

УДК 539.196: 536.758

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ ДИПОЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ СФЕР.
ТЕОРИЯ АССОЦИАТИВНЫХ РАВНОВЕСИЙ

© 2011 Г.Б. Литинский*

Национальный технический университет "ХПИ", военный факультет, Харьков

Статья поступила 24 ноября 2009 г.

С доработки — 5 мая 2010 г.

Модель заторможенного вращения молекул использована для обобщения теории ассоциативных равновесий на случай плотной жидкости дипольных твердых сфер (ДТС). Получены выражения для "ориентационной" константы ассоциации и фактора Кирквуда жидкости ДТС, которые хорошо согласуются с машинным экспериментом в высокотемпературной области.

Ключевые слова: теория ассоциативных равновесий, константа ассоциации, фактор Кирквуда, жидкость дипольных твердых сфер.

ВВЕДЕНИЕ

Теория ассоциативных равновесий (АР) используется в физике конденсированного состояния вот уже более 100 лет [1, 2]. Система взаимодействующих частиц в этой теории моделируется идеальной смесью различных по величине и форме кластеров. Кластеры считаются жесткими — их внутренние степени свободы "заморожены", так что свойства системы определяются *трансляционными* степенями свободы кластеров и набором констант химического равновесия K_n соответствующих реакций ассоциации:

$$A_{n-1} + A_1 = A_n. \quad (1)$$

Структура кластеров зависит от типа межмолекулярного потенциала: для изотропных взаимодействий это "капли" — объемные кластеры, а для анизотропных ("химических" или дипольных) — цепочечные ассоциаты. В этом случае, обычно, полагают: $K_n = (K_2)^n$ при $n > 2$.

Наряду с очевидными достоинствами теория АР обладает и существенным недостатком: она не дает рецепта вычисления основного параметра теории — константы ассоциации K_2 . Ситуация изменилась после работы де Жена и Пинкуса [3], получивших асимптотическое выражение для константы димеризации K_2 дипольных твердых сфер (ДТС), справедливое в *газовой* области — при низких температурах и плотностях

$$K_2(z) \sim \frac{4\pi\sigma^3}{9} \left(\frac{e^z}{z^3} \right), \quad (2)$$

где $z = 2\beta d^2/\sigma^3$ — безразмерный параметр дипольного взаимодействия двух частиц в газе; d — дипольный момент; σ — диаметр ТС; $\beta = (kT)^{-1}$. С тех пор это выражение служит основой для описания полярных флюидов и ферроколлоидов [4].

Еще одним недостатком теории АР является то, что, вообще говоря, она применима лишь для разреженных газов, так что прямое распространение этого подхода на плотные системы, в которых основными являются *вращательные* и *колебательные* степени свободы, оказывается невозможным. В таких плотных сильнодействующих системах становится неопределенным и само понятие кластера как кинетически независимой частицы.

* E-mail: litinskii@yandex.ru

В то же время на уровне полуэмпирической модели, в которой константа ассоциации K_2 не вычисляется, а служит подгоночным параметром, теория АР и по сей день широко используется в физической химии для описания полярных жидкостей [5]. Так, например, в [6] получено выражение для фактора Кирквуда цепочно-ассоциированной жидкости:

$$g_K = \frac{c\sqrt{1+4\rho K_2} - (1-c^2)\rho K_2}{c - (1-c)^2\rho K_2}, \quad (3)$$

где $\rho = N/V$ — плотность; $c = \cos\theta$ — фиксированный валентными связями косинус угла между дипольными моментами молекул в цепочках. Вычисленная по экспериментальным данным о температурной зависимости диэлектрической проницаемости жидкого HF константа димеризации K_2 приводит к хорошему согласию рассчитанной и экспериментальной энергии H-связи при выборе валентного угла $\alpha(\text{F—F—F}) = (\pi - \theta) = 134^\circ$ (в жидкой HCN этот угол близок к 180°).

Бликий к теории АР подход к описанию плотных полярных жидкостей был предложен в работах [7, 8]. В этой модели заторможенного вращения молекул (МЗВМ) ведущую роль в описании термодинамических и диэлектрических свойств плотных систем играют **вращения** частиц, в то время как трансляционные степени свободы считаются замороженными.

Основным структурным элементом в МЗВМ является бесконечный перколяционный кластер — статистическая цепочка связанных друг с другом дипольными силами полярных молекул, находящихся в наиболее выгодной конфигурации голова к хвосту. Частицы фиксированы в своих положениях равновесия — в цепочке они могут совершать лишь заторможенные вращения (либрации) вблизи минимума потенциала. Помимо бесконечной цепочки имеется также небольшое число свободно вращающихся частиц и конечных кластеров, не принадлежащих в данный момент цепочке.

