

УДК 544.32, 544.35.03, 544.353.3

## МЕТОД РЕКУРРЕНТНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ В ТЕОРИИ АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В.А. Дуров, А.П. Москалец

(кафедра физической химии; e-mail: durov@phys.chem.msu.ru)

Предложен и разработан новый метод рекуррентных последовательностей (РП) для вычисления интегральных и дифференциальных характеристик надмолекулярной агрегации ассоциированных жидких систем, а также их диэлектрических свойств в рамках квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора (QCNAS). Для случая цепочечной ассоциации представлено сравнение метода РП и техники матричного суммирования, развитой ранее одним из авторов. Предлагаемый метод РП сохраняет детальность описания структуры и свойств агрегатов и допускает распространение на случаи с более сложной (например, древообразной) надмолекулярной структурой жидкости.

**Ключевые слова:** ассоциированная жидкость, квазихимическая модель, дипольный фактор корреляции Кирквуда, рекуррентная последовательность.

### Введение

Изучение жидких систем, самоорганизованных посредством нековалентных межмолекулярных взаимодействий типа водородных связей, является важной областью физической химии с точки зрения разработки методов изучения свойств сложных лабильных надмолекулярных структур и их проявлений в комплексе макроскопических свойств. Для этого представляется актуальным и плодотворным использование квазихимического подхода, который дает возможность изучения структуры жидких систем и молекулярной природы комплекса их физико-химических свойств с единой молекулярно-структурной точки зрения получения новых данных о термодинамике и кинетике процессов надмолекулярного агрегирования, а также открывает новые возможности в изучении надмолекулярной организации жидкостей и растворов, включая дальние корреляции молекул, что трудно осуществить другими методами изучения структуры неупорядоченных конденсированных систем [1].

В рамках квазихимического подхода для модели жидкости с цепочечным характером надмолекулярной ассоциации был развит метод матричного суммирования, требующий и включающий процедуру перечисления агрегатов [2], который в дальнейшем позволил получить также выражения для интегральных (степени агрегации) и дифференциальных (функции распределения агрегатов по структурному типу и размеру) характеристик агрегации и диэлектрических свойств ассоциированных жидкостей с гребнеобразным [3, 4]

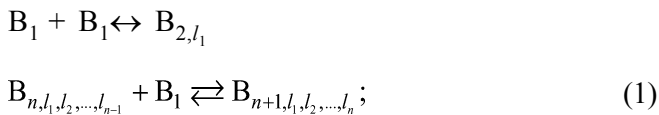
и звездообразным [5] характером надмолекулярной организации. Однако обобщение данного подхода на случаи древообразной и сетчатой структур встречает трудности, поскольку при достигнутом в нем уровне детальности описания структуры и свойств молекулярных агрегатов количество перечисляющих ассоциаты индексов существенно возрастает. В настоящей работе развивается не требующий перечисления агрегатов метод, в котором сохраняется уровень детальности описания внутренней структуры и микроскопических свойств агрегатов, а также макроскопических свойств растворов.

Вслед за работой [6] рассмотрим сначала ассоциированную однокомпонентную жидкость неэлектролита В. Будем полагать, что молекулы В содержат группы атомов  $b_1$  и  $b_2$ , которые взаимодействуют с образованием связей  $b_1 \dots b_2$  ( $bb$ ). Следовательно, в растворе имеются мономерные молекулы В –  $V_1$  и цепочечные ассоциаты  $V_n$  ( $n \geq 2$ ). Циклические ассоциаты не рассматриваются в настоящей работе, поскольку учет процессов образования циклов из цепей не представляет особой сложности [1].

Учтем также, что в общем случае молекула В может образовать связь с другой молекулой В несколькими способами, отличающимися взаимным расположением молекул в пространстве, и для различных способов образования связей в агрегатах будем использовать введенный в [2] термин “состояние связи”, обозначаемое как  $l_i$ , где  $l_i = 1, \dots, q_{bb}$  – состояние связи между  $i$ -й и  $(i+1)$ -й молекулами в цепочеч-

ных агрегатах,  $q_{bb}$  – общее число возможных состояний связи между молекулами В.

