

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

(повне найменування закладу вищої освіти)

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

(повне найменування факультету)

Кафедра фізики та астрономії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

«Багаточастинкові внески до діелектричної проникності систем різного типу»

«Multiparticle contributions to the permittivity of different types of systems»

Виконав: здобувач денної форми навчання
спеціальності 104- Фізика та астрономія

(код, назва спеціальності)

Освітня програма Фізика та астрономія

(назва)

Черевко Євген Володимирович

(прізвище, ім'я, по-батькові здобувача)

Керівник д.ф.-м.н., професор Маломуж М.П.

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

_____ (підпис)

Рецензент к.ф.-м.н., доцент Хорольський О.В.

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

Фізики та астрономії

№ _____ від _____ .20____ р.

Завідувач кафедри

_____ Гоцунський Володимир

(підпис)

(прізвище, ім'я)

Захищено на засіданні ЕК № _____

протокол № _____ від _____ .20____ р.

Оцінка _____ / _____ / _____

(за національною шкалою /шкалою ECTS/ бали)

Голова ЕК

_____ Гоцунський Володимир

(підпис)

(прізвище, ім'я)

Одеса 2024

Зміст

Вступ.....	3
I. Особливості розрахунку діелектричної проникності.....	4
Теорія Онзагера діелектричної проникності води.....	4
Основи статистичної теорії діелектричної проникності Кірквуда.....	6
Теорія діелектричної проникності полярних рідин Вертхайма.....	8
Загальний підхід Фішера до теорії діелектричної проникності.....	9
2. Вплив двохчастинкових ефектів на поведінку рефракції однокомпонентних рідин та двохкомпонентних розчинів.....	14
3. Постановка задачі.....	18
II. Розрахунки діелектричної проникності.....	19
1. Вплив двохчастинкових внесків на коефіцієнти рефракції водних розчинів одноатомних спиртів та координаційне число молекул.....	19
2. Поляризованість двох однакових сферичних молекул.....	21
3. Поляризованість двох різних сферичних молекул.....	24
4. Двохчастинкові внески у поляризованість молекул для водних розчинів етанолу.....	25
5. Водні розчини метанолу та n-пропанолу.....	28
6. Діелектрична проникність розрідженої водяної пари.....	31
7. Діелектрична проникність рідкої води у підході Кірквуда.....	33
8. Кластери у рідкій воді.....	34
Висновки.....	38
Список літератури.....	39

Вступ

Діелектричні властивості рідин і розчинів давно викликають зацікавленість дослідників, але реальних точних результатів отримано не так вже й багато. Це пов'язано з тим, що молекули рідин суттєво взаємодіють між собою, і це ускладнює розрахунок поляризованостей і дипольних тих молекулярних груп, що визначають властивості діелектричної проникності. Слід додати, що протягом довгого часу був відсутній загальний алгоритм побудови діелектричної проникності. Стандартні теорії Клаузіуса-Мосотті, Онзагера, Кірквуда та Вертхайма не дозволяли адекватно враховувати багаточастинкові ефекти, і навіть, двохчастинкові.

Суттєвий прогрес у розв'язанні подібних проблем намітився після робіт Йосипа Залмановича Фішера, професора Одеського Університету. На жаль, його основні роботи через хворобу не були надруковані. У даній роботі ми намагаємось скористатись загальним підходом Й.З. Фішера для розрахунку двохчастинкових внесків проникності водних розчинів спиртів та діелектричні проникності води та гексагонального льоду. Треба підкреслити, що у випадку рідкої води мають бути враховані ефекти кластеризації. Будемо враховувати той факт, що кластеризація є наслідком зменшення електростатичної енергії взаємодії дипольних моментів. В основному стані кластерів, їх дипольні моменти дорівнюють нулю. Ненульові дипольні моменти виникають тільки внаслідок теплового збудження кластерів. З цієї причини діелектрична проникність рідкої води визначається механізмом суттєво відмінним від того, що визначає діелектричну проникність водної пари.

Що стосується проявів двохчастинкових ефектів водних розчинів спиртів, то тут основні ефекти визначаються ефектами поляризованості. Ми ретельно розглянемо вплив поздовжніх та поперечних внесків бінарної поляризованості на поведінку коефіцієнтів рефракції. Тут важливо додати, що коефіцієнти рефракції на відміну від статичної діелектричної проникності визначаються тільки електронними складовими ефектів поляризованості.

Багаточастинкові ефекти в свою чергу мають прояв у таких ефектах:

1. У рефракції розчинів, на яку впливає деформація електронних оболонок молекул.
2. У поляризаційних властивостях водної пари, що з'являються завдяки дипольним моментам мономерів.
3. У діелектричних властивостях рідкої води, які обумовлені дипольними збудженнями циклічних кластерів.

I. Особливості розрахунку діелектричної проникності

Теорія Онзагера діелектричної проникності води

Як і в теорії Клаузіуса-Мосотті, означення діелектричної проникності системи спирається на стандартне співвідношення [1, 2]:

$$\vec{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{E}, \quad (1)$$

в якому вектор поляризації:

$$\vec{P} = n \cdot \vec{d},$$

є пов'язаним з дипольним моментом \vec{d} молекули рівнянням:

$$\vec{d} = \vec{d}_0 + \alpha \vec{E}_a. \quad (2)$$

Тут $\vec{d}_0, \alpha, \vec{E}_a$ – власний (затравочний) дипольний момент і поляризованість молекули, напруженість діючого поля.

Молекула полярної рідини моделюється кулею радіуса a , в центрі якої вміщено точковий диполь. Діюче поле \vec{E}_a визначається двома незалежними внесками:

$$\vec{E}_a = \vec{G} + \vec{R},$$

де \vec{G} – поле, що виникає в сферичній порожнині молекулярного розміру, а складова \vec{R} описує напруженість так званого реактивного поля.

Треба зазначити, що електричні поля в порожнині в підходах Клаузіуса-Мосотті і Онзагера обчислюються по різному:

- 1) в підході Клаузіуса-Мосотті система з початку поляризується у зовнішньому полі, а потім в ній вирізається порожнина. Це призводить до напруженості поля в порожнині [2]:

$$\vec{E}_a^{(KM)} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \vec{E}.$$

- 2) в підході Онзагера поляризується система з вже вирізаною порожниною. Зрозуміло, що в першому випадку на поляризацію системи використовується більша електростатична енергія [3].

Звідси випливає, що напруженість поля в порожнині, розрахована в рамках підходу Онзагера, дорівнює:

$$\vec{G}^{(Oms)} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \vec{E}, \quad (3)$$

тобто, є суттєво відмінною від $\vec{E}_a^{(KM)}$. Результат (3) безпосередньо впливає з 1) потенціалів:

$$\begin{aligned} \varphi_1(r) &= -Er \cos \theta + \frac{d}{r^2} \cos \theta, \quad r > a, \\ \varphi_2(r) &= -br \cos \theta, \quad r < a, \end{aligned}$$

які є рішеннями рівнянь Лапласа зовні і всередині кулі, і задовольняють граничним умовам:

$$\varphi_1(a) = \varphi_2(a), \quad \varepsilon \frac{\partial \varphi_1(r)}{\partial r} \Big|_{r=a} = \frac{\partial \varphi_2(r)}{\partial r} \Big|_{r=a}.$$

Реактивне поле виникає в тій же порожнині внаслідок поляризації середовища полем затравочного молекулярного диполя. Переконаємось, що

$$\vec{R} = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\vec{d}_0}{a^3}, \quad (4)$$

Дійсно, потенціал за межами порожнини і всередині неї описується формулами, що відповідають потенціалів полів диполів і додаткового (реактивного) поля:

$$\begin{aligned} \varphi_1(r) &= \frac{d}{r^2} \cos \theta, \quad r > a, \\ \varphi_2(r) &= \frac{d_0}{r^2} \cos \theta - br \cos \theta, \quad r < a, \end{aligned}$$

і задовольняє тим самим граничним умовам. Потенціал реактивного поля описується складовою:

$$\varphi_R(r) = -br \cos \theta,$$

яка за $b = 2 \frac{(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\vec{d}_0}{a^3}$ і призводить до напруженості вказаного вище реактивного поля.

Таким чином, діюче поле \vec{E}_a в порожнині набуває вигляду:

$$\vec{E}_a = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \vec{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\vec{d}_0}{a^3} \quad (5)$$

Як бачимо, складова \vec{G} діючого поля за напрямком збігається з напрямком максвелівського поля \vec{E} , в той час як реактивне поле - з напрямком дипольного моменту молекули.

Далі враховуємо, що поляризованість молекули α і показник заломлення ζ системи пов'язані між собою формулою Клаузіуса-Мосотті:

$$\frac{\alpha}{a^3} = \frac{\zeta^2 - 1}{\zeta^2 + 2}. \quad (6)$$

Як наслідок (2) та (4), для дипольного моменту молекули знаходимо:

$$\vec{d} = \frac{\zeta^2 + 2}{3} \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + \zeta^2} \vec{d}_0 + \frac{\varepsilon(\zeta^2 + 2)}{2\varepsilon + \zeta^2} \vec{E}. \quad (7)$$

Для визначення середнього значення проекції дипольного моменту на напрямок максвелівського поля в енергії взаємодії

$$W = -\vec{d} \cdot \vec{E}_a,$$

достатньо виділити тільки складову \vec{G} :

$$W = -d^* E \cos \theta. \quad d^* = \frac{\varepsilon(\zeta^2 + 2)}{2\varepsilon + \zeta^2} d_0.$$

За малих значеннях напруженості електричного поля:

$$\langle \cos \theta \rangle \approx \beta d^* E - O(E^3).$$

Остаточно, для вектора поляризації і діелектричної проникності отримуємо:

$$\vec{P} = n \langle \vec{d} \rangle = n \left(\frac{\varepsilon(\zeta^2 + 2)}{2\varepsilon + \zeta^2} \alpha + \frac{d d^*}{3k_B T} \right) \vec{E}_a, \quad (8)$$

$$\frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - \zeta^2)}{(2\varepsilon + \zeta^2)} = \frac{4\pi}{3} n \alpha_d, \quad \alpha_d = \frac{d_0^2}{3k_B T}, \quad (9)$$

де

$$d = \frac{\zeta^2 + 2}{3} \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + \zeta^2} d_0, \quad d^* = \frac{\varepsilon(\zeta^2 + 2)}{2\varepsilon + \zeta^2} d_0. \quad (10)$$

Розрахунок діелектричної проникності води за формулою (9) призводить до $\varepsilon = 31$ за температури 25^0C , що є суттєво заниженим значенням діелектричної проникності води, В [2] припускається, що це відбувається внаслідок 1) неврахування кореляцій між орієнтаціями дипольних моментів сусідніх молекул; 2) моделювання молекули води кулею з дипольним моментом всередині неї; 3) ігноруванням ефектів просторової дисперсії діелектричної проникності на молекулярних масштабах, тобто приймається, що діелектричні властивості середовища формуються відразу за межами сферичної молекулярної порожнини.

Підхід Онзагера до рідкої води контрастує і з його роботами з діелектричної проникності гексагонального льоду, де природа діелектричної проникності пов'язується з так званими контурними збудженнями (див. [8]).

Основи статистичної теорії діелектричної проникності Кірквуда

Основна увага в роботі Кірквуда [4] приділяється визначенню вектора поляризації системи. При цьому, важлива роль надається вибору форми системи – остання вибирається в формі кулі радіуса R , внесеної в однорідне

електричне поле \vec{E}_0 . Проекція $d^{(E)}$ дипольного моменту молекули на напрям максвелівського поля \vec{E} визначається сумою двох незалежних внесків:

$$d = d_0^{(E)} + d^{(\alpha)}, \quad d^{(\alpha)} = \alpha E_a + \dots,$$

де $d_0^{(E)}$ – проекція постійного за величиною власного дипольного моменту молекули на напрямок вектора напруженості максвелівського поля, E_a – середнє значення діючого поля.

Для системи, яка має форму кулі, вектори \vec{E}_0 і \vec{E} пов'язані між собою співвідношенням:

$$\vec{E} = \frac{3}{\varepsilon + 2} \vec{E}_0.$$

Енергія взаємодії W системи затравочних диполів із зовнішнім полем визначається формулою:

$$W = -\vec{D}_0 \cdot \vec{E}_0, \quad \vec{D}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{d}_0^{(i)}.$$

Стандартна процедура розрахунку величини $d_0^{(E)}$ призводить до результату:

$$d_0^{(E)} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \frac{\langle \vec{d}_0^{(i)} \cdot \vec{D}_0 \rangle_0}{3k_B T},$$

де $\langle \dots \rangle_0$ позначає усереднення за незбуреним гамільтоніаном системи. Цей вираз суттєво відрізняється від аналогічного результату Онзагера, оскільки дозволяє врахувати міжчастинкові дипольні кореляції.

Оскільки $\vec{D}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{d}_0^{(i)}$, то

$$\langle \vec{d}_0^{(i)} \cdot \vec{D}_0 \rangle_0 \Rightarrow \langle (\vec{d}_0^{(i)})^2 \rangle_0 (1 + z \langle \cos \theta \rangle_0),$$

де z число найближчих сусідів, $\langle \cos \theta \rangle_0$ – середнє значення косинуса кута між дипольними моментами найближчих сусідів.