Под влиянием тепловых флуктуаций частицы в цепочке могут преодолевать барьеры вращения, что приводит к разориентации моментов соседних частиц и разрыву цепи, однако, благодаря наличию свободных частиц, она тут же образуется вновь, так что конфигурация (траектория) цепочки постоянно меняется, проходя всякий раз по совершенно другим частицам жидкости. Таким образом, вместо набора квазихимических равновесий (1) в этой модели рассматриваются *конформационное* равновесие одной бесконечной цепочки ДТС.

Ясно, что такое представление жидкости справедливо при достаточно низких температурах (выше порога перколяции), и при повышении T бесконечный кластер распадется на множество конечных. Критическая температура такого геометрического перехода отвечает максимуму теплоемкости [12] и равна $T_c \sim 0,35$. Эта оценка получена на основе модели АР для жидкости ДТС, развитой в [13], на основе выражения для константы ассоциации K_2 [14] для этой системы.

В этом сообщении мы уточним выражение для K_2 [14] плотной жидкости ДТС и на ее основе получим выражение для фактора Кирквуда в соответствующей модели АР. В заключении мы обсудим вопросы, связанные с обоснованием МЗВМ, а также рассмотрим возможные типы структурных превращений в жидкости ДТС.

МОДЕЛЬ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Квазиодномерное представление трехмерной полярной жидкости в МЗВМ позволяет сильно упростить вычисление различных средних значений. Так, в приближении взаимодействия ближайших соседей статсумма цепочки ДТС выражается через конфигурационный интеграл пары ближайших частиц жидкости:

$$q_d^{(1)}(a) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \exp(-\beta u_{dd}(\theta)) \sin \theta d\theta = \left(\frac{\sin h(a)}{a} \right), \quad (4)$$

где $\beta u_{dd}(\theta) = -a \cos(\theta)$ — потенциал, а

$$a = 2\beta d^2 / r^3 = z\rho \quad (5)$$

— параметр дипольного взаимодействия; $\rho = N\sigma^3/V$ — приведенная плотность; r — среднее расстояние между ближайшими соседями в цепочке (частицами жидкости). Для плотных систем эту величину можно оценить из ячеечного соотношения:

$$r = r_1 \sim \rho^{-1/3}. \quad (6)$$

В этом приближении статсумма цепочки распадается в произведение N статсумм (4), так что дипольный вклад в свободную энергию жидкости ДТС равен:

$$\beta F_d^{(1)} / N = \beta(F - F_{HS}) / N = -\ln[\sinh(a) / a], \quad (7)$$

где F_{HS} — свободная энергия жидкости твердых сфер.

Дальнейшее уточнение модели возможно путем учета взаимодействия с более удаленными по цепи — вторыми соседями. Приближенное выражение для свободной энергии цепочки в этом случае получено в [9] и имеет вид:

$$\beta F_d^{(2)} / N = \beta F_d^{(1)} / N - \alpha a L^2(a) - \ln(I_0(x)), \quad (8)$$

где $x = -\alpha a(1 - L^2)/2$; $I_0(x)$ — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка; $\alpha = (r_1/r_2)^3$ — параметр, характеризующий вклад вторых соседей в цепочке, расположенных на среднем расстоянии r_2 . В плотной жидкости $r_2 \sim 1,8r_1$, так что $\alpha = 0,1715$.

Диэлектрические свойства жидкости ДТС определяются фактором Кирквуда. Эта величина характеризует средний размер цепочки и непосредственно связана с важнейшим параметром теории полимеров — характеристическим отношением C_∞ [10]:

$$g_K(a) = (1 + C_\infty) / 2. \quad (9)$$

В приближении взаимодействия ближайших соседей [7]

$$g_K(a) = (1 - L(a))^{-1}, \quad (10)$$

а с учетом вторых соседей [11]

$$g_K(a) = \frac{1 - L(a)I(x)}{(1 - L(a))(1 + I(x))}, \quad (11)$$

где

$$L(a) = \coth(a) - 1/a = \langle \cos(\theta) \rangle \quad (12)$$

— функция Ланжевена — средний косинус угла между дипольными моментами соседних частиц в цепочке; $I_1(x)$ — модифицированная функция Бесселя первого порядка, а

$$I(x) = I_1(x) / I_0(x) = \langle \cos(\phi) \rangle \quad (13)$$

— средний косинус двугранного угла между диполями вторых соседей.

