

А. М. ЕВСЕЕВ, А. Ф. ЛЕМБЕРСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ МОЛЕКУЛ НА ХАРАКТЕР ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В МОЛЕКУЛЯРНО-МЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОЛЯРНОГО ВЕЩЕСТВА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 20 V 1974)

Согласно Глэруму (1), характер изменения поляризации в макроскопическом образце диэлектрика определяется поведением поляризации сферы Кирквуда (2), (3). Как известно, такого рода рассмотрение связано, с одной стороны, с детальным учетом близкодействия и, с другой, — с использованием Кирквудом функции распределения Гиббса в каноническом ансамбле полярных молекул. Последнее обстоятельство позволяет легко с помощью формулы Кубо (4) получить выражение для зависимости обобщенной диэлектрической восприимчивости от частоты через микроскопические характеристики образца, а именно через микроскопическую автокорреляционную функцию дипольных моментов (3). Усреднение осуществляется Кубо по равновесной функции распределения, а поэтому, как уже было показано нами (5), молекулярно-динамическое моделирование процесса диэлектрической релаксации закономерно в рамках концепции Кирквуда — Глэрума. В случае консервативной системы полярных молекул, взаимодействие между которыми описывается парноаддитивным потенциалом типа Штокмайера, влияние близкодействия на характер изменения поляризации сферы Кирквуда осуществляется в результате перераспределения энергии между поступательными и вращательными степенями свободы. Естественно, за непосредственно ориентирующее действие целиком ответ-

ствен диполь-дипольный фрагмент потенциала Штокмайера, но амплитуды и частоты либраций диполей возле временных равновесных ориентаций определяются параметром размерности σ леннард-джонсовской части потенциала, т. е. свободным объемом модели (5). Только упругие заторможенные вращательные качания молекул ответственны за механизм диэлектрической релаксации в одноцентровых моделях, который является не чем иным, как резонансным поглощением (5). Нами была

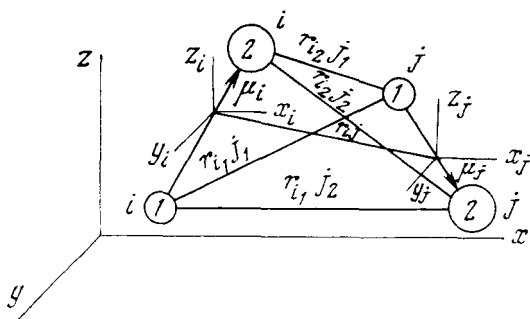


Рис. 1. Взаимодействие молекул хлороформа, трехцентровая модель

осуществлена детализация близкодействия молекул хлороформа в молекулярно-механической модели. Рассмотрено трехцентровое взаимодействие (рис. 1). Молекулы можно представить в виде гантелей, ядра которых взаимодействуют по Леннард — Джонсу — каждое со своими параметрами ϵ и σ , а в центрах тяжести закреплены точечные диполи, т. е. дальвододействие является центральным. В этом случае функция Гамильтона в едини-

цах ϵ_{11} для системы из N одинаковых частиц запишется следующим образом:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i=1}^{3N} \frac{\eta_i^2}{2} + \frac{I}{2m\sigma_{11}^2} \sum_{i=1}^N (\eta_{\theta_i}^2 + \eta_{\varphi_i}^2 \sin^2 \theta_i) + \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \left\{ 4 \left[\left(\frac{1}{\rho_{i1j1}} \right)^{12} + S \left[\left(\frac{a}{\rho_{i2j2}} \right)^{12} S + \left(\frac{b}{\rho_{i1j2}} \right)^{12} + \right. \right. \right. \\
 & + \left. \left. \left(\frac{b}{\rho_{i2j1}} \right)^{12} \right] \right] - \left[\left(\frac{1}{\rho_{i1j1}} \right)^6 + S \left[\left(\frac{a}{\rho_{i2j2}} \right)^6 S + \left(\frac{b}{\rho_{i1j2}} \right)^6 + \right. \right. \right. \\
 & + \left. \left. \left(\frac{b}{\rho_{i2j1}} \right)^6 \right] \right] \right\} + \frac{\mu^2}{\sigma_{11}^2 \rho_{ij}^3 \epsilon_{11}} \left[\cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \times \right. \\
 & \times \cos \varphi_i \cos \varphi_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \sin \varphi_i \sin \varphi_j - \frac{3}{\rho_{ij}^2} \times \\
 & \times (\cos \theta_i \Delta \xi_{z_{ij}} + \sin \theta_i \Delta \xi_{x_{ij}} \cos \varphi_i + \sin \theta_i \Delta \xi_{y_{ij}} \sin \varphi_i) \times \\
 & \left. \times (\cos \theta_j \Delta \xi_{z_{ij}} + \sin \theta_j \Delta \xi_{x_{ij}} \cos \varphi_j + \sin \theta_j \Delta \xi_{y_{ij}} \sin \varphi_j) \right] \Bigg\},
 \end{aligned}$$

где $a = \sigma_{22}/\sigma_{11}$, $b = \sigma_{12}/\sigma_{11}$, $S = \sqrt{\epsilon_{22}/\epsilon_{11}}$ — параметры с индексом 1 относятся к С — Н-ядру гантели, а 2 — к Cl₃-ядру, комбинация их осуществляется в согласии с правилом Берто: $\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$, $\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}}$. За опорные бы-

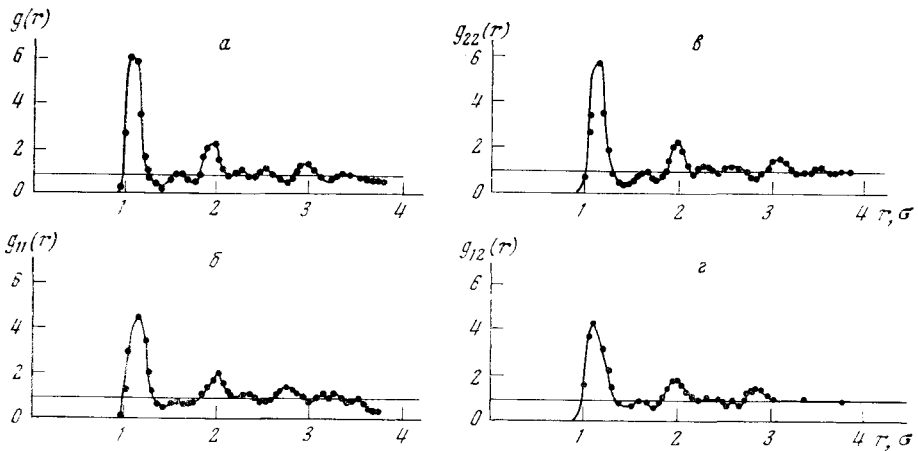


Рис. 2. Радиальные функции распределения, а — $g(r)$, б, в, г — парциальные радиальные функции распределения соответственно $g_{11}(r)$, $g_{22}(r)$, $g_{12}(r)$; трехцентровая модель $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$

ли выбраны параметры С — Н-ядра, в качестве которых взяты лешнард-джонсовские ϵ и σ в единицах CGSE для метана ⁽⁶⁾. $\rho_{i\alpha j\beta}$ — расстояние между α и β ядрами i и j молекул, $\alpha = 1(2)$; $\beta = 1(2)$. Существенно, что $\rho_{i\alpha j\beta}$ — функции расстояния между центрами тяжести молекул и эйлоровых углов. Как и прежде ⁽⁵⁾, на ЭЦВМ БЭСМ-6 интегрировалась 5N уравнений Гамильтона, где $N = 256$:

$\partial H / \partial q_i = -\dot{p}_i$: $q_i := \xi_{x_i}, \xi_{y_i}, \xi_{z_i}, \xi_{\theta_i}, \xi_{\varphi_i}$, — обобщенные координаты, p_i — сопряженные им обобщенные импульсы: $\eta_{x_i}, \eta_{y_i}, \eta_{z_i}, \eta_{\theta_i}, \eta_{\varphi_i}$. Шаг по времени был выбран $\Delta t = 1,04 \cdot 10^{-15}$ сек. Плотность в настоящей модели несколько уменьшена по сравнению с одноцентровыми: $d = 1,276 \text{ г/см}^3$, вместо $d = 1,526 \text{ г/см}^3$ ⁽⁵⁾, но подгоночная температура осталась прежней $T = 273^\circ \text{ К}$.

Выборочные средние определялись за 660 шагов. Температура в модели $T=257\pm 17^\circ\text{K}$, в то время как «поступательная» температура $T_{\text{п}}=228\pm 14^\circ\text{K}$, а «вращательная» — $T_{\text{в}}=300\pm 11^\circ\text{K}$.

Было установлено, что данная модель адекватна жидкости, ближайшему порядку которой соответствует координационное число $Z=7,8$. Расчет парциальных радиальных функций распределения $g_{\alpha\beta}$ обнаружил (рис. 2) изотропию в модели на расстояниях порядка эффективного радиуса взаимодействия. Координационные числа $Z_{\alpha\beta}$ равны между собой, а $Z=Z_{\alpha\beta}=7,8$.

Сравнение микроскопических автокорреляционных функций $\langle \mu(0)\mathbf{m}(t) \rangle / \langle \mu(0)\mathbf{m}(0) \rangle$ одноцентральной модели с $\sigma=4,56\text{ \AA}$ и настоящей рис. 3, показывает, что уже при $t\sim 10^{-14}$ сек. они обнаруживают различное поведение. При $t > 2,5 \cdot 10^{-13}$ сек. кирквудовский коррелятор трехцентральной модели ведет себя как экспонента $e^{-t/\tau}$, где $\tau \approx 10^{-12}$ сек., тогда как соответствующий коррелятор модели с центральным взаимодействием достигает нуля и далее продолжает осциллировать около этого значения. Можно утверждать, что при $t > 2,5 \cdot 10^{-13}$ сек. процесс диэлектрической релаксации в описываемом случае становится существенно стохастическим. Заторможенное вращение у случайных положений равновесия уже не будет единственным доминирующим механизмом изменения ориентаций диполей.

Мы оценили долю экспоненты функции памяти $a=0,314$, затем рассчитывали sin- и cos-преобразования Фурье от экспериментальной функции и к ним суммировали sin- и cos-

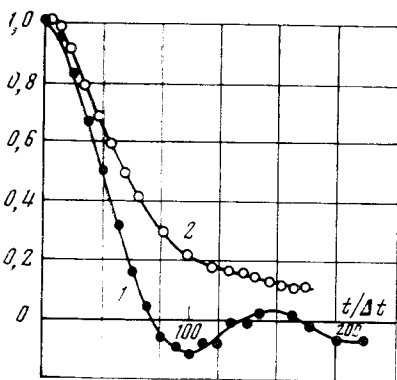


Рис. 3

Рис. 3. Автокорреляционные функции дипольных моментов Кирквуда: 1 — $\langle \mu(0)\mathbf{m}(t) \rangle / \langle \mu(0)\mathbf{m}(0) \rangle$, одноцентровая модель, потенциал Штокмайера, $\sigma=4,56\text{ \AA}$; 2 — $\langle \mu(0)\mathbf{m}(t) \rangle / \langle \mu(0)\mathbf{m}(0) \rangle$, трехцентровая модель, $\sigma_{11}=3,817\text{ \AA}$ (гантель)

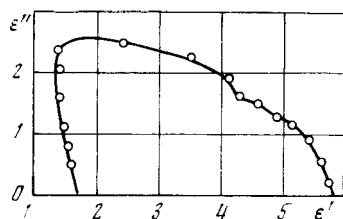


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма Кола-Кола, трехцентровая модель $\sigma_{11}=3,817\text{ \AA}$

преобразования от экспоненты с весом равным a . Так были получены реальная и мнимая части преобразования Лапласа, которые потом подставлялись в качестве левых частей в систему уравнений (3):

$$L[-\varphi(t)] = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + 1)}{\varepsilon(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_0 + 1)}.$$

Просчитанная таким образом диаграмма Кола-Кола (рис. 4) содержит низкочастотный дебаевский фрагмент. Однако доминирующий высокочастотный ее участок следует отнести за счет резонансного поглощения с областью аномальной дисперсии

$$6,4 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1} \leq \omega \leq 1,8 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}.$$

Таким образом, мы показали, как, модифицируя близкое действие в потенциале Штокмайера с учетом формы молекулы, можно воспроизвести сложный процесс релаксации поляризации в молекулярно-динамической

модели полярного вещества. Следует отметить, что в случае любого потенциала, либрации молекул и, следовательно, резонансное поглощение будут определять ориентационную релаксацию при $t \leq 10^{-13}$ сек. При $t > 10^{-13}$ сек. диэлектрическая релаксация протекает как совокупность процессов переориентации, являющихся, как мы установили, стохастическими, которые описываются экспонентами, в общем случае каждый — со своим временем релаксации.

В работе Гулона с сотрудниками исследована зависимость диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь жидкого хлороформа от частоты при $T=298^\circ\text{K}$ в диапазонах 0—112 и 100—4200 Гц (⁷).

На диаграмме Кола — Кола хорошо прослеживаются дебаевский участок с характерным максимумом $\epsilon''=1,22$ при частоте $\omega=2,9 \cdot 10^{10}$ сек⁻¹ и резонансный фрагмент с областью аномальной дисперсии $3,6 \cdot 10^{12}$ сек⁻¹ $\leq \omega \leq 8,4 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹. Качественное сопоставление экспериментальной и модельной диаграмм позволяет уяснить, как влияет форма полярных молекул на характер диэлектрической релаксации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Glarum, J. Chem. Phys., **33**, 1371 (1960). ² J. Kirkwood, *ibid.*, **v. 7**, 911 (1939).
³ E. Fatuzzo, P. R. Mason, Proc. Phys. Soc., **v. 90**, 741 (1967). ⁴ R. Kubo, J. Phys. Soc., Japan, **v. 12**, 570 (1957). ⁵ А. М. Евсеев, А. Ф. Лемберский, ДАН, т. 212, 663 (1973).
⁶ Дж. Гиришфельдер, Ч. Керрус, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961. ⁷ J. Goulon, J. L. Rivail et al., Chem. Phys. Lett., **v. 18**, 2, 211 (1973).