Для врахування ефектів поляризованості використовується той же підхід, що й у роботі Онзагера:

$$d^{(\alpha)} \Rightarrow \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \alpha E_0.$$

Остаточно, для діелектричної проникності системи отримано вираз:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \frac{4\pi}{3} n (\alpha + \alpha_d (1 + z \langle \cos \gamma \rangle_0)). \quad (11)$$

На жаль, формула (11) для діелектричної проникності за $d \rightarrow 0$ не переходить до формули Клаузіуса – Мосотті (хоча в першому наближенні за густиною

вони збігаються). У випадку рідкої води, використовуються наступні значення параметрів:

1) $z = 4$, що відповідає числу найближчих сусідів в кристалоподібній воді; 2) $\langle \cos \gamma \rangle_0 = 0.41$, що є близьким до значення відповідного кута у гексагональному льоді;

3) $d = 1.16 \cdot d_0$, де $d_0 = 1.85 D$ – дипольний момент ізольованої молекули води, тобто дипольний момент виділеної молекули відрізняється від власного дипольного моменту внаслідок дії полів сусідніх молекул.

Ці припущення призводять до значення: $\varepsilon = 55$. Для поліпшення узгодження з експериментальними даними Кірквуд додатково припускає, що в рідкій воді, можливо, відбувається зменшення валентного кута молекули, внаслідок чого її дипольний момент зростає. Якщо прийняти зменшення валентного кута до 90 градусів, то значення $\varepsilon \rightarrow 80$. Це припущення фактично відповідає твердженню, що електричне поле найближчих сусідів не є малим в порівнянні з внутрішньо-молекулярним полем.

Подібні оцінки Кірквуда не завжди узгоджуються з льодо-подібними уявленнями стосовно локальної структури води. У цьому випадку косинус кута між дипольними моментами сусідніх молекул, пов'язаних водневим зв'язком, повинен бути близьким за величиною до того, що спостерігаються в димері води: $\langle \cos \gamma \rangle_0 \leq 0.1$, що відповідає $\gamma \approx 80$ градусів. Теорія Кірквуда, таким чином, вимагає доповнень не менш важливих за ті, що були запроваджені в його підході. В першу чергу, її потрібно доповнити ефектами кластеризації у воді і спиртах, а також врахуванням теплових збуджень елементарних кластерів.

Теорія діелектричної проникності полярних рідин Вертхайма

Запропонований Вертхаймом підхід відноситься до обчислення діелектричної проникності системи дипольних молекул [5,6]. Він спирається на теорію Кірквуда, яка доповнюється точним розрахунком бінарної кореляційної функції для кутів, що задають орієнтацію дипольних моментів. Більш точно, вважається, що система складається з жорстких сферичних куль, в центрі яких знаходиться точковий дипольний момент.

Показано, що парна кореляційна функція має структуру:

$$h(1,2) = h_s(r) + h_D(r)D(1,2) + h_\Delta(r)\Delta(1,2),$$

де перший внесок описує кореляції в системі жорстких куль, а кутова залежність двох наступних внесків визначається функціями: $D(1,2)$ і $\Delta(1,2)$ що є незвідними складовими енергії диполь – дипольної взаємодії:

$$D(1,2) = \frac{3(\vec{d}_1 \vec{r}_1)(\vec{d}_2 \vec{r}_2)}{r^2} - (\vec{d}_1 \vec{d}_2), \Delta(1,2) = \vec{d}_1 \vec{d}_2.$$

Функції $D(1,2)$, $\Delta(1,2)$, а також ізотропна складова $I(1,2) = I$ утворюють повну систему, тобто їх скалярні добутки можуть бути виражені через ці ж самі функції. Для функцій $h_D(r)$ і $h_\Delta(r)$ в середньосферичному наближенні отримано точні вирази.

Фактор Кірквуда виявляється пов'язаним тільки зі складовою $h_\Delta(r)$ кореляційної функції $h(1,2)$:

$$g_K = 1 + z \langle \cos \gamma \rangle_0.$$

Якщо зразок є нескінченим, то формула для діелектричної проникності набуває вигляду:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha_d n \left(\frac{1}{q(2\xi)} + \frac{2}{q(-\xi)} \right), \quad (12)$$

де

$$\alpha_d = \frac{d^2}{3k_B T}$$

дипольна складова поляризованості, а

$$q(\eta) = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4, \quad (13)$$

є функцією від параметру пакування $\eta = \frac{\pi}{6} \sigma^3 n$ твердих сфер, $\xi = \eta \cdot \int_0^R \frac{h_D(r)}{r} dr$.

Вертхайм отримує також вираз для діелектричної проникності обмеженого зразка сферичної форми.

При $d = 1.86 D$ для щільно упакованої системи дипольних молекул формула Вертхайма призводить до оцінки: $\varepsilon \approx 15$.

Суттєве відхилення від діелектричної проникності води обумовлюється наступними основними причинами: 1) диполь – дипольний характер взаємодії в теорії Вертхайма не відповідає ситуації, що має місце в рідкій воді. В ній можна говорити про диполь – дипольну взаємодію між молекулами тільки на достатньо великих відстанях між ними; 2) взаємодія між молекулами води задовільно описується тільки багатозарядними потенціалами типу: SPS, SPS/E, TIP, TIP5, які здатні призводити до такої ж тетраедричної конфігурації сусідніх молекул, як і водневі зв'язки.

Загальний підхід Фішера до теорії діелектричної проникності

Розглянемо основи загального підходу до розрахунку діелектричної проникності системи (Як було згадано вище, Й. З. Фішер не встиг опублікував своїх досліджень у друкованому виданні. Тому, ми викладаємо

основи його методу так, як викладено В. Кулінським та В. Маломужом [7]). За означенням, статична діелектрична проникність однорідної та ізотропної системи визначається рівнянням:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}, \quad (14)$$

де \vec{E} - напруженість максвелівського електричного поля в середовищі (тобто поля, яке входить до рівнянь Максвела в середовищі), $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ - вектор електростатичної індукції, \vec{P} - вектор поляризації. Якщо середовище є однорідним та ізотропним, то всі три наведені вектори є однаково направленими. Внаслідок цього ε можна представити у вигляді:

$$\varepsilon - 1 = 4\pi \frac{P}{E}. \quad (15)$$

Таким чином, для знаходження діелектричної проникності треба незалежно розрахувати вектор поляризації і напруженість максвелівського поля.

Для спрощення розрахунків візьмемо систему частинок у формі сфери, радіус якої набагато перевищує середню відстань між частинками, і помістимо її у зовнішнє поле напруженості \vec{E}_0 .

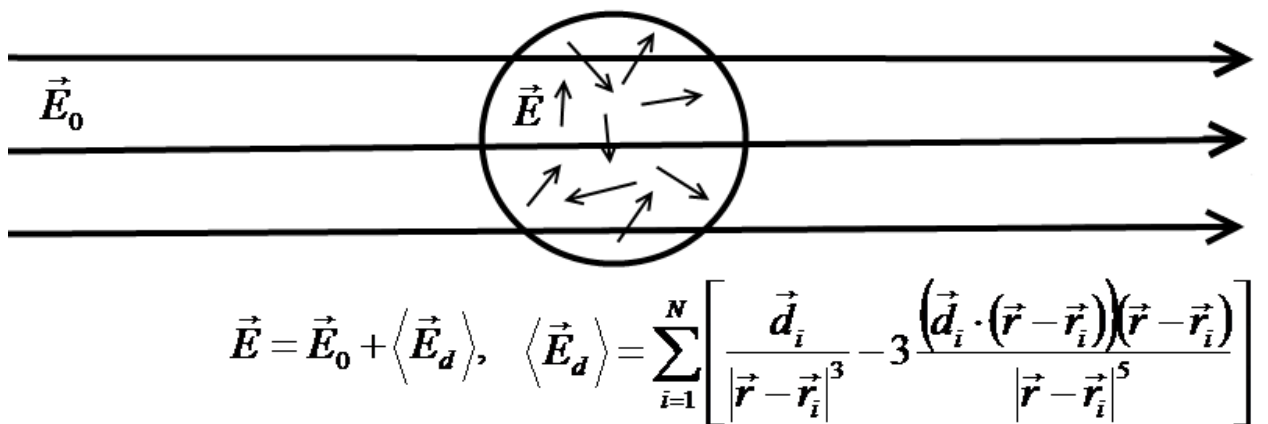
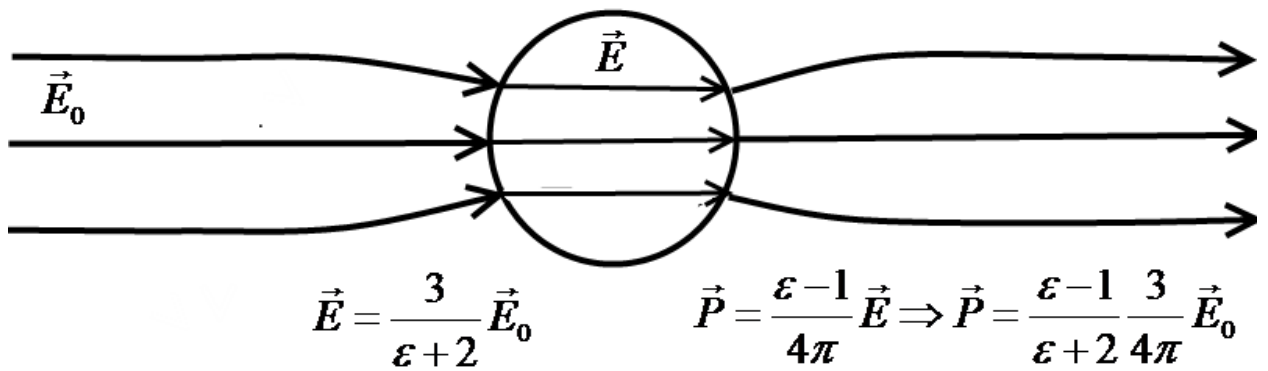


Рис.1. Поля \vec{E}_0 та \vec{E}

Відомо, що \vec{E}_0 і напруженість максвелівського поля всередині сфери зв'язані співвідношенням:

$$\vec{E} = \frac{3}{\varepsilon + 2} \vec{E}_0. \quad (16)$$

Зазначимо, що вектори напруженості максвелівського поля і поляризації всередині зразка сферичної форми мають постійну величину і направлені так само, як і зовнішнє поле.

Комбінуючи (15) з (16), знаходимо:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{P(\vec{E}_0)}{E_0} = \frac{4\pi}{3} n\alpha_{eff}, \quad (17)$$

тобто для знаходження діелектричної проникності потрібно розрахувати вектор поляризації системи як функцію напруженості зовнішнього поля.

Оскільки ефективна поляризованість α_{eff} є характеристикою саме середовища, не форми зразка, рівняння (17), пов'язуюче ε та α_{eff} , має загальний характер. Ліва сторона (17) є завжди меншою ніж одиниця, отже виконується нерівність

$$\frac{4\pi}{3} n\alpha_{eff} < 1.$$

Щоб зробити подальші висновки щодо α_{eff} та ε перепишемо формулу (17) у вигляді

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\langle \vec{D} \rangle_0 + \frac{1}{3} \langle \vec{D}^2 \rangle_0 \vec{E}_0}{VE_0}. \quad (18)$$

Тут \vec{D} є дипольним моментом системи, V - її об'єм. Кутові дужки позначають середнє значення згідно із розподілом Гібса. Зауважимо, що речовина всередині сферичного зразку є однорідно поляризованою. Загалом, дипольний момент має таку структуру

$$\vec{D} = \vec{D}_0 + \hat{\alpha} \vec{E}_0 c, \quad (19)$$

де \vec{D}_0 є дипольним моментом ізольованої системи і $\hat{\alpha}$ її поляризованістю. Згідно Фішеру, $\hat{\alpha}$ може бути представлено у формі

$$\hat{\alpha} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1,2} \hat{\alpha}_1^{(k)}(\vec{r}_i) + \sum_{1 \leq i, j \leq N} \sum_{k_1, k_2=1,2} \hat{\alpha}_2^{(k_1, k_2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i \setminus j}) + \dots, \quad (20)$$

де $\hat{\alpha}_1^{(k)}(\vec{r}_i)$ є тензором одночастинкової поляризованості для i -го іону типу k ,
 $\sum_{1 \leq i, j \leq N} \sum_{k_1, k_2=1,2} \hat{\alpha}_1^{(k_1, k_2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i|j})$ є тензором неприводимої двочастинкової
 поляризованості для i -го та j -го іонів типів k_1 та k_2 відповідно тощо. Також
 маємо подібний ряд для дипольного моменту

$$\vec{D}_0 = \sum_{1 \leq i, j \leq N} \sum_{k_1, k_2=1,2} \vec{d}_2^{(k_1, k_2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i|j}) + \dots \quad (21)$$

Зазначимо, що в цьому підході головною задачею є обчислювання
 неприводимих компонент різних порядків для $\hat{\alpha}$ та \vec{D} а не діючого поля. З
 міркувань симетрії випливає, що

$$\langle \hat{\alpha}_1^{(k)}(\vec{r}_i) \rangle_0 = \hat{\alpha}_1^{(k)} \hat{I} \quad (22)$$

$$\langle \hat{\alpha}_2^{(k_1, k_2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i|j}) \rangle_0 = \frac{1}{3} \langle Sp \hat{\alpha}_2^{(k_1, k_2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i|j}) \rangle_0 \hat{I}, \quad k=1,2, \quad (23)$$

де кутовими дужками $\langle \dots \rangle_0$ позначено усередження за функцією розподілу
 Гібса для стану рівноваги і одно-іонна поляризованість є скаляром. Внески
 від поляризованостей вищого порядку є відносно малими, тому надалі будуть
 ігноруватися. Оскільки $\langle \vec{D}_0 \rangle_0 = 0$, середнє значення $\langle \vec{D} \rangle_0$ може бути
 обчислено за формулою

$$\langle \vec{D} \rangle_0 = n \left[\alpha_+ + \alpha_- + \frac{z}{12} (\alpha_{++} + \alpha_{--} + 2\alpha_{+-}) \right], \quad (24)$$

де z є координатою, і наприклад, $\alpha_{++} = Sp \hat{\alpha}_2^{(+,+)}$ є бінарною поляризацією
 двох позитивних іонів, що є найближчими сусідами ($r_{12} \approx a$). Беручи до уваги,
 що головний внесок до $\hat{\alpha}_2^{(+,+)}$ здійснюються дипольними взаємодіями, ми
 отримуємо таку характеристичну нерівність

$$\alpha_{++} \leq \frac{\alpha_+^2}{a^3} \leq \frac{1}{8} \alpha_+, \quad (25)$$

оскільки $\alpha_+ \sim \left(\frac{a}{2}\right)^3$. Таким чином, ми робимо висновок, що внесок бінарної

поляризованості у (24) не може перевищувати $\frac{1}{3}$ від внеску

одночастинкової.