ТЕОРИЯ АР ДЛЯ ЖИДКОСТИ ДТС

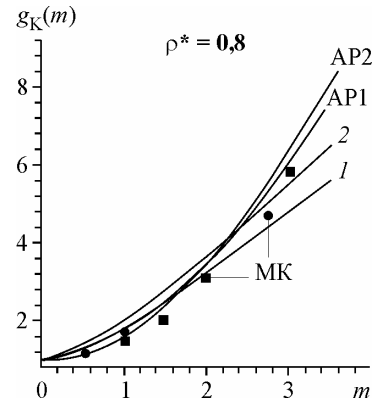
С точки зрения теории перколяции представление о бесконечной цепочке связанных частиц, моделирующей полярную жидкость в МЗВМ, соответствует состоянию за порогом протекания и реализуется при достаточно низких температурах. По мере увеличения температуры бесконечная цепочка должна разрушаться — происходит перколяционный переход к равновесной смеси цепочек *конечной* длины. При таком (геометрическом) переходе, поскольку плотность системы не меняется, основными, по-прежнему, остаются вращательные степени свободы.

Для такой модели жидкости нетрудно получить выражение для ориентационной константы ассоциации ДТС — она пропорциональна отношению фазового объема связанного состояния двух ближайших диполей к объему свободных (не связанных) частиц [14]:

$$K_2(a) \sim \sigma^3 \frac{\int_{\pi/2}^{\pi/2} \exp(-\beta u_{dd}(\theta)) \sin \theta d\theta}{\int_{\pi/2}^{\pi/2} \exp(-\beta u_{dd}(\theta)) \sin \theta d\theta} \sim \sigma^3 \exp(a). \quad (14)$$

Зависимость фактора Кирквуда жидкости ДТС с плотностью $\rho^* = \rho\sigma^3 = 0,8$ от приведенного квадрата дипольного момента $m = \beta d^2/\sigma^3$.

Кривые 1 и 2 — приближение взаимодействия ближайших (12) и вторых (13) соседей МЗВМ; AP1 и AP2 — модифицированная теория AP — формула Коула (3) с константами $K_2(a)$ (14) и (16). Кружки и квадраты — данные метода МК [19, 20]



Это выражение, однако, справедливо лишь при низких температурах ($a \gg 1$), в то время как в противоположном случае высоких температур ($a \ll 1, T \rightarrow \infty$) приводит к неправильному предельному значению: $K_2 \rightarrow \sigma^3$. Формула (14) широко используется (с заменой параметра a на его газовое значение z) в теории полимеризующихся систем (living polymers) [12], а также при описании полярных флюидов и феррожидкостей [15—17].

Более точное выражение для константы ассоциации можно получить, если учесть в (14) наряду с импульсным (отношение интегралов) и конфигурационный вклад в объем связанных состояний. Этот вклад представляет собой половину объема молизации — области пространства, где потенциальная энергия взаимодействия двух диполей превышает их среднюю кинетическую энергию [18]:

$$w(z) \sim 4\pi(\beta d^2 / \sigma^3) / 6 = (\pi/3)a\rho^{-1}. \quad (15)$$

Формула (15) справедлива для изотропных потенциалов, а для анизотропного дипольного взаимодействия служит верхней границей. Более точное выражение для $w(z)$ можно получить, если интегрировать не по всей поверхности единичной сферы (4π), а лишь по углам, отвечающим притяжению между двумя параллельными диполями ($\cos^2(\theta) < 1/3$), что уменьшает $w(z)$ примерно в 5 раз и дает

$$K_2(a) \approx 0,2a\rho^{-1}\exp(a). \quad (16)$$

Это выражение для константы ассоциации имеет правильную асимптотику как при высоких, так и при низких температурах.

Используя формулы (14) и (16), нетрудно получить выражение для фактора Кирквуда жидкости ДТС в модели AP. Для этого можно воспользоваться приведенной выше формулой Коула (3), в которой, однако, следует учесть, что параметр c уже не фиксирован валентными силами, а представляет собой *средний* косинус угла между дипольными моментами ДТС (12):

$$c = \langle \cos(\theta) \rangle = L(a). \quad (17)$$

На рисунке приведены зависимости фактора Кирквуда $g_K(m)$ жидкости ДТС с плотностью $\rho^* = \rho\sigma^3 = 0,8$ от приведенного квадрата дипольного момента $m = \beta d^2/\sigma^3$ частиц. Кружки и квадраты — данные метода Монте-Карло [19, 20]; кривые 1 и 2 — приближение взаимодействия ближайших (12) и вторых (13) соседей МЗВМ, а кривые AP1 и AP2 — расчет по модифицированной теории AP — формула (3) с константами (14) и (16).

Как видим, обе модели для константы ассоциации ДТС (14) и (16) дают близкие результаты и хорошо описывают высокотемпературную ($m < 2—3$) часть кривой $g_K(m)$. В этой области (ниже порога перколяции) теория AP, как и ожидалось, лучше согласуется с экспериментом, чем МЗВМ.

При низких температурах лучшей, по-видимому, является МЗВМ, хотя имеющиеся данные машинных экспериментов не позволяют с уверенностью это утверждать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В модели заторможенного вращения молекул (ориентационная) динамика частиц жидкости моделируется конформационной динамикой бесконечной "статистической" цепочки ДТС. Такая модель, в которой вместо вращений отдельных частиц рассматривается динамика *макроскопического* объекта — идеальной цепочки ДТС — вполне аналогична эйнштейновской или дебаевской модели твердого тела, в которых колебательная динамика связанных гармониче-

ских осцилляторов оказывается эквивалентной динамике невзаимодействующих нормальных колебаний – макроскопических пространственных объектов (волн), образованных этими частицами. При этом в МЗВМ *двумерному* вращательному движению частицы отвечает *двумерный фрактальный* объект — бесконечная идеальная цепочка.

Подход к микроскопической теории неупорядоченных тел, основанный на фрактальных представлениях, интенсивно развивается в последние четверть века — начиная с работы [21]. В таких системах (аморфные тела, стекла, полимеры) отсутствует трансляционная симметрия, но их структура обладает свойством самоподобия — масштабной симметрией. Такую же симметрию имеют и *фракталы* — математические объекты, введенные в физику в Б. Мандельбротом [22].

Следует также сказать, что рассмотренный выше перколяционный переход “бесконечная цепочка—смесь ассоциатов конечной длины”, по-видимому, не единственный возможный переход в плотных полярных жидкостях. При достаточно низких температурах возможен также переход типа золь-гель — от линейной (цепочечной) к разветвленной (сетчатой) структуре. В жидкости квадрупольных твердых сфер такая структура имеет место при любых температурах [23], благодаря наличию трех одинаковых по энергии направлений ассоциации в квадрупольном потенциале. В случае дипольного взаимодействия двумя дополнительными (к продольному ферромагнитному) направлениям ассоциации служат поперечные (антиферромагнитные) направления, энергия взаимодействия частиц в которых в 2 раза меньше, чем в продольной цепочке [24—26]. Экспериментальное подтверждение образования таких структур во флюидах ДТС получено в работе [27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dolezalek F. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). – 1908. – **64**. – P. 727.
2. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966.
3. de Gennes P.G., Pincus P.A. // Phys. Condens. Mater. – 1970. – **11**. – P. 189.
4. Teixeira P.I.C., Tavares J.M., Telo da Gama M.M. // J. Phys.: Cond. Mat. – 2000. – **12**. – P. R411.
5. Дуров В.А. Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей / Ред. М.И. Шахпаронов, Л.П. Филиппов. – М.: МГУ, 1986.
6. Cole R.H. // J. Chem. Phys. – 1973. – **59**, N3. – P. 1545.
7. Литинский Г.Б. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 5. – С. 843.
8. Литинский Г.Б. // Вестн. Харьк. ун-та (Химия). – 1999. – № 3. – С. 59.
9. Литинский Г.Б. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 86.
10. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. – М.: Мир, 1971.
11. Литинский Г.Б. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 5. – С. 907.
12. Rouault Y., Milchev A. // Phys. Rev. – 1995. – **E51**, N 6. – P. 5905.
13. Литинский Г.Б. // Вестн. Харьк. ун-та (Химия). – 2008. – № 16. – С. 71.
14. Литинский Г.Б. // Изв. РАН. Сер. физич. – 2009. – **73**, № 7. – С. 969.
15. van Roij R. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **76**, N 18. – P. 3348.
16. Зубарев А.Ю., Исакова Л.Ю. // ЖЭТФ. – 1995. – **107**, № 5. – С. 1534.
17. Zubarev A.Yu., Iskakova L.Yu. // Physica. – 2004. – **A335**, N2. – P. 325.
18. Хилл Т. Статистическая механика. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960.
19. Isbister D.J., Freasier B.C. // Mol. Phys. – 1981. – **43**, N 4. – P. 799.
20. Valisko M., Boda D. // Condens. Matter. Phys. – 2005. – **8**, N 2. – P. 357.
21. Alexander S., Orbach R. // J. Phys. Lett. – 1982. – **43**, N 17. – P. L625.
22. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: ИКИ, 2002.
23. Литинский Г.Б. // Теплофизика высоких температур. – 2010. – **48**, № 1. – С. 32.
24. Thusty T., Safran S.A. // Science. – 2000. – **290**, N 11. – P. 1328.
25. Kalyuzhnyi Y.V., Protsykevych I.A., Cummings P.T. // Europhys. Lett. – 2007. – **80**, N 5. – P. 56002.
26. Литинский Г.Б. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, N 6. – С. 1119.
27. Camp P.J., Shelley J.C., Patey G.N. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – **84**, N 1. – P. 115.