



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-97-15U

М.Ф.Головко, Ю.Л.Блажиєвський

СТАТИСТИЧНИЙ ОПИС ДІЛЕКТРИЧНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕПОЛЯРНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ  
СИСТЕМ

УДК: 532; 537.221; 541.135

PACS: 52.60.+h, 77.22.d, 77.22.Ch

**Статистичний опис діелектричних властивостей неполярних молекулярних систем**

М.Ф.Головко, Ю.Л.Блажиєвський

**Анотація.** Розглядається неполярний діелектрик у зовнішньому електростатичному полі. Отримана формула для конфігураційного інтеграла діелектрика з індукованими дипольними моментами, взаємодія яких має осциляторний характер. Оцінено вплив далекосяжних взаємодій на величину індукованих дипольних моментів. Розрахована діелектрична проникність.

**Statistical description of dielectric properties of non-polar molecular systems**

M.F.Holovko, Yu.L.Blazhyevskiy

**Abstract.** Non-polar dielectric in external electrostatic fields is considered. The expression for configuration integral of dielectric with inductive dipole momentum is obtained. The interaction between dipole momentum has oscillate character. The influence of long-range interaction on quantity of inductive dipole momentum is valued. The dielectric permittivity is calculated.

Подається в Український Фізичний Журнал  
Submitted to Ukrainian journal of physics

Мікроскопічна статистична теорія поляризації конденсованих систем, незважаючи на велику кількість праць у цій галузі, залишається складною проблемою. Пов'язано це з тим, що у загальному випадку теорія не містить малих параметрів, за якими можна було б будувати певні ряди для обчислення шуканих величин. Крім цього як у полярних, так і в неполярних діелектриках суттєву роль відіграє дипольна електростатична взаємодія. Такі взаємодії, взагалі кажучи, мають далекосяжний характер, коли стають важливими ефекти, пов'язані з одночасним зіткненнями цілих комплексів частинок.

Необхідність сумісного врахування короткосяжних і далекосяжних взаємодій ускладнює задачу. У цій праці ми розглянемо неполярний діелектрик у зовнішньому неоднорідному електричному полі. Діелектрична проникність системи отримується функціональним диференціюванням певного твірного функціонала, який має характер статистичної суми діелектрика з індукованими дипольними моментами. Подібні вирази для статистичної суми використовуються в "осциляторних" моделях [1-4], коли частинкам приписують внутрішні флуктуаційні ступені вільності. Ми покажемо тут, що подібне зображення статистичної суми отримується природним чином. Конкретні розрахунки діелектричної проникності проведені у наближенні другого віріального коефіцієнта. Останній розділ присвячено врахуванню ефектів далекосяжності при обчисленні індукованих дипольних моментів. Показано, що це приводить до своєрідного перенормування поляризованості частинки, а, отже, і до зміни діелектричної проникності.

## 1. Загальні положення

Розглянемо вихідні співвідношення, на яких базується розрахунок діелектричної проникності в мікроскопічній статистичній теорії. Нехай діелектричне середовище знаходиться в зовнішньому неоднорідному електростатичному полі з напруженістю  $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})$ . Під дією поля діелектрик поляризується, і у системі виникає додаткове електростатичне поле з напруженістю  $\mathbf{E}_{\text{інд}}(\mathbf{r})$ . Вектори електростатичної індукції  $\mathcal{D}(\mathbf{r})$ , напруженості повного макроскопічного електростатичного поля  $\mathbf{E}^0(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{інд}}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{E}(\mathbf{r})$  і поляризації  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  пов'язані співвідношенням

$$\mathcal{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{інд}}(\mathbf{r}) + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{r}). \quad (1.1)$$

З елементарних положень електростатики випливає, що  $\mathbf{E}_{\text{інд}}(\mathbf{r})$  ви-

ражається через  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ . Якщо не враховувати поверхневих ефектів (тобто знехтувати поверхневими індукованими зарядами), то

$$\mathbf{E}_{\text{інд}}(\mathbf{r}) = -\text{grad} \int_V d^3 r' \frac{\rho_{\text{інд}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad \rho_{\text{інд}}(\mathbf{r}') = -\text{div} \mathbf{P}(\mathbf{r}'),$$

або

$$E_{\text{інд}}^\mu(\mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}}^\mu \nabla_{\mathbf{r}}^\nu \int_V d^3 r' \frac{P^\nu(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.2)$$

Тут і далі грецькими буквами позначаємо проекції відповідних векторів на осі декартової системи координат. Як звичайно, повторення грецьких індексів означає підсумовування за значеннями 1, 2, 3 цього індексу. Враховуючи, що  $\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$  ( $\delta(\mathbf{r})$  – дельта-функція Дірака), знайдемо з(1.2)

$$E_{\text{інд}}^\mu(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{3} P^\mu(\mathbf{r}) + \int_V d^3 r' T^{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') P^\nu(\mathbf{r}'),$$

$$T^{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} [3n^\mu n^\nu - \delta_{\mu 1 p l \nu}], \quad n = \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.3)$$

де  $V$ –об'єм системи,  $\delta_{\mu\nu}$ –одичинний тензор. Діелектрична проникність  $\varepsilon$  вводиться як коефіцієнт пропорційності між індукцією  $\mathcal{D}$  і напруженістю макроскопічного поля  $\mathbf{E}$ , і  $\varepsilon$  в загальному випадку тензором другого рангу. Якщо знехтувати ефектами нелокальності, то зв'язок між  $\mathcal{D}(\mathbf{r})$  і  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  можна виразити у вигляді

$$\mathcal{D}^\mu(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mu\nu} [\mathbf{r}, \mathbf{E}(\mathbf{r})] E^\nu(\mathbf{r}). \quad (1.4)$$

Тоді з (1.1) - (1.4) матимемо

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_{\mu\nu} - \delta_{\mu\nu}) \left[ E^{0\nu}(\mathbf{r}) - \frac{4\pi}{3} P^\nu(\mathbf{r}) + \right. \\ & \left. + \int_V d^3 r' T^{\nu\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') P^\sigma(\mathbf{r}') \right] = 4\pi P^\mu(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.5)$$

Записана формула є результатом макроскопічної теорії, у якій  $\varepsilon_{\mu\nu}$  вважається феноменологічною величиною. Для її визначення

на основі мікроскопічної теорії потрібно розрахувати вектор поляризації  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ . Останній має зміст середнього значення густини електричного дипольного моменту

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \mathbf{d}_j [\mathbf{E}(\mathbf{r}_j)], \quad (1.6)$$

де  $\mathbf{d}_j$ —повний (власний і індукований полем  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_j)$  у точці  $\mathbf{r}_j$ ) дипольний момент атома чи молекули, а  $N$ — їх загальне число. Таким чином,

$$P^\mu(\mathbf{r}) = \langle \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d_j^\mu \rangle. \quad (1.7)$$

Символ  $\langle \dots \rangle$  означає статистичне усереднення за гіббсовським розподілом системи частинок у зовнішньому полі  $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})$ .

Формули (1.5)-(1.7) є досить загальними. У них враховані, зокрема, ефекти нелінійної реакції середовища на зовнішнє поле. Надалі ми будемо цікавитись лише лінійним наближенням, при якому  $\mathbf{P} \sim \mathbf{E}$ , і  $\varepsilon$  не залежить від поля. Якщо ще обмежитись розглядом просторовооднорідних середовищ, то потрібно покласти  $\varepsilon_{\mu\nu} = \varepsilon \delta_{\mu\nu}$ . Тоді формула (1.5) перепишеться наступним чином:

$$\begin{aligned} (\varepsilon - 1) \left[ E^{0\mu}(\mathbf{r}) - \frac{4\pi}{3} P^\mu(\mathbf{r}) \right. \\ \left. + \int_V d^3 r' T^{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') P^\nu(\mathbf{r}') \right] = 4\pi P^\mu(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.8)$$

У випадку постійного зовнішнього поля вектор поляризації  $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \text{const}$ . Через це інтегральний доданок у (1.8) матиме вигляд

$$P^\nu \int d^3 x T^{\mu\nu}(\mathbf{x}) = P^\nu \int d^3 x \left( \frac{3x^\mu x^\nu}{x^5} - \frac{\delta_{\mu\nu}}{x^3} \right). \quad (1.9)$$

Легко переконатись, що цей інтеграл дорівнює нулеві. Таким чином, вираз для  $\varepsilon$  набуває форми, подібної до формули Клаузіуса-Моссотті:

$$\varepsilon - 1 = 4\pi \mathbf{P} \left/ \left( \mathbf{E}^0 - \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \right) \right. . \quad (1.10)$$

Зокрема, якщо  $\mathbf{P} = \frac{N}{V} (\alpha + d_0^2/3\theta) \mathbf{E}^0$  ( $\alpha$ —поляризованість частинки,  $\mathbf{d}_0$ — постійний дипольний момент,  $\theta$ —статистична температура), то (1.10) збігається з формулою Клаузіуса-Моссотті.