Процессы последовательного образования агрегатов в модели неидеального ассоциированного раствора (НАР) QCNAS [1] описываются совокупностью термодинамических констант равновесия  $K^T$ , выраженных через термодинамические активности агрегатов и мономеров ( $a_i = \gamma_i x_i$ ) и не зависящих от состава раствора. Эти соотношения, описываемые в рамках QCNAS, имеют вид  $K^T = K_V K^{dip} K^{dis}$  [1], в котором  $K_V$  – константа равновесия, выраженная через объемные доли, а множители  $K^{dip}$  и  $K^{dis}$  отражают вклады дисперсионных и дипольных взаимодействий в коэффициенты активности агрегатов ( $\gamma_i$ ). Концентрационные константы равновесия  $K = K_V V_m$  для процессов образования цепочечных агрегатов  $B_n$  ( $n \geq 2$ ) произвольного строения и длины имеют вид:



$$K_{bb,l_1} = \frac{c_{2,l_1}}{c_b^2}, \quad l_1 = 1, 2, \dots, q_{bb};$$

$$K'_{bb,l_1,l_n} = \frac{c_{n+1,l_1,l_2,\dots,l_n}}{c_b c_{n,l_1,l_2,\dots,l_{n-1}}}, \quad n \geq 2, \quad l_i = 1, 2, \dots, q_{bb}, \quad (2)$$

где  $c_b$  – молярная концентрация мономера  $B_1$ ,  $c_{n,l_1,l_2,\dots,l_{n-1}}$  – молярная концентрация агрегата  $\{n, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}\}$ ,  $V_m$  – мольный объем. Еще раз отметим, что термодинамические константы ассоциации  $K^T$  описываются соотношениями вида (1), (2), в которые вместо концентраций входят соответствующие термодинамические активности агрегатов ( $a_i = \gamma_i x_i$ ).

Концентрационные константы равновесия (1), (2) используются для нахождения концентраций ассоциатов и далее интегральных (средние степени агрегации (3)) и дифференциальных (функции распределения по структурному типу и размеру (4), (5)) характеристик надмолекулярной агрегации.

$$\bar{n}_B = \frac{c_B^0}{c_{sum,B}}, \quad (3)$$

$$f_n = \frac{c_{B_n}}{c_{sum,B}}, \quad f_m = \frac{c_b}{c_{sum,B}}, \quad f_l = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} c_{B_n}}{c_{sum,B}}, \quad (4)$$

$$\omega_n = \frac{nc_{B_n}}{c_B^0}, \quad \omega_m = \frac{c_b}{c_B^0}, \quad \omega_l = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} nc_{B_n}}{c_B^0}. \quad (5)$$

Входящие в уравнения (3)–(5) суммарная концентрация мономеров и ассоциатов –  $c_{sum,B}$  и стехиометрическая концентрация  $c_B^0$  даются соотношениями (6) и (7) соответственно:

$$c_{sum,B} = c_b + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_l c_{n,l}, \quad (6)$$

$$c_B^0 = c_b + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_l n c_{n,l} = c_b \frac{\partial c_{sum,B}}{\partial c_b}. \quad (7)$$

Концентрационные константы равновесия (1), (2) необходимы также для расчета дипольного фактора корреляции Кирквуда  $g^{dip}$ :

$$g^{dip} = \frac{\langle \mu \mu^* \rangle}{\mu^2} = 1 + \frac{2}{c_B^0 \mu_b^2} \sum_{n,l} c_{n,l} \sum_{i < j} \langle \tilde{\mu}_{b,i} \mu_{b,j} \rangle, \quad (8)$$

где  $\langle \mu \mu^* \rangle$  – среднестатистическое значение квадрата дипольного момента молекул в жидкости,  $\mu^*$  – дипольный момент макроскопической сферической области, содержащей “центральную” молекулу, при условии, что положение и ориентация этой молекулы фиксированы; угловые скобки  $\langle \rangle$  обозначают усреднение по внутренним степеням свободы агрегата, например, по углам вращения вокруг водородных связей;  $\mu_b$  – дипольный момент молекулы В в вакууме. При переходе ко второму равенству в формуле (8) предполагается, что учитываются только корреляции диполей молекул, входящих в один и тот же агрегат.

Связь дипольного фактора корреляции  $g^{dip}$  со статической диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_s$  однокомпонентной жидкости дается уравнением Онзагера–Кирквуда–Фрелиха [7]:

$$\frac{9k_B T (\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty) V_m}{4\pi N_A \epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2} = g^{dip} \mu_b^2, \quad (9)$$

в котором  $N_A$  – число Авогадро,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\epsilon_\infty$  – деформационная диэлектрическая проницаемость жидкости. Обобщение уравнения (9) на растворы полярных веществ дано в работе [8].

