

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ БИНАРНОЙ СМЕСИ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

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

При доведении общих выражений для диэлектрической проницаемости в теории дипольной поляризации [1—3] до конкретных вычислений встречаются затруднения, связанные с необходимостью выполнения статистического усреднения. В работе [4] показана возможность преодоления в известной мере этих трудностей применительно к чистым полярным жидкостям. Весьма существенно, что удалось количественно оценить корреляционную зависимость между пространственными и угловыми переменными диполей (рассматривается система жестких диполей). Представляет интерес обобщить указанные результаты на двойные системы.

По-прежнему исходной является теория Фрелиха [1], в которой общее выражение для диэлектрической проницаемости ϵ имеет вид

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

где V — объем сферического образца в бесконечной однородной области диэлектрика, T — температура, M — момент образца, равный сумме моментов отдельных диполей m , а скобки означают усреднение с помощью конфигурационной части распределения Гиббса D_n .

В дальнейшем используем статистический метод условных распределений для двойных систем [5] и ограничимся основным приближением F_{11} . В рамках этого приближения можно записать

$$\begin{aligned} \langle M^2 \rangle = & \sum_p \int_{v_1, \omega_1} dq_1 d\omega_1 \dots \int_{v_n, \omega_n} \left\{ \sum_{k=a, b} \sum_{i, j=1}^{n_k} m_k(q_i, \omega_i) m_k(q_j, \omega_j) + \right. \\ & \left. + 2 \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_b} m_a(q_i, \omega_i) m_b(q_j, \omega_j) \right\} D_n dq_n d\omega_n. \end{aligned} \quad (2)$$

В первой сумме производится суммирование по p различным состояниям; n_a и n_b — числа частиц сортов a и b ; q — координаты центра инерции диполя, ω — угловые переменные.

Используя определение коррелятивной функции $F_{ik}^{(k)}(i, k = a, b)$, а также вероятностное представление

$$F_{i1}^{(k)}(q, \omega, q', \omega') = \frac{N_i}{4\pi v} \varphi_{ik}(q, \omega, q', \omega') F_{i1}(q', \omega'), \quad (3)$$

$$N_i = \frac{n_i}{n}, \quad n = n_a + n_b, \quad v = V/n$$

и то, что для простой жидкости $F_{i1} \cong \frac{N_i}{4\pi v}$, перепишем (2) в виде

$$\langle M^2 \rangle = n[N_a^2 m_a^2 g_{aa} + N_b^2 m_b^2 g_{bb} + 2N_a N_b m_a m_b (g_{ab} - 1)], \quad (4)$$

где g_{ik} — корреляционный параметр (координационное число),

$$g_{ik} = 1 + \frac{1}{4\pi v} \int_{v=v_{1,0}} \cos \gamma \varphi_{ik} dq' d\omega' \quad (5)$$

(γ — угол между направлениями двух диполей).

Используя потенциал Штокмайера ψ и возможность аппроксимации функции φ в виде [6]

$$\varphi = A \cdot \exp \left\{ -\frac{\psi(r+a)}{kT} \right\}, \quad (6)$$

окончательно получим

$$g_{ik} = 1 + \frac{m_i^3 m_k^3 10^{-2}}{\xi_{ik}^3 \sigma_{ik}^6 v} \left\{ 2,47 (T^*)^{-5/2} \cdot \exp \left(\frac{1}{T^*} \right) [1 + \Phi(1/(T^*)^{1/2})] - \right. \\ \left. - 3,45 \cdot 10^{-2} \left(\frac{m_i m_k}{\xi_{ik} \sigma_{ik}^3} \right)^2 (T^*)^{-4} \left[\frac{\sqrt{\pi} \cdot \exp(1/T^*) [1 + \Phi(1/(T^*)^{1/2})]}{(T^*)^{1/2}} + 1 \right] \right\}, \quad (7)$$

где $T^* = kT / \xi_{ik}$, ξ и σ — параметры потенциала, $\Phi(x)$ — интеграл вероятности. Проверка расчетных и опытных данных [7] для смеси $\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{CS}_2 (m_b = 0)$ показывает, что приведенная статистическая теория дает правильную оценку дипольной поляризации (в том числе и концентрационную зависимость).

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова
Минск

Поступила
19.III.1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд. иностр. лит., М., 1962.
2. F. Harris, B. Alder, J. Chem. Phys., **22**, 1806, 1954.
3. A. D. Buckingham, Proc. Roy. Soc., **A38**, 235, 1956.
4. Л. А. Ротт, В. Б. Немцов, Э. Т. Брук-Левинсон, Докл. АН БССР, **13**, 798, 1969.
5. Л. А. Ротт, Ж. физ. химии, **32**, 2845, 1958.
6. В. С. Вихренко, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, Физические параметры тепло- и массопереноса, т. 7, «Наука и техника», Минск, 1968.
7. H. Loiseluer, Contribution a l'étude des systemes binaires liquides. Thèses, Lion, 1965.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 1086-69 Деп. от 23 октября 1969 г.