Формулу (1.10) можна використовувати і у випадку неоднорідного зовнішнього поля. При цьому, однак, не враховуються ефекти просторової дисперсії, які обумовлені нелокальним зв'язком  $\mathbf{D}$  і  $\mathbf{E}$

## 2. Індукований дипольний момент.

Обмежимося розглядом неполярних діелектриків, частинки яких не мають постійного дипольного моменту. При включенні зовнішнього поля  $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})$  в атома чи молекули появляється дипольний момент  $\mathbf{d}$ , величина якого в лінійному наближенні пропорційна до напруженості локального поля в точці знаходження диполя. Згідно з теорією Кірквуда це локальне поле є сумою зовнішнього поля і поля усіх інших диполів. Таким чином, індукований дипольний момент визначається формулою

$$d_i^\mu = \alpha \left( E^{0\mu}(\mathbf{r}_i) + \sum_{j, (j \neq i)} E_j^\mu(\mathbf{r}_j) \right). \quad (2.1)$$

Тут  $\alpha$ —поляризованість частинки, а  $E_j^\mu(\mathbf{r}_i)$ — поле індукованого  $j$ -того диполя в точці  $\mathbf{r}_i$ . У загальному випадку електростатичне поле диполя з координатою  $\mathbf{r}_j$  зображається формулою, подібною до (1.2), (1.3), а саме:

$$E_j^\mu(\mathbf{r}_i) = \nabla_r^\mu \nabla_r^\nu \frac{d_j^\nu}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} = T^{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d_j^\nu - \frac{4\pi}{3} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d_j^\nu. \quad (2.2)$$

Підставивши (2.2) в (2.1), отримаємо рівняння для визначення дипольного моменту. Запишемо його так:

$$\sum_j (\delta_{ij}^{\mu\nu} - \alpha T_{ij}^{\mu\nu}) d_j^\nu = \alpha E^{0\mu}(\mathbf{r}_j), \quad (2.3)$$

або в матричній формі:

$$[\mathbf{I} - \alpha \mathbf{T}] [\mathbf{d}] = \alpha [\mathbf{E}^0]. \quad (2.4)$$

Тут введені позначення

$$\delta_{ij}^{\mu\nu} = \delta_{ij} \delta_{\mu\nu}, \quad T_{ij}^{\mu\nu} = T^{\mu\nu}(\mathbf{r}_{ij}) (1 - \delta_{ij}).$$

Ми отримали систему  $3N$  ( $N$ —число частинок) лінійних алгебраїчних рівнянь з коефіцієнтами, залежними від віддалей між частинками. Будемо розв'язувати цю систему рівнянь у розділі 7 методом послідовних наближень. Тут же подамо лише формальний

розв'язок у вигляді

$$[\mathbf{d}] = [\mathbf{I} - \alpha \mathbf{T}]^{-1} \alpha [\mathbf{E}^0],$$

або

$$d_j^\nu = \sum_l B_{jl}^{\nu\sigma} (\alpha E^{0\sigma}(\mathbf{r}_l)), \quad (2.5)$$

де  $B_{jl}^{\nu\sigma}$ —елементи матриці  $[\mathbf{B}]$ , оберненої до  $[\mathbf{I} - \alpha \mathbf{T}]$ , тобто

$$[\mathbf{B}] [\mathbf{I} - \alpha \mathbf{T}] = [\mathbf{I}],$$

$$\sum_l B_{jl}^{\nu\sigma} (\delta_{li}^{\sigma\mu} - \alpha T_{li}^{\sigma\mu}) = \delta_{ij} \delta_{\mu\nu}. \quad (2.6)$$

З (2.5), (1.7) отримуємо формулу, якою визначається густина дипольного моменту через зовнішнє поле:

$$D^\mu(\mathbf{r}) = \sum_{j,l} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) B_{jl}^{\nu\sigma} E^{0\sigma}(\mathbf{r}_l). \quad (2.7)$$

Знайдемо тепер внутрішнє мікроскопічне поле  $\mathbf{E}_{\text{мікр}}(\mathbf{r})$ , яке пов'язується внаслідок поляризації. Воно визначається як сумарне поле всіх диполів. Беручи до уваги (2.2), отримуємо

$$E_{\text{мікр}}^\mu(\mathbf{r}) = \sum_j T^{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d_j^\nu - \frac{4\pi}{3} \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d_j^\mu, \quad (2.8)$$

де  $T^{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  визначається з (1.3). Використавши властивості  $\delta$ -функції, неважко побачити, що (2.8) можна записати у вигляді

$$E_{\text{мікр}}^\mu(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{3} D^\mu(\mathbf{r}) + \int d^3 r' T^{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') D^\nu(\mathbf{r}'). \quad (2.9)$$

Таким чином, мікроскопічні характеристики — внутрішнє поле  $\mathbf{E}_{\text{мікр}}(\mathbf{r})$  і густина дипольного моменту  $\mathbf{D}(\mathbf{r})$  — пов'язані між собою таким же співвідношенням, як і макроскопічне індуковане поле з поляризацією. Тобто першу з формул (1.3) можна отримати усередненням мікроскопічного співвідношення (2.9), причому  $\langle \mathbf{E}_{\text{мікр}}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{E}_{\text{інд}}(\mathbf{r})$ . Зауважимо також, що перший доданок у (2.9) пов'язується внаслідок врахування члена з  $\delta$ -функцією у формулі (2.2). У рівнянні ж (2.3) для визначення  $d_j^\nu$  цей член не враховується, оскільки два диполі не можуть знаходитись в одній і тій же точці.

Формулу для мікроскопічного поля можна записати дещо інакше. Використавши  $\delta$ -функцію і співвідношення (2.5), перепишемо перший доданок формули (2.8) у вигляді

$$\begin{aligned} & \sum_j T^{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \sum_l B_{jl}^{\nu\sigma} \alpha E^{0\sigma}(\mathbf{r}_l) = \\ & = \int d^3 r_s \delta(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}) \sum_{j,l} T_{sj}^{\mu\nu} B_{jl}^{\nu\sigma} \alpha E^{0\sigma}(\mathbf{r}_l). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Оскільки, як це видно з (2.6),  $\alpha [\mathbf{T}] [\mathbf{B}] = [\mathbf{B}] - [\mathbf{I}]$ , то інтеграл (2.10) дорівнює

$$-E^{0\mu}(\mathbf{r}) + \int d^3 r_s \delta(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}) \sum_l B_{sl}^{\mu\nu} E^{0\nu}(\mathbf{r}_l).$$

Використавши цей результат у (2.8), знайдемо

$$\begin{aligned} E_{\text{мікр}}^\mu(\mathbf{r}) + E^{0\mu}(\mathbf{r}) &= \\ &= -\frac{4\pi}{3} D^\mu(\mathbf{r}) + \int d^3 r_s \delta(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}) \sum_l B_{sl}^{\mu\nu} E^{0\nu}(\mathbf{r}_l). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Якщо тепер інтеграл за  $\mathbf{r}_s$  замінити сумою згідно з співвідношенням

$$\int d^3 r_s (\dots) \rightarrow \frac{N}{V} \sum_{s=1}^N (\dots),$$

і врахувати (2.7), то другий доданок у правому боці формули (2.11) буде дорівнювати  $D^\mu(\mathbf{r})V/N\alpha$ . Після цього співвідношення (2.11) можна переписати у вигляді:

$$D^\mu(\mathbf{r}) = \frac{N\alpha/V}{1 - 4\pi N\alpha/3V} \left( E_{\text{мікр}}^\mu(\mathbf{r}) + E^{0\mu}(\mathbf{r}) \right). \quad (2.12)$$

За зовнішньою формою цей вираз подібний до формули для макроскопічної поляризації, яка отримується при застосуванні співвідношення Лоренца для ефективного діючого поля.

Усі записанні вище співвідношення виконуються, якщо частинки діелектрика в електричному відношенні є ізотропними. Взагалі кажучи, так є для атомарного середовища. Більшість неполярних молекул є анізотропними. Їх поляризованість  $\alpha$  має тензорний характер, і попередні формули потрібно належним чином модифікувати. Зокрема, замість (2.1) матимемо

$$d_i^\mu = \alpha^{\mu\nu}(\omega_i) \left( E^{0\mu}(\mathbf{r}_i) + \sum_{j,(j \neq i)} E_j^\mu(\mathbf{r}_i) \right),$$

де  $\omega_i$ —сукупність трьох змінних, які характеризують орієнтацію молекули у лабораторній системі відліку. Рівняння (2.3) тепер запишеться так:

$$\sum_j (\delta_{ij}^{\mu\nu} - \alpha^{\mu\sigma}(\omega_i) T_{ij}^{\sigma\nu}) d_j^\nu = \alpha^{\mu\sigma}(\omega_i) E^{0\sigma}(\mathbf{r}_i). \quad (2.13)$$

Неважко побачити, що при введенні позначень

$$\begin{aligned} \alpha^{\mu\sigma}(\omega_i) T_{ij}^{\sigma\nu} &= \alpha \tilde{T}_{ij}^{\mu\nu}(\omega_i), \\ \alpha^{\mu\sigma}(\omega_i) E^{0\sigma}(\mathbf{r}_i) &= \alpha \tilde{E}^{0\sigma}(\mathbf{r}_i, \omega_i) \end{aligned} \quad (2.14)$$

це рівняння набере вигляду (2.3). Звідси очевидно, що для анізотропних молекул в усіх подальших співвідношеннях теорії достатньо замінити  $\mathbf{T}, \mathbf{E}^0$  на  $\tilde{\mathbf{T}}, \tilde{\mathbf{E}}^0$ , означених згідно (2.14). Однак, операція статистичного усереднення, яке буде проводитись нижче, у випадку анізотропії значно ускладнюється. Тому часто користуються наближенням підходом, який полягає в усередненні орієнтації кожної молекули відносно напрямку поля. Ефективно це зводиться до того [5], що в усіх співвідношеннях теорії множник  $\alpha$  потрібно замінити на

$$\frac{1}{3} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3). \quad (2.15)$$

де  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ —головні поляризованості молекули.