Суть предлагаемого метода рекуррентных последовательностей (РП) заключается в построении последовательностей  $\{G_n\}$  и  $\{T_n\}$  таких, что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} G_n = c_{sum}, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} T_n = g^{dip}, \quad (10)$$

для членов которых выполняются рекуррентные соотношения вида:

$$G_{n+1} = f_1(G_n), \quad T_{n+1} = f_2(T_n), \quad (11)$$

в которых  $f_1, f_2$  – некоторые функции, определяемые явно при построении последовательностей  $\{G_n\}$  и  $\{T_n\}$ . Переходя затем к пределу при  $n \rightarrow \infty$  в формулах (11), с учетом соотношений (10) мы получим алгебраические уравнения

$$c_{sum} = f_1(c_{sum}), g^{dip} = f_2(g^{dip}), \quad (12)$$

решив которые, найдем искомые значения  $c_{sum}$  и  $g^{dip}$ . Построение указанных РП, как нам представляется нам возможно сделать более простым и наглядным с использованием диаграммной техники, о которой речь пойдет далее.

### Интегральные и дифференциальные характеристики надмолекулярной агрегации

Рассмотрим сначала на основе предлагаемого нового подхода простую модель цепочечной ассоциации с одним состоянием связей в агрегатах ( $q_{bb} = 1$ ) в формулировке, развитой в [2]. При этом будем образовывать ассоциаты и суммировать их концентрации последовательно, как это задают константы равновесия (1), (2).

Сначала к концентрации мономеров  $c_b$  прибавим концентрацию димеров  $c_{B_2}$ :

$$\sum_{i=1}^2 c_{B_i} = c_b(1 + K_{bb,1}c_b), \quad (13)$$

затем к полученной сумме прибавим концентрацию тримеров:

$$\sum_{i=1}^3 c_{B_i} = c_b(1 + K_{bb,1}c_b(1 + K'_{bb}c_b)). \quad (14)$$

Продолжая этот процесс далее, придем к следующему выражению для суммарной концентрации всех ассоциатов вплоть до  $n$ -меров:

$$\sum_{i=1}^n c_{B_i} = c_b(1 + K_{bb,1}c_b(1 + K'_{bb}c_b(1 + K'_{bb}c_b(\dots))))). \quad (15)$$

Введем монотонно возрастающую последовательность  $\{G_n\}$  соотношениями:

$$\begin{aligned} G_0 &= 1, \quad G_1 = 1 + K'_{bb}c_b \equiv 1 + K'_{bb}c_b(1 + 0), \\ G_2 &= 1 + K'_{bb}c_b(1 + K'_{bb}c_b), \\ G_n &= 1 + K'_{bb}c_b(1 + K'_{bb}c_b(\dots)), \quad n \geq 3 \end{aligned} \quad (16)$$

и запишем равенство (15) в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^n c_{B_i} = c_b(1 + K_{bb,1}c_bG_{n-2}). \quad (17)$$

Тогда выражение для суммарной концентрации мономеров и ассоциатов (6) определяется уравнением:

$$c_{sum,B} = \sum_{n=1}^{\infty} c_{B_n} = c_b(1 + K_{bb,1}c_b\mathfrak{G}), \quad (18)$$

где\*

$$\mathfrak{G} = 1 + K'_{bb}c_b(1 + K'_{bb}c_b(1 + K'_{bb}c_b(\dots))). \quad (19)$$

Заметим, что, поскольку для общего члена последовательности  $\{G_n\}$  (16) выполняется рекуррентное соотношение  $G_n = 1 + K'_{bb}c_bG_{n-1}$  для величины  $\mathfrak{G}$  в (18) справедливо следующее уравнение:

$$\mathfrak{G} = 1 + K'_{bb}c_b\mathfrak{G}, \quad (20)$$

разрешив которое, найдем

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{1 - K'_{bb}c_b},$$

что в итоге и позволяет вычислить суммарную концентрацию компонента В (18):

$$c_{sum,B} = c_b(1 + K_{bb,1}c_b\mathfrak{G}) = c_b + \frac{K_{bb,1}c_b^2}{1 - K'_{bb}c_b}. \quad (21)$$

Дадим выражениям (18) и (19) наглядное графическое представление, которое в дальнейшем будет использоваться при построении РП  $\{G_n\}$ , соответствующей модели жидкости с древообразным характером надмолекулярной организации. Для этого слагаемому, отвечающему концентрации мономеров, поставим в соответствие звездочку. Членам, отвечающим концентрациям цепочечных  $n$ -меров (димеров, тримеров и т. д.), поставим в соответствие звездочку с  $n-1$

\*Данное выражение означает, что последовательность  $\{G_n\}_{n=1}^{\infty}$  сходится и имеет предел, равный  $\lim_{n \rightarrow \infty} G_n = \mathfrak{G}$ . Указанный предел, согласно теореме Вейерштрасса, существует, поскольку последовательность  $\{G_n\}_{n=1}^{\infty}$  монотонно возрастает и ограничена (при  $K'_{bb}c_b < 1$ ) сверху [9].

