

А. М. ЕВСЕЕВ, А. Ф. ЛЕМБЕРСКИЙ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В МОЛЕКУЛЯРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ
ПОЛЯРНОГО ВЕЩЕСТВА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 4 V 1973)

В настоящей работе рассматриваются некоторые результаты исследования диэлектрической релаксации в модели полярного вещества — хлороформа методом молекулярной динамики.

Необходимые сведения о релаксации поляризации в макроскопическом образце диэлектрика можно получить, лишь зная детальное поведение микроскопической функции реакции⁽¹⁾:

$$\dot{\phi}(t) = \langle \mu_i(0) m_i(t) \rangle_t / \langle \mu_i(0) m_i(0) \rangle,$$

где μ_i — дипольный момент i -ой молекулы; m_i — сумма векторов дипольных моментов, входящих в сферу Кирквуда⁽²⁾. Эта последняя описывает изменение поляризации в микроскопической области диэлектрика, когда внешнее поле внезапно исчезает.

Существуют два взаимно исключающих подхода, устанавливающих связь между диэлектрической проницаемостью и функцией реакции. Первый основывается на уравнении Дебая⁽³⁾, которое описывает вращательное броуновское движение и модели локального поля Онзагера⁽⁴⁾. Во втором метод Кирквуда⁽⁵⁾ обобщается на неравновесный случай, для чего используется формула Кубо⁽¹⁾. Он окончательно оформленся в работах Глэрума⁽²⁾, Кола⁽⁶⁾, Фатудзо и Массона⁽⁷⁾. Авторы⁽⁷⁾ показали, что

$$L[-\dot{\phi}(t)] = \frac{\epsilon_0(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{\epsilon(\epsilon_0-1)(2\epsilon_0+1)}, \quad (1)$$

когда $\epsilon_\infty = 1$, где $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$, ϵ' — диэлектрическая проницаемость, ϵ'' — диэлектрические потери, ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость. Поэтому центральной проблемой теории Кубо — Кирквуда является расчет $\phi(t)$ автокорреляционной функции дипольных моментов. Как утверждается в⁽⁷⁾, введение $\exp(-t/\tau)$ в качестве математической модели последней, что было сделано Глэрумом, неправомочно. Невозможность использования в теории Кубо — Кирквуда феноменологических моделей автокорреляционной функции принципиально отличает ее от подхода Дебая — Онзагера.

Мы исследовали детальную динамическую картину диэлектрической релаксации в модели хлороформа, оставаясь в рамках метода молекулярной динамики⁽⁸⁾. В качестве потенциала парного взаимодействия между частицами использовался потенциал Штокмайера. В этом случае функция Гамильтона системы взаимодействующих молекул имеет вид⁽⁹⁾:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\eta_{\theta i}^2}{2} + \frac{I}{2m\sigma^2} \sum_{i=1}^N (\eta_{\theta i}^2 + \eta_{\varphi i}^2 \sin^2 \theta_i) + \\ + 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{1}{\rho_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{\rho_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{\mu^2}{\sigma^3 \rho_{ij}^3 \epsilon} \times$$

$$\begin{aligned} & \times [\cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos \varphi_i \cos \varphi_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \sin \varphi_i \sin \varphi_j - \\ & - \frac{3}{\rho_{ij}^2} (\cos \theta_i (\xi_{z_i} - \xi_{z_j}) + \sin \theta_i (\xi_{x_i} - \xi_{x_j}) \cos \varphi_i + \\ & + \sin \theta_i (\xi_{y_i} - \xi_{y_j}) \sin \varphi_i) (\cos \theta_j (\xi_{z_i} - \xi_{z_j}) + \\ & + \sin \theta_j (\xi_{x_i} - \xi_{x_j}) \cos \varphi_j + \sin \theta_j (\xi_{y_i} - \xi_{y_j}) \sin \varphi_j)], \end{aligned}$$

где ρ_{ij} — расстояние между центрами тяжести i и j молекулы в единицах σ ; I , m , μ — момент инерции, масса и дипольный момент молекулы в единицах CGSE, ε и σ — параметры потенциала Штокмайера (⁹).

Информация о динамике и структуре модели получена в результате интегрирования уравнений Гамильтона (²) системы из 256 и 108 частиц с наложенными периодическими граничными условиями на ЭВМ БЭСМ-6 и БЭСМ-4:

$$\partial H / \partial q_i = -\dot{p}_i, \quad (2)$$

где в качестве обобщенных координат q_i брались координаты центра тяжести молекул в лабораторной системе отсчета и θ_i и φ_i — эйлеровы углы i -ой молекулы. Шаг интегрирования по времени $\Delta t = 3,36 \cdot 10^{-15}$ сек., экспериментальная плотность $d = 78,21$ г/см³.