### 3. Твірний функціонал для вектора поляризації.

Як видно з (1.5)-(1.8), обчислення діелектричної проникності на основі мікроскопічної теорії зводиться до усереднення густини електричного дипольного моменту  $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ . Оскільки в лінійному наближенні  $\mathbf{D} \sim \mathbf{E}^0$ , то це усереднення можна виконати з допомогою розподілу Гіббса системи частинок при відсутності зовнішнього поля. Тобто вектор поляризації визначається співвідношенням

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\tilde{Q}_N} \int \frac{d^{3N}r}{V^N} \mathbf{D}(\mathbf{r}) e^{-\beta\Phi^0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}, \quad (3.1)$$

де  $\Phi^0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ —енергія взаємодії частинок при відсутності зовнішнього поля,  $\beta^{-1} = kT$ —статистична температура,

$$\tilde{Q}_N = \int \frac{d^{3N}r}{V^N} e^{-\beta\Phi^0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (3.2)$$

— конфігураційний інтеграл системи. Використавши (2.7), отримаємо

$$\begin{aligned} P^\mu(\mathbf{r}) &= \\ &= \frac{1}{\tilde{Q}_N} \int \frac{d^{3N}r}{V^N} \sum_{j,l} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) B_{jl}^{\mu\nu} \alpha E^{0\nu}(\mathbf{r}_l) e^{-\beta\Phi^0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Обчислення цього інтеграла складне. Визначаючи  $B_{jl}^{\mu\nu}$  з (2.6) методом послідовних наближень, можна показати, що множник перед експонентою в підінтегральному виразі зобразиться у вигляді безмежного ряду, членами якого є функції унарного, бінарного, тернарного і т.д. типу. Щоб виконати усереднення, потрібно знати відповідні функції розподілу. В класичних працях Кірквуда з цього ряду враховуються перші два або три члени [5]. В останньому випадку для трьохчастинкової функції розподілу використовувалось суперпозиційне наближення. Вертхайм [6] провів аналіз цього ряду на основі діаграмної техніки і показав, що  $\varepsilon$  виражається через деякий параметр, який для системи твердих сфер є розв'язком певного трансцендентного рівняння.

Ми розглянемо тут дещо інший шлях знаходження  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ . Він ґрунтується на розрахунку певного твірного функціоналу для вектора поляризації. Використаємо для цього функціональне співвідношення

$$\frac{\delta}{\delta\varphi(\mathbf{r})} \exp \sum_j F(\mathbf{r}_j) \varphi(\mathbf{r}_j) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) F(\mathbf{r}_j) \exp \sum_j F(\mathbf{r}_j) \varphi(\mathbf{r}_j).$$

Неважко побачити, що

$$\begin{aligned} &\left[ \sum_{j,l} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) B_{jl}^{\mu\nu} \alpha E^{0\nu}(\mathbf{r}_l) \right] \exp \left[ \frac{\beta}{2} \sum_{j,l} \alpha E^{0\sigma}(\mathbf{r}_j) B_{jl}^{\sigma\rho} E^{0\rho}(\mathbf{r}_l) \right] = \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\delta}{\delta E^{0\mu}(\mathbf{r})} \exp \left[ \frac{\beta}{2} \sum_{j,l} \alpha E^{0\sigma}(\mathbf{r}_j) B_{jl}^{\sigma\rho} E^{0\rho}(\mathbf{r}_l) \right]. \end{aligned}$$

Приймаючи до уваги цю рівність, бачимо, що формулу (3.3) можна переписати у вигляді

$$P^\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{\beta \tilde{Q}_N} \frac{\delta Q_N}{\delta E^{0\mu}(\mathbf{r})}, \quad (3.4)$$

де

$$Q_N = \int \frac{d^{3N}r}{V^N} e^{-\beta\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}, \quad (3.5)$$

$$\Phi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \Phi^0(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) - \frac{1}{2} \alpha \sum_{j,l} E^{0\sigma}(\mathbf{r}_j) B_{jl}^{\sigma\rho} E^{0\rho}(\mathbf{r}_l). \quad (3.6)$$

Оскільки  $Q_N$  не містить лінійних за  $\mathbf{E}^0$  членів, то в (3.4)  $\tilde{Q}_N$  можна замінити на  $Q_N$ . Таким чином,

$$P^\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q_N} \frac{\delta Q_N}{\delta E^{0\mu}(\mathbf{r})} = \frac{1}{\beta} \frac{\delta \ln Q_N}{\delta E^{0\mu}(\mathbf{r})}. \quad (3.7)$$

При цьому після обчислення функціональної похідної в (3.7) потрібно залишити лише лінійні за  $\mathbf{E}^0$  внески.  $Q_N$  є твірним функціоналом для вектора поляризації. Як видно з (3.5), (3.6), цей функціонал має зміст конфігураційного інтеграла для системи нейтральних частинок у зовнішньому електростатичному полі. Справді, при включенні зовнішнього поля  $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})$  електростатична енергія системи змінюється на величину

$$-\frac{1}{2} \sum_{j,l} d_j^\mu T_{il}^{\mu\nu} d_l^\nu - \sum_j d_j^\mu E^{0\mu}(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_j \alpha E^2(\mathbf{r}_j). \quad (3.8)$$

Тут перший доданок описує енергію взаємодії індукованих диполів між собою, а другий — енергію їх взаємодії з зовнішнім полем. Третій доданок характеризує зміну потенціальної енергії частинки під дією локального поля [7]. Цей доданок можна переписати у вигляді

$$\frac{1}{2} \sum_j d_j^\mu \left\{ E^{0\mu}(\mathbf{r}_j) + \sum_l T_{jl}^{\mu\nu} d_l^\nu \right\}.$$

Отже, додаткова потенціальна енергія системи дорівнює

$$-\frac{1}{2} \sum_j d_j^\mu E^{0\mu}(\mathbf{r}_j). \quad (3.9)$$

Підставивши замість  $d_j^\mu$  його значення з (2.5), бачимо, що (3.9) справді збігається з другим доданком формули (3.6).

Таким чином, для знаходження вектора поляризації потрібно розрахувати конфігураційний інтеграл системи при наявності зовнішнього поля.

#### 4. Конфігураційний інтеграл неполярного діелектрика.

Формули (3.5), (3.6), якими визначається конфігураційний інтеграл неполярного діелектрика в зовнішньому електростатично-

му полі, дещо незручні, оскільки потенціальна енергія  $\Phi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$  виражається через невідому величину  $B_{jl}^{\sigma\rho}$ . Для знаходження явно-го вигляду  $B_{jl}^{\sigma\rho}$  потрібно розв'язати складну систему рівнянь (2.3) чи (2.6). Однак, розв'язування цих рівнянь можна уникнути, якщо у формулі для  $Q_N$  ввести деякі додаткові інтегрування. Використаємо для цього гауссівське перетворення

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-(\frac{1}{2}ax^2+cx)} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\frac{c^2}{a}}.$$

Для багатьох змінних це перетворення має вигляд

$$\begin{aligned} & \int dx_1 \dots dx_n \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij} x_i x_j + \sum_i c_i x_i \right\} = \\ & = \left[ \frac{(2\pi)^N}{\det |a_{ij}|} \right]^{1/2} \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij}^{-1} c_i c_j \right\}, \end{aligned}$$