Схема 1

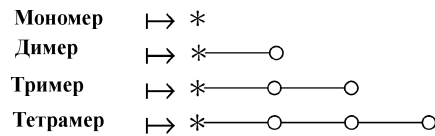


Схема 2

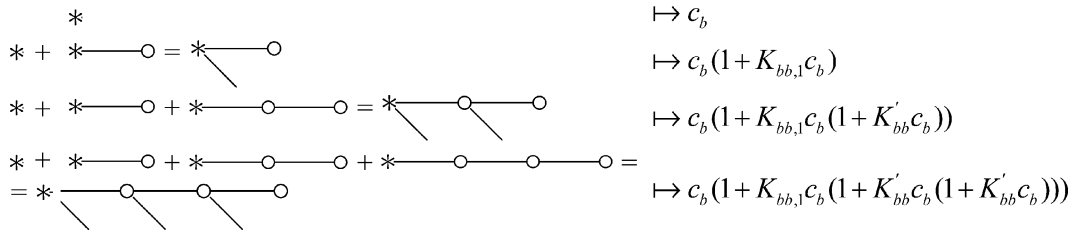
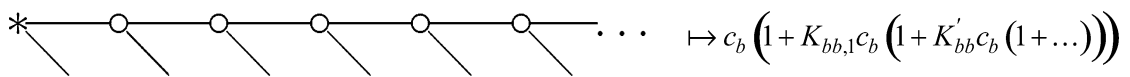


Схема 3



$$\mathbf{K}_{bb,1} = \begin{pmatrix} K_{bb,1} \\ K_{bb,2} \\ \vdots \\ K_{bb,q_{bb}} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{K}_{bb} = \begin{pmatrix} K'_{bb,11} & K'_{bb,12} & \dots & K'_{bb,1q_{bb}} \\ K'_{bb,21} & K'_{bb,22} & \dots & K'_{bb,2q_{bb}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ K'_{bb,q_{bb}1} & K'_{bb,q_{bb}2} & \dots & K'_{bb,q_{bb}q_{bb}} \end{pmatrix}. \tag{23}$$

светлым кружком (схема 1). Соответствующий этим четырем ассоциатам вклад в сумму (18) можно записать в виде одной диаграммы с учетом следующих правил (схема 2). Выражению (18) поставим в соответствие диаграмму (схема 3), которая означает, что, начиная образовывать агрегаты с корневой молекулы, процесс образования ассоциата может или продолжиться далее (на соответствующем месте на схеме 3 появится узел – светлый кружок) или процесс образования ассоциата может закончиться (тогда на схеме 3 появится лист). Отметим, что вышеприведенные диаграммы не следует отождествлять с графическим изображением структуры ассоциатов, поскольку они представляют собой лишь наглядное изображение рядов вида (18), (19). Рас-

смотрим теперь общий случай, когда число состояний связей в цепочечных ассоциатах равно  $q_{bb}$ . Снова будем последовательно образовывать  $n$ -мер из мономера, как это задают константы равновесия димеризации (1) и образования ассоциатов более высокого порядка (2), которые представим в матричном виде [2] (23).

Образует димер  $V_{2,l_1}$  из мономера присоединением к нему второй молекулы В в состоянии связи  $l_1$ . Тогда концентрация мономеров и димеров  $V_{2,l_1}$  равна

$$c_b + c_{2,l_1} = c_b(1 + K_{bb,l_1}c_b). \tag{24}$$

С учетом матричной записи констант равновесия (23) сумму концентраций мономеров и димеров получим суммированием в (24) по всем состояниям связей:

$$\begin{aligned}
 c_b + c_{B_2} &= \sum_{n=1}^2 \sum_l c_{n,l} = \\
 &= c_b(1 + K_{bb,1}c_b + K_{bb,2}c_b + \dots + K_{bb,q_{bb}}c_b) = \\
 &= c_b \left( 1 + c_b \tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} \mathbf{J}_{q_{bb}} \right).
 \end{aligned} \tag{25}$$

В формуле (25)  $\mathbf{J}_{q_{bb}}$  – вектор-столбец длины  $q_{bb}$ , составленный из единиц.

Присоединение к димеру  $B_{2,1}$  молекулы В в различные состояния даст тримеры, у которых состояние предпоследней связи равно 1. Тогда концентрация мономеров, димеров и указанных тримеров составляет

$$\begin{aligned}
 c_b(1 + K_{bb,1}c_b(1 + K'_{bb,11}c_b + K'_{bb,12}c_b + \dots + K'_{bb,1q_{bb}}c_b) + \\
 + K_{bb,2}c_b + \dots + K_{bb,q_{bb}}c_b),
 \end{aligned} \tag{26}$$

и далее для концентрации *всех* мономеров, димеров и тримеров получим:

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=1}^3 \sum_l c_{n,l} = \\
 = c_b(1 + K_{bb,1}c_b(1 + K'_{bb,11}c_b + K'_{bb,12}c_b + \dots + K'_{bb,1q_{bb}}c_b) + \\
 + K_{bb,2}c_b(1 + K'_{bb,21}c_b + K'_{bb,22}c_b + \dots + K'_{bb,2q_{bb}}c_b) + \dots \\
 \dots + K_{bb,q_{bb}}c_b(1 + K'_{bb,q_{bb}1}c_b + K'_{bb,q_{bb}2}c_b + \dots + K'_{bb,q_{bb}q_{bb}}c_b)) = \\
 = c_b \left( 1 + \tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} c_b \left( \mathbf{E}_{q_{bb}} + \mathbf{K}_{bb} c_b \right) \mathbf{J}_{q_{bb}} \right).
 \end{aligned} \tag{27}$$

Здесь и далее  $\mathbf{E}_{q_{bb}}$  обозначает единичную матрицу размера  $q_{bb}$ . Продолжение процесса последовательного образования ассоциатов (а вместе с тем и суммирования их концентраций) в итоге приводит к выражению (28) для суммарной концентрации, которое является обобщением ранее полученного соотношения (18):

$$c_{sum,B} = \sum_{n=1}^{\infty} c_{B_n} = c_b \left( 1 + c_b \tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} \mathfrak{G}_{q_{bb}} \mathbf{J}_{q_{bb}} \right). \tag{28}$$

В выражении (28) квадратная матрица  $\mathfrak{G}_{q_{bb}}$  размера  $q_{bb}$  является пределом (матричной) последовательности

$$\begin{aligned}
 \mathbf{G}_0 &= \mathbf{E}_{q_{bb}}, \quad \mathbf{G}_1 = \mathbf{E}_{q_{bb}} + \mathbf{K}_{bb}c_b, \\
 \mathbf{G}_2 &= \mathbf{E}_{q_{bb}} + \mathbf{K}_{bb}c_b(\mathbf{E}_{q_{bb}} + \mathbf{K}_{bb}c_b), \\
 \mathbf{G}_n &= \mathbf{E}_{q_{bb}} + \mathbf{K}_{bb}c_b(\mathbf{E}_{q_{bb}} + \mathbf{K}_{bb}c_b(\dots \underbrace{\dots}_n)) = \\
 &= \mathbf{E}_{q_{bb}} + c_b \mathbf{K}_{bb} \mathbf{G}_{n-1}, \quad n \geq 3
 \end{aligned} \tag{29}$$

и определяется соотношением

$$\mathfrak{G}_{q_{bb}} = \mathbf{E}_{q_{bb}} + c_b \mathbf{K}_{bb} (\mathbf{E}_{q_{bb}} + \mathbf{K}_{bb}c_b (\mathbf{E}_{q_{bb}} + \mathbf{K}_{bb}c_b (\dots))). \tag{30}$$

Таким образом, с учетом того что для матрицы (30) выполняется равенство  $\mathfrak{G}_{q_{bb}} = \mathbf{E}_{q_{bb}} + c_b \mathbf{K}_{bb} \mathfrak{G}_{q_{bb}}$ , получим следующее выражение для суммарной концентрации мономеров и агрегатов:

$$c_{sum,B} = c_b + c_b^2 \tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} (\mathbf{E}_{q_{bb}} - \mathbf{K}_{bb}c_b)^{-1} \mathbf{J}_{q_{bb}}, \tag{31}$$

дифференцирование которого по концентрации мономеров дает формулу для вычисления стехиометрической концентрации В [5]:

$$\begin{aligned}
 c_B^0 &= \sum_{n,l} n c_{n,l} = c_b \frac{\partial c_{sum,B}}{\partial c_b} = \\
 &= c_b + c_b^2 \tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} (2\mathbf{E}_{q_{bb}} - \mathbf{K}_{bb}c_b)(\mathbf{E}_{q_{bb}} - \mathbf{K}_{bb}c_b)^{-2} \mathbf{J}_{q_{bb}}.
 \end{aligned} \tag{32}$$

Полученное выражение совпадает с найденным в работе [2]. Найденные соотношения (31), (32) в модели QCNAS используются для расчета средних степеней агрегации (3):

$$\bar{n}_B = \frac{1 + c_b \tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} (2\mathbf{E}_{q_{bb}} - \mathbf{K}_{bb}c_b)(\mathbf{E}_{q_{bb}} - \mathbf{K}_{bb}c_b)^{-2} \mathbf{J}_{q_{bb}}}{1 + c_b \tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} (\mathbf{E}_{q_{bb}} - \mathbf{K}_{bb}c_b)^{-1} \mathbf{J}_{q_{bb}}} \tag{33}$$

и, далее, термодинамических и диэлектрических свойств [1] жидкости.

Для расчета введенных выше функций распределения по структурному типу и размерам (4), (5) воспользуемся методами производящих функций [10]. Для этого рассмотрим производящую функцию  $g(x)$ , которая получается при замене  $c_b \rightarrow c_b x$  в выражении (6)

$$\begin{aligned}
 g(x) &= c_b x + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_l x^n c_{n,l} = \\
 &= c_b x + c_b^2 x^2 \tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} (\mathbf{E}_{q_{bb}} - \mathbf{K}_{bb}c_b x)^{-1} \mathbf{J}_{q_{bb}}.
 \end{aligned} \tag{34}$$

Видно, что концентрация  $n$ -меров равна коэффициенту при  $n$ -й степени  $x$ , поэтому справедливо следующее равенство:

$$c_n = \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^n g}{\partial x^n} \right|_{x=0}, \tag{35}$$

на основе которого рассчитываются концентрации  $n$ -меров и функции распределения (4), (5). Выражение (35) оказывается полезным, например, в случае модели древообразной агрегации, когда явные выражения для концентраций соответствующих агрегатов использовать не удается.

**Диэлектрические свойства жидкости**

Перейдем к рассмотрению диэлектрических свойств неэлектролита В, а именно, получим аналитические выражения для дипольного фактора корреляции  $g_B^{dip}$  на основе предложенной выше техники суммирования, не используя прямое перечисление агрегатов. Будем исходить из общего определения  $g_B^{dip}$  в виде (8), которое определяет корреляции каждого из диполей, входящего в ассоциат, с другими диполями этого же ассоциата. Отметим, что диполи молекул  $i$  и  $j$  в ассоциате коррелируют и сами с собой (что в итоге дает единицу в формуле для  $g_B^{dip}$ ), и друг с другом. Кроме того, если диполь  $\mu_{b,i}$  коррелирует с  $\mu_{b,j}$ , то и диполь  $\mu_{b,j}$  коррелирует с  $\mu_{b,i}$ . Поэтому перед знаком суммы в формуле (36), выражающей корреляции диполей, появляется двойка, а под знаком суммы должны быть учтены только корреляции разных диполей:

$$g_B^{dip} = 1 + \frac{2}{c_B^0 \mu_b^2} \sum_{n=2}^{\infty} c_n \sum_{i < j} \langle \tilde{\mu}_{b,i} \mu_{b,j} \rangle = 1 + \frac{2}{c_B^0 \mu_b^2} \tilde{\mu}_b \mathfrak{Z}_3 \mu_b \tag{36}$$

В выражении (36) подразумевается и проводится также суммирование по всем состояниям связей  $\{l_i\}$  в ассоциатах. Для вычисления входящих в (36) скалярных произведений векторов необходимо ввести системы координат, связанные с молекулами, такие, что векторы  $\mu_{b,i}$ ,  $\mu_{b,j}$  не зависят от взаимного расположения молекул в ассоциате. Переход между системами координат соседних молекул осуществляется с помощью матриц  $\langle T_{bb} \rangle$  [2, 11], где, напомним, угловые скобки  $\langle \ \rangle$  обозначают усреднение по внутренним степеням свободы агрегатов.

Для произвольного цепочечного ассоциата

$$\dots -V - V - V - V - V - V - V - \dots \tag{37}$$

выделим две произвольные молекулы с номерами  $i$  и  $j$ , разделенные последовательностью связей:

$$\dots -V - V_i - V - V - V - V_j - V - \dots \tag{38}$$

и найдем скалярное произведение их дипольных моментов  $\tilde{\mu}_{b,i} \mu_{b,j}$ . Последовательно преобразуя вектор

$\mu_{b,j}$  от связанной с ним  $j$ -й системы координат к системам отсчета предшествующих молекул, получим для этого вектора в системе координат  $i$ -й молекулы выражение типа\*

$$T_{bb,i} T_{bb,i+1} \dots T_{bb,j-2} T_{bb,j-1} \mu_{b,j} \tag{39}$$

При этом вектор  $\mu_{b,j}$  «пройдет» по следующей цепочке связей  $j-i$  (схема 4).

Схема 4

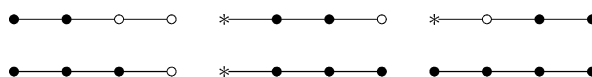


Таким путем мы заменим суммирование скалярных произведений в (36) суммированием цепочек (трейлов\*\*), которые на схеме 4 образованы последовательностью темных кружков. В случае агрегатов без циклов этой процедурой будут учтены все корреляции дипольных моментов и при этом только один раз. Иными словами, будем искать матрицу  $\mathfrak{Z}_3$  (см. (36)) размера  $3 \times 3$  такую, что

$$g_B^{dip} = 1 + \frac{2}{c_B^0 \mu_b^2} \tilde{\mu}_b \mathfrak{Z}_3 \mu_b \tag{40}$$

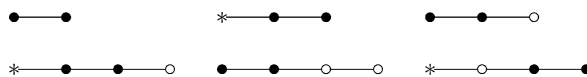
в которой учтены вклады различных корреляций диполей в агрегатах, т.е. содержатся суммы всевозможных произведений вида (39). Например, чтобы найти все различные корреляции диполей в тетрамере, необходимо просуммировать следующие диаграммы (схема 5).

Схема 5



Будем суммировать трейлы следующим образом. Рассмотрим сначала корреляции соседних диполей в димерах, тримерах и тетрамерах (схема 6)

Схема 6

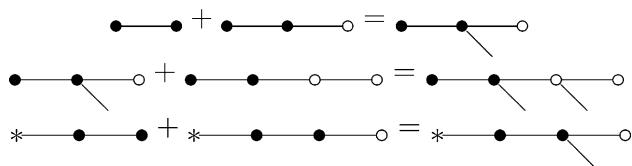


и воспользуемся правилами для их сложения, как показано на схеме 7.

\*Заметим, что здесь нам не обязательно знать, чему равны  $i$  и  $j$ , поскольку мы задаем, хоть и неявно, системы координат не нумерацией, а соседством двух произвольных молекул В, т.е. если две молекулы соединены связью, то возможно осуществить преобразование  $\langle T_{bb} \rangle$ .

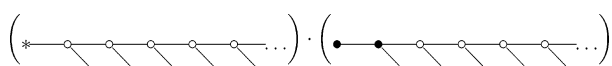
\*\*Трейл – непрерывный путь в графе по внутренним цепям, соединяющий два узла.

Схема 7



Тогда корреляции двух соседних диполей в цепочечных ассоциатах произвольной длины выражаются следующей диаграммой, являющейся произведением двух диаграмм (схема 8).

Схема 8



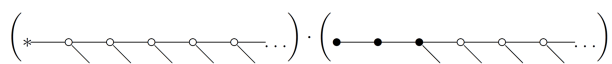
В дальнейшем знак умножения и листья на диаграммах для краткости будут опускаться. Поэтому вышеприведенная диаграмма (схема 8) запишется в виде (схема 9).

Схема 9



Непосредственной проверкой можно удостовериться, что диаграммой, выражающей корреляции диполей, разделенных двумя связями, является следующая (схема 10)

Схема 10



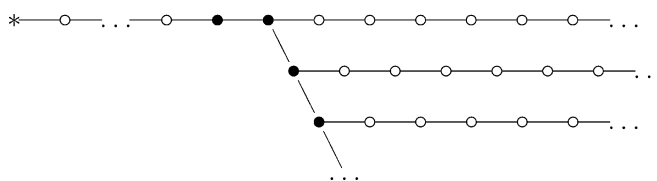
или в сокращенной форме (схема 11).

Схема 11



Таким образом представим все корреляции внутри цепочечных ассоциатов (схема 12).

Схема 12



Данная диаграмма обозначает следующее. При движении по цепочке диполей от самого первого каждый темный кружок на схеме 12 будет производить в сумме  $\mathfrak{T}_{3q_{bb}}$  (36) матрицу  $c_b(\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\|$ . Если трейл закончится, а ассоциат будет продолжаться, тогда в  $\mathfrak{T}_{3q_{bb}}$  появится матрица  $c_b \mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3$  (которой на диаграмме соответствует светлый кружок); если же цепочка диполей закончится вместе с ассоциатом, тогда на соответствующем месте появится единичная матрица  $\mathbf{E}_{3q_{bb}}$  (лист). Запишем на основе схемы 12 сумму, учитывающую все корреляции диполей (см. (41)) или, используя для сокращения записи матрицу  $\mathfrak{T}_{3q_{bb}}$  (см. (30)), получим (42).

