

УДК 539.196: 536.758

ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОСТИ КВАДРУПОЛЬНЫХ И ДИПОЛЬ - КВАДРУПОЛЬНЫХ ТВЁРДЫХ СФЕР.

© 2005 П.В. Ивануха, Г.Б. Литинский, Р.И. Якимец¹

Модель заторможенного вращения молекул использована для вычисления свободной энергии Гельмгольца модельных полярных жидкостей квадрупольных и диполь-квадрупольных. В приближении взаимодействия ближайших соседей эта модель приводит к простым аналитическим формулам для свободной энергии Гельмгольца и хорошо согласуется с данными метода Монте-Карло при больших значениях квадрупольного момента.

В предыдущих работах [1,2] была предложена простая модель заторможенного вращения молекул (МЗВМ), для описания термодинамических и диэлектрических свойств полярных жидкостей, приводящая к достаточно точным аналитическим выражениям для соответствующих функций *дипольных твёрдых сфер (ДТС)*. В данном сообщении мы покажем, что эта модель даёт приемлемое описание свойств и более сложной модельной жидкости – *диполь-квадрупольных твёрдых сфер (ДКТС)*.

В модели заторможенного вращения молекул полярная жидкость представляет собой квазиодномерную цепочку связанных диполь-дипольными силами молекул. Трансляционные степени свободы отсутствуют так, что тепловое движение частиц представляет собой либрации (заторможенные вращения) молекул в цепочке. Возможность сведения трёхмерной задачи к одномерной обусловлена значительной анизотропией диполь-дипольного взаимодействия, благоприятствующего параллельной ориентации диполей. Анизотропными являются и квадрупольные силы, однако для них оптимальной является Т-образная конфигурация соседних частиц. Конкуренция этих двух типов сил и определяет результирующую ориентационную структуру жидкости.

Будем считать молекулы диполь-квадрупольными твёрдыми сферами, потенциал межмолекулярного взаимодействия которых представляет собой сумму диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий [3]:

$$U(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) = u_{dd}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) + u_{dQ}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) + u_{QQ}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) \quad (1)$$

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

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

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

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 квадруполей, для которых $Q = Q_{zz} = -2Q_{xx} = -2Q_{yy}$), а $r = \rho^{-1/3}$ – расстояние между молекулами, которое определяется плотностью жидкости ρ .

Зафиксируем первую молекулу вдоль оси r так, что $\theta_1 = 0$ и $s_1 = 0$, а $c_1 = 1$. Тогда потенциал межмолекулярного взаимодействия (1) упрощается и приобретает вид:

$$\beta U(\theta) = - a \cos\theta - f(1 - \cos\theta)(1 + 3\cos\theta) - b(1 - 3\cos^2\theta), \quad (5)$$

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; $\beta = (kT)^{-1}$ – обратная температура.

Термодинамические функции жидкости ДКТС с потенциалом (5) получаются из конфигурационной статистической суммы цепочки, которая в приближении взаимодействия ближайших соседей вычисляется аналитически и имеет вид:

$$Z_{dQ} = \int_0^\pi \exp(-\beta U(\theta)) \sin\theta d\theta / 2 =$$

¹ Харьковський гвардійський інститут танкових військ

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{4} \exp\left(\frac{a^2 + 12b^2 + 16f^2 + 4af + 24bf}{12(b+f)}\right) \left(\operatorname{erf}\left(\frac{a+6b+8f}{2\sqrt{3(b+f)}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{a-6b-8f}{2\sqrt{3(b+f)}}\right) \right), \quad (6)$$

где: $\operatorname{erf}(x)$ – интеграл вероятности (функция ошибок).

Электростатический (диполь-квадрупольный) вклад в свободную энергию жидкости равен

$$\beta F_{dQ}/N = \beta(F - F_{TC})/N = -\ln(Z_{dQ}), \quad (7)$$

где: F_{TC} – свободная энергия Гельмгольца жидкости твёрдых сфер при данном значении ρ . Зависимость $\beta F_{dQ}/N$ от Q^2 представлена на рис.1 (кривая 1) для жидкости ДКТС при приведенной плотности $\rho = N\sigma^3/V = 0.8344$ и квадрате дипольного момента $\beta d^2/\sigma^3 = 1$ (σ – диаметр твёрдой сферы). Там же приведены данные метода Монте-Карло (МК) [4].

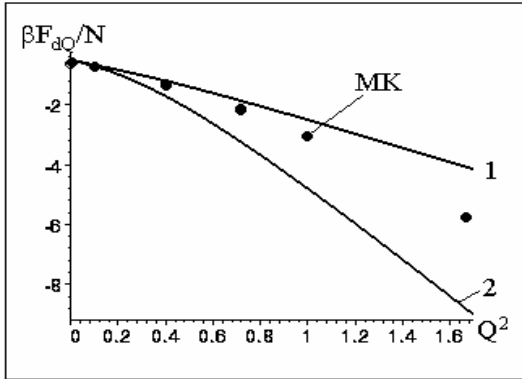


Рис.1 Электростатический вклад в свободную энергию Гельмгольца жидкости ДКТС.

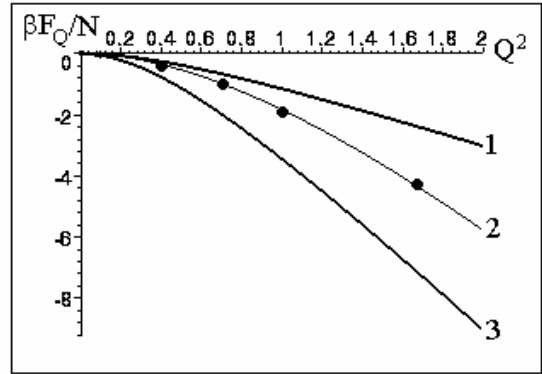


Рис.2 Электростатический вклад в свободную энергию Гельмгольца жидкости КТС.

Как видно из этого рисунка при умеренных $Q < 1$ имеется хорошее согласие теории с машинным экспериментом, однако при больших значениях квадрупольного момента отличия становятся значительными: “одномерная” МЗВМ недооценивает реальные взаимодействия. Кривая 2 представляет собой “трёхмерное” обобщение МЗВМ (см. (12)) и обсуждается ниже.

Такая же картина наблюдается и для жидкости *квадрупольных твёрдых сфер* (КТС), потенциал взаимодействия которых получается из (5) при $d = 0$:

$$\beta U(\theta) = \beta u_{QQ}(\theta) = -b(1 - 3\cos^2\theta) \quad (8)$$

Статсумма такой жидкости получается из (6) при $a = f = 0$ и имеет вид:

$$Z_Q = \sqrt{\frac{\pi}{4}} \frac{e^b}{\sqrt{3b}} \operatorname{erf}(\sqrt{3b}), \quad (9)$$

На рис.2 приведен квадрупольный вклад в свободную энергию жидкости КТС $\beta F_Q/N$ рассчитанный по формуле (9) – кривая 1. Там же приведены данные метода МК (точки) и их МНК-аппроксимация (кривая 2) [4]:

$$\beta F_Q/N = -2.51q^4/(1+0.367q^2), \quad (10)$$

где $q^2 = \beta Q^2/\sigma^5$ – приведенный квадрат квадрупольного момента.

Казалось бы, улучшить согласие с машинным экспериментом можно было бы путём учёта взаимодействия с удалёнными соседями, как это было сделано в [2] для ДТС, однако легко видеть, что в случае квадрупольных сил это лишь *ухудшит* положение дел.

Объяснение, по-видимому, состоит в том, что квадрупольную систему нельзя рассматривать как *квазиодномерную* цепочку. Действительно, при фиксированной вдоль оси z первой частице (на рис.3 она затенена) минимальную энергию имеют *три* Т-образные конфигурации изображённые на рис.3. Таким образом, жидкость КТС следует рассматривать не как одномерную полимерную цепочку, а как “резиноподобную” *трёхмерную сетку шитых одномерных цепочек*. Считая движения частиц в цепочках независимыми статсумму такой трёхмерной сетки можно приближённо записать как произведение трёх одномерных статсумм (9):

$$\beta F_Q^{(3)}/N = -3 \ln(Z_Q) \quad (11)$$

Полученная таким образом кривая 3 изображена на рис.2. Она “переоценивает” МК-данные, однако теперь учёт удалённых соседей будет *улучшать* согласие с экспериментом.

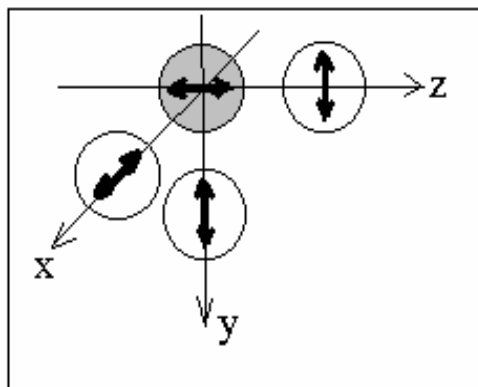


Рис.3 Оптимальная конфигурация квадруполь в жидкости.

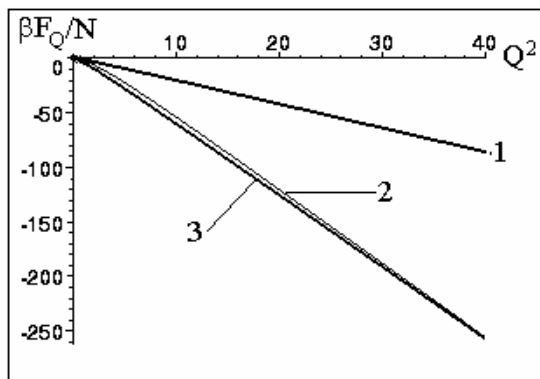


Рис.4 Электростатический вклад в свободную энергию Гельмгольца жидкости КТС при больших значениях квадрупольного момента Q .

МЗВМ представляет собой *ячеечную* модель жидкости, для которой приближение (11) является асимптотически точным в пределе *сильных* взаимодействий ($\beta \rightarrow 0$, $\rho \rightarrow \rho_{\max}$), поэтому можно полагать, что степень “трёхмерности” жидкости КТС будет зависеть и от величины квадрупольного момента, так что выражение (11) должно быть справедливо при больших Q . Для таких значений Q МК-данные отсутствуют, однако если считать, что эмпирическая формула (10) справедлива при любых значениях квадрупольного момента, то такое сравнение можно провести. Соответствующие кривые приведены на рис.4, из которого видно, что “одномерная” модель жидкости КТС (кривая 1) не корректна при больших Q , в то время как “трёхмерная” формула (11) – кривая 3 – даёт асимптотически точное описание КТС.

Возвращаясь к жидкости ДКТС, с учётом сказанного выше, можно записать выражение для свободной энергии диполь-квадрупольной системы, *справедливое при больших Q* , в виде:

$$\beta F_{dQ}/N = -\ln(Z_{dQ}) - 2\ln(Z_Q) \quad (12)$$

учитывающем «трёхмерность» квадрупольной и «одномерность» дипольной системы.

Соответствующая (12) зависимость $\beta F_{dQ}/N$ (кривая 2) приведена на рис.1.

Литература

1. Литинский Г.Б. Ж. Структ. Химии. 1998. т.39. №5. с.843-850.
2. Литинский Г.Б. Ж. Структ. Химии. 2004. т.45. №1. с.86-93.
3. Stell G., Patey G.N., Hoye J.S. Adv. Chem. Phys. 1981. V.48. P.183-328.
4. Patey G.N., Valleau J.P. J.Chem. Phys. 1976. V.64. №1. P.170-184.

Поступила в редакцию 15 августа 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). P.V.Ivanucha, G.B. Litinskii, R.I.Yakimetz. Thermodynamics of quadruple and dipole-quadruple hard sphere fluids.

A new theoretical model of the hindered molecular rotation is used for the calculation of the Helmholtz free energy of quadruple and dipole-quadruple hard sphere fluids. In the case of quadruple and dipole-quadruple hard sphere fluids and nearest-neighbour interactions approximation, this model leads to a simple analytical formulae for the Helmholtz free energy which is in a good agreement with Monte-Carlo simulation data for large values of quadruple moments.