де  $a_{ij}$ —елементи симетричної матриці  $[\mathbf{a}]$ ,  $a_{ij}^{-1}$ —елементи оберненої матриці  $[\mathbf{a}]^{-1}$ ; тобто

$$\sum_j a_{ij} a_{jl}^{-1} = \delta_{il}.$$

Стосовно до нашого випадку можна записати

$$\begin{aligned} & \exp \left\{ \frac{\beta}{2} \sum_{j,l} \alpha B_{jl}^{\sigma\rho} E^{0\sigma}(\mathbf{r}_j) E^{0\rho}(\mathbf{r}_l) \right\} = \\ & = \left(\frac{\beta}{2}\right)^{3N/2} \left[ \det \left| (B^{-1})_{jl}^{\mu\nu} \right| \right]^{1/2} \int d^3 x_1 \dots d^3 x_N \\ & \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{1}{2} \sum_{j,l} (B^{-1})_{jl}^{\mu\nu} x_j^\mu x_l^\nu + \sqrt{\alpha} \sum_j x_j^\mu E^{0\mu}(\mathbf{r}_j) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Згідно з (2.6) матрицю  $[\mathbf{B}]^{-1}$  можна замінити матрицею  $[\mathbf{I} - \alpha\mathbf{T}]$ . Якщо ще зробити заміну змінних  $\mathbf{x} = \mathbf{p}/\sqrt{\alpha}$ , то співвідношення (4.1) набере вигляду

$$\exp \left\{ \frac{\beta}{2} \sum_{j,l} \alpha B_{jl}^{\sigma\rho} E^{0\sigma}(\mathbf{r}_j) E^{0\rho}(\mathbf{r}_l) \right\} =$$

$$= \left( \frac{\beta}{2\pi\alpha} \right)^{3N/2} [\det |\mathbf{I} - \alpha\mathbf{T}|]^{1/2} \int d^{3N}p \quad (4.2)$$

$$\exp \left\{ -\beta \left[ \frac{1}{2} \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{\alpha} + \sum_j (\mathbf{p}_j \mathbf{E}^0(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} T_{il}^{\mu\nu} p_j^\mu p_l^\nu \right] \right\}.$$

Використавши цю формулу в (3.5), отримаємо

$$Q_N = \int d\Gamma_N e^{-\beta(\Phi^0 + \Phi')},$$

$$d\Gamma_N = \frac{1}{V^N} \left( \frac{\beta}{2\pi\alpha} \right)^{3N/2} D_N^{1/2} d^{3N}p d^{3N}r,$$

$$D_N = \det |\delta_{ij} \delta_{\mu\nu} - \alpha T_{ij}^{\mu\nu}|, \quad (4.3)$$

$$\Phi' = \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{2\alpha} - \sum_j (\mathbf{p}_j \mathbf{E}^0(\mathbf{r}_j)) - \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} T_{il}^{\mu\nu} p_j^\mu p_l^\nu.$$

Звернемо увагу, що остання формула тут ідентична (3.8) ( з (2.1) видно, що третій доданок у (3.8) можна подати як суму одночастинкових членів  $d_j^2/2\alpha$ ). Тобто  $\Phi'$  має зміст електростатичної енергії індукованих диполів. Причому перший доданок є власною енергією, а два інших — енергією взаємодії.

Знайдена формула для  $Q_N$  за своїм зовнішнім виглядом близької до конфігураційного інтеграла полярного діелектрика. Справді, просторове положення диполя можна описати заданням замість кутів Ейлера його проєкцій на осі координатної системи. При цьому область інтегрування за проєкціями визначається умовою  $|p_i| \leq p_{0i}$ , де  $p_{0i}$  — величина постійного дипольного моменту. Крім того, у виразі для електростатичної енергії нема власноенергетичного доданку. Таким чином, конфігураційний інтеграл полярного діелектрика ( без врахування індукованих у ньому дипольних моментів) можна записати у вигляді

$$Q_N = \int \frac{d^{3N}r}{V^N} \int d^{3N}p \exp \{ -\beta (\Phi_0 + \Phi''(\mathbf{r}, \mathbf{p})) \},$$

$$\Phi''(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = - \sum_j (\mathbf{p}_j \mathbf{E}^0(\mathbf{r}_j)) - \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} T_{jl}^{\mu\nu} p_j^\mu p_l^\nu. \quad (4.4)$$

Фактично формули (4.3), (4.4) відрізняються власноенергетичними членами і мірою інтегрування у дипольному просторі: у (4.4) вона скінченна, тоді як у (4.3) безмежна, причому її густина пропорційна до  $D_N^{1/2}$ . Відзначимо також, що у граничному випадку  $\alpha \rightarrow 0$  з

(4.3) отримується звичайний вираз для конфігураційного інтеграла діелектрика при відсутності поля. Це видно з того, що при  $\alpha \rightarrow 0$

$$\left( \frac{\beta}{2\pi\alpha} \right)^{3/2} \exp \left( -\beta \frac{p_j^2}{2\alpha} \right) \rightarrow \delta(\mathbf{p}_j), \quad D_N \rightarrow 1.$$

Тоді  $\delta$ -функція знімає інтегрування за  $p_j$ , і з (4.3) отримуємо (3.2).

Співвідношення (4.3) можна записати ще інакше. Використаємо для цього формулу, яка виконується для визначника безмежного порядку:

$$\det [\mathbf{I} + \mathbf{A}] = \exp Sp \ln (\mathbf{I} + \hat{\mathbf{A}}) =$$

$$= \exp \left\{ \sum_a A_{aa} - \frac{1}{2} \sum_{a,b} A_{ab} A_{ba} + \frac{1}{3} \sum_{abc} A_{ab} A_{bc} A_{ca} \dots \right\}, \quad (4.5)$$

де  $\hat{\mathbf{A}}$ -оператор, який співставляється матриці  $[\mathbf{A}]$ ,  $A_{ab}$ -матричні елементи,  $S\mathbf{p}$  означає суму діагональних елементів.

У термодинамічній границі  $N \rightarrow \infty$ . Тому формулу (4.5) можна застосовувати для обчислення  $D_N$ . Оскільки діагональні елементи матриці  $[\mathbf{T}]$ , як видно з (2.4), дорівнюють нулеві, то матимемо

$$D_N = \exp \left\{ -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} T_{ij}^{\mu\nu} T_{ji}^{\nu\mu} - \frac{\alpha^3}{3} \sum_{i \neq j \neq l} T_{ij}^{\mu\nu} T_{jl}^{\nu\sigma} T_{li}^{\sigma\mu} - \dots \right\}. \quad (4.6)$$

Обмежимося врахуванням лише квадратичного за  $\alpha$  доданка. Матриця  $[\mathbf{T}]$  симетрична. Беручи до уваги (1.3), бачимо, що

$$T^{\mu\sigma} T^{\sigma\nu} = \frac{1}{r^6} (3n^\mu n^\nu + \delta_{\mu\nu}), \quad T^{\mu\sigma} T^{\sigma\mu} = 6/r^6.$$

Таким чином, можемо записати

$$D_N \approx \exp \left\{ -3 \sum_{j \neq l} \frac{\alpha^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l|^6} \right\}. \quad (4.7)$$

Тепер формула (4.3) набирає вигляду

$$Q_N = \int d\gamma_N e^{-(\Phi_0 + \Phi' + \tilde{\Phi})},$$

$$d\gamma = \frac{1}{V^N} \left( \frac{\beta}{2\pi\alpha} \right)^{3N/2} d^{3N}p d^{3N}r, \quad (4.8)$$

$$\tilde{\Phi} = \frac{3}{2\beta} \sum_{j \neq l} \frac{\alpha^2}{r_{jl}^6}.$$

Останній вираз має вигляд енергії ван-дер-ваальсівської взаємодії. Оскільки взаємодія Ван-дер-Ваальса, яка завжди міститься у виразі для  $\Phi_0$ , описує притягання, а  $\tilde{\Phi} > 0$ , то внаслідок поляризації ця взаємодія послаблюється. Цим визначається фізичний зміст вагового множника  $D_N^{1/2}$ , який у (4.3) приписується різним конфігураціям частинок.

## 5. Наближення другого віріального коефіцієнта.

Нам потрібно тепер обчислити конфігураційний інтеграл (4.3). Як відомо [8], для систем з короткосяжною взаємодією (а взаємодія  $\Phi^0$  є короткосяжною) найбільш простим способом розрахунку  $Q_N$  є майерівські групові розвинення. У цьому методі термодинамічні величини записуються у вигляді рядів, послідовні доданки яких враховують щораз більші групи частинок, що одночасно взаємодіють між собою. Ці ряди є розвиненнями за степенями густини частинок. Тому при малих густинах можна брати до уваги лише декілька перших доданків. Головний з них є двочастинковим груповим інтегралом і збігається з другим віріальним коефіцієнтом. У такому наближенні для конфігураційного інтеграла (3.2) отримуємо формулу

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_N &= \int \frac{d^{3N}r}{V^N} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \sum_{j \neq l} \Phi_{jl}^0 \right\} \approx \\ &\approx \exp \frac{N^2}{2} \int \frac{d^3r_1 d^3r_2}{V^2} \left( e^{-\beta\Phi_{12}^0} - 1 \right). \end{aligned} \quad (5.1)$$

