

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ 1,3-ПРОПАНДИОЛА И ЕЕ
ОПИСАНИЕ НА ОСНОВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ© 2019 г. В. И. Журавлев^{a,*}^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

* e-mail: zhura-061@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.09.2018 г.

После доработки 20.09.2018 г.

Принята к публикации 09.10.2018 г.

Продолжено развитие подходов, связывающих значения статической (ϵ_s) и комплексной (ϵ^*) диэлектрической проницаемости с особенностями строения исследуемых веществ, в частности, с параметрами кластеров. В качестве объекта изучения впервые выбран 1,3-пропандиол (1,3-ПД). Приведены значения статической диэлектрической проницаемости ϵ_s ; высокочастотной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\infty\text{DH}}$); дипольного момента кластера $\mu_c(\text{D})$; параметры внутри- (n_{DH}) и межкластерной (m_{DH}) корреляции, времена релаксации $\tau_{\text{DHexp}} = 1/\omega_p$, τ_{DHmid} и τ_{VFT} , кажущаяся энергия активации $\Delta H_{\text{DHexp}}^\#$, $\Delta H_{\text{DHth}}^\#$, $\Delta H_{\text{VFT}}^\#$ 1,3-пропандиола, $Z_{\text{HB}} = H_{\text{exp}}^\#(T)/23.84$ (423 К) – число Н-связей, разрываемых в результате диэлектрической релаксации.

Ключевые слова: статическая и комплексная диэлектрическая проницаемость, параметры кластеров, Н-связи, диэлектрическая релаксация

DOI: 10.1134/S0044453719080351

Изучение структуры и свойств жидких систем относится к фундаментальным задачам современной науки. Понимание молекулярной природы макроскопических свойств жидкостей и растворов важно для разработки научных основ создания жидкофазных материалов с заданным комплексом свойств. Наиболее сложными для теоретического изучения и весьма важными для практического применения являются молекулярные системы с сильно направленными взаимодействиями, к числу которых относятся многоатомные спирты [1]. Решение этих важных вопросов тормозится отсутствием строгой количественной теории жидкого состояния вещества. Последняя, для своего развития, нуждается в целом ряде экспериментальных данных о структуре жидкостей [1–7]. Современное развитие экспериментальной методики определения $\epsilon^*(\omega)$ и модельных представлений для интерпретации экспериментальных данных дает возможность приблизиться к пониманию деталей молекулярной структуры жидкостей.

Для описания диэлектрических спектров жидкостей помимо соотношений Дебая [8] используют выражения, которым соответствуют различные непрерывные функции распределения времен релаксации. В настоящей работе использовали уравнение Дэвидсона–Коула [4], для которого

функция распределения времен релаксации имеет вид:

$$F(\tau) = \frac{\sin \beta \pi}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_\beta - \tau} \right)^\beta, \quad \text{если } \tau \leq \tau_\beta, \quad (1)$$

$$F(t) = 0, \quad \text{если } t > \tau_\beta.$$

Здесь τ_β – максимальное время релаксации, β – параметр, характеризующий ширину спектра времен релаксации. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости, соответствующая функции распределения (1) имеет вид:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_\beta)^\beta}. \quad (2)$$

График зависимости $\epsilon'' = f(\epsilon')$ представляет собой скошенную дугу (рис. 1).

Основная задача настоящих исследований, проводимых нами, установление связи релаксационных параметров уравнения (2) с молекулярной структурой жидкостей и процессами ее перестройки в ходе теплового движения.

В диэлектрической спектроскопии основным параметром, характеризующим изучаемый объект, является эффективное время диэлектрической релаксации ($\tau = 1/\omega_p$). Величина τ связана со

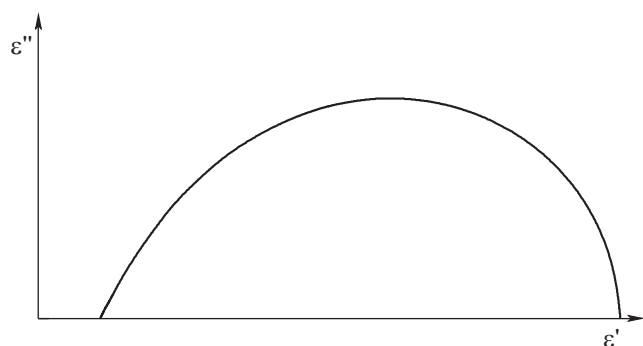


Рис. 1. График зависимости $\epsilon'' = f(\epsilon')$, характерный для уравнения (2).