$$\begin{aligned}
 & c_b^2 (\tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} \otimes \mathbf{E}_3) (\mathbf{E}_{3q_{bb}} + c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) (\mathbf{E}_{3q_{bb}} + c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) (\mathbf{E}_{3q_{bb}} + \dots))) \times \\
 & \times \|\mathbf{T}_{bb}\| (\mathbf{E}_{3q_{bb}} + c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) (\mathbf{E}_{3q_{bb}} + c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) (\mathbf{E}_{3q_{bb}} + \dots))) + \\
 & + c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\| (\mathbf{E}_{3q_{bb}} + c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) (\mathbf{E}_{3q_{bb}} + \dots)) + \\
 & + c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\| (\mathbf{E}_{3q_{bb}} + \dots) (\mathbf{J}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3) \tag{41}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & c_b^2 (\tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} \mathfrak{G}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\| (\mathfrak{G}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3 + c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\| (\mathfrak{G}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3 + \\
 & + c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\| (\mathfrak{G}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3 + c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\| (\dots))) (\mathbf{J}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3) = \\
 & = c_b^2 (\tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} \mathfrak{G}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\| \mathfrak{T}'_{3q_{bb}} (\mathbf{J}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3). \tag{42}
 \end{aligned}$$

Для матрицы  $\mathfrak{T}'_{3q_{bb}}$ , входящей в выражение (42), справедливо тождество

$$\mathfrak{T}'_{3q_{bb}} = \mathfrak{G}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3 + c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\| \mathfrak{T}'_{3q_{bb}}, \quad (43)$$

поэтому можно написать:

$$\mathfrak{T}'_{3q_{bb}} = (\mathbf{E}_{3q_{bb}} - c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\|)^{-1} (\mathfrak{G}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3).$$

Следовательно, для суммы (47), определяющей

$$\mathfrak{T}_{3q_{bb}} = c_b^2 (\tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} \mathfrak{G}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\| (\mathbf{E}_{3q_{bb}} - c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\|)^{-1} (\mathfrak{G}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3). \quad (44)$$

$$g_B^{dip} = 1 + \frac{2c_b^2}{c_B \mu_b} \tilde{\mu}_b (\tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} \mathfrak{G}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\| (\mathbf{E}_{3q_{bb}} - c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb}\|)^{-1} (\mathfrak{G}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3) \mu_b \quad (45)$$

### Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложен метод рекуррентных последовательностей, который позволяет находить интегральные (степени агрегации) и дифференциальные (функции распределения по структурному типу и размеру) характеристики надмолекулярной агрегации, а также дипольные факторы корреляции и далее диэлектрическую проницаемость

Работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект 2.1.1/3305) и гранта РФФИ (проект № 10-03-01164).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуров В. А. / Концентрированные и насыщенные растворы / Под ред. А. М. Кутелова. М., 2002. С. 170.
2. Дуров В. А. // ЖФХ. 1981. **55**. С. 2833.
3. Дуров В. А., Артемов М. Н. // ЖФХ. 2005. **79**. С. 270.
4. Дуров В. А., Артемов М. Н., Шилов И. Ю. // ЖФХ. 2005. **79**. С. 2193.
5. Дуров В. А., Москалец А. П. // ЖФХ. 2009. **83**. С. 1127.
6. Дуров В. А. // ЖФХ. 1982. **56**. С. 1950.
7. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., 1960.
8. Дуров В. А. // ЖФХ. 1989. **63**. С. 1587.
9. Зорич В. А. Математический анализ. Т. 1. М., 2007.
10. Кучанов С. И., Королев С. В., Панюков С. В. // Применение теории графов в химии / Под ред. Н. С. Зефирова. Новосибирск, 1988. С. 144.
11. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971.

Поступила в редакцию 31.03.10

## METHOD OF RECURSIVE SEQUENCES IN ASSOCIATED LIQUIDS THEORY

V.A. Durov, A.P. Moscalets

(Division of Physical Chemistry)

A new method based on recursive sequences (RS) is developed to calculate differential and integral characteristics of supramolecular organization, as well as dielectric properties of associated liquids in the framework of quasi-chemical model of non-ideal associated solution (QCNAS). In case of chain association the comparison of RS-method with earlier developed matrix technique is performed. The RS-method is consistent with matrix-based technique in detailed description of structure and properties of aggregates, and moreover can be extended to models of branched (for instance, tree-like) supramolecular structure of liquids.

**Key words:** associated liquid, quasi-chemical model, Kirkwood dipole factor, recursive sequence.

**Сведения об авторах:** Дуров Владимир Алексеевич – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (durov@phys.chem.msu.ru, durov@gol.ru); Москалец Александр Петрович – мл. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ.