

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196: 536.758

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПОЛЬ-КВАДРУПОЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ© 2005 Г.Б. Литинский, Р.А. Савчук¹

Модель заторможенного вращения молекул использована для вычисления факторов Кирквуда модельных полярных жидкостей диполь-квадрупольных твёрдых сфер (ДКТС) и дисков (ДКТД). В первом случае в приближении взаимодействия ближайших соседей получены аналитические формулы, находящиеся в хорошем согласии с данными метода Монте-Карло. В случае ДКТД получены численные зависимости фактора Кирквуда от обратной температуры.

Описание диэлектрических свойств полярных жидкостей основано на уравнении Кирквуда-Фрелиха [1]:

$$(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)/\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)^2 = yg_k(y), \quad (1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость (ДП), $\varepsilon_\infty = 1.05n^2$ – электронный вклад в ДП, n – показатель преломления жидкости, $y = (4\pi/9)\rho\beta d^2$ – параметр диполь-дипольного взаимодействия, $\rho = N/V$ – плотность, $\beta = (kT)^{-1}$ – обратная температура, d – дипольный момент молекулы, а $g_k(y)$ – фактор Кирквуда, который определяется средним косинусом угла $\langle \cos\gamma \rangle$ между дипольными моментами двух частиц. Этот параметр характеризует ближний ориентационный порядок и его вычисление представляет одну из основных проблем теории полярных жидкостей.

В предыдущих работах [2-4] для вычисления фактора Кирквуда полярных жидкостей была использована модель заторможенного вращения молекул (МЗВМ): как для модельных [2] – жидкость дипольных твёрдых сфер (ДТС), так и для реальных ассоциированных и неассоциированных полярных жидкостей [3,4].

В этой работе мы рассмотрим диэлектрические свойства более сложных модельных полярных жидкостей – неполяризуемых ($\varepsilon_\infty = 1$) *диполь-квадрупольных твёрдых сфер* (ДКТС) и *диполь-квадрупольных твёрдых дисков* (ДКТД), электростатическая часть потенциала взаимодействия которых представляет собой сумму диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадрат-диполь-квадрупольного взаимодействий:

$$U(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) = u_{dd}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) + u_{dQ}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) + u_{QQ}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) \quad (2)$$

$$u_{dd}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) = - (2d^2/r^3)[c_1c_2 - (1/2)s_1s_2\cos\varphi] \quad (3)$$

$$u_{dQ}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) = - (3dQ/2r^4)[(c_1 - c_2)(1 + 3c_1c_2 - 2s_1s_2\cos\varphi)] \quad (4)$$

$$u_{QQ}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) = (3Q^2/4r^5)[1 - 5(c_1^2 + c_2^2) + 17(c_1c_2)^2 - 16c_1c_2s_1s_2\cos\varphi + 2(s_1s_2\cos\varphi)^2], \quad (5)$$

где: c_1, c_2 – косинусы, а s_1, s_2 – синусы азимутальных углов θ_i , образуемых молекулами с соединяющей их осью; φ – двугранный угол между осями (дипольными моментами) молекул; d и Q – дипольный и квадрупольный моменты (мы рассматриваем простейший случай линейных квадрупольей, для которых $Q = Q_{zz} = -2Q_{xx} = -2Q_{yy}$), а $r = \rho^{-1/3}$ – среднее расстояние между молекулами – выражается через плотность жидкости ρ .

Рассмотрим жидкость диполь-квадрупольных твёрдых сфер (ДКТС). Зафиксируем первую молекулу вдоль оси r так, что $\theta_1 = 0$ и $s_1 = 0$, а $c_1 = 1$. Тогда потенциал межмолекулярного взаимодействия (2) упрощается и приобретает вид:

$$\beta U(\theta) = -a\cos\theta - f(1 - \cos\theta)(1 + 3\cos\theta) - b(1 - 3\cos^2\theta), \quad (6)$$

где: $a = 2d^2\beta\rho$; $b = 3Q^2\beta\rho^{5/3}$; $f = 3dQ\beta\rho^{4/3}/2 = (3ab/8)^{1/2}$ – безразмерные параметры дипольного, квадрупольного и диполь-квадрупольного взаимодействия.

Фактор Кирквуда в приближении взаимодействия ближайших соседей в модели заторможенного вращения молекул имеет вид [2]:

$$g_k(y) = (1 - \langle \cos\gamma \rangle)^{-1} \quad (7)$$

где средний косинус угла θ между дипольными моментами соседних молекул равен:

¹ Харьковський гвардійський інститут танкових військ

$$\langle \cos\gamma \rangle \equiv \langle \cos\theta \rangle = \int_0^\pi \cos\theta e^{-\beta U(\theta)} \sin\theta d\theta / \int_0^\pi e^{-\beta U(\theta)} \sin\theta d\theta \quad (8)$$

В случае жидкости ДТС (когда $Q, b, f = 0$) интегралы в (9) вычисляются аналитически:

$$\langle \cos\theta \rangle = \text{cth}(a) - 1/a = L(a), \quad (10)$$

где: $L(a)$ – функция Ланжевена так, что фактор Кирквуда равен:

$$g_K(\beta) = 1/(1 - L(a)) \quad (11)$$

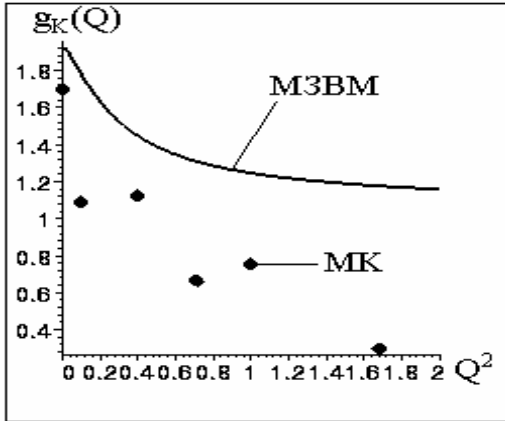


Рис.1 Фактор Кирквуда жидкости диполь-квадрупольных твердых сфер (ДКТС).

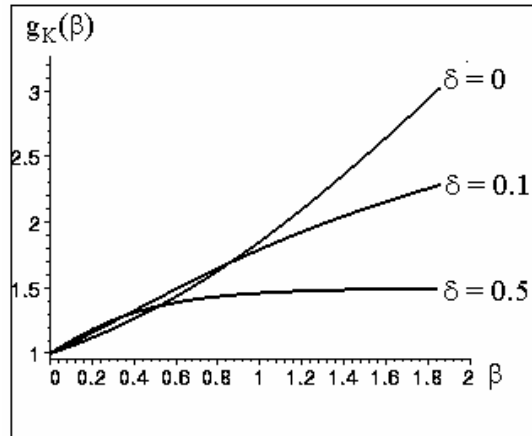


Рис.2 Температурная зависимость фактора Кирквуда жидкости ДКТС ($\beta = 1/kT$).

В общем случае жидкости ДКТС интегралы, входящие в (9), также могут быть вычислены аналитически (они выражаются через функцию ошибок $\text{erf}(x)$), однако ввиду громоздкости формул здесь не приводятся. Соответствующая зависимость $g_K(Q)$ от Q^2 (кривая МЗВМ) при фиксированном значении квадрата приведенного дипольного момента $m^2 = \beta d^2/\sigma^3 = 1$ и плотности $\rho = N\sigma^3/V = 0.8344$ приведена на рис.1 вместе с данными метода Монте-Карло (МК) [5]. Как видно из рисунка, с увеличением Q фактор Кирквуда резко уменьшается вплоть до 1, что связано с разрушением дипольного упорядочения («голова к хвосту») и переходом к «Т-образной» конфигурации ближайших соседей, предпочтительной для квадрупольных взаимодействий.

На рис.2 представлена зависимость фактора Кирквуда жидкости ДКТС $g_K(\beta)$ от обратной температуры $\beta \sim 1/T$ при различных значениях параметра

$$\delta = b/a = 3\rho^{2/3}Q^2/2d^2,$$

характеризующего относительный вклад квадрупольных сил в полную энергию взаимодействия молекул ($\delta = 0$ соответствует жидкости ДТС). Из рис.2 видно, что увеличение квадрупольного момента приводит к качественному изменению температурной зависимости фактора Кирквуда при низких температурах ($\beta \rightarrow \infty$). Интересно также поведение $g_K(\beta)$ в высокотемпературном пределе ($\beta \rightarrow 0$): в этой области квадрупольные силы стабилизируют параллельную ориентацию диполей, о чем свидетельствуют повышенные значения $g_K(\beta)$ при $\delta > 0$.

Помимо сферических полярных молекул модели ДТС и ДКТС описывают также диэлектрические свойства *удлинённых* молекул с дипольным моментом, расположенным *перпендикулярно* оси молекулы. К такому типу относятся, например, одноатомные спирты, рассмотренные в [3], для которых и характерны зависимости $g_K(\beta)$ приведенные на рис.2. Другим примером такого рода является, по-видимому, жидкий фосген.

