

К ВОПРОСУ О ВНУТРЕННЕМ ПОЛЕ В НЕПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ

О. Г. Боков

Предложен простой метод учета дисперсионных сил при вычислении внутреннего поля в неполярных жидкостях.

1. Межмолекулярные взаимодействия (ММВ) в жидкостях традиционно изучались двумя методами. Первый метод заключается в вычислении внутреннего (эффективного) поля в жидкостях [1-3] на основе общих принципов электродинамики и статистической физики. В частности, в теории Онзагера [1] влияние на исследуемую молекулу окружающей среды учитывается введением некоторого реактивного поля R .

Второй метод, подробно излагаемый в монографии [4], сводится к расчету потенциалов парных и коллективных взаимодействий между молекулами. Известные потенциалы Лондона, Ленарда-Джонса, Букингема и Корнера, Штокмайера и т. д., вычисленные теоретически или введенные эмпирически на основе физико-химических измерений, позволяют описать взаимодействие молекулы с ее окружением.

Эти независимые подходы в изучении жидкостей не объединялись и не применялись совместно при решении задач молекулярной спектроскопии до появления пионерских в этой области работ Бахшиева и сотрудников (см., например, [5-9]). Названные авторы создали последовательную методику вычисления потенциала коллективных взаимодействий $V(r)$ в жидкостях на основе использования и существенной модификации реактивного поля R . Полученные ими многочисленные и интересные теоретические и экспериментальные результаты в спектроскопии ММВ как нельзя лучше убеждают в плодотворности самой идеи объединения информации, содержащейся в двух указанных выше подходах.

Метод Бахшиева вычисления коллективного потенциала по схеме

$$V(r) = - \int R(r) d\mu(r) + \Phi_{\text{дисп.}}(r),$$

где $\mu(r)$ — функция дипольного момента взаимодействующей молекулы, $\Phi_{\text{дисп.}}(r)$ — коллективный потенциал дисперсионных сил (сил Лондона) является достаточно общим. Он позволяет рассчитать такие спектроскопические характеристики взаимодействующих молекул, как дипольный момент и поляризуемость, частоты электронных переходов и абсолютные интенсивности спектров молекул в жидкости.

Не претендуя на такую же общность метода, мы хотим предложить в настоящей работе другой простой способ учета влияния дисперсионных сил на внутреннее поле в неполярных жидкостях. Предлагаемый альтернативный метод учета дисперсионных сил позволяет получить некоторые частные, но интересные следствия для спектроскопии неполярных жидкостей, которые будут рассмотрены в последующих работах.

2. Ограничивая свое рассмотрение неполярными жидкостями, в которых присутствуют лишь дисперсионные силы, мы вправе использовать

принцип аддитивности последних [10]. При этом решающую роль играет потенциал $\varphi(r)$ парных взаимодействий между молекулами.

Как хорошо известно, дисперсионные силы имеют квантовую природу и возникают они вследствие флуктуаций плотности электронного заряда молекулы, которые создают в ней мгновенные дипольные моменты. Ясно, что среднее по времени значение флуктуирующего дипольного момента молекулы равно нулю. Точно так же в отсутствие внешнего поля равна нулю векторная сумма мгновенных моментов двух взаимодействующих молекул. Это означает, что в отсутствие внешнего поля жидкость остается неполярной, хотя дисперсионные силы не выключаются ни на мгновение.

При включении внешнего поля E в свободной молекуле (в газе) индуцируется дипольный момент $\mu_{\text{инд.}}$. Реакция молекулы в жидкости на действие внешнего поля гораздо сложнее по двум причинам: действующее на молекулу поле f отличается от внешнего поля E , поляризуемость $\alpha_{\text{вз.}}$ молекулы, взаимодействующей с соседями, отличается от поляризуемости свободной молекулы α . В принципе полный дипольный момент молекулы жидкости, приобретаемый ею во внешнем поле, можно записать как индуцируемый момент $\mu_{\text{инд.}} = \alpha_{\text{вз.}} f$, вводя $\alpha_{\text{вз.}}$ и f . Однако основная трудность заключается в том, что мы не можем достаточно надежно вычислить $\alpha_{\text{вз.}}$, зная лишь α , поскольку это задача многих тел при наличии сильных связей в такой системе, как жидкость.

В связи с этим мы пойдем по другому пути, используя только поляризуемость свободной молекулы, и учтем влияние ММВ добавлением к дипольному моменту, индуцированному внешним полем, дополнительного члена. Вычислим этот член.

В отсутствие внешнего поля две взаимодействующие молекулы связаны между собой равными по величине и противоположно направленными мгновенными диполями: $\mu_M^{(1)} = -\mu_M^{(2)}$. Эта связь не является абсолютно жесткой и она деформируется внешним возмущением (электрическим полем), изменяющим конфигурацию электронной оболочки каждой молекулы. Другими словами, под действием внешнего поля происходит излом связи моментов $\mu_M^{(1)}$ и $\mu_M^{(2)}$, так что они стремятся ориентироваться вдоль внешнего поля. Векторная сумма $\mu_M^{(1)} + \mu_M^{(2)}$ теперь становится отличной от нуля поскольку она приобретает проекцию на направление внешнего поля. При достаточно сильном внешнем поле связи межмолекулярного сцепления могут быть порваны, и молекула, становясь свободной, сохранит лишь дипольный момент, индуцированный в ней внешним полем. Таким образом, в неполярных жидкостях во внешнем поле должен наблюдаться эффект своеобразной ориентации дипольных моментов молекул μ_M , индуцированных в последних дисперсионными силами.

Отличие указанного механизма от ориентационной поляризации жестких диполей полярных молекул заключается лишь в том, что время жизни последних бесконечно велико. Однако кратковременность существования молекулярных моментов μ_M не исключает возможность их ориентации внешним полем, поскольку исчезновение у молекулы момента μ_M с данным направлением в пространстве сопровождается появлением момента μ_M'' , имеющим другое направление. Важно, что дисперсионные силы постоянно возбуждают в молекулах жидкости по разному ориентированные дипольные моменты μ_M .

Учитывая, что ориентация мгновенных дипольных моментов μ_M молекулы непрерывно изменяется, необходимо произвести статистическое усреднение по всем возможным направлениям моментов μ_M . Для этого вычислим энергию взаимодействующей молекулы во внешнем поле. Она, очевидно, складывается из трех членов

$$W_{\text{пол.}} = \varphi(r) + W_{\text{инд.}} + W_{\text{ор.}} \quad (1)$$

Здесь $W_{\text{инд.}}$ есть энергия индуцированного внешним полем дипольного момента $\mu_{\text{инд.}}$, $W_{\text{ор.}}$ — энергия дипольного момента μ_M , ориентированного внешним полем. Она равна

$$W_{\text{ор.}} = -(\mu_M f), \quad (2)$$

поскольку на молекулу в среде действует не само внешнее поле, а эффективное поле \mathbf{f} . Присутствие в (1) энергии парных взаимодействий $\varphi(r)$ показывает, что и во внешнем поле молекула продолжает взаимодействовать со своими соседями.

Из трех членов в (1) только $W_{\text{ор.}}$ зависит от угла θ между μ_m и \mathbf{f} (поскольку $W_{\text{внд.}} = \frac{1}{2} \alpha f^2$, то этот член так же изотропен, как и $\varphi(r)$). Поэтому в статистический интеграл для среднего значения $\cos \theta$ дает вклад лишь анизотропная энергия $W_{\text{ор.}}$

$$\overline{\cos \theta^E} = \frac{\int \cos \theta \exp \left[-\frac{W_{\text{ор.}}(\theta)}{kT} \right] d\Omega}{\int \exp \left[-\frac{W_{\text{ор.}}(\theta)}{kT} \right] d\Omega} = \frac{\int \cos \theta \exp \left(\frac{\mu_m f \cos \theta}{kT} \right) d\Omega}{\int \exp \left(\frac{\mu_m f \cos \theta}{kT} \right) d\Omega} = L(x), \quad (3)$$

где мы специально отметили, что усреднение ведется в присутствии внешнего поля \mathbf{E} . $L(x) = \text{cth } x - (1/x)$ есть известная функция Ланжевена, а параметр

$$x = \frac{\mu_m f}{kT}. \quad (4)$$

Заметим, что в отсутствие внешнего поля $\overline{\cos \theta} = 0$, так как в (1) остается лишь изотропная энергия $\varphi(r)$, которая не дает вклад в статистический интеграл для $\overline{\cos \theta}$.

С помощью (3) мы можем определить среднюю проекцию момента μ_m на направление внешнего поля

$$\overline{\mu_m^E} = \overline{\mu_m^E} \frac{\mathbf{E}}{E} = \overline{\mu_m^E} \frac{\mathbf{f}}{f} = \mu_m \overline{\cos \theta^E} \frac{\mathbf{f}}{f} = \mu_m L(x) \frac{\mathbf{f}}{f}. \quad (5)$$

Таким образом, в выражении для полного (эффективного) дипольного момента взаимодействующей молекулы жидкости, находящейся во внешнем поле, необходимо, кроме $\mu_{\text{внд.}}$, учесть средний момент $\overline{\mu_m^E}$ из (5)

$$\mu_{\text{полн.}} = \mu_{\text{внд.}} + \overline{\mu_m^E} = \alpha \mathbf{f} + \mu_m L(x) \frac{\mathbf{f}}{f}. \quad (6)$$

Получив выражение для $\mu_{\text{полн.}}$, мы можем уточнить теорию Онзагера для внутреннего поля в жидкости, переопределяя реактивное поле \mathbf{R}

$$\mathbf{R} = \frac{\rho}{a^3} \mu_{\text{полн.}}, \quad (7)$$

где a — радиус онзагеровской полости,

$$\rho = \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1}, \quad (8)$$

n — показатель преломления жидкости. В теории Онзагера для неполярных жидкостей \mathbf{R} определяется лишь через $\mu_{\text{внд.}}$.

Восстанавливая далее всю схему Онзагера для внутреннего поля

$$\mathbf{f} = g\mathbf{E} + \mathbf{R}, \quad g = \frac{3n^2}{2n^2 + 1},$$

находим с помощью (7) и (6)

$$f = \frac{gE + \frac{1}{a^3} \rho \mu_m L(x)}{1 - \frac{1}{a^3} \rho \alpha}. \quad (9)$$

Остается определить момент μ_m . Ясно, что хотя μ_m есть модуль мгновенного дипольного момента молекулы, сам он не зависит от времени, так как отражает постоянный характер действия межмолекулярных сил (от времени зависит лишь направление вектора μ_m). Легко найти связь между μ_m и $\varphi(r)$, вводя напряженность $\mathbf{E}_m(r)$ межмолекулярного поля. Под $\mathbf{E}_m(r)$ мы понимаем напряженность поля, создаваемого второй моле-

кулой в месте нахождения первой молекулы. Поле $E_M(r)$ индуцирует в рассматриваемой молекуле дипольный момент $\mu_M(r)$, т. е.

$$\mu_M(r) = \alpha E_M(r). \quad (10)$$

С другой стороны, энергия дипольного момента $\mu_M(r)$ в поле $E_M(r)$ равна самой энергии парного взаимодействия $\varphi(r)$ обеих молекул

$$\int \mu_M(r) dE_M(r) = \frac{1}{2} \alpha E_M^2(r) = -\varphi(r). \quad (11)$$

Сравнивая (10) и (11), находим

$$\mu_M(r) = \sqrt{-2\alpha\varphi(r)}. \quad (12)$$

Теперь можно оценить величину параметра κ в (4). Для неполярных молекул хорошим эмпирическим потенциалом является потенциал Леннарда—Джонса

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (13)$$

где $\epsilon = -\varphi(r_0)$ — глубина ямы, σ — диаметр молекулы в модели твердых сфер. Для бензола, например, $\epsilon = 6 \cdot 10^{-14}$ эрг, поляризуемость $\alpha = 10^{-23}$ см³; следовательно, максимальное значение момента μ_M равно $\mu_M(r_0) = \sqrt{-2\alpha\varphi(r_0)} \simeq 10^{-18}$ СГСЕ.

Оценивая величину f , заметим, что в теории Онзагера для неполярных жидкостей без учета дисперсионных сил $f_0 = (n^2 + 2) E/3 \simeq E$. Поскольку дисперсионные силы дают лишь поправку, а не основной вклад в реактивное поле R , то вычисляемое нами поле f должно быть того же порядка, что и поле Онзагера f_0 , т. е. $f \simeq E$. Таким образом, при комнатных температурах ($kT = 4 \cdot 10^{-14}$ эрг) параметр κ остается много меньше единицы вплоть до значений напряженности внешнего поля $E \leq 10^4$ СГСЕ.

Используя асимптотику функции Ланжевена при малых значениях аргумента: $L(x) \rightarrow x/3$, находим из (9) и (12) выражение для внутреннего поля в неполярных жидкостях, справедливое при слабых (вплоть до $E = 10^6$ в/см) внешних полях

$$f = \frac{gE}{1 - \frac{1}{a^3} \rho\alpha \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\varphi(r)}{kT} \right]}. \quad (14)$$

Выражение для полного (эффективного) дипольного момента молекулы находим из (6) и (14)

$$\mu_{\text{полн.}} = \frac{\left[1 - \frac{2}{3} \frac{\varphi(r)}{kT} \right] \alpha g E}{1 - \frac{\rho\alpha}{a^3} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\varphi(r)}{kT} \right]}. \quad (15)$$

3. В заключение сделаем несколько замечаний.

Выражение (14) переходит в формулу Онзагера для неполярных жидкостей, если пренебречь дисперсионными силами, т. е. положить $\varphi(r) = 0$.

Зависимость $\mu_{\text{полн.}}$ от температуры отражает тот факт, что свойства молекул жидкости, взаимодействующих друг с другом, определяются, в частности, и их тепловым движением. Согласно (14) и (15), внутреннее поле f и эффективный дипольный момент $\mu_{\text{полн.}}$, вообще говоря, оказываются зависящими от равновесных межмолекулярных расстояний r . Это неудивительно, поскольку с изменением плотности жидкости величина силы сцепления между молекулами изменяется, что сказывается на электрических и оптических свойствах жидкости.

Определяя формально эффективную поляризуемость взаимодействующей молекулы как коэффициент при E в (15), находим

$$\alpha_{\text{eff.}} = \frac{\left[1 - \frac{2}{3} \frac{\varphi(r)}{kT} \right] g\alpha}{1 - \frac{\rho\alpha}{a^3} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\varphi(r)}{kT} \right]}. \quad (16)$$

Конечно здесь не решена задача выражения поляризуемости взаимодействующей молекулы $\alpha_{вз.}$ через поляризуемость α свободной молекулы, поскольку в (16) входит эмпирическая функция $\varphi(r)$, зависящая от α . Рассчитать явную зависимость $\varphi(r)$ от α для сложных молекул вряд ли возможно.

В выражениях (14)—(16) входит потенциал $\varphi(r)$ парных ММВ. Хотя взаимодействия в жидкости носят коллективный характер, суммировать $\varphi(r)$ по координационной сфере дополнительно не нужно, так как учет взаимодействия молекул с различными соседями уже сделан с помощью статистического усреднения в (3).

В свободной молекуле мгновенный дипольный момент μ_m может возникать лишь за счет флуктуаций электронной поляризуемости молекулы α_e . При взаимодействии двух молекул в определение μ_m может входить, вообще говоря, кроме α_e , и атомная поляризуемость $\alpha_{ат.}$ Изложенный здесь метод вычисления внутреннего поля с учетом дисперсионных сил справедлив как для постоянного внешнего поля E , так и для переменных полей, включая световые. Следует лишь иметь в виду, что на оптических частотах в поляризуемость α даст вклад только α_e , поскольку в световом поле успевают ориентироваться лишь электронные дипольные моменты молекул $\mu_m^{(e)}$.

Автор искренне признателен Ю. И. Наберухину за интерес к работе и весьма полезные дискуссии.

Литература

- [1] L. Onsager. J. Am. Chem. Soc., 58, 1486, 1936.
- [2] J. C. Kirkwood. J. Chem. Phys., 4, 592, 1936; 7, 911, 1939.
- [3] Г. Фрелих. Теория диэлектриков. ИЛ, М., 1960.
- [4] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, М., 1961.
- [5] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 10, 717, 1961; 16, 824, 1964; 27, 42, 1969.
- [6] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин. Опт. и спектр., 24, 691, 1968.
- [7] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 24, 901, 1968.
- [8] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 24, 910, 1968.
- [9] О. И. Архангельская, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 31, 53, 1971.
- [10] Физика простых жидкостей. Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинса, Дж. Рашбрука. Изд. «Мир», М., 1971.

Поступило в Редакцию 26 апреля 1971 г.