Дипольна взаємодія пропорційна до  $1/r^3$ . Такі взаємодії не є короткосяжними, і в загальному випадку другий віріальний коефіцієнт логарифмічно розбігається. Дипольна взаємодія є винятком. Внаслідок її специфічного тензорного характеру інтеграл від лінійного за взаємодією доданка в (5.1) можна застосовувати і при наявності дипольної взаємодії. Однак стосовно до нашого випадку співвідношення (5.1) потрібно дещо модифікувати. Пов'язане це з тим, що в інтегралах (4.4) або (4.8) крім членів взаємодії містяться також одночастинкові доданки - власна енергія диполя і енергія його взаємодії з полем. Пояснимо це на прикладі модельної системи з енергією

$$H = \sum_j H^0(\mathbf{x}_j) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} H'(|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_l|).$$

Інтеграл стану системи

$$Z_N = \int d^{3N}x e^{-\beta H} \quad (5.2)$$

можна подати у вигляді

$$Z_N = (Z_1^0)^N \left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{j \neq l} H'(|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_l|) \right\} \right\rangle_N, \quad (5.3)$$

де введені позначення:

$$\langle (\dots) \rangle_N = \int d^{3N}x w_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) (\dots), \quad (5.4)$$

$$Z_1^0 = \int d^3x e^{-\beta H^0(x)},$$

$$w_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s) = \frac{1}{(Z_1^0)^s} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^s H^0(\mathbf{x}_j) \right\}. \quad (5.5)$$

Повернемось тепер до співвідношення (5.1), переписавши його так:

$$\left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \Phi_{jl} \right\} \right\rangle_N^0 = \exp \frac{N^2}{2} \left\{ \langle e^{-\beta\Phi_{12}} \rangle_2^0 - 1 \right\}, \quad (5.6)$$

де символ  $\langle (\dots) \rangle_s^0$  означає усереднення  $s$ -частинкового комплексу за рівномірним розподілом, тобто усереднення з функцією розподілу  $1/V^s$ .

Таким чином, формула (5.6) виражає  $\langle (\dots) \rangle_N^0$  через двочастинкове  $\langle (\dots) \rangle_2^0$ . Вираз (5.4) також має вигляд  $N$ -частинкового середнього, але усереднення проводиться з функцією розподілу  $w_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  з (5.5). Очевидно, що це середнє аналогічно з (5.6) можна виразити через відповідне двочастинкове середнє. Матимемо

$$Z_N \approx (Z_1^0)^N \exp \frac{N^2}{2} \left\{ \int d^3x_1 d^3x_2 w_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) e^{-\beta H'(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|)} - 1 \right\}.$$

Беручи до уваги явний вигляд функції  $w_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ , бачимо, що останнє співвідношення можна записати наступним чином:

$$Z_N \approx (Z_1^0)^N \exp \frac{N^2}{2} \left\{ Z_2 / (Z_1^0)^2 - 1 \right\}, \quad (5.7)$$



де  $Z_2$  має зміст двочастинкового інтегралу стану.

Формула (4.3) має таку ж структуру, як і (5.2). Роль  $H$  відіграє взаємодія  $\Phi^0 + \Phi'$ , змінна  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . Відмінність полягає в тому, що в (4.3) є додатковий множник  $\left[ \left( \frac{\beta}{2\pi\alpha} \right)^{3N} D_N \right]^{1/2} \frac{1}{V^N}$ . Його можна віднести до елементу об'єму простору змінних  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , причому для однієї частинки  $D_1 = 1$ . Отже,  $Q_N$  можна записати у вигляді, подібному до (5.7). Отримаємо:

$$Q_N = (Q_1^0)^N \exp \frac{N^2}{2} \left\{ Q_2 / (Q_1^0)^2 - 1 \right\}, \quad (5.8)$$

де введене позначення:

$$Q_1^0 = \left( \frac{\beta}{2\pi\alpha} \right)^{(3/2)} \frac{1}{V} \int d^3 p d^3 r' \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{p^2}{2\alpha} - (\mathbf{p} \mathbf{E}^0(\mathbf{r})) \right] \right\}, \quad (5.9)$$

$$Q_2 = \left( \frac{\beta}{2\pi\alpha} \right)^{3/2} \frac{1}{V^2} \int d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 r_1 d^3 r_2 D_2^{1/2} e^{-\beta \Phi_{12}^0} \times \quad (5.10)$$

$$\times \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{p_1^2 + p_2^2}{2\alpha} - (\mathbf{p}_1 \mathbf{E}^0(\mathbf{r}_1)) - (\mathbf{p}_2 \mathbf{E}^0(\mathbf{r}_2)) - T_{12}^{\mu\nu} p_1^\mu p_2^\nu \right] \right\}$$

$$\Phi_{12}^0 = \Phi^0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad T_{12}^{\mu\nu} = T^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2).$$

Аналогічні формули можна написати і для конфігураційного інтегралу (4.8), а саме:

$$Q_N = (Q_1^0)^N \exp \frac{N^2}{2} \left\{ \bar{Q}_2 / (Q_1^0)^2 - 1 \right\}, \quad (5.11)$$

$$\bar{Q}_2 = \left( \frac{\beta}{2\pi\alpha} \right)^{3/2} \frac{1}{V^2} \int d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 r_1 d^3 r_2 \exp \left\{ -\beta \left[ \Phi_{12}^0 + \frac{3\alpha^2}{\beta r_{12}^6} \right] \right\} \times$$

$$\times \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{p_1^2 + p_2^2}{2\alpha} - (\mathbf{p}_1 \mathbf{E}^0(\mathbf{r}_1)) - (\mathbf{p}_2 \mathbf{E}^0(\mathbf{r}_2)) - T_{12}^{\mu\nu} p_1^\mu p_2^\nu \right] \right\}.$$

В отриманих формулах тепер можна виконати інтегрування за дипольними моментами. Інтеграл гауссівські. Для  $Q_1^0$  отримаємо

$$Q_1^0 = \int \frac{d^3 r'}{V} \exp \left[ \frac{1}{2} \beta \alpha (\mathbf{E}^0(\mathbf{r}'))^2 \right]. \quad (5.12)$$

Подвійний інтеграл за  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$  у формулах (5.10), (5.11) більш складний. Результат його обчислення можна записати у вигляді

$$\left( \frac{2\pi\alpha}{\beta} \right)^3 D_2^{-1/2} \exp \left[ \frac{1}{2} \beta \alpha \sum_{j,l=1}^2 B_{jl}^{\mu\nu} E^{0\mu}(\mathbf{r}_1) E^{0\nu}(\mathbf{r}_2) \right], \quad (5.13)$$

де

$$B_{11}^{\mu\nu} = B_{22}^{\mu\nu} = \frac{\ell_{\mu\nu}^{\parallel}}{1 - (\alpha T^{\parallel})^2} + \frac{\ell_{\mu\nu}^{\perp}}{1 - (\alpha T^{\perp})^2} \equiv B^{\mu\nu},$$

$$B_{12}^{\mu\nu} = B_{21}^{\mu\nu} = \ell_{\mu\nu}^{\parallel} \frac{\alpha T^{\parallel}}{1 - (\alpha T^{\parallel})^2} + \ell_{\mu\nu}^{\perp} \frac{\alpha T^{\perp}}{1 - (\alpha T^{\perp})^2} \equiv \bar{B}^{\mu\nu}, \quad (5.14)$$

$$T^{\parallel} = \frac{2}{r^3}, \quad T^{\perp} = -\frac{1}{r^3}, \quad r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \quad (5.15)$$

$$\ell_{\mu\nu}^{\parallel} = n_\mu n_\nu, \quad \ell_{\mu\nu}^{\perp} = \delta_{\mu\nu} - n_\mu n_\nu, \quad \mathbf{n} = \mathbf{r}/r. \quad (5.16)$$

У цих формулах величини  $\ell_{\mu\nu}^{\parallel}$  і  $\ell_{\mu\nu}^{\perp}$  є повздовжній і поперечний тензори з властивостями

$$\ell_{\mu\sigma}^s \ell_{\sigma\nu}^{s'} = \delta_{ss'} \ell_{\mu\nu}^s, \quad s = \parallel, \perp, \quad (5.17)$$

а величини  $T^{\parallel}$  і  $T^{\perp}$  — повздовжньою і поперечною складовими тензора  $T^{\mu\nu}$  (1.3), тобто

$$T^{\mu\nu} = \ell_{\mu\nu}^{\parallel} T^{\parallel} + \ell_{\mu\nu}^{\perp} T^{\perp}. \quad (5.18)$$

Використавши (5.13) у (5.10), бачимо, що визначники  $D_2$  скорочуються, і для  $Q_2$  знаходимо наступну формулу:

$$Q_2 = \int \frac{d^3 r_1 d^3 r_2}{V^2} e^{-\beta \Phi_{12} + \beta U},$$

$$U = \frac{\alpha}{2} B^{\mu\nu} (E^{0\mu}(\mathbf{r}_1) E^{0\nu}(\mathbf{r}_1) + E^{0\mu}(\mathbf{r}_2) E^{0\nu}(\mathbf{r}_2)) + \quad (5.19)$$

$$+ \alpha \bar{B}^{\mu\nu} E^{0\mu}(\mathbf{r}_1) E^{0\nu}(\mathbf{r}_2),$$

де  $B^{\mu\nu} \bar{B}^{\mu\nu}$  визначаються згідно з (5.14).