Рассмотрим теперь зависимость $g_K(\beta)$ для «дискообразных» полярных молекул с дипольным моментом, лежащим в плоскости молекулы, обсуждающуюся в работах [3,4]. Для этих молекул характерна «стопочная» упаковка ближайших соседей ($\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$) в жидкости так, что потенциал таких *диполь-квадрупольных твёрдых дисков* (ДКТД) имеет вид:

$$\beta U(\varphi) = (a/2)\cos\varphi + 4b(1 + 2\cos^2\varphi), \quad (12)$$

а средний косинус угла между дипольными моментами вычисляется по формуле:

$$\langle \cos\gamma \rangle \equiv \langle \cos\varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos\varphi e^{-\beta U(\varphi)} d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-\beta U(\varphi)} d\varphi} \quad (13)$$

Для чисто дипольных молекул $b = 0$ и $\langle \cos\varphi \rangle$ выражается через отношение модифицированных функций Бесселя первого и нулевого порядков [2]:

$$\langle \cos\varphi \rangle = -I_1(a)/I_0(a) = -I(a) \quad (14)$$

а фактор Кирквуда такой бесконечной стопки молекул, согласно (7), равен:

$$g_K(\beta) = 1/(1 + I(a)) \quad (15)$$

Если считать, что жидкость из дипольных дисков представляет собой не "стопку", а набор "димеров" (как, например, в карбоновых кислотах [4]), то формула (15) упрощается:

$$g_K(\beta) = 1 - I(a) \quad (16)$$

Соответствующие (16) и (15) температурные зависимости $\ln g_K(\beta)$ для $m^2 = \beta d^2/\sigma^3 = 1$ и плотности $\rho = N\sigma^3/V = 0.8$ приведены на рис.3 – кривые 1 и 2, соответственно.

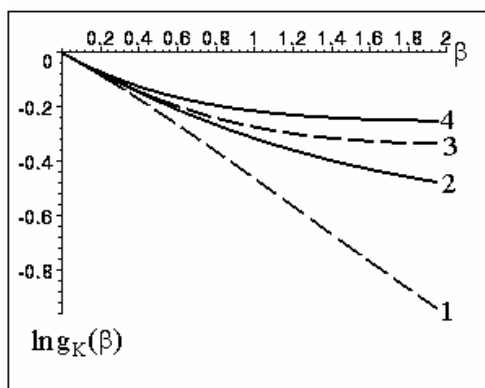


Рис.3 Температурная зависимость фактора Кирквуда жидкости диполь-квадрупольных твердых дисков ($\beta = 1/kT$).

В общем случае – для потенциала ДКТД (12) – интегралы входящие в (13) аналитически не вычисляются. На рис.3 приведены результаты численного расчёта $\ln g_K(\beta)$ (16) и (15) для ДКТД при значении параметра $\delta = b/a = 0.5$ – кривые 3 и 4 соответственно. Видно, что учёт квадрупольных взаимодействий, как и в случае ДКТС, подавляет дипольные корреляции в жидкости ДКТД.

Нелинейные зависимости $\ln g_K - 1/T$ карбоновых кислот, обсуждавшиеся в [4], аналогичны кривым 3, 4 (рис.3) и могут быть обусловлены именно квадрупольными взаимодействиями. К сожалению, величины квадрупольных моментов для большинства молекул неизвестны.

Литература

1. Stell G., Patey G.N., Hoye J.S. Adv. Chem. Phys. 1981. V.48. P.183-328.
2. Литинский Г.Б. Ж. Структ. Химии. 1998. т.39. №5. с.843.
3. Литинский Г.Б. Химическая физика. 1999. Т. 18, №2, с.55.
4. Бессонов А.Л., Литинский Г.Б. Вісник Харк.ун-та, 2002, №8, с.27.
5. Patey G.N., Valleau J.P. J.Chem. Phys. 1976. V.64. №1. P.170-184.

Поступила в редакцию 12 июля 2005 г

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). Litinskii G. B., Savchuk R. A. Dielectric properties of dipole-quadruple fluids.

A new theoretical model of the hindered molecular rotation is used for the calculation of the temperature dependences of the Kirkwood factors of dipole-quadruple hard sphere and hard disk fluids. In the case of dipole-quadruple hard sphere fluids and nearest-neighbour interaction approximation, this model leads to an analytical formulae for Kirkwood factor which is in a good agreement with Monte-Carlo simulation data. In the case of dipole-quadruple hard disk fluids numerical data for temperature dependences of the Kirkwood factors are presented.