

УДК 539.196: 536.758

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ ДИПОЛЬНЫХ ТВЁРДЫХ СФЕР.  
ТЕОРИЯ АССОЦИАТИВНЫХ РАВНОВЕСИЙ**© 2008 Г. Б. Литинский<sup>1</sup>

Теория ассоциативных равновесий (АР) используется в физической химии более 100 лет [1,2] и наряду с очевидными достоинствами обладает и существенным недостатком: она не даёт рецепта вычисления основных параметров теории – констант ассоциации  $K_n$ , что снижает её статус до полу-эмпирической модели. Применительно к полярным жидкостям теория АР была развита в работах Бро, Данхаузера, Коула и др. в середине прошлого века [3] и до сих пор с успехом применяется для описания диэлектрических свойств ассоциированных жидкостей.

Интерес к теории АР возрос после работы де Жена и Пинкуса [4], получивших асимптотическое выражение для константы димеризации  $K_2$  дипольных твёрдых сфер (ДТС), справедливое в *газовой* области:

$$K_2 \sim \frac{4\pi\sigma^3}{9} \left( \frac{e^a - 1}{a^3} \right) \quad (1)$$

где  $a = 2\beta d^2/\sigma^3$ ;  $d$  – дипольный момент;  $\sigma$  – диаметр ТС, а  $\beta = (kT)^{-1}$ .

В этом сообщении, мы обсудим связь предложенной ранее [5,6] модели заторможенного вращения молекул (МЗВМ) с теорией АР, получим выражение для  $K_2$  *плотной* жидкости ДТС и на её основе обобщим известное выражение для фактора Кирквуда полярной жидкости теории АР.

Плотная жидкость ДТС в модели заторможенного вращения молекул представляет собой идеальную статистическую цепочку (или *бесконечный кластер* в терминах теории перколяции) связанных дипольными силами частиц. Дипольные моменты частиц в цепочке могут совершать небольшие колебания около минимума потенциальной энергии (либрации). Кроме того, имеются вращения большей амплитуды, связанные с преодолением барьера вращения. Такие движения приводят к распаду и перестройке цепочки и описывают конформационную динамику макромолекулярного клубка ДТС. Помимо цепочки в жидкости имеется также небольшое количество свободных частиц и конечных кластеров, не принадлежащих в данный момент времени бесконечной цепочке. Именно они и обеспечивают возможность перестройки цепи – изменения её конформации. Следует также сказать, что в плотной жидкости трансляционными степенями свободы можно пренебречь, считая частицы фиксированными около своих (средних) положений равновесия так, что заторможенные вращения частиц являются единственными степенями свободы системы.

Такая модель ориентационной динамики полярной жидкости, когда вместо вращений отдельных частиц рассматривается конформационная динамика *макроскопического* объекта – статистической цепочки ДТС – вполне аналогична эйнштейновской или дебаевской модели твёрдого тела, в которых колебательная динамика связанных гармоническими силами частиц оказывается эквивалентной динамике невзаимодействующих нормальных колебаний – макроскопических пространственных объектов (волн), образованных этими частицами.

В модели заторможенного вращения молекул *двумерному* вращательному движению частицы отвечает также *двумерный* пространственный объект – бесконечная идеальная цепочка (её фрактальная размерность равна 2). Продолжая эту аналогию можно сказать, что вращательная динамика частиц полярной жидкости оказывается эквивалентной идеальному газу двумерных квазичастиц – «конформонов», описывающих коллективные ориентационные состояния частиц в цепочке.

Следует, однако, подчеркнуть, что в отличие от твёрдых тел, где переход от взаимодействующих осцилляторов к идеальному газу фононов можно осуществить с помощью преобразо-

<sup>1</sup> Харьковский национальный технический университет «ХПИ», военный факультет

вания к новой системе координат и импульсов, в системе взаимодействующих ротаторов такое преобразование в настоящее время не известно.

В противоположность рассмотренной картине, в теории АР вся термодинамика системы определяется *трансляционными* степенями свободы и набором констант равновесий  $K_n$ , а ориентационная динамика частиц в ассоциатах – цепочках *конечной* длины – не учитывается вовсе (обычно, также, считают, что «старшие» константы равновесий равны  $K_2$ , так что  $K_n = K_2^{n-1}$ ).

Такой подход, вместе с приведенным выше выражением (1) для  $K_2$ , широко используется в современной теории полярных газов (флюидов) [7], однако для плотных жидкостей, в которых основной вклад в термодинамику дают именно *вращательные* степени свободы, он вряд ли оправдан. Тем не менее, в упомянутых выше ранних работах, теория АР использовалась именно для описания *плотных* полярных (ассоциированных) жидкостей.

Так, например, в [8] получено выражение для фактора Кирквуда цепочно-ассоциированной жидкости:

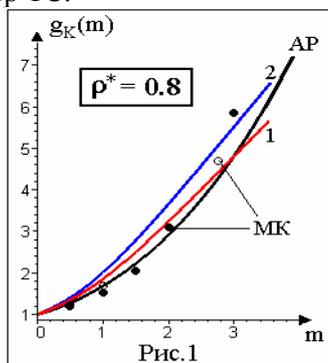
$$g_k = \frac{c\sqrt{1 + 4\rho K_2} - (1 - c^2)\rho K_2}{c - (1 - c)^2 \rho K_2}, \quad (2)$$

где  $\rho = N/V$  – плотность, а  $c = \cos\theta$  – 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  $\alpha(F-F-F) = (\pi - \theta) = 134^\circ$  (в жидкой HCN этот угол близок к  $180^\circ$ ).

Обоснование использования теории АР для описания плотных полярных жидкостей можно получить в рамках модели заторможенного вращения молекул. Дело в том, что по мере увеличения температуры бесконечная цепочка будет разрушаться – происходит перколяционный переход к равновесной системе цепочек *конечной* длины, при этом, поскольку плотность системы не меняется, основными, по-прежнему, являются вращательные степени свободы. Для такой модели нетрудно получить выражение для константы ассоциации двух соседних ДТС в жидкости – она пропорциональна отношению фазового объёма связанного состояния двух диполей, к объёму свободных частиц [2]:

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

где  $\beta u_{dd}(\theta) = -z \cos(\theta)$  – потенциал,  $z = 2\rho\beta d^2$  – параметр дипольного взаимодействия [5,6], а  $\sigma$  – диаметр ТС.



**Рис.1.** Фактор Кирквуда жидкости ДТС: 1 – МЗВМ, приближение взаимодействия ближайших соседей; 2 – МЗВМ, приближение взаимодействия вторых соседей; АР – модифицированная теория АР (уравнения (2) - (4)); точки – данные метода Монте-Карло [9].

Применительно к жидкости ДТС изменит свою интерпретацию и параметр  $c$ : теперь это *средний* косинус угла между дипольными моментами частиц в цепочке [5]:

$$c = \langle \cos\theta \rangle = \coth(z) - 1/z. \quad (4)$$

На рис.1 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. Точки – данные метода Монте-Карло [9]; кривые 1 и 2 – приближение взаимодействия ближайших [5], и вторых [10] соседей МЗВМ, а кривая (АР) – расчёт по модифицированной (с учётом (3) и (4)) формуле Коула (2).

Как видим, модифицированная таким образом теория АР хорошо описывает высокотемпе-

ратурную ( $m < 2$ ) часть кривой  $g_K(m)$  – там, где МЗВМ (второе приближение) даёт существенные отклонения от машинного эксперимента.

Следует 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 от линейной (цепочечной) структуры к разветвлённой типа «золь-гель» [11]. Такие структуры реализуются в квадрупольных жидкостях [12] при любых температурах, благодаря наличию трёх одинаковых по энергии направлений ассоциации в квадрупольном потенциале. В случае дипольного взаимодействия двумя дополнительными (к продольному «ферромагнитному») направлениям ассоциации могут служить поперечные («антиферромагнитные») направления, энергия взаимодействия частиц в которых в два раза меньше, чем в продольной цепочке.

### Литература

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, Наука, 1966, 509с.
2. Литинский Г.Б. Теоретическая химия. III. Строение вещества. Харьков, ХИТВ, 2007, 256с.
3. Дуров В.А. Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей. / Под ред. М.И.Шахпаронова и Л.П.Филиппова. М., МГУ, 1986, с.35-67.
4. De Gennes P.G., Pincus P.A. Phys. Kondens. Mater, 1970, V.11, P.189-198.
5. Литинский Г.Б. Ж. Структ. Химии, 1998, т.39, №5, с.843-850.
6. Литинский Г.Б. Ж. Структ. Химии. 2004. т.45. №1. с.86-93.
7. Teixeira P.I.C., Tavares J.M., Telo da Gama M.M. J. Phys.: Cond. Mat., 2000, V.12, P. R411-R434.
8. Cole R.H. J. Chem. Phys, 1973, V.59, N3, P.1545-1546.
9. Valisko M., Boda D. Condens. Matter Phys., 2005, V.8, №2, P. 357-376.
10. Литинский Г.Б. Журн. структ. химии, 2008. т.49, №5. с. 907-911.
11. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир. 1982. 592 с.
12. Литинский Г.Б. Журн. Структ. Химии. 2006. т.47, №1. с. 45-51.

*Поступила в редакцию 16 июня 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). G. B. Litinskii. Dielectric properties of dipolar hard sphere liquid. The theory of associative equilibria.

The model of the hindered molecular rotation is used for generalization of the theory of associative equilibria for the case of dense polar liquids. The constant of the dipolar association is calculated and expression for the Kirkwood factor  $g_K$  of dipolar hard sphere liquid has been obtained. This expression well describes the temperature dependence of  $g_K$  in high-temperature area – below the percolation threshold.