С. Р. де Гроот, Л. Г. Сатторп. – М.: Наука, 1982. – 560 с.

Поступила в редакцию 31.03.2010