Щоб розрахувати $\langle \vec{D}^2 \rangle_0$ у слабкому електричному полі з напружністю \vec{E}_0 ,
 ми використовуємо такі припущення (1) $\langle \vec{D}^2 \rangle_0 \sim \langle \vec{D}_0^2 \rangle_0$; (2) Дипольні моменти
 іонів є сильно корельованими лише в області, чії розміри в середньому
 дорівнюють r_s ; (3) Характеристичний дипольний момент \vec{d}_0 для цієї області
 має порядок дипольного моменту для ізольованої молекули $NaCl$. Як
 результат, маємо

$$\langle \bar{D}^2 \rangle_0 \approx V \frac{\bar{d}_0^2}{r_s^3}. \quad (26)$$

Усі ці оцінки дозволяють прийти до висновку, що

$$\alpha_{eff} \approx \alpha_+ + \alpha_- + \frac{1}{3} \frac{\bar{d}_0^2}{k_B T} \left(\frac{a}{r_s} \right)^3. \quad (27)$$

Величини α_+ та α_- можуть бути апроксимовані поляризовностями N_e та A_r . Використовуючи для r_s оцінку, отриману таким чином вище, маємо

$$\alpha_+ + \alpha_- \ll \frac{\bar{d}_0^2}{k_B T} \left(\frac{a}{r_s} \right)^3. \quad (28)$$

Звідси оцінка діелектричної проникності та її похідних може бути отримана за допомогою формул лоренцевого типу

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \frac{\bar{d}_0^2}{k_B T} \left(\frac{a}{r_s} \right)^3 \quad (29)$$

Специфічна форма співвідношення між діелектричною проникністю та ефективною поляризованістю є особливо важливою при обчисленні похідних $\frac{\partial^k \varepsilon}{\partial n^k}$. З цієї точки зору формула лоренцевого типу отримана виходячи з перших принципів і має розглядатися як фізично обґрунтований результат. Якщо дисоціація не є повною, формула (29) приймає форму

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \frac{\bar{d}_0^2}{k_B T} \left[\frac{1 - \Delta}{2} + \Delta \left(\frac{a}{r_s} \right)^3 \right] \quad (30)$$

Останній доданок у рівнянні (30) є суттєвим тільки близькості до критичної точки. У інших ситуаціях його вплив є таким, що ним можна знехтувати. Тоді

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{2\pi}{3} n \frac{\bar{d}_0^2}{k_B T} (1 - \Delta). \quad (31)$$

Зауваження. Просте співвідношення між \vec{E} і \vec{E}_0 існує також у випадку, коли система має форму нескінченної пластини, перпендикулярної до напруженості зовнішнього поля: $\vec{E} = \frac{1}{\varepsilon} \vec{E}_0$. Але розрахунок вектора поляризації методами статистичної фізики у цьому випадку є набагато складнішим, що пов'язано з тим, що гамільтоніан нескінченної пластини також є необмеженим. Але в конкретних розрахунках ми повинні використовувати системи обмежених розмірів, для яких можна побудувати чіткий гамільтоніан має чіткий смисл. Якщо система має форму сфери, відповідні розрахунки не викликають ускладнень, оскільки властивості такої системи не змінюються на її протязі. Ситуація радикально змінюється у

випадку систем з довільною формою, оскільки граничні умови порушують її однорідність.

2. Вплив двохчастинкових ефектів на поведінку рефракції однокомпонентних рідин та двохкомпонентних розчинів

Згідно [9], для спектру видимого світла діелектрична проникність ε , показник заломлення n_r й поляризованість молекули α мають задовільняти співвідношенню:

$$n_r^2 = \varepsilon, \quad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n\alpha, \quad (32)$$

де n - густина системи. Для бінарних розчинів маємо більш загальну формулу [9, 10]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2)$$

або

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n(x)[(1-x)\alpha_1 + x\alpha_2], \quad (33)$$

де $n(x) = n_1 + n_2$ - молекулярна густина розчину, а $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ - мольна частка спирту в розчині.

Формули (32) і (33) відповідають властивостям рідин і розчинів у цілому задовільно [9, 10]. Для розчинів коефіцієнт молекулярної рефракції має вигляд $R(x) = \frac{1}{n(x)} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$.

Тоді, рівняння (33) можна представити як

$$R_a(x) = (1-x)R_w + xR_s, \quad (34)$$

де $R_a(x)$ - коефіцієнт рефракції розчину концентрації x в наближенні його адитивності, а R_w й R_s - коефіцієнти рефракції води й спирту. Лінійна залежність $R_a(x)$ від мольної частки для водного розчину етанолу показана на рис.2 не є справедливою, що підтверджує рис. 2, н якому ми бачимо концентраційну залежність показника заломлення водного розчину етилового спирту.

Відхилення значень показника заломлення, розрахованих за формулами (32) і (33), від експериментальних знаходиться у межах (4-5)%. Це саме ми бачимо у Курсі лекцій Фейнмана для розчину цукру у воді [11]. Згідно [12, 13, 14] бачимо, що поляризованість молекул у рідинах змінюється

лише при дуже високих тисках ($\sim 10^3$ атм). Це тому, що електронні оболонки молекул починають перекриватися.

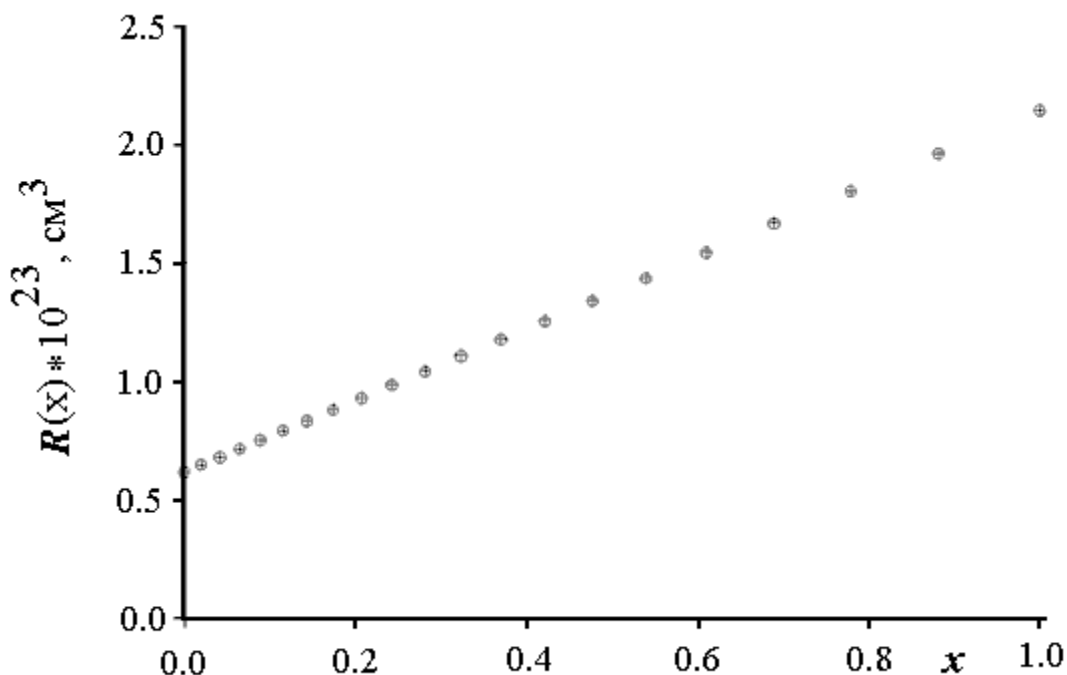


Рис.2. Залежність коефіцієнту молекулярної рефракції $R_s(x) = \frac{1}{n(x)} \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2}$ від мольної частки спирту x для водного розчину етилового спирту: хрести - експериментальні дані, кружечки – розрахунок по (34).

Зазначимо, що внески перелічених ефектів, не перевищують 1-3% від величин, що розглядаємо, а саме: показника заломлення або коефіцієнта молекулярної рефракції. Похибка визначення молекулярних поляризованостей має той самий порядок. Це видно у Таблиці 1, де зібрані значення поляризованості молекул води, для рідкої та пароподібної фази згідно з показниками заломлення або діелектричної проникності.

У таблиці 1 ми бачимо, що в роботах [12, 15] значення поляризованості визначено у обох фазах. Однак, є результати протилежні: у [12] значення поляризованості молекули води у стані пари більше, ніж відповідне значення для рідкої води в [16] - навпаки.

Таблиця 1
Значення поляризованості молекул води в рідкій фазі (L) та газоподібній (V)

	$\alpha_{eff}(L), \text{Å}^3$	$\alpha(V), \text{Å}^3$
[15]		1.4654
[16]	1.444, 1.45, 1.58	1.431-1.456
[17, 18]	1.457	
[12]	1.471	1.542

Ми вважатимемо, що поляризованість молекул у парі приблизно на 1-3% менше, ніж у рідкій фазі. На користь цього свідчить, що в роботах [15, 16] значення поляризованості для пари, отримані на основі більш пізніх даних, ніж у [12], суттєво менше за величиною. Про те ж саме свідчать роботи [13, 14].

В однокомпонентних рідинах узгодженість між значеннями показника заломлення, отриманого згідно (32) із значенням електронної поляризованості, що відповідає парі, і знайденим експериментально також є неточним. Зокрема для рідкої води для отримання табличного значення $n_r = 1.333$ показника заломлення при 20°C треба взяти $\alpha^{(eff)} = 1.47 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ замість значення поляризованості $\alpha = 1.45 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ [19, 20], для газової фази. Як бачимо, різниця є десь 1,5% від значення α . Те саме бачимо її у випадку одноатомних спиртів.

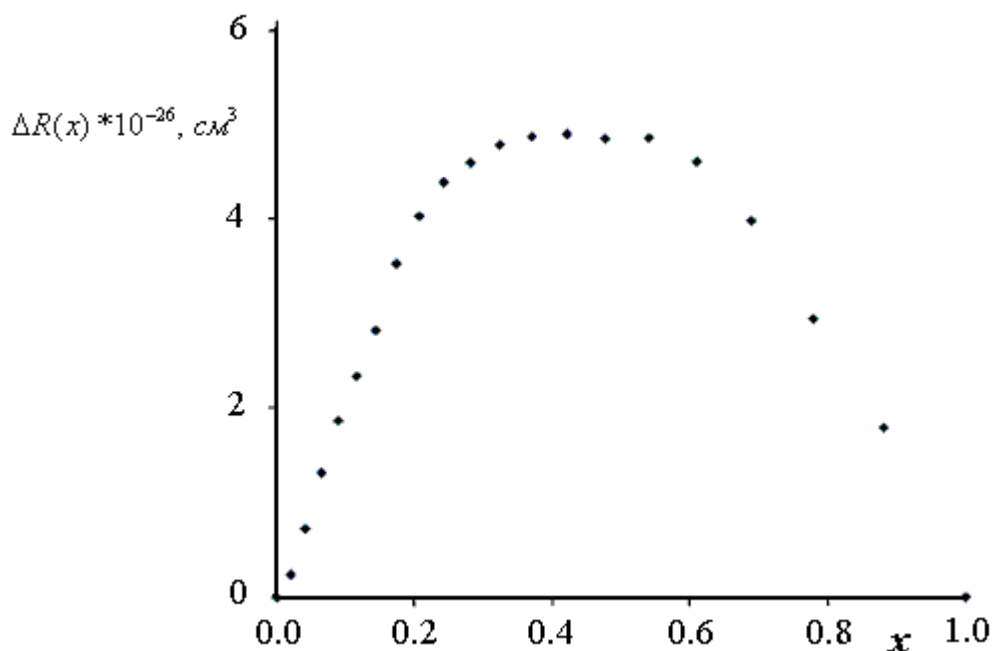


Рис.3. Концентраційна залежність $\Delta R_s(x) = (1-x)R_w + xR_a - R_s(x)$ для водного розчину етилового спирту згідно з [19, 20, 21]

Це приводить нас до висновку, що діелектрична проникність і показник заломлення рідин і розчинів формуються не поляризованостями ізольованих атомів або молекул, а ефективними поляризованостями, які враховують двочастинкові ефекти, а також, можливо, і ефекти вищого порядку. Це дозволить узгодити експериментальні дані за показниками заломлення водно-спиртових розчинів [7, 19, 22-31, 32-36] та їх інтерпретацію..