структурой веществ и растворов, но сделать определенные выводы о строении только на основе τ представляется весьма затруднительным. В наших предыдущих работах [9–17] был осуществлен анализ диэлектрических спектров ряда веществ на основе уравнений, предложенных Диссадо и Хиллом. Интерес к их подходу обусловлен тем, что он позволяет определить на основе релаксационных данных не один параметр (τ), а несколько параметров, зависящих от строения жидкости (μ_c , m , n), где μ_c – дипольный момент кластера, m , n – параметры межкластерной и внутрикластерной корреляции [11, 16, 17]. В настоящей работе продолжено развитие подходов, связывающих значения статической (ϵ_s) и комплексной (ϵ^*) диэлектрической проницаемости с особенностями строения исследуемых веществ, в частности с параметрами кластеров. В качестве объекта изучения впервые был выбран 1,3-пропандиол (1,3-ПД).

Ранее нами было обнаружено, что в большинстве случаев значения эффективного времени диэлектрической релаксации (τ), рассчитываемые с помощью уравнения Диссадо–Хилла (ДХ) [2, 3] практически совпадают с (τ), определяемыми по традиционному уравнению Дэвидсона–Коула (ДК) [4]. Но уравнение (ДХ), и в этом его преимущество, дает возможность определить параметры, которые можно связать с характеристиками кластеров (m , n , μ_c) [11].

Полученные в [1, 6] экспериментальные данные о дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ 1,3-ПД описывались уравнением (ДХ) [2, 3]:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty\text{DH}}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}}} = \left(1 + i \frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n-1} \times \frac{{}_2F_1[1-n, 1-m; 2-n; (1+i\omega/\omega_p)^{-1}]}{{}_2F_1(1-n, 1-m; 2-n; 1)}, \quad (3)$$

где $\epsilon_{\infty\text{DH}}$ – высокочастотный предел области дисперсии $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$, частота релаксации

$\omega_{\text{DH}} = 1/\tau_{\text{DH}}$, где τ_{DH} – время релаксации, n , m – параметры внутри- и межкластерной корреляции, ${}_2F_1[\dots]$ гауссовские гипергеометрические функции.

Среднестатистический квадрат дипольного момента кластера $\langle \mu_c^2 \rangle$ 1,3-ПД рассчитывался по уравнению {ДХ} (4) [2]

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}} = \left(\frac{\omega_{\text{DH}}}{\zeta}\right)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \frac{N_A}{V_m} \langle \mu_c^2 \rangle \frac{(1 - M_c^2)}{kT} \times \left[1 - \frac{T_c}{T}(1 - M_c^2)\right]^{-1} \frac{\Gamma(1-n)}{m}, \quad (4)$$

где $\Gamma(1-n)$ – гамма-функция, $T_c = T_{\text{gd}}$, $M_c = \tanh[(B_{\text{DH}} + kT_c M_c)/kT]$ – единичный вектор продольной составляющей дипольного момента кластера, V_m – молярный объем, ζ – частота колебаний молекул внутри кластера.

Параметры $T_c = T_{\text{gd}}$ (T_c – температура, которую обычно выбирают равной температуре фазового перехода, например, равной температуре стеклования T_g) и B_{DH} находились при анализе температурных зависимостей времен релаксации τ_{DHth} в рамках модели (ДХ) отдельно для каждого интервала температур [11]:

$$\omega_{\text{DHth}} = 1/2\pi\tau_{\text{DH}} = v_{0\text{DH}} \exp(-U_{\text{DH}}/kT) \times \cosh\left(\frac{B_{\text{DH}} + kT_c M_c}{kT}\right) \left[1 - \frac{T_c}{T}(1 - M_c^2)\right], \quad (5)$$

