

УДК 532.74+535.343+537.683.3

ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Т. А. Новскова, А. М. Кукебаев, В. И. Гайдук

При расчете дисперсии диэлектрической проницаемости полярных сред обычно используется показательное распределение $\Psi(t_v) = (1/t_v) \exp(-t_v/\tau)$ ротаторов по временам жизни между соударениями, параметр которого τ принимается не зависящим от фазовых переменных рассматриваемого ансамбля, что применимо к газоподобным средам. В работе предполагается, что частота соударений $v_c = 1/\tau$ молекул жидкости в первом приближении может считаться линейно зависящей от угловой скорости диполя Ω , приобретаемой в момент после соударения. В этом приближении в рамках модели ограниченных ротаторов в работе получено согласие теоретических частотных зависимостей поглощения с экспериментальными. Расчеты проведены с помощью однопараметрической теории для фторметана CH_3F в широком диапазоне температур, а также для третичного хлористого бутила $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$, взятого в виде чистой жидкости и в виде раствора в декалине. Параметр модели — угол либраций β — определен из экспериментальной величины максимума поглощения Поли. Этот параметр может быть связан с коэффициентом самодиффузии жидкости.

В работе [1] для модели ограниченных ротаторов (ОР) получены выражения для частотной зависимости $\chi^*(v)$ комплексной диэлектрической восприимчивости $\chi^* = \chi' + i\chi''$ (частота $v = \omega/2\pi c = 1/\lambda$ выражается в cm^{-1} , ω — угловая частота поля, λ — длина волны излучения в вакууме, c — скорость света). Формулы для χ^* , выведенные в [1], отличаются от известных для той же модели ОР [2, 3]. При их выводе в [1] предполагалось, что а) полярные молекулы совершают вращательные движения (либрации) в пространстве (а не на плоскости) и б) параметр v_c показательного распределения

$$\Psi(t_v) = v_c \exp(-v_c t_v), \quad v_c = 1/\tau, \quad (1)$$

ротаторов по времени t_v между сильными соударениями, изменяющими величину угловой скорости ротатора Ω , может произвольным образом зависеть от Ω : $v_c = v_c(\Omega)$. Таким образом, в отличие от [2, 3] параметр v_c не считается постоянным.

Данная работа посвящена более детальному анализу идеи [1] о целесообразности использования Ω -зависимого времени жизни τ в конденсированных средах. В последних (в данной работе нас интересуют жидкости), в отличие от разреженных газов, время τ поворота полярной молекулы между сильными соударениями определяется не только поступательной, но и вращательной компонентами скорости, что и учитывается зависимостью $\tau(\Omega)$. Нами устанавливается также связь параметров модели ОР с коэффициентом самодиффузии и с величиной «либрационного объема», характеризующего вращательную подвижность полярных молекул в жидкости.

1. СТАТИСТИКА СОУДАРЕНИЙ И РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ χ^*

Пусть t_0 — момент последнего соударения. Если параметр v_c распределения (1) зависит от начальной (в момент t_0) величины угловой скорости Ω , то v_c всякий раз принимает случайное значение в силу

того, что в рассматриваемой системе реализуется широкое распределение V по Ω . Поэтому (1) является условной плотностью распределения, а безусловной является

$$\Psi_1(t_v) = \int_0^\infty V(p) v_c(p) \exp[-v_c(p)t_v] dp,$$

$p = \eta\Omega$, нормирующий коэффициент $\eta = (I/2k_B T)^{1/2}$, I — момент инерции молекулы, T — температура, k_B — постоянная Больцмана, распределение $V(p)$ имеет нормировку $\int_0^\infty V(p) dp = 1$.

Самосогласованное определение зависимости $v_c(p)$ для конкретных моделей конденсированных сред представляет собой нерешенную пока проблему. Трудность ее решения заключается в том, что распределение (1) само по себе не является измеримой величиной: измеряются лишь интегральные функционалы от $\Psi(t_v)$, например восприимчивость χ^* (формулы приведены ниже). В качестве первого шага, руководствуясь феноменологическим подходом, примем, что $y(p) = \eta/\tau$ представляет собой либо линейную, либо квазилинейную функцию:

$$y(p) = p/2m\beta, \quad (2)$$

либо

$$y(p) = \frac{\varphi(p)}{2m\beta}, \quad \varphi(p) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-p^2) + \left(p + \frac{1}{2p}\right) \operatorname{erf}(p), \quad (3)$$

$$\operatorname{erf}(p) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^p \exp(-t^2) dt.$$

Зависимость (2) получается в предположении неподвижных стенок сектора качаний 2β : за время τ ротатор совершают m качаний через этот сектор; зависимость (3) переходит в (2) при $p \gg 1$ и может быть получена, если стенки сектора качаний считать подвижными. В самом деле, формула типа (3), а именно выражение*

$$v_c(s) = v_0 [\exp(-s^2) + (2s + s^{-1}) \int_0^s \exp(-t^2) dt], \quad (4)$$

где N — концентрация, $s^2 = m_0 v^2 / 2k_B T$ и $v_0 = ND_0^2(2k_B T/m_0)^{1/2}$, получена в [4] методом кинетического уравнения при рассмотрении поступательного движения твердых сфер диаметра D_0 и массы m_0 , имеющих максвелловское распределение по скоростям v . Предположив, что в жидкости каждый поворот молекул сопровождается и перемещением ее центра масс, мы в приведенной формуле частоту v_c можем переопределить таким образом, чтобы при замене поступательной скорости s на вращательную p зависимость $v_c(s)$ переходила в $v_c(p)$. Это и дает выражение (3).

При линейной зависимости (2) частота y для ротаторов, стартующих с малой угловой скоростью ($\Omega \rightarrow 0$), оказывается малой, $y \rightarrow 0$. Поскольку на самом деле «стенки» сектора качаний также движутся, частота y , вероятно, должна быть отличной от нуля при любой скорости p . Этим соображениям качественно удовлетворяет зависимость (3).

Применительно к модели ОР, в согласии с [1], выражение для восприимчивости χ^* приближенно можно записать в виде

$$\chi^*(v) = G \sum_{n=1}^{\infty} s_n \int_0^{\infty} \frac{\exp(-p^2) p^3 dp}{p^2 - z_n^2} \Big| \int_0^{\infty} \frac{p \exp(-p^2)}{z} \times$$

* На эту формулу нам было указано Ю. П. Каалмыковым,

$$\times [x + iyp^2 \sum_{n=1}^{\infty} s_n (p^2 - z_n^2)^{-1}] dp, \quad (5)$$

где

$$\{x_n, z_n\} = (f/n)\{x, z\}, \quad z = x + iy, \quad f = 2\beta/\pi, \quad G = \mu^2 N / 3k_B T,$$

$$s_n = 8 \{ (f/\pi) \sin[(\pi/2)(n-f)] / (n^2 - f^2) \}^2.$$

Выражение (5) в разд. 2 будет сопоставлено с восприимчивостью, найденной в работе [1] при постоянной нормированной частоте соударений $y = \text{const}(p)$:

$$\chi^*(v) = z L (x + iyL)^{-1}; \quad (6)$$

$$L = \sum_{n=1}^{\infty} s_n [1 + z_n^2 \exp(-z_n^2) E_1(-z_n^2)], \quad E_1(z) = \int_z^{\infty} t^{-1} e^{-t} dt. \quad (7)$$

Будет показано также, что хорошим приближением к (5) является выражение

$$\chi^*(v) = G (x + i\langle y \rangle) \langle L \rangle / (x + i\langle y \rangle \langle L \rangle), \quad (8)$$

записанное по типу (6), но с заменой y и L на средние по ансамблю значения $\langle y \rangle$ и $\langle L \rangle$, которые для линейной зависимости $y(p)$ (2) получены в Приложении. Там показано, что $\langle L \rangle$ (а значит, и χ^*) выражается через функции $w(z)$ и $E_1(z)$. Распределения $V(p)$ и $\Psi_1(t_v)$ и средние $\langle \tau \rangle$, $\langle y \rangle$ определяются формулами [1]

$$V(p) = C p y(p) e^{-p^2}, \quad C^{-1} = \int_0^{\infty} p e^{-p^2} y(p) dp; \quad (9)$$

$$\Psi_1(t_v) = (C/\eta) \int_0^{\infty} p y^2 e^{-p^2 - y t_v / \eta} dp; \quad (10)$$

$$\langle \tau; y; \Omega \rangle = C \int_0^{\infty} y p e^{-p^2} [\eta/y; y; p/\eta] dp, \quad (11)$$

которые при линейной зависимости $y(p)$ из (2) дают

$$\langle \tau \rangle = \frac{4}{V^{\pi}} \eta m \beta, \quad \langle y \rangle = \frac{1}{V^{\pi} m \beta}, \quad \langle \Omega \rangle = \frac{2}{V^{\pi} \eta}. \quad (11a)$$

2. НОРМИРОВАННЫЕ ЧАСТОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

На рис. 1 показаны частотные зависимости $\chi'(x)/\chi'(0)$ и $\chi''(x)/\chi'(0)$ действительной и мнимой частей восприимчивости χ^* , нормированные на величину теоретической статической восприимчивости $\chi'(0) = G$, и зависимость от $x = \omega \eta$ нормированной величины поглощения $\gamma(x) = -x \chi''(x)/G$. Этот расчет проведен по формулам (5) при $y(p)$ в виде (2) для значений $\beta = \pi/8, \pi/4, 3\pi/8$ и $\pi/2$ (кривые 1, 2, 3 и 4 соответственно), а также при $y(p)$ в виде (3) для $\beta = \pi/8$ (кривые 1' на рис. 1а, б, в). Число либраций m взято равным 1, 2 и 5. При уменьшении амплитуды либраций β увеличивается частота либраций $\Omega_L = -\langle \Omega \rangle \pi / 2\beta$ и максимум поглощения $\gamma(x)$, уменьшаясь по величине, сдвигается в область более высоких частот.

При малой величине β восприимчивость потерь $\chi''(x)$ имеет один максимум, при увеличении β таких максимумов становится* два: один из них χ_D'' (низкочастотный) располагается в дебаевской области час-

* При дальнейшем увеличении $\beta (\beta > \beta_{kp})$ один из максимумов восприимчивости потерь, а именно низкочастотный, исчезает.

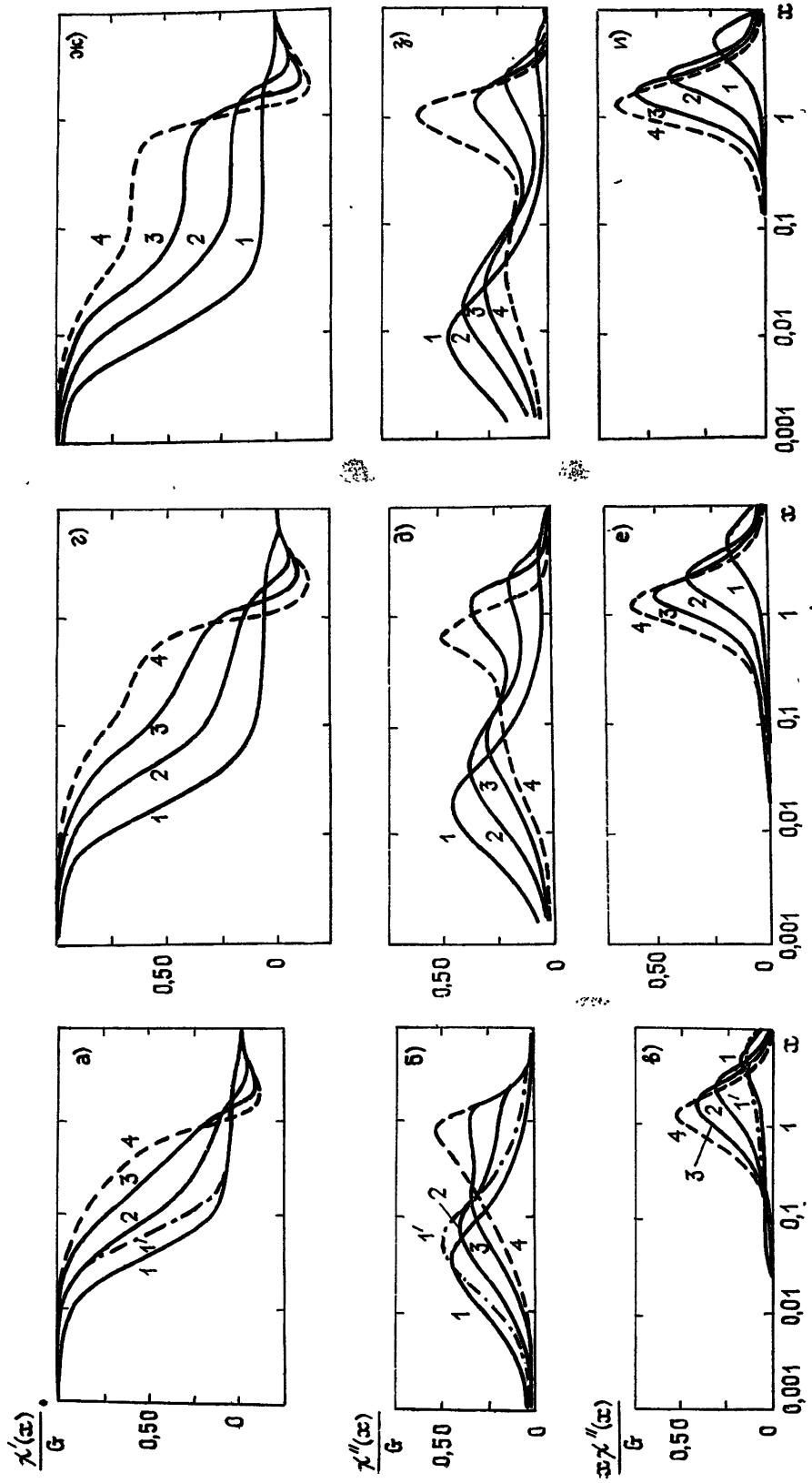


Рис. 1. Частотные зависимости $\chi'(x)/G$, $\chi''(x)/G$ и $\chi'''(x)/G$ компонент восприимчивости и коэффициента поглощения $\Upsilon(x)=\omega\chi''(x)/G$ для случая одной линии (а, б, в), для двух (г, д, е) и пяти (ж, з, и) librаций t . Остальные пояснения в тексте.

тот поля (при $\omega = \tau_d^{-1}$, где τ_d — время дебаевской релаксации), а второй максимум — высокочастотный χ''_L — в области поглощения Поли. Положение этих максимумов примерно соответствует точкам максимальной крутизны зависимости $\chi'(x)$.

При увеличении числа качаний m минимум $\chi'(x)$ становится более глубоким, максимум $\gamma(x) = \gamma_L$ поглощения возрастает, а положение x_d максимума $\chi''(x)$ смещается к началу координат, благодаря чему возрастает расчетное время релаксации

$$\tau_d = \eta/x_d = [\omega/\chi''(x) = \max_1]^{-1}. \quad (12)$$

При этом интегральное поглощение не зависит от параметров модели β и m : $\Pi = \int_{-\infty}^{\infty} \omega \chi'' d\omega = (2/3) \pi \mu^2 N / I$.

Замена зависимости (2) на (3) не изменяет общего хода кривых рис. 1, однако существенно сказывается на положении x_d максимума $\chi''(x)$ в дебаевской области, а следовательно, и на величине времени релаксации (12) (ср. кривые 1 и 1' на рис. 16).

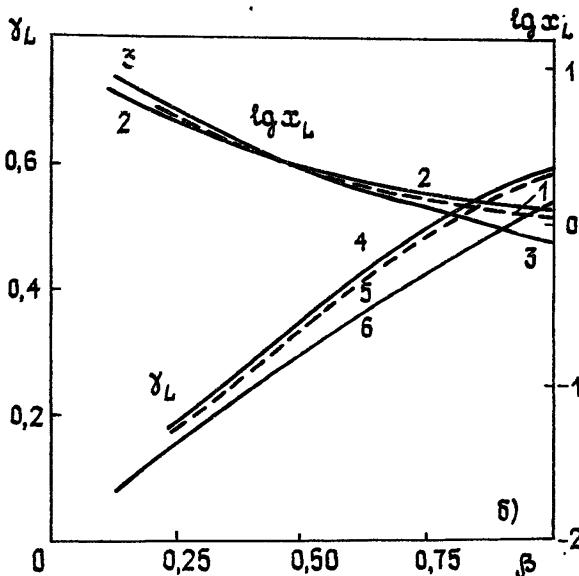


Рис. 2. Зависимости $\gamma_L(\beta)$ и $x_L(\beta)$ максимальной величины нормированного поглощения γ (кривые 4, 5, 6) и нормированной частоты $x_L = \omega_L \eta$ этого максимума (кривые 1, 2, 3).

На рис. 2 для случая одной либрации ($m=1$) показана зависимость от амплитуды либраций β величины максимума поглощения γ_L и его положения x_L на шкале частот. В данном примере взят случай линейной зависимости $y(p) = p/2\beta$. Расчет $\chi^*(v)$ по формулам (5) (кривые 3, 6) и по формулам (8) (кривые 2, 5) дает близкие результаты, что оправдывает применение более простой зависимости $\chi^*(v)$ из (8) и выражений (П.2), (П.3) Приложения. Кривыми 1 и 4 показаны соответственно зависимости $\gamma_L(\beta)$ и $x_L(\beta)$, найденные по формулам (6), (7) для схемы расчета, в которой параметр y принимается постоянным (не зависящим от p). В данном случае было положено

$$y = 1/\sqrt{\pi m \beta} \quad (13)$$

и принято $m=1$. Мы видим, что в области максимума поглощения все названные формулы дают близкие зависимости $\gamma_L(\beta)$, $x_L(\beta)$.

3. СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕОРИЙ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Для расчета комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(v)$ и коэффициента поглощения $\alpha(v)$ применимы выражения

$$(\epsilon^*(v) - n_\infty^2)/(\epsilon_s - n_\infty^2) = \chi^*(v)/\chi^*(0); \quad (14)$$

$$\alpha = 2\pi v \epsilon''(v)/n(v), \quad n = \text{Re} \sqrt{\epsilon^*(v)}, \quad (15)$$

ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость, $\epsilon_s = \epsilon^*(0)$, а n_∞ — показатель преломления в ИК диапазоне (в конце области ориентационной поляризации), отвечающий за вклад в ϵ' деформационной поляризации.

Ниже на примере нескольких жидкостей будет обоснована основная идея работы: для оценки зависимостей $\epsilon^*(v)$ и $\alpha(v)$ можно использовать выражения (2), (5), положив в них параметр m равным 1. В этом случае дисперсия $\epsilon^*(v)$ описывается с помощью теории, единственный параметр которой — угол либраций β — может быть оценен по экспериментальной величине максимального коэффициента поглощения α_L

$$\max_x \{\alpha(x; \beta)\} = \alpha_L, \quad (16)$$

либо по экспериментальному значению частоты v_L , на которой он наблюдается,

$$\{v | \alpha(v; \beta) = \max\} = v_L, \quad (17)$$

либо, наконец, из независимых физико-химических данных (см. разд. 4).

Заметим, что можно в принципе оценить влияние на закон дисперсии так называемого динамического внутреннего поля. Согласно [5], для этого вместо (14) для определения $\epsilon^*(v)$ из закона дисперсии $\chi^*(v)$ воспользуемся квадратным уравнением

$$\frac{\epsilon^*(v) - n_\infty^2}{\epsilon_s - n_\infty^2} \frac{2\epsilon^* + n_\infty^2}{2\epsilon_s + n_\infty^2} \frac{\epsilon_s}{\epsilon^*} = \frac{\chi^*(v)}{\chi^*(0)}, \quad (18)$$

в котором правая часть определяется из (5).

На рис. 3а, б приведены результаты расчета зависимостей $\alpha(v)$ и $\epsilon''(v)$ для третичного хлористого бутила $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, взятого в виде чистой жидкости (рис. 3а) и в виде 10-процентного раствора в неполярном растворителе — декалине (рис. 3б), а также для фторметана CH_3F при нескольких значениях температуры T (рис. 3в, г). Значения параметров

$$\{\epsilon_s, n_\infty^2, I, \alpha_L\}, \alpha_L = \max[\alpha(v)], \quad (19)$$

использованные при расчете, указаны в табл. 1. Зависимости $\alpha(v)$ и $\epsilon''(v)$ вычислялись по формулам (5), (14), (15), (16) при $m=1$ для случая линейной зависимости (2).

Параметр модели β подбирался по экспериментальной величине α_L , исходя из условия (16). Найденная таким путем величина β указана в табл. 1 наряду с величинами

$$\langle \tau \rangle, v_L = \{v | \alpha(v) = \max\}, \quad \max_1 [\epsilon''(v)] = \epsilon''_D, \quad \tau_D^{\text{расч}} = (2\pi c v_D)^{-1},$$

которые могут быть представлены с помощью используемой теории.

Отмечая согласие теоретических зависимостей $\alpha(v)$ и $\epsilon''(v)$ с экспериментальными [6-8], можно объяснить и следующие качественные особенности диэлектрической релаксации полярных жидкостей:

а) Частоты v_L и v_D максимумов поглощения α и ϵ'' от концентрации N полярных молекул зависят слабо. Эти характерные частоты

* При $m=2$ согласие теории и эксперимента ухудшалось из-за смешения максимума $v_D = x_D/2\pi c$ в область слишком низких частот поля v .

Таблица I

Полярная молекула	T, K	Экспериментальные данные						Расчетные данные при $m=1$								
		ϵ_s	n_∞^2	ρ_1 , g/cm^3	τ_D , ns	a_L , cm^{-1}	γ_L , cm^{-1}	η , nc	β , эрад	$\langle \tau \rangle, ns$	ψ_L, cm^{-1}	ϵ''_D	τ_D, ns			
									$y = \text{const}(p)$ нпр	$y = p/2m_p$ нпр	$y = \text{const}(p)$ нпр	$y = p/2m_p$ нпр	$y = \text{const}(p)$ нпр			
Метилфторид	133	49	1,79	0,95	6,6	638	90	0,30	24,1	20,7	0,29	88,9	109	21,1	9,2	
	153	38,6	1,77	0,93	4,2	585	86	0,28	26,1	24,7	0,29	0,19	87	99	16,3	
	173	31,4	1,75	0,90	2,8	535	82	0,26	28,6	29,4	0,30	0,16	80	90	12,9	
	193	25,4	1,72	0,86	1,9	497	77	0,25	31,3	37,2	0,31	0,14	79	77	10,1	
	233	17,2	1,63	0,78	1,0	470	68	0,23	39,15	59	0,35	0,14	70,4	58	6,3	
	270	12,0	1,52	0,66	0,55	425	57,4	0,21	50,7	—	0,42	—	58,8	—	3,78	
	293	9,0	1,43	0,57	0,77	400	55	0,20	59,4	102	0,47	0,18	54	—	2,62	
	293	2,62	2,19	0,78*	3,6*	5	23	0,59	45,4	52,1	1,06	0,65	19,4	—	1,83	
Параметры молекулы $(CH_3)_3CCl$	10 % в доказлине*	293	2,62	2,19	0,78*	3,6*	5	23	0,59	45,4	52,1	1,06	0,65	19,4	—	0,166
Чистый	295	10,45	1,92	0,74	5,9	60	23	0,59	25,2	32	0,53	0,29	24,8	—	3,43	
T _{Perchloroethylamine}															14,6	

* В случае раствора концентрации $N=c\rho_s/M$, где в данном случае весовая концентрация раствора $c_s=0,1$, а плотность раствора ρ_s пропорциональна плотности растворителя (декалин), $\rho_s \approx 0,78 g/cm^3$.

** Если второй параметр модели m подбирать исходя из критерия $\tau_D^{\text{расч}} = \tau_D^{\text{эксп}}$, то с ростом T параметр $\langle \tau \rangle$ уменьшается.

Таблица 2

Жидкость	T, K	$4\pi G$	g	$D \cdot 10^5, см^2/c$		$V_L^{\text{пov}} N$	$\frac{V_L^{\text{пov}}}{V_M}$	Параметры молекулы
				По Харрису—Олдеру	По Фрелиху			
CH_3F	133	12,6	1,27	1,59	5,00	4,6	0,26	$\sigma_{\mu} = 4,0 \text{ \AA}$
	153	10,7	1,19	1,49	5,72	5,3	0,27	$\sigma_{\perp} = 3,6 \text{ \AA}^{\circ}$
	173	9,30	1,14	1,40	6,57	6,2	0,29	$V_M = 32,9 \text{ \AA}^3$
	193	8,04	1,08	1,32	7,46	7,2	0,30	0,63
	233	5,97	1,05	1,24	9,72	9,9	0,34	0,77
	270	4,40	1,07	1,23	12,1	13,8	0,37	1,01
	293	3,52	1,06	1,18	13,3	16,8	0,38	1,21
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	295	2,63	1,1	1,39	5,57	7,0	0,28	$\sigma_{\mu} = 5,8 \text{ \AA}$
								$\sigma_{\perp} = 6,2 \text{ \AA}^{\circ}$
								$V_M = 92,9 \text{ \AA}^3$

Примечание: Для CH_3F отношение $V_L^{\text{P}}/V_L^{\text{пov}} \approx 0,78$ и для $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ $V_L^{\text{P}}/V_L^{\text{пov}} \approx 0,94$.

в основном определяются моментом инерции I и шириной потенциальной ямы, пропорциональной углу β . Величины же этих максимумов, α_L и ϵ''_d , существенно зависят от N (ср. рис. 3а с рис. 3б).

б) С увеличением температуры T максимум поглощения α_L , уменьшаясь по величине, смещается в сторону более низких частот поля, что объясняется увеличением амплитуды либраций β (см. рис. 3в.)

в) Для рассмотренной нами жидкости (фторметана) время τ , усредненное по ансамблю (т. е. время $\langle \tau \rangle$) от температуры зависит несколько слабее, чем угол β (см. табл. 1).

г) С ростом температуры T низкочастотный максимум ϵ'' (т. е. ϵ''_d) уменьшается, но при этом в отличие от коэффициента поглощения α_L , смещается в сторону более высоких частот v (рис. 3г). Последнее объясняется резкой зависимостью времени τ_d от температуры: в случае CH_3F увеличение T вдвое приводит к уменьшению τ_d примерно в 6 раз.

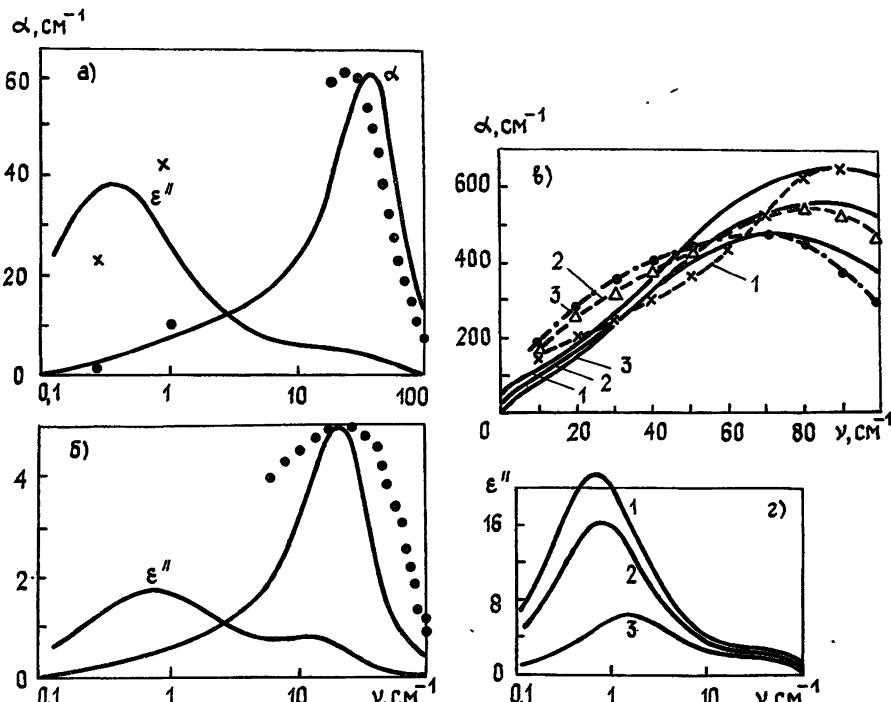


Рис. 3. Частотные зависимости $\alpha(v)$ и $\epsilon''(v)$ коэффициента поглощения и диэлектрических потерь и их сравнение с экспериментальными данными. А: чистый $(\text{CH}_3)_3\text{SCl}$, эксперимент из [6]; Б: 10-процентный раствор $(\text{CH}_3)_3\text{SCl}$ в декалине, эксперимент [13]; Г: CH_3F , эксперимент из [8]; 1, 2, 3 — при $T=133, 173, 233$ К.

Для сравнения в табл. 1 приведены также значения β , τ и ν_L , найденные* для случая $\tau=\text{const}(p)$, при использовании дополнительного условия (12), в котором в данном случае берется экспериментальное значение τ_d . Найденные таким путем зависимости $\alpha(v)$ и $\epsilon''(v)$ дают в дебаевской области ($\omega \leq \tau_d^{-1}$) несколько более точное описание зависимости и в то же время — худшее согласие с экспериментом, расчетной частоты максимума поглощения.

Нами была вычислена зависимость фактора корреляции g от температуры T (табл. 1), использовалась формула**, полученная Харрисом и Олдером в [9],

* Мы воспользовались при этом результатами расчета, любезно предоставленными нам Ю. П. Калмыковым.

** Для единства обозначений параметры, обозначенные в [1] через μ_0 , ϵ_∞ , ω и $\mu_0^2 N / 3kTV$, здесь заменены на μ , n_∞^2 , ϵ_s и G . При этом для $\mu \ll \mu_0$, как и в [9],

$$\text{использовано приближенное выражение Кирквуда } \mu = \mu_0 \frac{n_\infty^2 + 2}{3} \frac{2\epsilon_s + 1}{2\epsilon_s + n_\infty^2}.$$

$$g = \frac{9}{4\pi G} \frac{(\epsilon_s - n_\infty^2)(2\epsilon_s + n_\infty^2)^2}{\epsilon_s(2\epsilon_s + 1)(n_\infty^2 + 2)^3}. \quad (20)$$

С ростом температуры в случае фторметана фактор корреляции g уменьшается, оставаясь вблизи температуры плавления ($T \approx 133$ К) заметно больше единицы, что свидетельствует о значительной корреляции ориентаций диполей. В то же время вблизи критической температуры ($T \approx 293$ К) g близко к единице: взаимная ориентация молекул практически исчезает.

В табл. 2 приведены также значения фактора корреляции g , найденные для теории Фрёлиха* (см. формулу (63) работы [10]):

$$g = \frac{\epsilon_s - n_\infty^2}{4\pi G} \frac{2\epsilon_s + n_\infty^2}{3\epsilon_s} \left(\frac{3}{n_\infty^2 + 2} \right)^2. \quad (21)$$

Значения (20) и (21) оказываются достаточно близкими друг к другу.

С другой стороны, учет влияния динамического внутреннего поля на характер частотной зависимости $\alpha(v)$ не дает улучшения согласия теоретической кривой $\alpha(v)$ с экспериментальной. Об этом свидетельствует рис. 4, где расчетные кривые 2, 3 получены из выражений (2), (5), (15), (18) при двух критериях определения угла β , тогда как кривая 1 получена из выражений (2), (5), (14)–(16), в которых внутреннее поле во внимание не принимается.

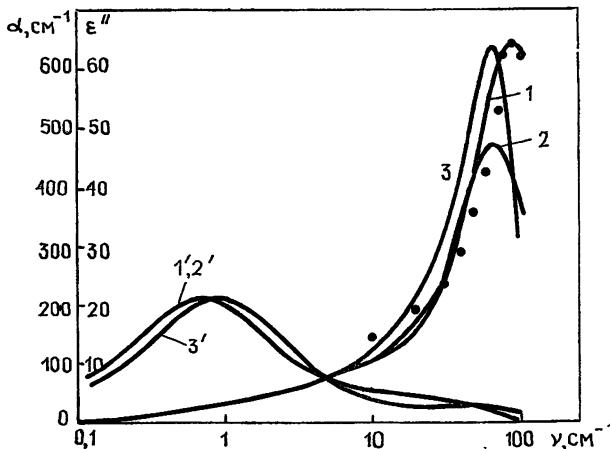


Рис. 4. Частотные зависимости коэффициента поглощения $\alpha(v)$ (кривые 1, 2, 3) и диэлектрических потерь $\epsilon''(v)$ (кривые 1', 2', 3') для фторметана при $T=133$ К. Расчет без учета внутреннего поля из (2), (5), (14), (15), угол $\beta=24,1^\circ$ подобран из условия (16) (кривые 1, 1'); расчет из (2), (5), (15), (18) с учетом внутреннего поля для того же значения $\beta=24,1^\circ$ (кривые 2, 2') и для угла $\beta=29^\circ$, найденного из условия (16) (кривые 3, 3').

Затем, что учет динамического внутреннего поля не влияет существенно и на характер зависимости $\epsilon^*(v)$ (см. рис. 4, где кривые 1', 2' и 3' соответствуют кривым 1, 2 и 3).

Анализ показывает, что при малых временах жизни безусловное распределение $\Psi_1(t_v)$ близко к показательному распределению $\Psi(t_v)$, найденному при значении времени $\tau(\Omega)$, равном среднему значению $\langle\tau\rangle$. Однако при больших t_v функция $\Psi_1(t_v)$ спадает существенно мед-

* Несмотря на эффективность, подход Харриса и Олдера подвергался критике, см., например, обзор [10], где формула (21) считается более правильной, чем (20).

ленинее, чем $\Psi(t_v) |_{\tau=\langle \tau \rangle}$. Интересно, что при квазилинейной зависимости $y(p)$ (3) функции Ψ и Ψ_1 ближе друг к другу, чем при зависимости $y(p)$ (2).

Расчетные формулы данной работы (разд. 2) основаны на использовании самосогласованной функции распределения диполей по начальным ориентациям ($F=F_G$). Подбирая параметр теории β по экспериментальной величине максимума поглощения α_L из условия (16), мы, фиксируя значение m , допускаем довольно значительное расхождение между расчетной и экспериментальной величинами τ_d (из табл. 1 видно, что зависимости $\tau_d^{\text{расч}}(T)$ и $\tau_d(T)$ согласуются лишь качественно). В рамках однопараметрической теории (при $m=1$) лучший результат, вероятно, можно получить при использовании дебаевского распределения $F=F_d$, для которого, следуя теории [2], выражение для $\chi^*(v)$ можно получить, умножив числитель в (5) на частотно-зависимый множитель

$$D(v) = 1 + (\tau_d/\langle \tau \rangle) (1 - 2\pi c \tau_d v)^{-1}, \quad \langle \tau \rangle \approx 4\pi^{-1/2} m \eta \beta.$$

Следовательно, при $F=F_d$

$$\chi^*(v) = GD(v) \sum_{n=1}^{\infty} s_n \int_0^{\infty} p^3 (p^2 - z_n^2)^{-1} \exp(-p^2) dp. \quad (22)$$

Можно ожидать, что теоретические из (14), (15), (22) зависимости $\alpha(v)$ и $\epsilon^*(v)$ практически совпадут с экспериментальными, если единственный свободный параметр модели (β) выбрать из условий (16) или (17). Можно надеяться, что выражение (22) дает правильное теоретическое значение интегрального поглощения Π и обеспечивает совпадение положения максимума τ_d восприимчивости $\chi''(v)$ с экспериментальным значением $\tau_d^{\text{эксп}} = (2\pi c \tau_d)^{-1}$.

4. ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ И ЛИБРАЦИОННОГО ОБЪЕМА ИЗ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ДАННЫХ

A. Поворотная модель. Найденные в разд. 3 значения β могут быть использованы для оценки коэффициента самодиффузии D чистых жидкостей и коэффициента диффузии полярных молекул в растворах. Пусть σ_μ и σ_\perp — длина молекулы в направлении ее электрического момента μ и ее усредненный диаметр в сечении, перпендикулярном μ . Если, совершая качания в секторе 2β , молекула поворачивается относительно своего конца, то смещение центральной точки диполя $\Delta r_c = \sigma_\mu \sin \beta$. При повороте молекулы относительно этой точки $\Delta r_c = 0$. Для оценки возьмем среднюю величину $\Delta r_c = (1/2)\sigma_\mu \sin \beta$. Исходя из определения D , получим при этом

$$D = \frac{1}{6} \lim_{\delta t \rightarrow 0} (\Delta r_c)^2 / \delta t \simeq \frac{1}{24} \sigma_\mu^2 \sin^2 \beta \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle \simeq \frac{\sigma_\mu^2 \sin^2 \beta \langle y \rangle}{24 \eta}. \quad (23)$$

Взяв значение $\langle y \rangle$ из (11а), имеем приближенно ($D \equiv D^{\text{пov}}$)

$$D^{\text{пov}} \simeq (\sigma_\mu^2/24) (\sin^2 \beta/m\beta) (2k_B T/\pi I)^{1/2}. \quad (23a)$$

Определим теперь либрационный объем V_L как объем, заключенный между сечениями молекулы до и после ее поворота на угол 2β (сечение выбирается нормальным к направлению движения и содержащим момент μ). Для выбранного положения центра вращения ($V_r = V_L^{\text{пov}}$)

$$V_L^{\text{пov}} \simeq (5/8) \sigma_\mu^2 \sigma_\perp \beta, \quad \text{т. е. } NV_L = (5/8) \sigma_\mu^2 \sigma_\perp \beta A \rho / M, \quad (24)$$

где A — число Авогадро, ρ — плотность, M — молекулярный вес.

Рассчитанные по этим формулам значения D , V_L/V_M и NV_L , где V_M — объем молекулы*, представлены в табл. 2.

Примем теперь для общности, что центр вращения диполя отстоит от конца диполя на расстояние r . Тогда при повороте диполя на угол 2β смещение центра вращения составит $\Delta r_c \approx 2\sigma_\mu \sin \beta (1/2 - \delta)$, где $\delta = r/\sigma_\mu$. Соответственно получаем ($D \equiv D^{\text{пov}}$, $V_L \equiv V_L^{\text{пov}}$)

$$D^{\text{пov}} = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} - \delta \right)^2 \sin^2 \beta \frac{\sigma_\mu^2}{\eta} \langle y \rangle, \quad V_L^{\text{пov}} = \sigma_\perp \sigma_\mu^2 \beta [\delta^2 + (1 - \delta)^2], \quad (25)$$

что дает (23а) и (24) при $\delta = 1/4$. Оценка (25) получена для молекулы плоской формы, представляющей собой пластинку размером $\sigma_\mu \times \sigma_\perp$. Если сечение молекулы в плоскости, перпендикулярной оси вращения, представляет собой окружность, то

$$V_L^{\text{пov}} \approx \sigma_\perp \sigma_\mu^2 \beta [(1 - \delta)^2 - \delta^2], \quad 0 < \delta < 1,$$

что дает $V_L^{\text{пov}} = 0$ при вращении относительно оси, проходящей через центр окружности (в этом случае $\delta = 1/2$).

Б. Трансляционная модель. В качестве альтернативного предположения допустим, что за время τ молекула поворачивается на угол 2β относительно своего центра масс, причем последний в этом интервале времени движется по инерции в соответствии с максвелловским распределением поступательных скоростей v . Тогда ($D = D^{\text{trp}}$)

$$D^{\text{trp}} \cong \frac{1}{6} \left\langle \frac{v^2 \tau^2}{\tau} \right\rangle = \frac{1}{6} \langle v^2 \rangle \langle \tau \rangle = \frac{k_B T}{2m_H M} \langle \tau \rangle, \quad (26)$$

где $m_H M$ — масса молекулы, m_H — масса атома водорода. Для значения $\langle \tau \rangle$ из (11а) имеем

$$D^{\text{trp}} \approx \sqrt{\pi/2} (m\beta/m_H M) \sqrt{k_B T}. \quad (26a)$$

Температурная зависимость $D(T)$ обусловлена множителем $\beta(T)\sqrt{T}$. Численные значения D из (26а) представлены в табл. 2.

Вклад в объем V_L , обусловленный трансляционным движением, есть приближенно

$$V_L^{\text{trp}} = S_\perp \langle v \tau \rangle = S_\perp \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m_H M} \langle \tau \rangle}, \quad (27)$$

где $S_\perp \approx \sigma_\mu \sigma_\perp$ — средняя величина площади сечения молекулы. Выражая вновь $\langle \tau \rangle$ из (11а), получим

$$V_L^{\text{trp}} = (8/\pi) m\beta S_\perp (1/m_H M)^{1/2}. \quad (27a)$$

Как и в (24), температурная зависимость $V_L^{\text{trp}}(T)$ обусловлена зависимостью угла либраций от T .

Объемы V_L^{trp} и $V_L^{\text{пov}}$ близки по величине и одинаково зависят от температуры. Поэтому отношение $V_L^{\text{trp}}/V_L^{\text{пov}}$ этих объемов определяется лишь структурой молекулы и расположением ее центра вращения, характеризуемого параметром δ .

Итак, основные результаты работы сводятся к следующему.

1. Для вычисления восприимчивости $\chi^*(v)$ простых (неассоциированных) полярных жидкостей применима теория, основанная на использовании выражений (2), (5), (14), (15) либо (3), (5), (14), (15).

* Значения σ_μ , σ_\perp и V_M (табл. 2) нам были любезно предоставлены Т. Б. Ченской.

В ней фигурируют два свободных параметра модели ОР: амплитуда и число либраций, β и m . Результативным (по крайней мере, для рассмотренных в работе примеров) оказалось упрощенное однопараметрическое описание, в котором m фиксировано ($m=1$). В этом случае единственный параметр модели (β) может быть определен из условий (16) либо (17) по экспериментальной величине максимального поглощения α_L либо по частоте v_L этого максимума.

2. Хотя поглощение излучения полярными средами обусловлено вращательными движениями дипольных молекул, в жидкости эти движения неразрывно связаны с трансляционным движением центра масс молекулы. Полученные оценки (разд. 4) позволяют связать амплитуду либраций β с коэффициентом самодиффузии D и с либрационным объемом V_L : в первом приближении $D \propto \sqrt{T} \beta(T)$ и $V_L \propto \beta(T)$. Таким образом, появляется привлекательная возможность вычисления $D(T)$ из данных спектроскопии с помощью соответствующей модельной теории молекулярного движения. С другой стороны, поскольку либрационный объем может быть связан со свободным объемом V_f молекулы в жидкости, величину угла β можно оценить из физико-химических данных, оперируя вместо (19) набором параметров $\{\epsilon_s, n_\infty^2, I, V_f\}$, не содержащим данных измерений в области релаксационного спектра ($v \leq v_d$) или в области поглощения Поли ($v \sim v_L$). Тем самым, с помощью указанных параметров можно предсказать характер частотной зависимости $\alpha(v)$ и $\epsilon^*(v)$ в широком диапазоне температур в области частот ориентационной поляризации.

Авторы выражают признательность Ю. П. Калмыкову за ряд полезных замечаний и за предоставление программ для расчета спецфункций $w(z)$ и $E_1(z)$.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вывод выражений для $\langle L \rangle$ в формуле (8) для восприимчивости $\chi^*(v)$

Для линейной зависимости $y(p)$ (2) с учетом значения $\langle y \rangle$ в (11а) имеем

$$\frac{1}{p-z(p)} \mp \frac{1}{p+z(p)} = \frac{1}{x} \left(\frac{pB}{p^2 - B^2} \mp \text{к.с.} \right) + \frac{1}{x} \left(\frac{B^2}{p^2 - B^2} \pm \text{к.с.} \right),$$

$$\frac{1}{p-z_n(p)} \mp \frac{1}{p+z_n(p)} = \frac{1}{x_n} \left(\frac{pB_n}{p^2 - B_n^2} \mp \text{к.с.} \right) + \frac{1}{x_n} \left(\frac{B_n^2}{p^2 - B_n^2} \pm \text{к.с.} \right)$$

где

$$u + \text{к.с.} \equiv u + u^*, \quad B = \frac{x}{1 - i/2\beta_1}, \quad B_n = \frac{2im\beta x}{1 + i\pi nm}, \quad \beta_1 = m\beta.$$

Обозначая

$$Y_n(u) = 2u \int_0^\infty \frac{p^n e^{-p^2}}{p^2 - u^2} dp,$$

получаем

$$Y_0(B) = i\pi w(B), \quad Y_1(B) = Be^{-B} E_1(-B^2),$$

$$Y_2(B) = \sqrt{\pi} B + B^2 Y_0(B), \quad Y_3(B) = B + B^2 Y_1(B),$$

где

$$w(z) = e^{-z^2} \left[1 + \frac{2i}{V\pi} \int_0^z e^{-t^2} dt \right].$$

Таким образом, в формуле (8) среднее $\langle L \rangle$ для моделей обобщенной диффузии (ОД) и ограниченных роторов (ОР) определяется выражениями (модель ОД)

$$\langle L \rangle = 2 \int_0^{\infty} \frac{p^3 e^{-p^2} dp}{p^2 - z^2} = M(B); \quad (\text{П.1})$$

(модель ОР)

$$\langle L \rangle = 2 \int_0^{\infty} p^3 e^{-p^2} \sum_{n=1}^{\infty} s_n (p^2 - z_n^2)^{-1} dp = \frac{1}{f} \sum_{n=1}^{\infty} n s_n M(B_n), \quad (\text{П.2})$$

где

$$M(B) = \frac{1}{x} \{ \operatorname{Re} [Y_3(B)] + i \operatorname{Im} [B Y_2(B)] \}.$$

Аналогично при дебаевском распределении F_D (см. [2, 5])

$$\chi^*_{\text{(MOD)}} = G \langle D(x) \rangle M(B), \quad \chi^*_{\text{(МОР)}} = G \langle D(x) \rangle f^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} n s_n M(B_n). \quad (\text{П.3})$$

Формула для $\langle D(x) \rangle$ приведена в (22): $\langle D(x) \rangle \simeq D(v)$.

Расчет показывает (см. рис. 2), что расхождение между зависимостью (П.1), (П.2) и более точными формулами (5) мало при малом числе либраций m , совершаемых диполями за время $\langle \tau \rangle$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайдук В. И. — Изв. вузов — Радиофизика, 1985, 28, № 11, с. 1366.
2. Гайдук В. И., Калмыков Ю. П., Цейтлин Б. М. — Радиотехника и электроника, 1979, 24, № 6, с. 1170.
3. Калмыков Ю. П. — Радиотехника и электроника, 1983, 26, № 12, с. 2459.
4. Либов П. Введение в теорию кинетических уравнений. — М.: Мир, 1974, с. 285.
5. Калмыков Ю. П., Красноожен А. П., Гайдук В. И. В кн.: Эффекты непрерывного воздействия миллиметрового излучения на биологические объекты / Под. ред. Н. Д. Девяткова. — М.: ИРЭ АН СССР, с. 182.
6. Benson M. e. a. — Canad. J. Chern., 1972, 50, № 16, p. 2610.
7. Reid C., Evans M. W. — Mol. Phys., 1980, 40, № 6, p. 1357.
8. Gershel A. e. a. — Mol. Phys., 1976, 32, № 3, p. 679.
9. Harris F. E., Alder B. J. — J. Chem. Phys., 1953, 21, № 6, p. 1031.
10. Михайлов Г. П., Бурштейн Л. Л. — УФН, 1961, 64, № 1, с. 3.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР

Поступила в редакцию
17 августа 1984 г.

A SINGLE-PARAMETRIC MODEL FOR DIELECTRIC RELAXATION IN POLAR LIQUIDS

T. A. Novscova, A. M. Kukebaev, V. I. Gaiduk

In polar media for determination of a dielectric permittivity dispersion the exponential distribution of rotators over intervals between collisions is commonly used. Therewith a life-time τ is assumed to be independent of the ensemble phase variables which holds true for gas-like media. In the paper, on the contrary, the collision frequency $\nu_c = 1/\tau$ of liquid's molecules is supposed to be proportional to the value Ω of dipole angular velocity at the moment after collision.

Application of the confined rotator model provides a good agreement between the theoretical and experimental frequency dependences of absorption. Using a single-parametric theory the calculation have been performed for the case of liquid CN_3F (in wide temperature range), of pure $(CN_3)_3CCl$ and of its solution in decalin. The free model parameter — the librational angle β — is determined from the Poley absorption maximum. The parameter β may be related with the selfdiffusion coefficient,