Тому далі обчислимо внесків в ефективну поляризованість, що породжуються двочастинковими взаємодіями в 1) однокомпонентних низькомолекулярних рідинах й 2) їх бінарних розчинах. Оскільки

перекриття електронних оболонок сусідніх атомів між собою є досить незначними, то в наших обчисленнях обмежимося електростатичним наближенням. Покажемо, що знайдені таким шляхом малі добавки, хоча й не протиріччя.

3. Постановка задачі

В роботі планується

1. Розглянути роль двохчастинкових ефектів у формуванні ефективної поляризованості молекул простих рідин типу аргону, води та водних розчинів спиртів.
2. Виконати ретельне порівняння теоретичних розрахунків відносно двохчастинкових внесків з експериментальними даними.
3. Сформулювати принцип мінімальності значення електростатичної енергії у воді.
4. Дослідити роль теплових збуджень кластерів у рідкій воді при формуванні її поляризованих властивостей.
5. Зробити порівняльний аналіз діелектричних властивостей води і льоду.

II. Розрахунки діелектричної проникності

1. Вплив двочастинкових внесків на коефіцієнти рефракції водних розчинів одноатомних спиртів та координаційне число молекул

a) Загальний вид показника заломлення в однокомпонентних рідинах
Діелектрична проникність ε однорідної й ізотропної системи задовольняє вираз:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{P}{E_0}, \quad (35)$$

де P - складова вектора \vec{P} поляризації, що є спрямованою уздовж напруженості однорідного зовнішнього поля E_0 . Найпростіше цю формулу можна отримати для системи, що має форму кулі розташованої в однорідному електричному полі (див. [7]). Тоді $\vec{P} \parallel \vec{E}_0$. Вектор поляризації має вигляд

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \left(\langle \vec{\alpha}_N \rangle + \frac{\beta}{3} \langle \vec{D}_N^2 \rangle \vec{I} \right) \vec{E}_0, \quad (36)$$

де $\vec{\alpha}_N$ й \vec{D}_N - поляризованість і дипольний момент N -частинкової системи відповідно, V - то її об'єм, $\beta = 1/k_B T$, \vec{I} - одиничний тензор, $\langle \dots \rangle$ - символ усереднення за розташуванням та орієнтаціями молекул.

Для двочастинкового наближення поляризованість системи описується як

$$\vec{\alpha}_N = \sum_{i=1}^N \vec{\alpha}_i^{(1)} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \vec{\alpha}_{ij}^{(2)} + \dots, \quad (37)$$

де верхні індекси відповідають порядок поляризованості: одночастинкових, двочастинкових і т.д. Варто зазначити, що розклад поляризованості системи за парціальними неприводимими внесками вперше було зроблено професором І. З. Фішером в лекціях для аспірантів, що на жаль, не було опубліковано.

Середні значення одночастинкових внесків є однаковими

$$\langle \vec{\alpha}_i^{(1)} \rangle \Rightarrow \alpha^{(1)} \vec{I}, \quad \alpha^{(1)} = \frac{1}{3} Sp \vec{\alpha}_1^{(1)}, \quad (38)$$

де Sp символ сліду матриці.

Розглянемо структуру середніх значень двочастинкових внесків для однорідної й ізотропної системи. Вважатимемо, що просторові орієнтації молекул відповідають ізотропному розподілу, а локація їх центрів мас описується бінарною функцією розподілу $g(r_{12})$. Тоді:

$$\langle \tilde{\alpha}_2(r_{ij}) \rangle = \langle \tilde{\alpha}_2(r_{12}) \rangle = \frac{\gamma^{(2)}}{V} \tilde{I}, \quad \gamma^{(2)} = \frac{1}{3} \int_V Sp \tilde{\alpha}_{12}^{(2)}(r_{12}) g(r_{12}) d\vec{r}_2, \quad (39)$$

і тому вираз (32) для діелектричної проникності можемо записати як

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \left(\alpha^{(1)} + \frac{1}{2} n \gamma^{(2)} + \dots \right), \quad (40)$$

де n - молекулярна густина системи. Ми покажемо, що $n\gamma^{(2)} \Rightarrow z\alpha^{(2)}(\zeta)$, де z число найближчих сусідів, $\alpha^{(2)}(\zeta)$ - є усередненим значенням бінарної поляризованості у точці ζ , в якій перебуває максимум бінарної функції розподілу (приблизно $\zeta \approx n^{-1/3}$). Тому

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \alpha_{\text{eff}}, \quad \alpha_{\text{eff}} = \alpha^{(1)} + \frac{1}{2} Z \alpha^{(2)}(\zeta) + \dots \quad (41)$$

Зазначимо, що використання поняття числа найближчих сусідів є коректним тільки для конденсованої фази. У газовій фазі вважаємо $Z = 0$.

б) загальний вид показника заломлення у двокомпонентних рідинах

Для однорідної суміші молекул двох сортів маємо такий вираз:

$$\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \left[n_1 \alpha_1^{(1)} + n_2 \alpha_2^{(1)} + \frac{1}{2} (n_1^2 \alpha_{11}^{(2)} + 2n_1 n_2 \alpha_{12}^{(2)} + n_2^2 \alpha_{22}^{(2)}) + \dots \right] \quad (42)$$

або

$$\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} n(x) \left[(1-x) \alpha_1^{(1)} + x \alpha_2^{(1)} + \frac{1}{2} n(x) \left((1-x)^2 \alpha_{11}^{(2)} + 2(1-x)x \alpha_{12}^{(2)} + x^2 \alpha_{22}^{(2)} \right) + \dots \right] \quad (43)$$

Де x мольною часткою алкоголю. Для довільних концентрацій вираз можна представити таким чином

$$\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} = (1-x) \frac{n(x)}{n_w} \frac{n_r^2(w) - 1}{n_r^2(w) + 2} + x \frac{n(x)}{n_a} \frac{n_r^2(a) - 1}{n_r^2(a) + 2} - \frac{2\pi}{3} x(1-x) n(x) Z(x) \left(\alpha_w^{(2)} - 2\alpha_{wa}^{(2)} + \alpha_a^{(2)} \right) + \dots \quad (44)$$

де $\alpha_w^{(2)}$, $\alpha_a^{(2)}$ і $\alpha_{wa}^{(2)}$ - усереднені значення двочастинкових поляризованостей молекул води, спирту й комплексу з їх молекул у точках їх безпосереднього контакту. Вважаємо, що середнє число найближчих сусідів є залежним від концентрації, а для однокомпонентних систем є справедливі формули на зразок (41):

$$\frac{n_r^2(k)-1}{n_r^2(k)+2} = \frac{4\pi}{3} n_k \left[\alpha_k^{(1)} + \frac{1}{2} Z_k \alpha_k^{(2)} + \dots \right], \quad k = w, a. \quad (45)$$

Концентраційна залежність молекулярної густини розчину обчислюється за формулою

$$n(x) = \frac{\rho(x)}{m_w + x(m_a - m_w)}, \quad (46)$$

ρ - масова густина розчину. За допомогою символу коефіцієнта молекулярної рефракції, формулу (44) можна навести у вигляді

$$R_s(x) = (1-x)R_w + xR_a - \frac{2\pi}{3} x(1-x)Z(x)\Delta^{(2)}, \quad (47)$$

де $R_s(x) = \frac{1}{n(x)} \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2}$, $R_w = \frac{1}{n_w} \frac{n_r^2(w) - 1}{n_r^2(w) + 2}$ і $R_a = \frac{1}{n_a} \frac{n_r^2(a) - 1}{n_r^2(a) + 2}$ - коефіцієнти молекулярної рефракції для розчину, води й спирту відповідно, і

$$\Delta^{(2)} = \alpha_w^{(2)} - 2\alpha_{wa}^{(2)} + \alpha_a^{(2)} + \dots \quad (48)$$

Відмінність (47) від формули (38) для коефіцієнта молекулярної рефракції розчину полягає в наявності доданку, що є пропорційним $\Delta^{(2)}$.

2. Поляризованість двох однакових сферичних молекул

Досить простий вигляд тензор двочастинкової поляризованості має для одноатомних газів на зразок аргону. Розглянемо такі характерні випадки: 1) пара сферичних молекул розташовано уздовж поля й 2) перпендикулярно полю.

Нехай у сталє зовнішнє поле \vec{E}_0 внесено дві сферичні частинки з однаковими поляризованостями α . Положення частинок задаються радіус-векторами \vec{r}_1 й \vec{r}_2 , а їх дипольні моменти

$$\begin{aligned} \vec{d}_1 &= \alpha(E_0 + \vec{E}_2) \\ \vec{d}_2 &= \alpha(\vec{E}_0 + \vec{E}_1) \end{aligned} \quad (49)$$

де \vec{E}_1 - напруженість поля, що діє на другу частинку з боку першої, і \vec{E}_2 - навпаки. Оскільки поля \vec{E}_1 й \vec{E}_2 утворюються головним чином диполями \vec{d}_1 й \vec{d}_2 відповідно, вони мають вигляд

$$\begin{aligned}\vec{E}_1 &= \frac{1}{r_{12}^3} [3(\vec{d}_1 \vec{e}) \vec{e} - \vec{d}_1] \\ \vec{E}_2 &= \frac{1}{r_{12}^3} [3(\vec{d}_2 \vec{e}) \vec{e} - \vec{d}_2]\end{aligned}\quad (50)$$

$$\text{де } \vec{e} = \frac{\vec{r}_2 - \vec{r}_1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}.$$

Якщо орт \vec{e} буде паралельним вектору напруженості зовнішнього поля \vec{E}_0 , то з (49) і (50) випливає, що вектори \vec{d}_1 й \vec{d}_2 можна знайти за формулами

$$\vec{d}_1 = \vec{d}_2 = \alpha \vec{E}_0 \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r_{12}^3}}. \quad (51)$$

Незвідна складова α_l двочастинкової поляризованості, що відповідає поздовжньому розташуванню частинок уздовж поля ($\vec{e} \parallel \vec{E}_0$), описується рівнянням:

$$\vec{d}_1 + \vec{d}_2 = (2\alpha + \alpha_l) \vec{E}_0. \quad (52)$$

Враховуючи рівняння (51), маємо

$$\alpha_l = \frac{4\alpha^2}{r_{12}^3} \frac{1}{1 - \frac{2\alpha}{r_{12}^3}}. \quad (53)$$

Якщо ж орт \vec{e} є перпендикулярним до \vec{E}_0 , то дипольні моменти відповідають системі

$$\begin{aligned}\vec{d}_1 + \frac{\alpha}{r_{12}^3} \vec{d}_2 &= \alpha \vec{E}_0, \\ \vec{d}_2 + \frac{\alpha}{r_{12}^3} \vec{d}_1 &= \alpha \vec{E}_0.\end{aligned}\quad (54)$$

За таким розташуванням частинок їхні дипольні моменти \vec{d}_1 й \vec{d}_2 лишаються паралельними до \vec{E}_0 , оскільки напруженості полів, утворених диполями у їхніх екваторіальних площинах, є паралельними до їх дипольних моментів. Виразивши \vec{d}_1 й \vec{d}_2 , бачимо, що поперечна складова незвідної двочастинкової поляризованості, визначена подібно до (53):

$$\alpha_i = -\frac{2\alpha^2}{r_{12}^3} \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{r_{12}^3}}. \quad (55)$$

Як результат, ми отримуємо значення сліду двочастинкової поляризованості:

$$\frac{1}{3} Sp \tilde{\alpha}_2(r_{12}) \approx 4 \frac{\alpha^3}{r_{12}^6} \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r_{12}^3} - \frac{2\alpha^2}{r_{12}^6}}, \quad (56)$$

де α -одночастинкова поляризованість. Застосування формули (56) є неможливим, якщо її знаменник дорівнює нулю. Це матиме місце якщо $r_{12} \Rightarrow r_* = (2\alpha)^{1/3}$. Очевидно, що як для води, так і спиртів гомологічного ряду метанолу $r_*/\sigma \leq 0.75$. Тому можна нехтувати навіть у точці безпосереднього контакту двох молекул поправочними членами в знаменнику (56). Звідси маємо, що вираз для $\frac{1}{3} Sp \tilde{\alpha}_2(r_{12})$, є застосовним як у газовій, так і рідкій областях існування системи.