При підставленні (5.13) у формулу (5.11)  $D_2^{-1/2}$  залишається. Формула для  $\bar{Q}_2$  матиме вигляд (5.19) з тією відмінністю, що в підінтегральному виразі появиться додатковий множник

$$D_2^{-1/2} \exp \left( -\frac{3\alpha^2}{r_{12}^6} \right). \quad (5.20)$$

Однак, він мало відрізняється від одиниці. Справді, провівши необхідні розрахунки, можна показати, що визначник шостого порядку  $D_2$  виражається формулою

$$D_2 = \left( 1 - 4 \frac{\alpha^2}{r_{12}^6} \right) \left( 1 - \frac{\alpha^2}{r_{12}^6} \right)^2.$$

Оскільки  $\alpha/r^3 < 1$ , то з точністю до  $(\frac{\alpha}{r^3})^2$  включно  $D_2^{-1/2} \approx 1 + 3\alpha^2/r_{12}^6$ . Отже, бачимо, що вираз (5.20) дорівнює  $1 + O(\alpha^4/r_{12}^2)$ . Таким чином, підінтегральні функції у формулах для  $Q_2$  та  $\bar{Q}_2$  відрізняються лише членом четвертого порядку малості за параметром  $\alpha/r_{12}^3$ .

Зробимо ще одне зауваження. Як неважко побачити з результатів третього розділу, функціональна похідна від функції у показнику експоненти підінтегрального виразу формули (3.5) визначає густину дипольного моменту системи  $D^\mu(\mathbf{r})$ . Виконавши таке диференціювання показника експоненти в (5.19), знайдемо

$$D^\mu(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)\alpha [B^{\mu\nu} E^{0\nu}(\mathbf{r}_1) + \bar{B}^{\mu\nu} E^{0\mu}(\mathbf{r}_2)] + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)\alpha [B^{\mu\nu} E^{0\nu}(\mathbf{r}_2) + \bar{B}^{\mu\nu} E^{0\mu}(\mathbf{r}_1)]. \quad (5.21)$$

Множники біля  $\delta$ -функції є індукованим дипольним моментами для системи з двох частинок. Ці вирази збігаються з тими, що отримуються при безпосередньому розв'язуванні системи рівнянь (2.3) для двох частинок. Зокрема, у випадку постійного зовнішнього поля  $\mathbf{E}^0(\mathbf{r}_1) = \mathbf{E}^0(\mathbf{r}_2) = \mathbf{E}^0$  з цих співвідношень видно, що індукований дипольний момент виражається формулою

$$\mathbf{d} = \alpha \left\{ \frac{\mathbf{E}^0}{1 - \alpha T^\perp} + \mathbf{n} (\mathbf{n} \mathbf{E}^0) \left[ (1 - \alpha T^\parallel)^{-1} + (1 - \alpha T^\perp)^{-1} \right] \right\}. \quad (5.22)$$

Взявши до уваги (5.15), (5.16), цю формулу можна зобразити у вигляді

$$d^\mu = (\alpha^\parallel \ell_{\mu\nu}^\parallel + \alpha^\perp \ell_{\mu\nu}^\perp) E^{0\nu}, \quad (5.23)$$

$$\alpha^\parallel = \frac{\alpha}{1 - 2\alpha/r^3}, \quad \alpha^\perp = \frac{\alpha}{1 + \alpha/r^3}. \quad (5.24)$$

Таким чином, поляризованість системи  $(\alpha^\parallel, \alpha^\perp)$  пов'язана з поляризованістю однієї частинки  $(\alpha)$ . При цьому  $\alpha^\parallel$  характеризує поляризованість вздовж лінії між центрами двох диполів, а  $\alpha^\perp$  — перпендикулярно до цієї лінії. Відмітимо, що формула (5.24) для  $\alpha^\parallel$  і  $\alpha^\perp$  узгоджується з результатами квантовомеханічного розрахунку [5].

## 6. Поляризація і діелектрична проникність.

Використаємо тепер отримані вище результати для знаходження діелектричної проникності. Згідно з (3.7) та (5.8) вектор поляризації

визначається формулою

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{N}{\beta} \left[ 1 - N \frac{Q_2}{(Q_1^0)^2} \right] \frac{1}{Q_1^0} \frac{\delta Q_1^0}{\delta E^0(\mathbf{r})} + \frac{N^2}{2\beta (Q_1^0)^2} \frac{\delta Q_2}{\delta E^0(\mathbf{r})}. \quad (6.1)$$

При обчисленні функціональних похідних за  $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})$  достатньо обмежитись лінійним наближенням. Тоді, як видно з (5.12), (5.19), можна покласти

$$\frac{\delta Q_2}{\delta E^{0\mu}(\mathbf{r})} = \frac{2\beta\alpha}{V^2} \int d^3 r' e^{-\beta\Phi^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \times \{ B^{\mu\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') E^{0\nu}(\mathbf{r}) + \bar{B}^{\mu\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') E^{0\nu}(\mathbf{r}') \},$$

$$\frac{\delta Q_1^0}{\delta E^{0\mu}(\mathbf{r})} = \frac{\beta\alpha}{V} E^{0\mu}(\mathbf{r}), \quad Q_1^0 = 1.$$

Підставивши ці вирази у формулу (6.1), знайдемо

$$P^\mu(\mathbf{r}) = \frac{N}{V}\alpha \left[ 1 - \frac{N}{V^2} \int d^3 r' d^3 r'' e^{-\beta\Phi^0(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')} \right] E^{0\mu}(\mathbf{r}) + \frac{N^2}{V^2}\alpha \int d^3 r' e^{-\beta\Phi^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \times \{ B^{\mu\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') E^{0\nu}(\mathbf{r}) + \bar{B}^{\mu\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') E^{0\nu}(\mathbf{r}') \}. \quad (6.2)$$

Це співвідношення можна переписати у вигляді

$$P^\mu(\mathbf{r}) = \frac{N}{V}\alpha \left\{ \left[ \delta_{\mu\nu} + \frac{N}{V} \int d^3 x e^{-\beta\Phi^0(\mathbf{x})} (B^{\mu\nu}(\mathbf{x}) - \delta_{\mu\nu}) \right] E^{0\nu}(\mathbf{r}) + \frac{N}{V} \int d^3 x e^{-\beta\Phi^0(\mathbf{x})} \bar{B}^{\mu\nu}(\mathbf{x}) E^{0\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{x}) \right\}. \quad (6.3)$$

Отримана формула значно спрощується при нехтуванні ефектами нелокальності (коли в останньому доданку можна покласти  $E^{0\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{x}) \approx E^{0\nu}(\mathbf{r})$ ), або у випадку постійного зовнішнього поля. Якщо врахувати очевидну рівність

$$\int d^3 x x_\mu x_\nu (\dots |x| \dots) = \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \int d^3 x x^2 (\dots |x| \dots),$$

то неважко показати, що в цих випадках вектор поляризації виражається наступним чином:

$$P(\mathbf{r}) = \frac{N}{V}\alpha \left\{ 1 + \frac{N}{V} \int d^3x e^{-\beta\Phi^0(x)} \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{1}{3} (B^{\parallel} + \bar{B}^{\parallel}) + \frac{2}{3} (B^{\perp} + \bar{B}^{\perp}) - 1 \right] \right\} E^0(\mathbf{r}),$$

де  $\mathbf{B}^s, \bar{\mathbf{B}}^s$  – коефіцієнти біля тензорів  $\ell_{\mu\nu}^s$  ( $s = \parallel, \perp$ ) у формулах (5.14). Взявши до уваги явний вигляд цих коефіцієнтів, отримаємо

$$P(\mathbf{r}) = \frac{N}{V}\alpha' E^0(\mathbf{r}), \quad (6.4)$$

$$\alpha' = \alpha \left\{ 1 + \right. \\ \left. + 2 \frac{N}{V} \int d^3x e^{-\beta\Phi^0(x)} \frac{\alpha}{x^6} \left[ \left( 1 - 2 \frac{\alpha}{x^3} \right) \left( 1 + \frac{\alpha}{x^3} \right) \right]^{-1} \right\}. \quad (6.5)$$

Тепер для знаходження діелектричної проникності досить підставити (6.4) у співвідношення (1.10). Матимемо

$$\varepsilon - 1 = \frac{3\eta'}{1 - \eta'}, \quad \eta' = \frac{4\pi N}{3V}\alpha' \quad (6.6)$$

Таким чином, для неполярного діелектрика ми отримали формулу Клаузіуса-Моссотті, у якій, однак, фігурує перенормована поляризованість  $\alpha'$ . Як видно з (6.5), значення  $\alpha'$  залежить від характеру взаємодії між частинками. Зокрема, для моделі твердих сфер неважко показати, що

$$\alpha' = \alpha \left\{ 1 + \frac{2}{3} \eta \ln \frac{1 + \alpha/\sigma^3}{1 - 2\alpha/\sigma^3} \right\}, \quad \eta = \frac{4\pi N}{3V}\alpha, \quad (6.7)$$

де  $\sigma$  – діаметр молекулярної сфери. Оскільки  $\alpha/\sigma^3 < 1$ , то можемо покласти

$$\alpha' \approx \alpha \left\{ 1 + 2\eta \frac{\alpha}{\sigma^3} \right\}. \quad (6.8)$$

Тоді

$$\eta' \approx \eta \left\{ 1 + 2\eta \frac{\alpha}{\sigma^3} \right\}, \quad (6.9)$$

і формула для набуває вигляду

$$\varepsilon - 1 = \frac{3\eta (1 + 2\eta\alpha/\sigma^3)}{1 - \eta (1 + 2\eta\alpha/\sigma^3)}. \quad (6.10)$$

## 7. Врахування ефектів далекосяжності дипольної взаємодії.

Приведені в попередньому розділі розрахунки суттєво базуються на використанні для конфігураційного інтеграла системи наближеного співвідношення (5.8) і у зв'язку з цим мають обмежену область застосовності.

По-перше, наближення другого віріального коефіцієнта є ефективним лише для розділених систем, коли достатньо враховувати лише одночасні двочастинкові зіткнення. У нашому випадку це означає, що перенормування поляризованості частинки за рахунок взаємодії виражається формулою (6.5) тільки для газових систем. У меншій мірі це зауваження стосується виразу для  $\varepsilon$ . Добре відомо, що формула Клаузіуса-Моссотті (навіть з перенормованою  $\alpha$ ) якісно описує і конденсовані системи. Однак, цей успіх обумовлений застосуванням як вихідного макроскопічного співвідношення (1.10), а не деталізацією мікроскопічних розрахунків.

По-друге, дипольна взаємодія є далекосяжною. І хоч, як уже було зауважено у розділі 5, групові інтеграли для дипольних взаємодій не розбігаються, обмежитись врахуванням лише другого з них не достатньо. У випадку далекосяжних взаємодій суттєве значення повинні мати ефекти, пов'язані з одночасним зіткненням цілих комплексів частинок. Таким чином, щоб врахувати ефекти, обумовлені далекосяжним характером дипольної взаємодії, потрібно при розрахункові замість формули (5.8) використовувати якісь інші наближення, наприклад, метод системи відліку [8]. Ми розглянемо ці питання окремо, тут зупинемось на більш простому способі врахування ефектів далекосяжності, запозиченому з теорії слаборелятивістської плазми [9].

Цей спосіб пов'язаний з безпосереднім розв'язуванням системи рівнянь (2.3) для індукованих дипольних моментів методом послідовних наближень, тобто із знаходженням явного вигляду матриці  $[\mathbf{B}]$ . Згідно з (2.6) можемо записати

$$[\mathbf{B}] = [\mathbf{I}] + \alpha [\mathbf{T}] + \alpha^2 [\mathbf{T}]^2 + \alpha^3 [\mathbf{T}]^3 + \dots,$$

Більш детально:

$$B_{jl}^{\mu\nu} = \delta_{jl} \delta_{\mu\nu} + R_{jl}^{\mu\nu} \quad (7.1) \\ R_{jl}^{\mu\nu} = \alpha T_{jl}^{\mu\nu} + \alpha^2 \sum_{i_1} T_{ji_1}^{\mu\sigma} T_{i_1l}^{\sigma\nu} +$$

$$+ \alpha^3 \sum_{i_1} \sum_{i_2} T_{j i_1}^{\mu \sigma_1} T_{i_1 i_2}^{\sigma_1 \sigma_2} T_{i_2 l}^{\sigma_2 \nu} + \dots, \quad (7.2)$$

У сумах за частинками в останній формулі "сусідні" індекси завжди різні (тобто  $i_s \neq i_{s+1}$ ), але є доданки з  $i_s = i_{s+2}$  і т.д. Отже, матриця  $[\mathbf{R}]$  містить також і діагональні члени типу  $R_{jj}^{\mu \nu}$ . Оскільки  $T_{jj}^{\mu \nu} = 0$  (див.(2.4)), то ряд (7.2) для  $R_{jj}^{\mu \nu}$  починається з доданка, пропорційного до  $\alpha^2$ . Неважко побачити, що його можна записати у вигляді:

$$R_{jj}^{\mu \nu} = \alpha \sum_i T_{ij}^{\mu \sigma} R_{ij}^{\sigma \nu}, \quad (7.3)$$

де  $R_{ij}^{\sigma \nu}$  задається формулою типу (7.2) при  $j \neq l$ .

Для подальших розрахунків зручно використати перетворення Фур'є:

$$\begin{aligned} T_{ji}^{\mu \nu} &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} T^{\mu \nu}(\mathbf{k}) e^{i \mathbf{k} \mathbf{r}_{ji}}, \\ T^{\mu \nu}(\mathbf{k}) &= \int d^3 r_{jl} T_{ji}^{\mu \nu} e^{-i \mathbf{k} \mathbf{r}_{jl}}. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Підставивши в другу з цих формул значення  $T_{ji}^{\mu \nu}$  з (1.3), можна показати, що

$$T^{\mu \nu}(\mathbf{k}) = 4\pi \left( \frac{1}{3} \delta_{\mu \nu} - \frac{k_\mu k_\nu}{k^2} \right). \quad (7.5)$$

Розглянемо тепер  $n$ -тий член ряду (7.2). З уваги на (7.4) його можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^n}{V^n} \sum_{\mathbf{k}_1} \dots \sum_{\mathbf{k}_n} T^{\mu \sigma_1}(\mathbf{k}_1) T^{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{k}_2) \dots T^{\sigma_{n-1} \nu}(\mathbf{k}_n) \times \\ & \times \sum_{i_1 \neq i_2 \neq \dots} \dots \sum_{\neq i_{n-1}} \exp i \{ \mathbf{k}_1 (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{i_1}) + \dots + \mathbf{k}_n (\mathbf{r}_{i_{n-1}} - \mathbf{r}_l) \}. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Для спрощення цього виразу використаємо наближення хаотичних фаз. Як відомо [8], для систем з далекосяжною взаємодією наближення хаотичних фаз є досить ефективним. Це наближення полягає в тому, що при розрахунку різноманітних ефектів у багато-частинковій системі враховуються лише такі взаємодії, для яких зберігається переданий імпульс. Стосовно формули (7.6) це значить, що для виділення внеску від таких взаємодій потрібно покласти

$\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \dots = \mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k}$ . Але після цього у виразі під знаками сум за частинками зникає залежність від  $\mathbf{r}_{i_s}$  і підсумовування дає множник  $N^{n-1}$ . Тоді замість (7.6) матимемо

$$\alpha^n \left( \frac{N}{V} \right)^{n-1} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i \mathbf{k} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)} T^{\mu \sigma_1}(\mathbf{k}) T^{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{k}) \dots T^{\sigma_{n-1} \nu}(\mathbf{k}). \quad (7.7)$$

Для обчислення згортки тензорів  $\mathbf{T}$  за індексами  $\sigma$  врахуємо, що (7.5) можна записати у вигляді

$$T^{\mu \nu}(\mathbf{k}) = \ell_{\mu \nu}^{\parallel} \left( -\frac{8\pi}{3} \right) + \ell_{\mu \nu}^{\perp} \left( \frac{4\pi}{3} \right), \quad (7.8)$$

де поздовжній  $\ell_{\mu \nu}^{\parallel}$  і поперечний  $\ell_{\mu \nu}^{\perp}$  одиничні тензори визначаються формулами (5.16), якщо в них вектор  $\mathbf{n}$  замінити на  $\mathbf{k}/k$ . Враховуючи властивості (5.17) цих тензорів, неважко показати, що співвідношення (7.7) зводиться до такого:

$$\alpha^n \left( \frac{N}{V} \right)^{n-1} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i \mathbf{k} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)} \left\{ \ell_{\mu \nu}^{\parallel} \left( -\frac{8\pi}{3} \right) + \ell_{\mu \nu}^{\perp} \left( \frac{4\pi}{3} \right) \right\}. \quad (7.9)$$

Виражаючи тепер доданки формули (7.2) згідно з (7.9), бачимо, що коефіцієнти біля тензорів  $\ell_{\mu \nu}^{\parallel}$  і  $\ell_{\mu \nu}^{\perp}$  утворюють геометричну прогресію. Знайдемо

$$\begin{aligned} R_{ji}^{\mu \nu} &= \frac{4\pi}{3} \alpha \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i \mathbf{k} \mathbf{r}_{ji}} \left\{ \left( \delta_{\mu \nu} - \frac{k_\mu k_\nu}{k^2} \right) \left/ \left( 1 - \frac{4\pi N}{3V} \alpha \right) \right. - \right. \\ & \left. \left. - 2 \frac{k_\mu k_\nu}{k^2} \right/ \left( 1 + \frac{8\pi N}{3V} \alpha \right) \right\}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Після обчислення інтеграла за  $\mathbf{k}$  матимемо

$$R_{ji}^{\mu \nu} = \frac{\alpha}{(1-\eta)(1+2\eta)} T_{ji}^{\mu \nu} + \frac{(4\pi\alpha/3)2\eta}{(1-\eta)(1+2\eta)} \delta_{\mu \nu} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l), \quad (7.11)$$

де параметр  $\eta$  визначається згідно з (6.7). Оскільки тут  $j \neq l$ , то доданок з  $\delta$ -функцією зникає. Таким чином, у наближенні хаотичних фаз матриця  $R_{ji}^{\mu \nu}$  пропорційна до  $T_{ji}^{\mu \nu}$ :

$$R_{ji}^{\mu \nu} = \frac{\alpha}{(1-\eta)(1+2\eta)} T^{\mu \nu}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l). \quad (7.12)$$

Використавши це співвідношення в (7.3) і взявши до уваги формулу (4.6), отримаємо

$$R_{jl}^{\mu\nu} = \frac{\alpha^2}{(1-\eta)(1+2\eta)} \sum_{i(i \neq j)} \Phi^{\mu\nu}(r_j - r_i),$$

$$\Phi^{\mu\nu}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) = \frac{1}{r_{ji}^6} (\delta_{\mu\nu} + 3n_\mu n_\nu), \quad \mathbf{n} = \mathbf{r}_{ji}/r_{ji}. \quad (7.13)$$

Отримані вирази за своїм зовнішнім виглядом збігаються з першими доданками ряду (7.2). Справді, з (7.2) випливає, що у першому наближенні

$$R_{jl}^{(1)\mu\nu} = \alpha T^{\mu\nu}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l), \quad j \neq l,$$

$$R_{jj}^{(1)\mu\nu} = \alpha^2 \sum_{i(i \neq j)} T_{ji}^{\mu\sigma} T_{ij}^{\sigma\nu} = \alpha^2 \sum_{j(j \neq i)} \Phi^{\mu\nu}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i). \quad (7.14)$$

Порівнюючи ці вирази з формулами (7.12), (7.13), бачимо, що врахування ефектів далекосяжності взаємодії на основі наближення хаотичних фаз еквівалентне своєрідному перенормуванню поляризованості частинки.

Обчислимо тепер вектор поляризації. Для цього використаємо співвідношення (3.5)-(3.7). Приймаючи до уваги формули (7.1), (7.12), (7.13), бачимо, що енергію (3.6) діелектрика у зовнішньому полі можна записати у вигляді

$$\Phi = \Phi^0 - \frac{\alpha}{2} \sum_j E^{02}(\mathbf{r}_j) -$$

$$- \frac{\tilde{\alpha}^2}{2} \sum_{j \neq l} T^{\mu\nu}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l) E^{0\mu}(\mathbf{r}_j) E^{0\nu}(\mathbf{r}_l) - \quad (7.15)$$

$$- \frac{\alpha}{4} \tilde{\alpha}^2 \sum_{j \neq l} \Phi^{\mu\nu}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l) \times$$

$$\times (E^{0\mu}(\mathbf{r}_j) E^{0\nu}(\mathbf{r}_j) + E^{0\mu}(\mathbf{r}_l) E^{0\nu}(\mathbf{r}_l)),$$

$$\tilde{\alpha}^2 = \alpha^2 / (1 - \eta) (1 + 2\eta).$$

Як і раніше, при обчисленні конфігураційного інтегралу (у даному випадку він визначається формулою (3.5)) скористаємось наближенням другого віріального коефіцієнта, тобто співвідношенням (5.8). Однак тут двочастинковий конфігураційний інтеграл  $Q_2$  визначається не формулами (5.11), (5.19), а, як видно з (7.15), має

вигляд

$$\tilde{Q}_2 = \int \frac{d^3 r_1 d^3 r_2}{V^2} e^{-\beta \Phi_{12}^0 + \beta \tilde{U}},$$

$$\tilde{U} = \frac{\alpha}{2} \tilde{\alpha}^2 \Phi^{\mu\nu} (E^{0\mu}(\mathbf{r}_1) E^{0\nu}(\mathbf{r}_1) + E^{0\mu}(\mathbf{r}_2) E^{0\nu}(\mathbf{r}_2)) + \quad (7.16)$$

$$+ \tilde{\alpha}^2 T^{\mu\nu} E^{0\mu}(\mathbf{r}_1) E^{0\nu}(\mathbf{r}_2).$$

Порівнюючи це з (5.19), бачимо, що наші співвідношення отримуються з формул (5.19), якщо в останніх множники  $B^{\mu\nu}$  і  $\bar{B}^{\mu\nu}$  замінити відповідно на  $\tilde{\alpha}^2 \Phi^{\mu\nu}$  і  $\tilde{\alpha}^2 T^{\mu\nu} / \alpha$ . Тому для знаходження вектора поляризації досить провести таку заміну в формулі (6.3). Матимемо

$$P^\mu(\mathbf{r}) = \frac{N}{V} \alpha \left\{ \left[ \delta_{\mu\nu} + \frac{N}{V} \int d^3 x e^{-\beta \Phi^0(\mathbf{x})} (\tilde{\alpha}^2 \Phi^{\mu\nu}(\mathbf{x}) - \delta_{\mu\nu}) \right] \times \right.$$

$$\left. \times E^{0\nu}(\mathbf{r}) + \frac{N}{V} \frac{\tilde{\alpha}^2}{\alpha} \int d^3 x e^{-\beta \Phi^0(\mathbf{x})} T^{\mu\nu}(\mathbf{x}) E^{0\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{x}) \right\}. \quad (7.17)$$

Оскільки

$$\int d^3 x e^{-\beta \Phi^0(\mathbf{x})} T^{\mu\nu}(\mathbf{x}) = 0, \quad (7.18)$$

то при нехтуванні нелокальними ефектами (як і при постійному зовнішньому полі) другий інтеграл у (7.17) дорівнює нулеві. Спростивши ще перший інтеграл, отримаємо формули, аналогічні (6.4), (6.5). Вони матимуть вигляд

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{N}{V} \alpha'' \mathbf{E}^0(\mathbf{r}), \quad (7.19)$$

$$\alpha'' = \alpha \left\{ 1 + 2 \frac{N}{V} \frac{\alpha^2}{(1-\eta)(1+2\eta)} \int \frac{d^3 x}{x^6} e^{-\Phi^0(\mathbf{x})} \right\}. \quad (7.20)$$

Зокрема для моделі твердих сфер

$$\alpha'' = \alpha \left\{ 1 + \frac{2\eta}{(1-\eta)(1+2\eta)} \frac{\alpha}{\sigma^3} \right\}. \quad (7.21)$$

Тоді діелектрична проникність виразиться співвідношенням

$$\varepsilon - 1 = \frac{3\eta \left( 1 + \frac{2\eta}{(1-\eta)(1+2\eta)} \frac{\alpha}{\sigma^3} \right)}{1 - \eta \left( 1 + \frac{2\eta}{(1-\eta)(1+2\eta)} \frac{\alpha}{\sigma^3} \right)}. \quad (7.22)$$

Ї можна подати ще у такому вигляді:

$$\varepsilon - 1 = 3\eta \frac{(1 - \eta)(1 + 2\eta) + 2\eta \frac{\alpha}{\sigma^3}}{(1 - \eta)^2(1 + 2\eta) - 2\eta^2 \frac{\alpha}{\sigma^3}}. \quad (7.23)$$

Ми отримали формули для діелектричної проникності, використовуючи найпростіші наближення при обчисленні конфігураційного інтеграла. Більш складні наближення і можливі узагальнення запропонованого тут опису неполярних діелектриків з використанням теорії інтегральних рівнянь для кореляційних функцій буде розглянуто в окремій роботі.

## Література

- [1] L.R.Pratt, Mol. Phys. **40**, 347 (1980).
- [2] J.S.Hoye and G.Stell, J. Chem. Phys. **73**, 461 (1980).
- [3] F.Lado, Phys. Rev. E **55**, 426-434 (1997).
- [4] F.Lado, J. Chem. Phys. **106**, 4707-4712 (1997).
- [5] В.Браун, *Диелектрики*, Изд. ин. литературы, Москва – 1961
- [6] M.S.Wertheim, Mol. Phys. **25** 211-223 (1973).
- [7] M.S.Wertheim, Mol. Phys., **33**, No 1, 95 (1977)
- [8] И.Р.Юхновский, М.Ф.Головко, *Статистическая теория классических равновесных систем*, Киев "Наукова думка" – 1980.
- [9] Блажиевский Л.Ф. Укр. физ. журн., **20**, No 8, 1279 (1975).

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Мирослав Федорович Головка  
Юрій Лаврентійович Блажиєвський

СТАТИСТИЧНИЙ ОПИС ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
НЕПОЛЯРНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

Роботу отримано 2 жовтня 1997 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії розчинів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені