

УДК 539.196: 536.758

МОДЕЛЬ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ДЛЯ ДИПОЛЬНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМ.

© 2003 С.А.Борисов*, Г.Б. Литинский*

Данное сообщение является продолжением работы [1] и посвящено расчету термодинамических функций (ТФ) и критических параметров фазовых переходов в решеточных дипольных системах в рамках модели заторможенного вращения молекул (МЗВМ). Здесь мы воспользуемся полученными в работах [2,3] приближенными формулами, учитывающими вклад вторых соседей и получим более точные ТФ и критические параметры различных решеточных дипольных систем. Модель заторможенного вращения молекул с учетом взаимодействия первых и вторых соседей использована для вычисления критических параметров и термодинамических функций системы диполей на простой кубической решетке. Сравнение с расчетами методом Монте-Карло внутренней энергии решеточной модели обнаруживает хорошее согласие с машинным экспериментом во всей области температур. Теплоемкость системы имеет максимум при $T_c^* \sim 0.7$, в то время как расчет из уравнения состояния дает $T_c^* \sim 0.8$, что согласуется с МК-оценкой критической температуры ($T_c^* \sim 0.95$).

Потенциал взаимодействия частицы с двумя предыдущими по цепи соседями запишем в виде:

$$u_{d2}(\theta_1, \theta_2, \varphi) = -J_1 \cos\theta_1 - J_2 [\cos\theta_1 \cos\theta_2 + d \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi], \quad (1)$$

где θ_1, θ_2 – углы, образованные данным диполем с ближайшим и следующим за ближайшим (вторым) соседом; φ – двугранный угол между вторыми соседями; d – параметр анизотропии потенциала [3]. При $d = -1$ потенциал (1) представляет диполь-дипольные взаимодействия, при $d = 1$ – взаимодействия в (симметричной) гейзенберговской, а при $d = 0$ – в изинговой магнитной цепочке (в последнем случае, конечно, $\cos\theta_i = \pm 1$)

Первое слагаемое в (1) описывает взаимодействие частицы с ближайшим соседом, находящимся на (среднем) расстоянии $a = r_1 \sim \rho^{-1/3}$ так что параметр диполь-дипольного взаимодействия с ближайшим соседом – $J_1 = 2\mu^2/a^3 = 2\rho\mu^2$; второе – взаимодействие с предыдущим диполем, расположенным на расстоянии r_2 от первого (как обычно, $\rho = N/V$ – плотность жидкости, $\beta = (kT)^{-1}$, а μ – дипольный момент частицы, a – параметр решетки).

В плотной жидкости расстояние r_2 соответствует второму пику парной корреляционной функции, находящемуся при $r_2 \sim 1.8r_1$, поэтому $J_2 = 2\mu^2/r_2^3 = 2\alpha\rho\mu^2 = \alpha J_1$ и

$$\alpha = (r_1/r_2)^3 = (1.8)^{-3} = 0.1715$$

– представляет собой параметр, характеризующий вклад вторых соседей в ТФ системы.

В решеточных системах расстояние до вторых соседей определяется геометрией кристалла и для простой кубической решетки $r_2 = \sqrt{2}a$ так, что в этом случае

$$\alpha = 0.353 \quad (2)$$

Вычисление статистической суммы для потенциала (1) в аналитическом виде невозможно, однако в [3] нам удалось получить достаточно точное при низких температурах приближенное выражение для статсуммы дипольной цепочки:

$$Zd2(z) = \{[sh(z)/z] \exp(\alpha z L2) I_0(y)\}^N = Zd1(z) [\exp(\alpha z L2) I_0(y)]^N \quad (3)$$

где: $z = \beta J_1 = 2\beta\rho\mu^2$ – безразмерный параметр диполь-дипольного взаимодействия; $L = \text{cth}(z) - 1/z$ – функция Ланжевена; $I_0(y)$ – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка;

* Харьковский гвардейский институт танковых войск

$$y = d\alpha z (1 - L^2),$$

а $Z_{d1}(z)$ – статсумма цепочки с взаимодействием лишь между ближайшими соседями.

Логарифмируя выражение (3) получим свободную энергию F_{d2} дипольной цепочки, которая и моделирует рассматриваемую трехмерную систему. Дифференцируя это выражение по z получаем внутреннюю энергию системы [3]:

$$\frac{\beta U_{d2}}{N} = z \frac{d(\beta F_{d2} / N)}{dz} = -z(L + \alpha M) \quad (4)$$

где:

$$M = [L^2 + 2LK / z + dl(y)\{1 - L^2 - 2LK / z\}]$$

$l(y) \equiv I_1(y)/I_0(y)$ – отношение модифицированных функций Бесселя первого и нулевого порядков, а $K = 1 - (z / \text{sh}(z))^2$. Аналогичную формулу можно записать [3] и для упрощенной – *изинговой* – модели дипольной системы, в которой диполи являются одномерными векторами:

$$\frac{\beta U_{d2}}{N} = -z(t + \alpha S) \quad (5)$$

где: $t = \text{th}(z)$, а $S = [t^2 + 2tz/\text{ch}^2(z)]$

Дифференцируя U_{d2} по T легко вычислить теплоемкость системы:

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{dU_{d2}}{dT} \quad (6)$$

Кроме того, формула (4) дает вклад дипольных взаимодействий в давление (фактор сжимаемости) системы [3]:

$$(\beta U_d / N) = (\beta P_d / \rho) \equiv Z_d(z) \quad (7)$$

Помимо диполей в давление вносят вклад и отталкивательные силы. В работе [1] этот вклад описывался уравнением Карнагана-Старлинга для жидкости твердых сфер, однако для решеточных систем более адекватным является уравнение состояние (фактор сжимаемости) ячеечной модели Гиршфельдера [4]:

$$Z_{\text{cell}}(x) = \frac{1}{1 - x^{1/3}} \quad (8)$$

где: $x = \rho / \rho_0$ – безразмерная плотность системы; ρ_0 – максимальная плотность для данной решетки (для простой кубической решетки $\rho_0 \approx 0.52$).

Таким образом, давление решеточной дипольной системы равно:

$$\beta P = \rho Z = \rho(Z_{\text{cell}}(x) + Z_d(z)) \quad (9)$$

Критические параметры этого уравнения, в различных приближениях для дипольной его части (4), (5) приведены в таблице 1, где они сравниваются с данными расчетов методом Монте-Карло (МК) [5–7] для диполей на простой кубической решетке. ($T^* = kT / J_1 = (\alpha / \beta \mu^2)$ – приведенная температура)

Таблица 1. Критические параметры дипольной решеточной системы

Система	d = - ? (Диполи)				d = 0 (Изинг)		
	МК [5]	МК [6]	(1)	(2)	МК [7]	(1)	(2)
T_c^*	0.56	0.95	0.6	0.78	2.44	0.93	1.52
$x_c = \rho_c / \rho_0$	–	–	0.33	0.34	–	0.26	0.23
$Z_c = \beta_c P_c / \rho_c$	–	–	0.88	0.96	–	0.69	0.84
$-\beta_c U_c / N$	3.7	1.4	2.37	2.34	0.75	2.08	1.76

Эти приближения таковы:

- 1) взаимодействие *ближайших* соседей, при котором в уравнениях (4), (5) $\alpha = 0$;
- 2) взаимодействие *ближайших и следующих за ближайшими* соседями: $\alpha = 0.353$.

На рисунке 1 приведены зависимости безразмерной удельной внутренней энергии ($\beta U_d/N$) от обратной температуры $1/T^*$ для уравнения (4) в упомянутых выше приближениях, а на рисунке 2 – соответствующая зависимость удельной теплоемкости (5) от T^* .

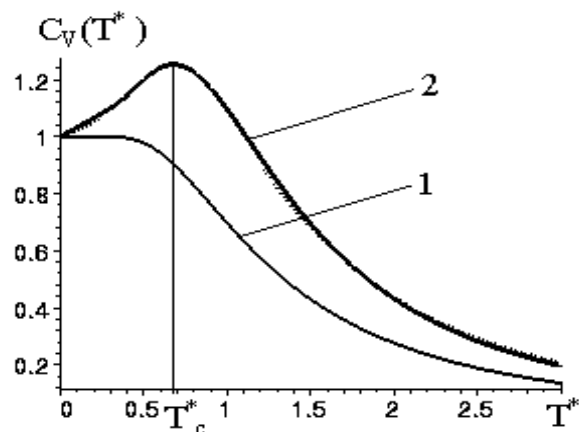
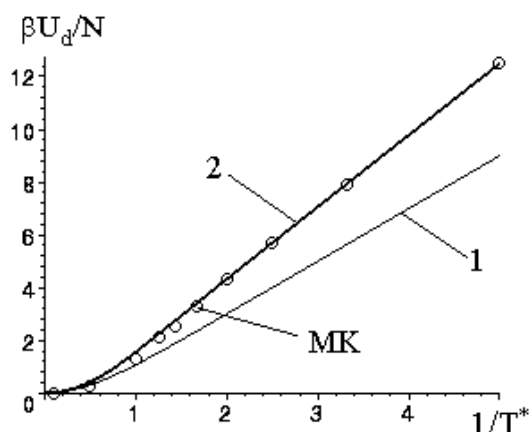


Рис.1 Внутренняя энергия диполей в МЗВМ. Рис.2 Теплоемкость диполей в МЗВМ.

Как видно из рис.1, уравнение (4) вполне удовлетворительно описывает внутреннюю энергию диполей во всем диапазоне температур, хотя и несколько завышает ее при $T^* \sim 1$.

Критические параметры, полученные с учетом вторых соседей, согласуются с экспериментальными значениями, полученными методом МК в работах [6,7] – таблица 1. Следует отметить близость критической температуры полученной из уравнения состояния (9) ($T_c^* = 0.78$) и оцененную по максимуму теплоемкости ($T_c^* = 0.68$) – рис.2.

Обращает на себя внимание необычно большие значения критического фактора сжимаемости $Z_c \sim 0.84-0.96$ решетчатых дипольных систем. Таким Z_c отвечает, согласно [8], необычайно малые значения критического показателя $\delta = 0.3 - 0.6$, в то время как для известных двух- и трехмерных моделей $3 \leq \delta \leq 15$. Можно предположить, что таким идеально-газовым значениям $Z_c \sim 1$ в «полимерной идеологии» МЗВМ соответствует фазовый переход «клубок-глобула».

Наконец, интересно сравнить МК-данные [6,7] по критическим температурам дипольных систем на простой кубической решетке (табл.1) с таковыми для «симметричных» моделей Гейзенберга и Изинга [9]: $T_H^* \approx 1.5$, $T_I^* = 4.51$. Это сравнение показывает, что анизотропия и дальнедействующий характер дипольных взаимодействий существенно понижает критическую температуру решетчатых моделей, в то же время учет взаимодействия все более удаленных по цепи соседей в модели ЗВМ увеличивает T_c^* , приближая ее к наблюдаемым в МК-экспериментах значениям.

Литература

1. Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. Ун-та. Химия. 1999. 4. с. 180-182.
2. Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. Ун-та. Химия. 2000. 5. с. 14-19.
3. Литинский Г.Б. Журн. Структ. Химии. 2004. т.45, 1. с. 89-96.
4. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярные теории жидкостей. ИЛ. М., 1961. 929с.
5. Romano S. Nuovo Cimento. 1986. v.7. 5. P. 717-733.
6. Фаворский И.А., Громова Н.Б. Физика твердого тела. 1979. т.21. 11. с.3365-3369.
7. Воронцов-Вельяминов П.Н., Фаворский И.А. Физика твердого тела. 1973. т.15. №10. с.2899-2906.
8. Фишер М. Теория сингулярностей в критической точке. В кн. Устойчивость и фазовые переходы. «Мир», М., 1973. с.245-369.

9. Камиллов И.К., Муртазаев А.К., Алиев Х.К. Усп. физ. наук 1999, т.169. 7. с. 773-795.

Поступила в редакцию 23 октября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). S.A. Borisov, G.B. Litinskiy. The model of the hindered molecular rotation for dipolar lattice systems.

The next-neighbour interaction approximation of the hindered molecular rotation model is used for calculating critical points and thermodynamical functions of dipolar systems on a simple cubic lattice. In this approximation internal energy of the lattice is in a good agreement with Monte-Carlo calculations in the whole range of interaction parameter $1/T^*$. The critical temperature of a phase transition $T_c^+ \sim 0.8$ is in a good agreement with Monte-Carlo estimation $T_c^+ \sim 0.95$.