На відстані $\sigma \approx 3 \text{ \AA}^3$ безпосереднього контакту між сферичними атомами отримуємо

$$\frac{1}{3} \frac{Sp \tilde{\alpha}_2(\sigma)}{\alpha} \equiv \frac{\alpha^{(2)}(\sigma)}{\alpha} \approx 0.01. \quad (57)$$

Оскільки згідно (56)

$$\frac{1}{3} Sp \tilde{\alpha}_{12}^{(2)}(r_{12}) g(r_{12}) \approx \begin{cases} 0, & r_{12} < \zeta, \\ K/r_{12}^6, & r_{12} > \zeta, \end{cases} \quad K = 4\alpha^3, \quad (58)$$

тому

$$\gamma^{(2)} \approx \frac{4\pi}{3} \zeta^3 \alpha^{(2)}(\zeta) \quad (59)$$

і добуток $n\gamma^{(2)}$ може бути представлений як

$$n\gamma^{(2)} \approx z\alpha^{(2)}(\zeta), \quad (60)$$

де

$$Z = \frac{4\pi}{3} \zeta^3 n \quad (61)$$

Z - число молекул у так званій першій координаційній сфері, тобто число найближчих сусідів. Звідси випливає, що для двочастинкового наближення

$$\langle \tilde{\alpha}_N \rangle = \tilde{V}n \left[\alpha^{(1)} + \frac{1}{2} Z \alpha^{(2)}(\zeta) + \dots \right]. \quad (62)$$

3. Поляризованість двох різних сферичних молекул

З рівнянь типу (50) та (51) випливає, що дипольний момент однієї із двох частинок має описуватися рівнянням

$$\vec{d}_1(r) = \alpha_1 \vec{E}_0 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^3} \vec{E}_0 + 3 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^3} (\vec{E}_0 \vec{e}) \vec{e} + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \vec{d}_1 + 3 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} (\vec{d}_1 n \vec{e}) n \vec{e}. \quad (63)$$

Визначаючи з нього значення $\vec{d}_1(r)$ і $\vec{d}_2(r)$, знаходимо:

$$\alpha_i^{(2)}(r) = 4 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^3} \frac{1 + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r^3}}{1 - 4 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}}, \quad (64)$$

$$\alpha_i^{(2)}(r) = -2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^3} \frac{1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2r^3}}{1 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}}. \quad (65)$$

Оскільки $\frac{1}{3} Sp \tilde{\alpha}_2(r_{12}) = \frac{1}{3} (\alpha_i^{(2)}(r) + 2\alpha_i^{(2)}(r))$, то

$$\frac{1}{3} Sp \tilde{\alpha}_2(r) = 4 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \left[\frac{\frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2) + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^3} - \frac{\alpha_1 \alpha_2 (\alpha_1 + \alpha_2)}{r^6}}{1 - 5 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} + 4 \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2}{r^{12}}} \right]. \quad (66)$$

Можна прийняти, що

$$\frac{1}{3} Sp \tilde{\alpha}_2(r) \approx 2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} (\alpha_1 + \alpha_2). \quad (67)$$

Подібним чином можна представити і внесок, що породжується флуктуаціями дипольних моментів молекул води й спирту. Враховуючи, що

цим внеском на частотах видимого світла можна нехтувати, показники заломлення чистих води й спиртів описуються формулами типу (45).

4. Двочастинкові внески у поляризованість молекул для водних розчинів етанолу

Роль двочастинкових внесків у формуванні ефективної поляризованості атомів або молекул є набагато меншою у порівнянні з одночастинковими, хоча й не є такою, що можна знехтувати. Так, для води відтворюючи експериментально спостережувані значення її показника заломлення, маємо покласти: $\frac{1}{2}Z\alpha^{(2)}(\zeta) = 0.021\text{Å}^3$, що для $Z=4$ призводить до оцінки $\frac{\alpha^{(2)}(\zeta)}{\alpha^{(1)}} \approx 0.01$, що практично співпадає з (57) для $\alpha^{(1)} = 1.45\text{Å}^3$.

Порівняльні значення одночастинкових і двочастинкових внесків в ефективну поляризованість молекул води, метанолу й етанолу можна побачити у таблиці 2.

Таблиця 2

Одночастинкові та двочастинкові внески в ефективну поляризованість молекул ($\tilde{\alpha}^{(k)} = \alpha^{(k)} \cdot 10^{24}\text{Å}^3$).

	$\tilde{\alpha}^{(1)}$	$\tilde{\alpha}^{(2)}$	$\tilde{\alpha}_{wa}^{(2)}$	$\Delta^{(2)}$	Z	$\tilde{\delta}^{(2)} = \frac{2}{z}(\tilde{\alpha}^{(eff)} - \tilde{\alpha}^{(1)})$
W	1,45	0,014			4	0.011
Met	3.2	0,029	0.0204	0.0020	4-6	0.02-0.032
Et	4.9	0,05	0.0279	0.0082	8-10	0.04-0.06

Відомо, що значення $\alpha^{(2)}$ й $\alpha_{wa}^{(2)}$ можна оцінити користуючись формулами:

$$\alpha^{(2)} \approx 4 \frac{\alpha^3}{\zeta^6} \text{ і } \alpha_{wa}^{(2)} \approx 2^7 \frac{\alpha_w \alpha_a}{(\zeta_w + \zeta_a)^6} (\alpha_w + \alpha_a), \quad (68)$$

а $\Delta^{(2)} = \alpha_w^{(2)}(\zeta_w) - 2\alpha_{wa}^{(2)}((\zeta_w + \zeta_a)/2) + \alpha_a^{(2)}(\zeta_a)$. Вхідні значення $\zeta_k, k = w, a$, визначаються густиною. На кривій співіснування необхідно врахувати температурну залежність: $\zeta(T) = n^{-1/3}(T)$. Зокрема, для води таким чином маємо: $\zeta_w = 3,1\text{Å}$. Розрахункові й визначені експериментально значення $\tilde{\alpha}^{(2)}$ і $\tilde{\delta}^{(2)}$ для води, етанолу й метанолу майже збігаються. Зазначимо, що число найближчих сусідів молекул у рідкому метанолі має бути близьким до його

значення у воді через те що розміри їхніх молекул дуже схожі, а молекула етанолу є приблизно у два-три рази більшою за молекулу води (див. [37]).

За формулою (47) можна визначити концентраційну залежність кількості найближчих сусідів:

$$Z(x) = \frac{3}{2\pi} \frac{(1-x)R_w + xR_a - R_s(x)}{x(1-x)\Delta^{(2)}}. \quad (69)$$

Така залежність представлена на Рис.4.

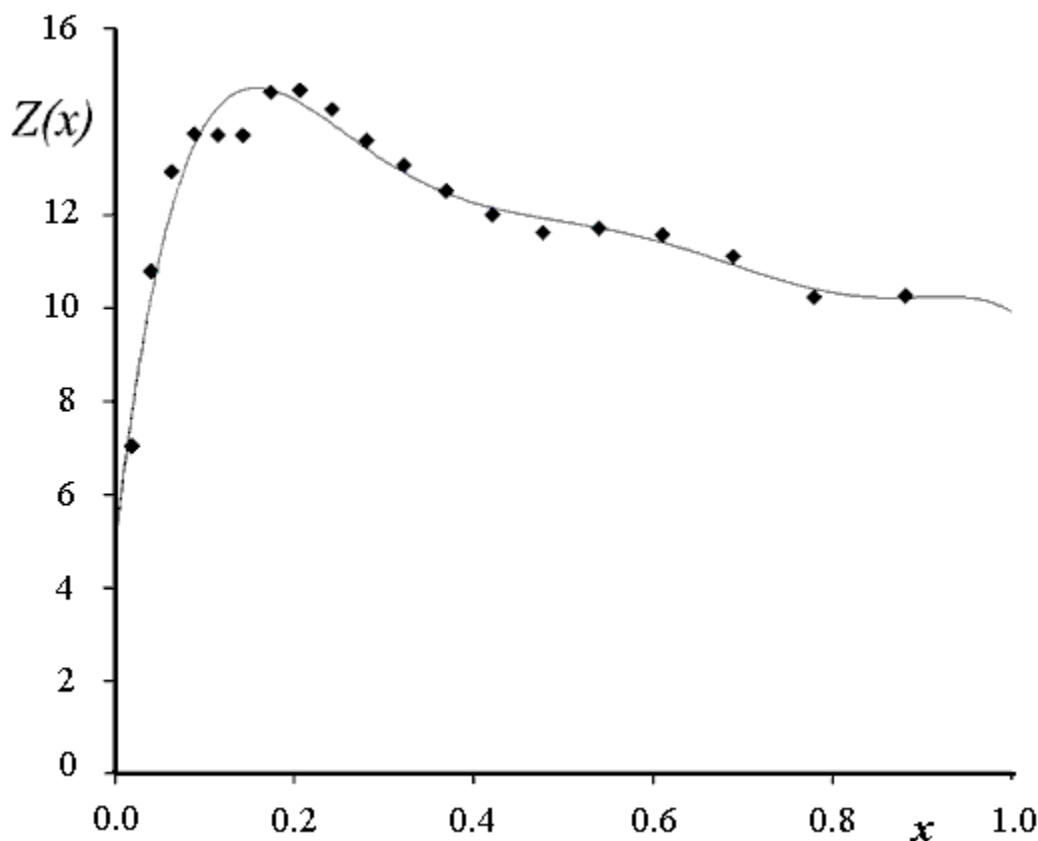


Рис.4. Залежність $Z(x)$ від мольної частки у водному розчині етилового спирту за формулою (69).

Відзначимо такі властивості середнього координаційного числа молекул у водному розчині етилового спирту:

1) $z(x)$ виявляється близьким до чотирьох при $x \rightarrow 0$, що погоджується з емпіричними даними;

2) в околі особливої точки розчину ($x_p = 0.077$ [37, 38]) монотонне зростання кривої $Z(x)$ припиняється, потім має місце коротка ділянка зростання, далі - плавне монотонне спадання;

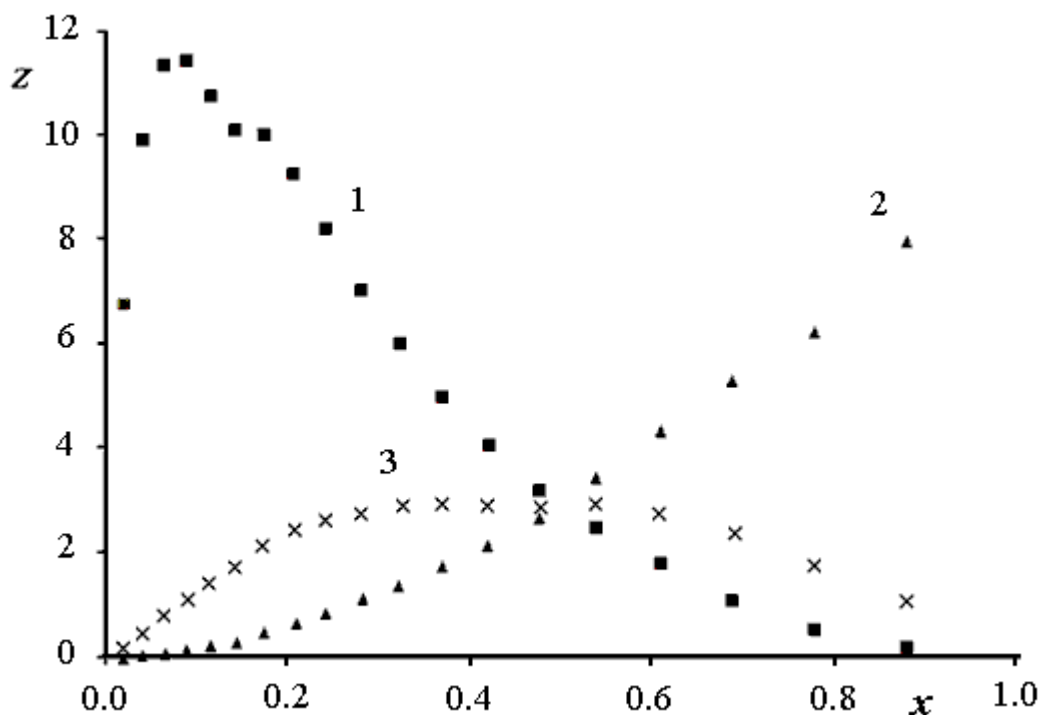


Рис.5. Зв'язок координаційних чисел та мольної частки у водному розчині етилового спирту, згідно (69):

$$1- Z_{ww}(x) = Z \cdot (1-x)^2, \quad 2- Z_{aa}(x) = Z \cdot x^2, \quad 3- Z_{aw}(x) = Z \cdot x(1-x)^2.$$

- 3) при $x \rightarrow 1$ середнє значення координаційного числа прямує до 10;
 4) тонка структура кривої $Z(x)$ в інтервалі мольних часток $x_p < x < 2x_p$ виникає як результат формування двох фаз із близькими властивостями, між якими відбуваються фазові переходи.

Зазначимо, що наведені значення $Z(x)$ задовільно узгоджуються з тими, які були знайдені в [37].

Виходячи із значень поляризованості й $\Delta^{(2)}$, що у таблиці 2, ми маємо практично точне відтворення експериментальної залежності показника заломлення (див. рис.6). Бачимо, що практично з такою ж точністю отримані формули відповідають показникам заломлення водних розчинів метилового спирту і цукрових з'єднань.

Врахування непровідних двочастинкових складових поляризованості молекул є необхідним для точного відтворення показника заломлення а) однокомпонентних рідин і б) бінарних розчинів. Звичайний електростатичний підхід до оцінки двочастинкових поляризованостей є досить задовільним. Усе це відбувається за рахунок слабкого перекриття електронних оболонок сусідніх молекул.