Чтобы макроскопическое давление в модели, вычисленное из вириала Клаузиуса, было близко к 0–1 ат, мы приняли параметр потенциала $\sigma = 4,87$ Å. В этом случае модель соответствует кристаллическому хлороформу с постоянной гранецентрированной кубической решетки $a = 1,565$ σ. Температура в модели, рассчитанная из полной кинетической энергии системы, оказалась равной 202° К и ниже равновесной, равной 273° К, отвечающей экспериментальной плотности.

Автокорреляционная временная функция Кирквуда $\langle \mu_i(0) \mathbf{m}_i(t) \rangle$ получена в согласии с рекомендациями Глэрума (²), где в качестве радиуса

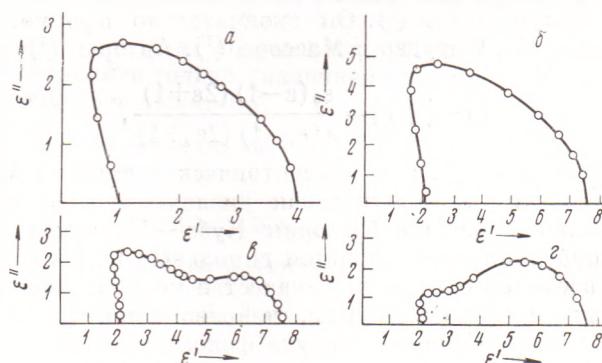


Рис. 1. Диаграммы Кола — Кола: a — $\varepsilon_\infty = 1$, b — $\varepsilon_\infty = 2,09$, c — полученная из автокорреляционной функции дипольных моментов $\varphi_1^*(t) = 0,5\varphi(t) + 0,5 \exp(-t/\tau)$, d — полученная из автокорреляционной функции дипольных моментов $\varphi_2^*(t) = 0,25\varphi(t) + 0,75 \exp(-t/\tau)$

сферы Кирквуда (⁵) был выбран радиус первой координационной сферы $r = 1,35$ σ.

Преобразование Лапласа автокорреляционной функции осуществлено на ЭВМ «Наира» в интервале частот $0 \leq \omega \leq 4,46 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹. Реальная и мнимая части преобразования подставлялись в качестве левых частей в систему нелинейных относительно ε' и ε'' уравнений (1), которая решалась по стандартной процедуре Ньютона — Рафсонса. ε_0 найдена из уравнения Кола (¹⁰).

На рис. 1а изображена диаграмма Кола — Кола, полученная описанным выше методом. Характерна недебаевская форма диаграммы. Если низкочастотный участок можно приблизить полуаркой Дебая с $\tau = 4,9 \cdot 10^{-13}$ сек., где τ — время релаксации, то поведение ее высокочастотного фрагмента отвечает резонансному поглощению со свойственной последнему областью аномальной дисперсии $2,90 - 4,46 \cdot 10^{13}$ гц. Максимум $\epsilon'' = 2,64$ соответствует $\epsilon' = 0,98$; минимальное значение $\epsilon' = 0,54$. Объяснение такой формы диаграммы мы склонны искать в природе молекулярно-динамической модели.

Если обратиться к рис. 2, где изображен график зависимости Эйлерова угла θ_i i -ой молекулы от времени, то можно заключить, что единственным механизмом, ответственным за диэлектрическую (ориентационную) релаксацию, следует считать упругие колебания — либрации частиц около положений равновесия. Ориентации молекул меняются непрерывно и, следовательно, броуновский (дебаевский) характер поведения ориентаций диполей во времени не имеет места. Либрации регулярно чередуются со свободным вращением, переводящим частицу в новое равновесное состояние. Вклад в общую картину релаксации упругих столкновений или других процессов, ответственных за броуновский характер релаксации, очень мал, видимо, им определяется поведение низкочастотного фрагмента диаграммы 1а.

Введение деформационной (атомной и электронной) поляризуемости приводит к уравнениям (11):

$$L[-\dot{\phi}(t)] = \frac{\epsilon_0(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + 1)}{\epsilon(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + 1)}. \quad (1')$$

В согласии с принятой в нашей модели экспериментальной плотностью, $\epsilon_\infty = 2,09$. Диаграмма Кола — Кола для этого случая (рис. 1б) вычислена аналогично рассмотренной выше. Область аномальной дисперсии приходится на тот же интервал частот, что и для предыдущей модели. Максимум диэлектрических потерь $\epsilon'' = 4,72$ много больше $\epsilon'' = \epsilon_0 - \epsilon_\infty/2 = 2,76$. На это обстоятельство ссылаются Фрёлих (12) при обсуждении резонансного поглощения.

В реальных диэлектриках, как можно судить по результатам многочисленных экспериментов, резонансное поглощение практически не наблюдается (13), т.е. основной вклад в сложную картину релаксации вносят многочисленные стохастические процессы, протекающие с разными временами релаксации, вследствие чего центр дебаевской полуарки лежит ниже вещественной оси. Мы показали, что введение в нашу модель релаксации одного стохастического процесса, описываемого автокорреляционной функцией дипольных моментов вида $\exp(-t/\tau)$, где время релаксации $\tau = 8 \cdot 10^{-13}$ сек., приводит к результатам, сопоставимым с экспериментом. Последнее дает возможность понять, как в рамках того же метода, меняя потенциал взаимодействия, можно реализовать релаксационный процесс, который с хорошей степенью точности будет описываться экспоненциальной автокорреляционной функцией. На рис. 1в, г представлены диаграммы Кола — Кола, просчитанные для двух модельных автокорреляционных функций:

$$\phi_1^*(t) = 0,5\phi(t) + 0,5\exp(-t/\tau), \quad \phi_2^*(t) = 0,25\phi(t) + 0,75\exp(-t/\tau).$$

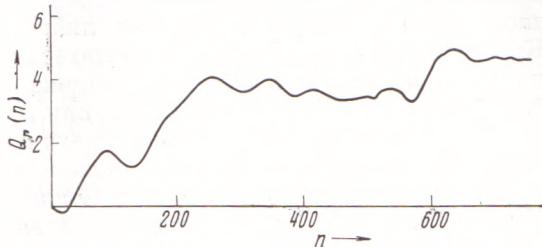


Рис. 2. Зависимость эйлерова угла θ_i i -ой частицы от времени. $n = t/3,36 \cdot 10^{-15}$ сек.

Эволюция диаграмм показательна в следующем отношении: их форма — результат простого сочетания двух типов диаграмм, дебаевского и резонансного; увеличение веса экспоненты в сложном процессе влияет на форму линий поглощения⁽¹⁴⁾. В результате область аномальной дисперсии сохраняется, а максимум диэлектрических потерь для резонансного участка закономерно уменьшается. Можно утверждать, что механизм «диэлектрического трения» в наиболее чистом виде обусловлен свойствами самой молекулярно-динамической модели. В рамках нашего рассмотрения процесс диссипации объясняется тем, что либрации диполей в пределах сферы Кирквуда не независимы, в результате изменение поляризации в макроскопическом образце приводит к рассеянию энергии⁽²⁾. Введение конкурентного броуновского процесса релаксации фактически означает «вытеснение» диэлектрического трения другими механизмами диссипации, например дебаевским или родственным ему механизмом структурной релаксации.

В интересной работе Рамана и Стиллинжера⁽¹⁵⁾ получена диаграмма Кола — Кола для воды, напоминающая диаграмму, изображенную на рис. 1 г. Авторы⁽¹⁵⁾ использовали в своей молекулярно-динамической модели многоцентровый потенциал взаимодействия. Автокорреляционная функция дипольных моментов только при малых временах отличается от экспоненты. В целом определяющим для этой модели оказывается релаксационный процесс, описываемый экспонентой. Поэтому мы можем предполагать, что введение в молекулярно-динамическую модель взаимодействия, учитывающего форму молекул, в частности многоцентрового потенциала, делает ее более реалистичной.

Диэлектрическую релаксацию в полярном веществе можно описать либрационным механизмом в сочетании с целым рядом стохастических процессов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 570 (1957). ² S. H. Glagum, J. Chem. Phys., **33**, 1371 (1960). ³ П. Дебай, Полярные молекулы, М.—Л., 1931. ⁴ L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936). ⁵ J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., **7**, 911 (1939). ⁶ R. H. Cole, J. Chem. Phys., **42**, 637 (1965). ⁷ E. Fatuzzo, P. R. Mason, Proc. Phys. Soc. (London), **90**, 741 (1967). ⁸ А. М. Евсеев, М. Я. Френкель, А. Н. Шинкарев, Современные проблемы физической химии, в. 6, М., 1972. ⁹ Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961. ¹⁰ R. H. Cole, J. Chem. Phys., **27**, 33 (1957). ¹¹ D. D. Klug, D. E. Kranbuehl, W. E. Vaughn, J. Chem. Phys., **50**, 3904 (1969). ¹² Г. Фрелих, Теория диэлектриков, ИЛ, 1960. ¹³ O. Constant, C. R., B, **264**, 228 (1967). ¹⁴ H. Frolich, Nature, **157**, 478 (1946). ¹⁵ A. Rahman, F. H. Stillinger, J. Chem. Phys., **55**, 3336 (1971).