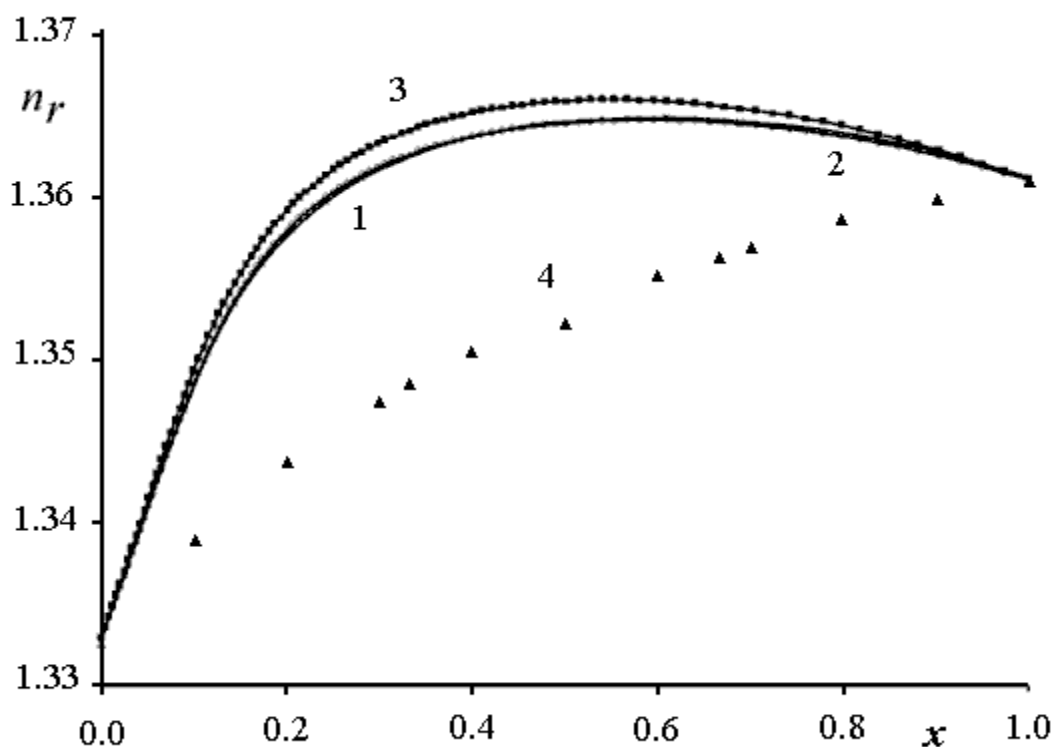


Рис.6. Залежність показника заломлення водного розчину етилового спирту від його мольної частки: 1 – експериментальні дані [20, 21], 2 – розрахунок за формулою (47) з $\Delta^{(2)}$ (наведеними у таблиці 2), 3 – з $\Delta^{(2)} = 0$, 4 – розрахунок показника заломлення за спрощеною формулою $n_r(x) = n_r(a) \cdot x + n_r(w) \cdot (1-x)$ [23, 24].

Для води й сильно розчинених водних розчинах спиртів ($x \ll 0.1$) формула (69) призводить до $Z(x) \approx 4$, що узгоджується з експериментальними даними [18, 39]. Це буде справедливим і для довільних бінарних розчинів з молекулами, близькими за формою до сферичної.

5. Водні розчини метанолу та n-пропанолу

Розглянемо застосовність запропонованого підходу до опису коефіцієнта молекулярної рефракції до метанолу. Тут $\Delta^{(2)}$, розраховано, як і у випадку етанолу, і ця величина виявляється на порядок менше, ніж для аналогічних розчинів етанолу. Це виникає внаслідок близькості розмірів молекул води й метанолу.

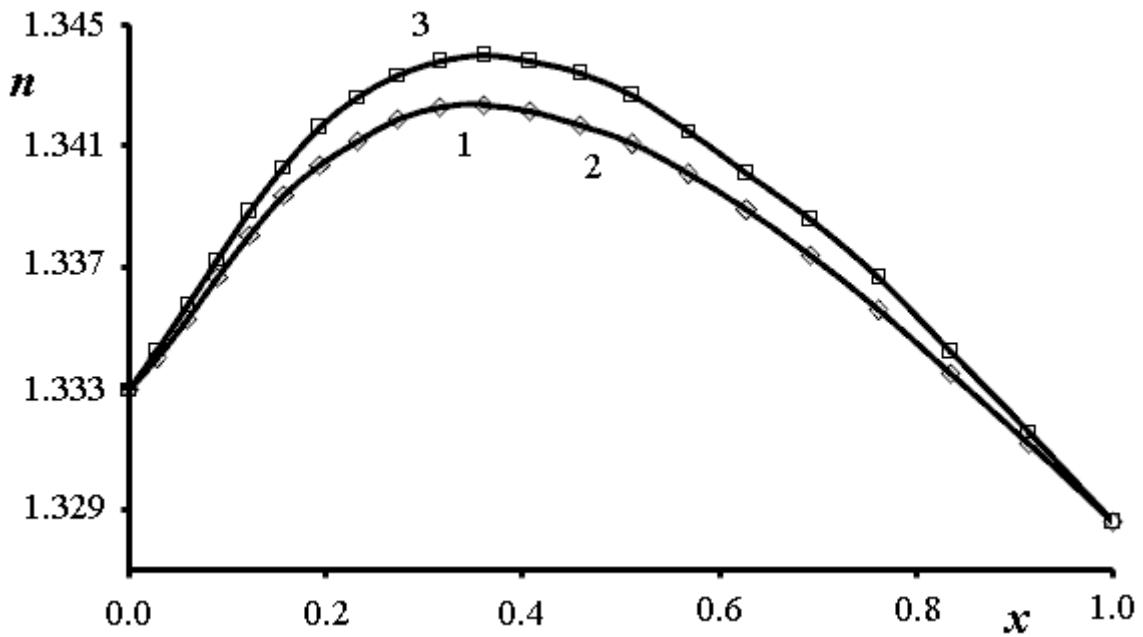


Рис.7. Залежність показника заломлення водного розчину метилового спирту від його мольної частки: 1 – експериментальні дані [20, 21], 2 – розрахунок за формулою (47) з $\Delta^{(2)}$ (наведеними у таблиці 2) та 3 – для $\Delta^{(2)} = 0$

Визначимо середнє число найближчих сусідів $Z(x)$. Нехай $\Delta^{(2)}$ є таким, що $Z(x \rightarrow 0) \rightarrow 4$. Тобто, покладемо $\Delta^{(2)} = 0.02$. Залежність $Z(x)$ від мольної частки спирту для метанолу наведено на Рис. 7.

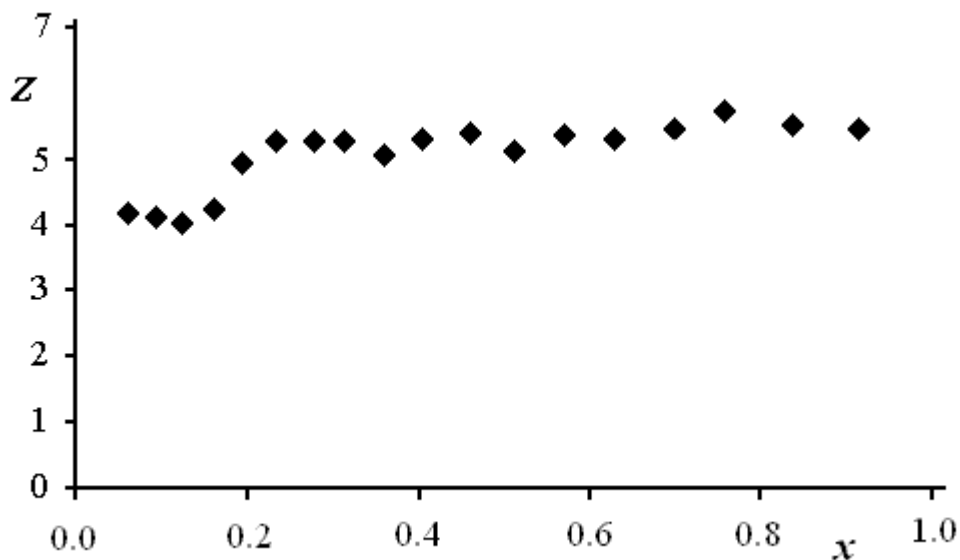


Рис.8. Координаційне число $Z(x)$ в залежності від мольної частки у водному розчині метилового спирту згідно (69).

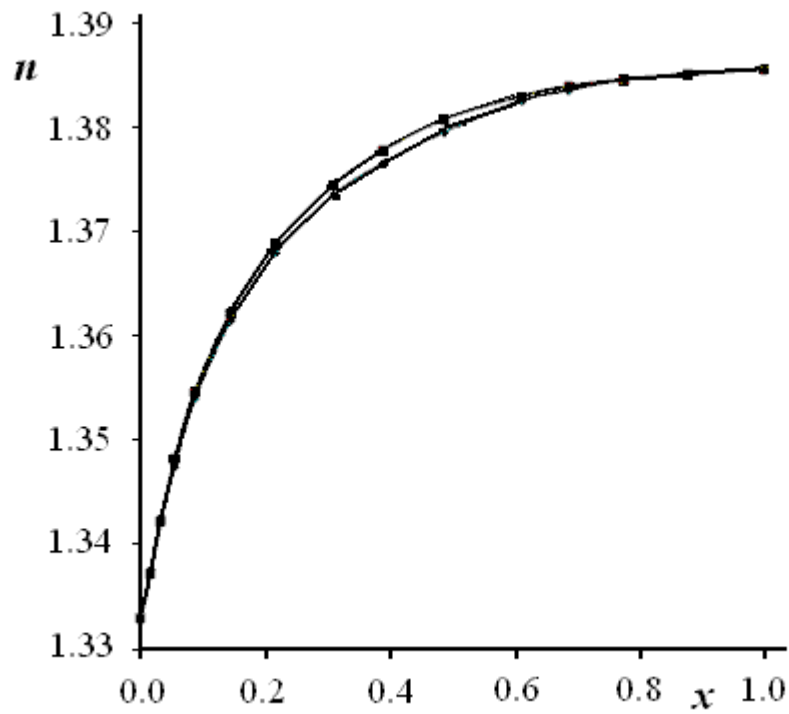


Рис.9. Показник заломлення водного розчину пропілового спирту, що залежить від мольної частки спирту: 1 – експериментальні дані [20,47], 2 – розрахунок за формулою (47) з $\Delta^{(2)}$ (наведеними у таблиці 2), та 3 – для $\Delta^{(2)} = 0$,

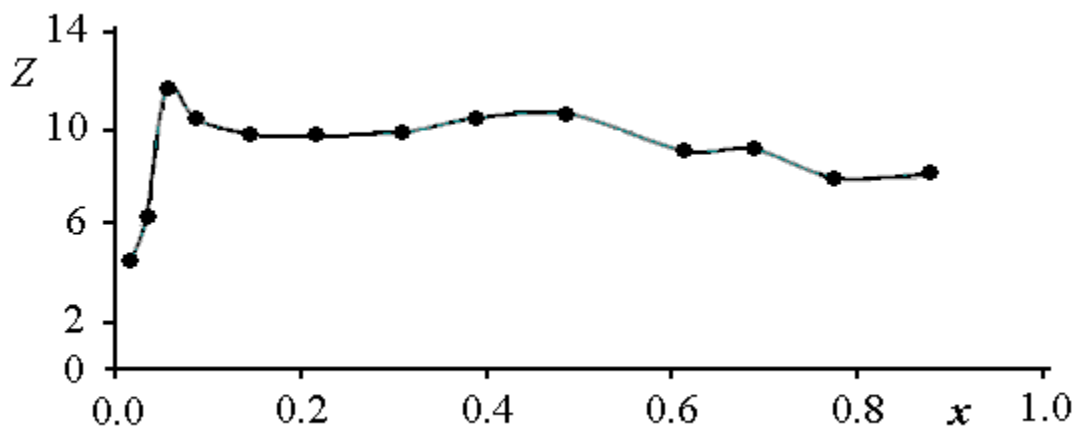


Рис.10. Координаційне числа $Z(x)$ у залежності від мольної частки пропілового спирту у водному розчині згідно з (69)

6. Діелектрична проникність розрідженої водяної пари

Ми покажемо, що у достатньо великому інтервалі $0.42 < T/T_c < 0.85$ діелектрична проникність:

1) водяної пари описується формулою

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n(\alpha_{eff}^{(e)} + \gamma_{eff}^{(d)}),$$

де $\gamma_{eff}^{(d)}$ є внеском, що виникає внаслідок обертання дипольного моментів, може бути знайденою за формулою

$$\gamma_{eff}^{(d)} = \frac{\bar{d}_1^2}{3k_B T}. \quad (70)$$

2) Рідкої води

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n(\alpha_{eff}^{(e)} + \gamma_{cl}^{(ex)}). \quad (71)$$

$\gamma_{cl}^{(ex)}$ - внесок до поляризованості термальних збуджених станів циклічних кластерів.

$$\gamma_{cl}^{(ex)} = \frac{\langle (\delta \bar{d}_{cl}^{(ex)})^2 \rangle}{3k_B T}.$$

Додамо, що діелектрична проникність рідкої води біля потрійної точки має відповідати також формулі (71). Домінуюча роль тут належить тетрамерам.

В цьому випадку $\langle \bar{d}_1 \cdot \bar{d}_{1+j} \rangle \rightarrow 0$ і вектор поляризації матиме вигляд

$$\bar{P}_d = \gamma_1^{(d)} n \bar{E}_0, \quad \gamma_1^{(d)} = \frac{\bar{d}_w^2}{3k_B T}.$$

Діелектрична проникність розрідженої водяної пари задовольняє рівності

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \tilde{n}(\tilde{\alpha}_1^{(e)} + \tilde{\gamma}_1^{(d)}), \quad (72)$$

де безрозмірна густина і поляризованість визначаються згідно формулам

$$\tilde{n} = n/n_{tr}, \quad \tilde{\alpha}_1^{(e)} = \alpha_1^{(e)} n_{tr}, \quad \tilde{\gamma}_1^{(d)} = \gamma_1^{(d)} n_{tr}, \quad (73)$$

n_{tr} - значення густини чисельності у потрійній точці. Одночастинковий внесок $\tilde{\alpha}_1^{(e)}$ до поляризованості електронів є незалежним від густини та температури T . В той саме час $\tilde{\gamma}_1^{(d)}$ є пропорційною до

$$\tilde{\gamma}_1^{(d)} = \frac{\tilde{\gamma}_1^{(d)}(T_{tr})}{t}, \quad \tilde{\gamma}_1^{(d)}(T_{tr}) = \frac{\vec{d}_w^2}{3k_B T_{tr}} n_{tr}, \quad t = T / T_{tr}. \quad (74)$$

Звідси, біля потрібної точки для ефективної поляризованості водяної пари маємо

$$\tilde{\alpha}_{eff} = \tilde{\alpha}_1^{(e)} + \tilde{\gamma}_1^{(d)}(T_c) / t. \quad (75)$$

Порівняння з експериментальними даними для водяної пари

Порівняння (75) з експериментальними даними для ефективної поляризованості водяної пари (див. Рис.11.) дає

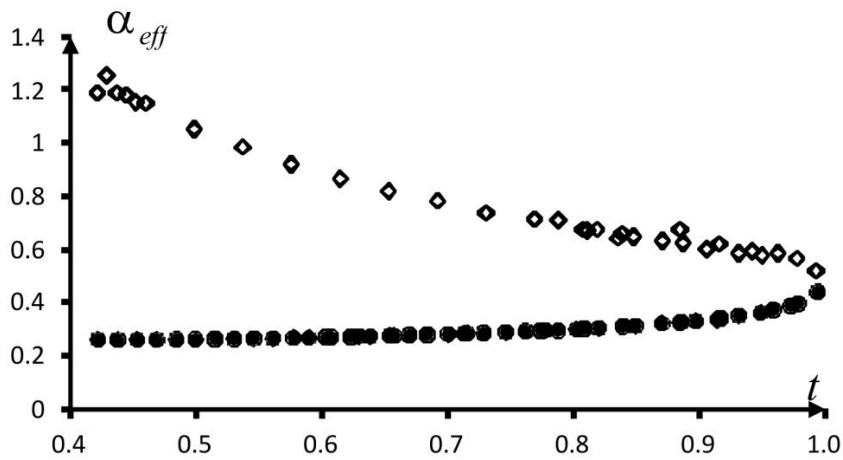


Рис. 11. Температурна залежності ефективної поляризованості для молекули води на наведеній кривій: верхня гілка (ромби) відповідає насиченій водяній парі, і нижня гілка (точки) описує цю залежність для рідкої води [40].

$$\tilde{\alpha}_1^{(e)}(T_{tr}) = 0.0585, \quad \tilde{\gamma}_1^{(d)}(T_{tr}) = \frac{\vec{d}_w^{(2)} \cdot n_{tr}}{3k_B T_{tr}} = 1.015 \Rightarrow d_w = 1.87 D. \quad (76)$$

Поляризованість електронів є близькою до поляризованості ізольованої молекули: $\tilde{\alpha}_1^{(e)} = 0.055$, і дипольний момент практично співпадає з його загальноновизнаним значенням [39]. Має виконуватися

$$\tilde{\alpha}_1^{(e)}(t) < 0.1 \gamma_1^{(d)}(T_c). \quad (77)$$

Необхідно наголосити, що внески безрозмірних значень електронного та дипольного моментів ефективної поляризованості є масштабованими відносно відповідних фізичних величин.

7. Діелектрична проникність рідкої води у підході Кірквуда

Тепер ми розглянемо діелектричну проникність рідкої води біля потрійної точки. Тут ми моделюємо діелектричний момент системи згідно з (70), кореляційні ефекти оцінюються відповідно до [1,2,4]:

$$\gamma_{eff}^{(d)} = \frac{\bar{d}_1^2}{3k_B T} \left(1 + \frac{1}{2} z \cos \theta \right), \quad (78)$$

Враховуючи лише вплив z найближчих сусідів ми маємо:

$$\langle \bar{D}_N^2 \rangle = N \bar{d}_w^2 \left(1 + \frac{1}{2} z \cos \theta \right), \quad (79)$$

І для діелектричної проникності ми можемо записати:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \tilde{n} \left(\tilde{\alpha}_{eff}^{(e)} + \frac{\tilde{\gamma}_1^{(d)}(T_{tr})}{t} \left(1 + \frac{1}{2} z \cos \theta \right) \right). \quad (80)$$

Хоча $\tilde{\alpha}_{eff}^{(e)}$ може бути суттєво більшим за $\tilde{\alpha}_1^{(e)}$ [41], ми вважаємо, що внесок електронів до електронної поляризованості є меншим ніж вплив дипольних моментів. Отже, ефективна поляризованість:

$$\tilde{\alpha}_{eff} = \tilde{\alpha}_{eff}^{(e)} + \frac{\tilde{\gamma}_1^{(d)}(T_{tr})}{t} \left(1 + \frac{1}{2} z \cos \theta \right). \quad (81)$$

має спадати із зростанням температури. Цей ефект викликаний спаданням кутових кореляцій.

Тим не менш, така температурна залежність $\tilde{\alpha}_{eff}$ у (81) дається надто штучною порівняно з експериментальною (хоча формально це можливо):

$$\alpha_{eff}^{(e)} + \gamma_{eff}^{(d)} = 0.170 + 0.048 \cdot t + \dots \quad (82)$$

Внесок 0.170 не має нічого спільного із внесками електронів, оскільки він є меншим на один чи навіть два порядки величини.

Необхідно наголосити, що задовільна відповідність до значення ефективної поляризованості не може вважатися переконливим аргументом щодо застосовності такого підходу, хоч ця обставина є надзвичайно важливою. Більше того, прояв таких ефектів віддзеркалюється на значеннях таких величин як ентропія теплоємність [42].

Дуже важливо, що ефективна поляризованість рідкої води біля потрійної точки має значення:

$$\tilde{\alpha}_{eff}^{(w)} \approx 0.19,$$

Що практично співпадає з її значенням для гексагонального льоду. Діелектрична проникність гексагонального льоду очевидно визначається термальними збудженими станами, що виникають у структурі цієї речовини. Це показує, що діелектрична проникність рідкої води в температурному проміжку $T_{tr} < T < T_{tr} + 0.85(T_c - T_{tr})$ також визначаються кластерними збудженнями, серед яких домінують такі, що генеруються тетраметрами або гексамерами. Перші з них видаються більш стабільними і такими, що відіграють головну роль у рідкій воді.

8. Кластери у рідкій воді

Проблеми, що виникають при спробі описати статичну діелектричну проникність, виникають з таких причин:

1) Молекули води є сильно кластеризованими. У зв'язку з цим, дипольний момент \vec{D}_N системи може бути представленим у вигляді:

$$\vec{D}_N = \sum_{1 < i < N_m} \vec{d}_i^{(m)} + \sum_{1 < i < N_d} \vec{d}_i^{(d)} + \sum_{1 < i < N_{tr}} \vec{d}_i^{(tr)} + \sum_{1 < i < N_t} \vec{d}_i^{(t)} + \dots$$

де N_k , $k = m, d, tr, t, \dots$, описує загальну кількість мономерів, димерів, тримерів, тетраметрів та кластерів вищого порядку;

2) Енергія електричного поля що створена цими дипольними моментами намагається прийняти найменше значення, тому ми маємо очікувати, що

$$N_m, N_d, N_{tr} \ll N.$$

Тут ми врахували, що тримери можуть бути лінійними або [43,44], та такими, що мають нульові дипольні моменти. Але циклічні тримери є нестабільними, тому ми їх ігноруємо. В нульовому наближенні усі циклічні мультимери мають нульові дипольні моменти. Згідно з цим, ми можемо записати, що поблизу потрійної точки:

$$\vec{D}_N = \sum_{1 < i < N_m} \vec{d}_i^{(m)} + \sum_{1 < i < N_d} \vec{d}_i^{(d)} + \dots$$

Оскільки мономери води утворюють найбільш сильні електричні поля, ми маємо додатково вимагати, що

$$N_m \ll N_d.$$

3) Димери та усі циклічні мультимери отримують ненульовий дипольний момент завдяки термальним збудженням:

$$\begin{aligned} \vec{d}_i^{(d)} &\Rightarrow \vec{d}_i^{(d)} + \delta \vec{d}_i^{(d)} \\ \vec{d}_i^{(t)} &\Rightarrow \delta \vec{d}_i^{(d)} \end{aligned}$$

4) Врахувавши, що відповідно до [41,45]: $(\bar{d}_i^{(d)})^2 = 2\bar{d}_m^2$, ми отримуємо:

$$\bar{D}_N^2 = N_t \langle \delta \bar{d}_t^2 \rangle + (N_m + 2N_d) \bar{d}_m^2 + N_d \langle \delta \bar{d}_d^2 \rangle + \dots,$$

де $\langle \delta \bar{d}_d^2 \rangle$ є середньоквадратичним значенням дипольного моменту димеру, породженим термальними збудженнями та $\langle \delta \bar{d}_t^2 \rangle$ є відповідним значенням для тетраметрів, що викликано відхиленням їхньої форми від правильної;

5) Вектор поляризації для рідкої води приймає значення:

$$\vec{P} = [n_m \alpha_{eff}^{(e)} + (n_m + 2n_d) \gamma_m^{(d)} + n_t \gamma_t^{(ex)} + n_d \gamma_d^{(ex)} + \dots] \cdot \vec{E}_0 \quad (83)$$

де

$$\gamma_m^{(d)} = \frac{\bar{d}_w^2}{3k_B T} \quad (84)$$

є внеском, що виникає внаслідок обертання дипольного моменту мономеру ВОДИ

$$\gamma_i^{(ex)} = \frac{\delta \bar{d}_i^2}{3k_B T}, \quad i = d, t, \dots, \quad (85)$$

є внесками, викликаними термальними коливаннями збуджених димерів, тетраметрів тощо.

Тут, n_i , $i = d, t$, є густинами кластерів, які ми розглядаємо. Нехай їх концентрації визначаються за формулами:

$$c_d = \frac{n_d}{n_d + n_t}, \quad c_t = \frac{n_t}{n_d + n_t}. \quad (86)$$

Ці концентрації задовольняють таким очевидним співвідношенням:

$$c_d + c_t = 1, \quad c_d + 2c_t = \frac{\rho}{2m_w} \frac{1}{n_d + n_t}, \quad (87)$$

де ρ є густина маси води та m_w є молекулярною масою.

Вважаючи, що $n_m = 0$ ми для ефективної поляризованості маємо:

$$\begin{aligned} \alpha_{eff}^{(e)} + \gamma_{eff}^{(d)} &= \frac{1}{n_d + n_t} [n_m \alpha_{eff}^{(e)} + (n_m + 2n_d) \gamma_m^{(d)} + n_t \gamma_t^{(ex)} + n_d \gamma_d^{(ex)} + \dots] \Rightarrow \\ &\Rightarrow (1 - c_d) \gamma_t^{(ex)} + c_d \gamma_d^{(ex)} + 2c_d \gamma_m^{(d)} + \dots \end{aligned} \quad (88)$$

Порівнюючи (88) з (82) ми робимо висновок, що $c_d \ll 1$ в інтервалі $0.42 < T/T_c < 0.85$ і слабка температурна залежність поляризованості пов'язана із збудженням тетрамерів:

$$\alpha_{eff}^{(e)} + \gamma_{eff}^{(d)} = \gamma_t^{(ex)}(t) \rightarrow 0.170 + 0.048 \cdot t + \dots$$

Таким чином діелектрична проникність рідкої води визначається механізмами, що суттєво відмінні від тих, що є притаманними для водяної пари.

Тут ми розглядали діелектричну проникність ε рідкої води. Застосування підходу Кірквуда дозволили нам відтворити чисельне значення ε . В ньому дипольні моменти найближчих сусідніх частинок є антикорельованими.

Це висновок вбачається неповним отже незадовільним, оскільки є пов'язаним з лише з відтворенням чисельного значення ефективної поляризованості. В той саме час з фізичної точки зору, система має мінімізувати свою електростатичну енергію. Зокрема, остання буде мінімальною, якщо дипольні моменти найближчих сусідів є орієнтованими антипаралельно. Втім, цей висновок не є загальним, оскільки найближчі сусіди можуть формувати кластери, що мають нульові дипольні моменти.

Іншими словами, ми маємо вважати, що основний стан води біля потрійної точки є сформованим кластерами, що мають нульові дипольні моменти. Найпростішими кластерами такого виду є циклічні тетраметри, пентаметри, гексамери тощо. Тетрамери, як такі, що мають найменший розмір, можливо є найбільш стабільними.

Температурна залежність ефективної поляризованості очевидно свідчить, що наш підхід є прийнятним у проміжку $0.42 < T/T_c < 0.85$. Біля критичної точки ми можемо використовувати представлення, що раніше застосовувалися для водяної пари (див. [46]).

В загальному випадку, ефективна поляризованість молекули води визначається

- 1) Електронними внесками, що мають порядок величини $\tilde{\alpha}_1^{(el)} \sim 0.006$;
- 2) Авторотацією дипольних моментів, для $\tilde{\gamma}_1^{(d)} \sim 1$;
- 3) Збудженими кластерами тетрамерного типу, що породжують проміжне значення $\tilde{\gamma}_1^{(exc)} \sim 0.19$.

Перші два внески очевидно проявляють себе в поведінці діелектричної проникності водяної пари. Збуджені кластери є відповідальними за діелектричну проникність рідкої води, особливо поблизу потрійної точки, так само, як і гексагонального льоду. В останньому випадку головна роль належить гексамерам. Температурна залежність ефективної поляризованості гексагонального льоду наближається до $\tilde{\gamma}_1^{(exc)} \sim 0.19$. Ця оцінка відразу впливає із загального виразу:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \tilde{n}_{Ice} \tilde{\alpha}_{eff}^{(Ice)}.$$

Оскільки $\varepsilon_w \sim \varepsilon_{Ice} \sim 10^2$ та $\tilde{\alpha}_{eff}^{(Ice)} \approx \gamma_1^{(exc)}$, з цього випливає, що

$$\gamma_1^{(exc)} \approx \frac{\tilde{n}_{liq}}{\tilde{n}_{Ice}} \tilde{\alpha}_{eff}^{(liq)} \approx 0.19$$

Усі три типи внесків появляють себе поблизу потрійної точки. Ці властивості води визначаються димерами [7, 45].

У випадку сірководня ситуація суттєво відрізняється, оскільки його рідкі стани не є кластеризованими.

Кластеризація тако має місце для спиртів, особливо для гліцерину [48-50].

Варто зазначити, що кластерна модель є природньою не тільки для опису діелектричної проникності. Вони також допомагають нам зрозуміти поведінку ентропії та теплоємності [45]. На них також впливають термальні збудження циклічних кластерів [51].

Висновки

1. Оцінено роль поздовжних та поперечних внесків до бінарної поляризованості однакових та різних молекул.
2. Показано, що поведінка рефракції водних розчинів спиртів добре узгоджується з припущенням, що її тонкі деталі обумовлені двохчастинковими внесками до бінарних поляризованостей.
3. Виходячи з принципу мінімальної електростатичної енергії системи, зроблено висновок, що поляризаційні властивості води визначаються тепловими збудженнями кластерів, в першу чергу тетраметрів.
4. Встановлено, що діелектричні властивості водної пари формується, перш за все, діагональними кореляціями сусідніх молекул води, а діелектричні властивості рідкої води – тепловими збудженнями циклічних кластерів.

Виконав: _____ Черевко Є. В.

Список літератури

1. H.Fröhlich, Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss (Clarendon, Oxford, 1958). 1961. 324 с.
- 2.W.F. Brown (1956). Dielectrics. In: Dielectrics / Dielektrika. Encyclopedia of Physics / Handbuch der Physik, vol 4 / 17. Springer, Berlin, Heidelberg
3. L.Onsager. Electric Moments of Molecules in Liquids / J. Am. Chem. Soc. - 1936. - V. 58 (8). -P 1486-1493. DOI: 10.1021/ja01299a050
4. Kirkwood J. G. On the Theory of Dielectric Polarization. // J. Chem. Phys. 1936. – V. 4. – P. 592-601. doi: 10.1063/1.174991
- 5.Wertheim M. S. Exact Solution of the Mean Spherical Model for Fluids of Hard Spheres with Permanent Electric Dipole Moments / J. Chem. Phys. - 1971. - V. 55 (9). - P. 4291 - 4298. doi: 10.1063/1.1676751
- 6.Wertheim M. S. Dielectric constant of non-polar fluids / Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics.1973. - V. 25:1. – P. 211-223. DOI: 10.1080/00268977300100201
7. Kulinskii V.L. Critical behavior of ionic fluids / V. L. Kulinskii, N. P. Malomuzh // Physical Review E. – 2002. – V. 65, № 6. – P. 061506 (1-8).
8. Onsager, L., and Dupuis, M. 1962. The electrical properties of ice. (In Pesce, B., ed. Electrolytes: proceedings of an international symposium on electrolytes, held in Trieste, June 1959. Oxford, etc., Pergamon Press, p. 27–46.)
9. Born M. Principles of Optics / M. Born, E. Wolf. – Cambridge: Cambridge University Press, 1999. – 964 p.
10. Ландсберг Г.С. Оптика / Г. С. Ландсберг. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 848 с.
11. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т.7: Физика сплошных сред / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. - М.: Мир, 2015. - 288с.
12. Вукс М. Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред / М. Ф. Вукс. – Л.: ЛГУ, 1984. – 334 с.

- 13.** Balzaretto N.M. Pressure dependence of the refractive index of diamond, cubic silicon carbide and cubic boron nitride / N. M. Balzaretto, J. A. H. da Jornada // *Solid State Communications*. - 1996. - V. 99, No. 12. - P. 943-948.
- 14.** Ren P. Temperature and Pressure Dependence of the AMOEBA Water Model / P. Ren, J. W. Ponder // *J. Phys. Chem. B*. - 2004. - V. 108, No. 35. - P. 13427-13437.
- 15.** Маломуж Н.П. Константа равновесия димеризации молекул воды в насыщенном водном паре / Н. П. Маломуж, В. Н. Махлайчук, С. В. Храпатый// *ЖФХ*. - 2014. - Т. 88, № 7–8. - С. 1251-1256.
- 16.** Nir S. Polarizability calculations on water, hydrogen, oxygen, and carbon dioxide / S. Nir, S. Adams, R. Rein // *JCP*. - 1973. - V. 59, No. 6. - P. 3341-3355.
- 17.** Chaplin M. Water structure and science / M. Chaplin. [Электронный ресурс]. - Режим доступа до ресурсу : <http://www.lsbu.ac.uk/water/data.html>.
- 18.** Water a Comprehensive Treatise Volume 7 (Water and Aqueous Solutions at Subzero Temperatures) / [Ed. F. Franks]. - New York: Plenum, 1982. – 484 p.
- 19.** Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. / [под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М.]. - СПб.: «Иван Федоров», 2003. С. 156.
- 20.** Справочник химика: в 7 т. / [под ред.: Б. П. Никольского]. М.: Химия, 1965 - . - Т.3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. - 1965. - С. 485.
- 21.** Таблицы для определения содержания этилового спирта в водноспиртовых растворах / [тех. ред. С. Ф. Проворовская]. – М.: Гос. комитет стандартов Совета Министров СССР, 1972. –n 364 с.
- 22.** Полянский Л. В. Прогнозирование температурной зависимости показателя преломления с помощью формулы Онсагера-Беттхера / Л. В. Полянский, Ю. А. Норучев. // *Научные ведомости БелГУ. Серия: Математика. Физика*. – 2012. - Т. 11(130), Вып. 27. – С. 184–190.
- 23.** Belda R. A study of the refractive index and surface tension synergy of the binary water/ethanol: influence of concentration / R. Belda, J. V. Herraез and O. Diez // *Physics and Chemistry of Liquids*. – 2005. – V. 43, № 1. – P. 91–101.
- 24.** Herráez J. V. Refractive Indices, Densities and Excess Molar Volumes of Monoalcohols + Water / J. V. Herráez, R. Belda // *J. Solution Chem*. – 2006. – V. 35. – P. 1315–1328.
- 25.** Персиянова В.С. Определение оптической анизотропии мономерных молекул диметилсульфоксида методом релеевской спектроскопии / В. С.

Персиянова, М. А. Персиянова // International Journal of Applied and Fundamental Research. – 2012, № 1. – С. 180–182.

26. Журавлева В. И. Равновесные диэлектрические свойства бутандиолов / В. И. Журавлева, Т. М. Усачева // Вестник Московского Университета. – 2010. – Т. 51, № 4. – С. 274–278.

27. Белов Н. П. Температурная зависимость показателя преломления водных растворов этиленгликоля и пропиленгликоля. / Н. П. Белов, С. Н. Лапшов, А. Ю. Патяев [и др.] // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2012, № 2 (78). – С. 138–139.

28. Дуров В. А. Диэлектрические свойства и строение жидких неперелетных одноатомных спиртов и их растворов в тетрахлорметане / В. А. Дуров, И. Ю. Шипов. // Журнал физической химии. – 1989. – Т. 72, № 7. – С. 1245–1250.

29. Акмаров К. А. Оптические свойства водных растворов деметилсульфоксида и применение промышленной рефрактометрии для контроля их состава / К. А. Акмаров, С. Н. Лапшов, Е. Е. Майоров [и др.] // Прикладная оптика-2012. – СПб: Оптическое общество им. Д.С. Рождественского, 2012. – С. 272–277.

30. Степанова Т. П. Дипольные моменты n-метилпирролидона в жидком состоянии и в разбавленном водном растворе / Т. П. Степанова, Е. Д. Карпенко, В. М. Капралова // Научно-технический вестник СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2013, № 4-1 (182). – С. 112–116.

31. Верещагин А. Н. Поляризуемость молекул / А. Н. Верещагин. – М.: Наука, 1980. – 177 с.

32. Levine H.V. Collisions-induced light scattering in gaseous / H. V. Levine, G. Birnbaum // Phys. Rev. Lett. - 1968. - V. 20. - P. 439-441

33. Mctague J. Collision induced scattering spectral virial expansion for collision-induced light scattering in gases / J. Mctague, W. Ellenson, L. Hall // Journal de Physique Colloques. – 1972. – V.33 (C1). - P. C1-241-C1-246.

34. Трояновский В.С. // Известия ВУЗов СССР 1986. Сер. Физика. № 7. С.59.

35. Koga Y. Solution Thermodynamics and its Application to Aqueous Solution. A differential Approach / Y. Koga. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 296 p.

36. Lokotosh T. V. The peculiarities of fluctuations In supercooled water / T. V. Lokotosh, S. Magazu, G. Maisano, N. P. Malomuzh // J. Mol. Str. - 1997. - V. 403. - P. 143–152

- 37.** Gotsulskiy V. Ya. Particular Points of Water–Alcohol Solutions / V. Ya. Gotsulskiy, N. P. Malomuzh, V. E. Chechko // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. - V. 89, No. 2. - P. 207–213.
- 38.** Gotsul'skii V. Contraction of aqueous solutions of monoatomic alcohols / V. Gotsul'skii, N. Malomuzh, M. Timofeev, V. Chechko // *Russian Journal of Physical Chemistry, A*. – 2015. - V.89, No. 1.- P. 51-56.
- 39.** Eisenberg D. S. *The Structure and Properties of Water* / D. S. Eisenberg, W. Kauzmann. – Oxford: Oxford University Press, 2005. – 296 p.
- 40.** M. Uematsy, E.U. Frank Static dielectric constant of water and steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1980. – V.9. – No 4. – P. 1291-1306.
- 41.** V. N. Makhlaichuk, N. P. Malomuzh. Manifestation of cluster excitations in dielectric properties of water vapor and liquid water as well as their heat capacity. *J. Mol. Liq.*, 253 (2018), p. 83–90.
- 42.** N.P.Malomuzh. Cluster structure of water and its argon-like the equation of state // *RENSIT* – 12, №1 (2020) 39 - 48
- 43.** L. Wang, J. Zhao, H. Fang. Water Clusters Confined in Nonpolar Cavities by Ab Initio Calculations // *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 11779–1785
- 44.** F. N. Keutsch, J. D. Cruzan, R. J. Saykally. The Water Trimer. *Chem. Rev.* – 2003. – 103. – P. 2533 – 2577. <https://doi.org/10.1021/cr980125a>
- 45.** N. P. Malomuzh, V. N. Makhlaichuk, S. V. Hrapatiy. Water Dimer Dipole Moment. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, Vol. 88, No. 8, pp. 1431–1435. DOI 10.1134/S0036024414080172
- 46.** Malomuzh, M. P., & Makhlaichuk, V. M. Dimerization Degree of Water Molecules, Their Effective Polarizability, and Heat Capacity of Saturated Water Vapor. *Ukrainian Journal of Physics*, (2018) 63(2),121. <https://doi.org/10.15407/ujpe63.2.121>
- 47.** Kondaiah M. Ultrasonic and volumetric study of aqueous solution of ethylene glycol, propylene glycol in iso-propanol / M. Kondaiah, K. Sreekanth, Sk.Md. Nayeem, D. Krishna Rao // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. – 2014, № 6(4). – P. 1243–1258.

- 48.** I. V. Blazhnov, N. P. Malomuzh, S. V. Lishchuk. Dielectric permittivity of glycerol in the high viscosity region // Chemical Physics Letters – 2006, v.418, 230-234. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.128>
- 49.** N.P.Malomuzh, S.B.Pelishenko. Structure of supercooled states of highly viscous glycerol-like liquids// Phys.Lett.A – 1991, v.154, № 5,6, p.26 - 274. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(91\)90819-T](https://doi.org/10.1016/0375-9601(91)90819-T)
- 50.** N.P.Malomuzh, S.B.Pelishenko. Peculiarities of thermal motion of Molecules in supercooled highly-viscous states of liquids of the glycerol type.// Ukrainian J. Physics. – 1990, v.35, № 3, pp.388 – 394.
- 51.** J. R. Reimers, R. O. Watts The structure and vibrational spectra of small clusters of water molecules / // Chemical Physics. Volume 85, Issue 1, 15 March 1984, Pages 83-112. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(84\)85175-7](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(84)85175-7)