где $v_{0\text{DH}}$ – максимальная скорость перехода через минимальный средний активационный барьер $\Delta = E_{\text{DH}}^\# + B_{\text{DH}} + \kappa T_c M_c$, k – постоянная Больцмана. Основной параметр – характеристическая температура T_c , полагалась равной температуре стеклования $T_{\text{gd}} = 180.28$ К, при которой $\tau_{\text{DH}}(T_{\text{gd}}) = \tau_{\text{gWLF}}(T_{\text{gd}}) = 100$ (с) в уравнения Вильямса–Лэндела–Ферри (ВЛФ) [9–11], используемого для описания температурной зависимости интегрального времени релаксации τ_{DH} . Методика выбора параметра $B_{\text{DH}} = 2.248$ кДж/моль, не зависящего от температуры, рассмотрена в [9–11]. Согласно модели (ДХ) параметр $B_{\text{DH}} = \hbar\zeta_B N_A = \hbar\zeta_B N_A / (2\pi)$, где $\hbar = 6.62 \times 10^{-34}$ Дж с – постоянная Планка, связан с циклической частотой $\zeta_B = 2\pi B_{\text{DH}} / (\hbar N_A) = 35.41 \times 10^{12}$ Гц. Следовательно, частоту f_B можно рассчитать с помощью соотношения $f_B = B_{\text{DH}} / (\hbar N_A) = 5.64$ ТГц.

Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рис. 2.

На рис. 3 представлены температурные зависимости ϵ_s , τ и μ_c , полученные из наших измерений [1] и с привлечением данных работы [6] при $T_{\text{ge}} = 180.3$ К. Для сравнения на графике для μ_c

Таблица 1. Экспериментальные характеристики

T, K	ϵ_s	$\epsilon_{\infty DH}$	m_{DH}	n_{DH}	τ_{Dhexp} , пс	μ_c, D ($T_{ge} =$ $= 180.3$ K)	μ_c, D ($T_g =$ $= 166.4$ K)	τ_{VFT} , пс	$\Delta H^{\#}$, кДж/моль			Z_{HB}
									$\Delta H^{\#}_{Dhexp}$	$\Delta H^{\#}_{DHth}$	$\Delta H^{\#}_{VFT}$	
293	35.10	3.20	1.000	0.260	495	90.03	97.81	544	37.28	37.56	40.62	1.56
303	33.00	3.19	1.000	0.248	332	75.70	82.12	319	35.84	36.11	38.18	1.50
313	31.40	3.21	1.000	0.237	220	64.71	70.10	200	34.49	34.73	36.08	1.45
323	29.90	3.33	1.000	0.218	135	53.41	57.75	131	33.22	33.44	34.27	1.39
333	28.50	3.31	1.000	0.195	84.5	44.18	47.67	90.4	32.03	32.21	32.69	1.34
343	27.00	3.41	1.000	0.169	62.0	36.90	39.73	64.57	30.90	31.05	31.30	1.30
353	26.06	3.40	1.000	0.150	47.8	32.82	35.27	47.62	29.84	29.94	30.07	1.25
363	24.20	3.32	0.906	0.130	35.7	26.62	28.56	36.10	28.84	28.89	28.97	1.21
383	22.40	3.30	1.000	0.087	23.9	22.09	23.60	22.24	27.00	26.91	27.10	1.13
403	20.90	3.39	0.931	0.068	15.1	18.48	19.70	14.76	25.34	25.11	25.56	1.06
423	19.10	3.46	0.900	0.050	9.25	15.84	16.83	1.04	23.84	23.44	24.28	1.00

Обозначения: ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость; $\epsilon_{\infty DH}$ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, $\mu_c(D)$ – дипольный момент кластера, параметры внутри – n_{DH} и m_{DH} межкластерной корреляции, времена релаксации $\tau_{Dhexp} = 1/\omega_p$, τ_{DHmid} и τ_{VFT} , кажущаяся энергия активации $\Delta H^{\#}_{Dhexp}$, $\Delta H^{\#}_{DHth}$, $\Delta H^{\#}_{VFT}$ 1,3-пропандиола, $Z_{HB} = H^{\#}_{exp}(T)/23.84$ (423 K) – число Н-связей, разрываемых в результате диэлектрической релаксации.

приведен расчет при $T_{ge} = 166.4$ K, полученной в работе [7] калориметрическим методом.

В работе [18] авторы повторили работу известного шведского ученого Гестблома [19, 20], но не сослались на его работы. Так же авторы не сослались на работу [1], а сослались на совершенно

другую работу этого автора. Их результаты по фактору корреляции весьма сильно отличаются от работ [1, 19, 20]. Авторы не привели табличные данные по эксперименту, а из графиков получить данные по ϵ_s и другим экспериментальным величинам не представляется возможным.

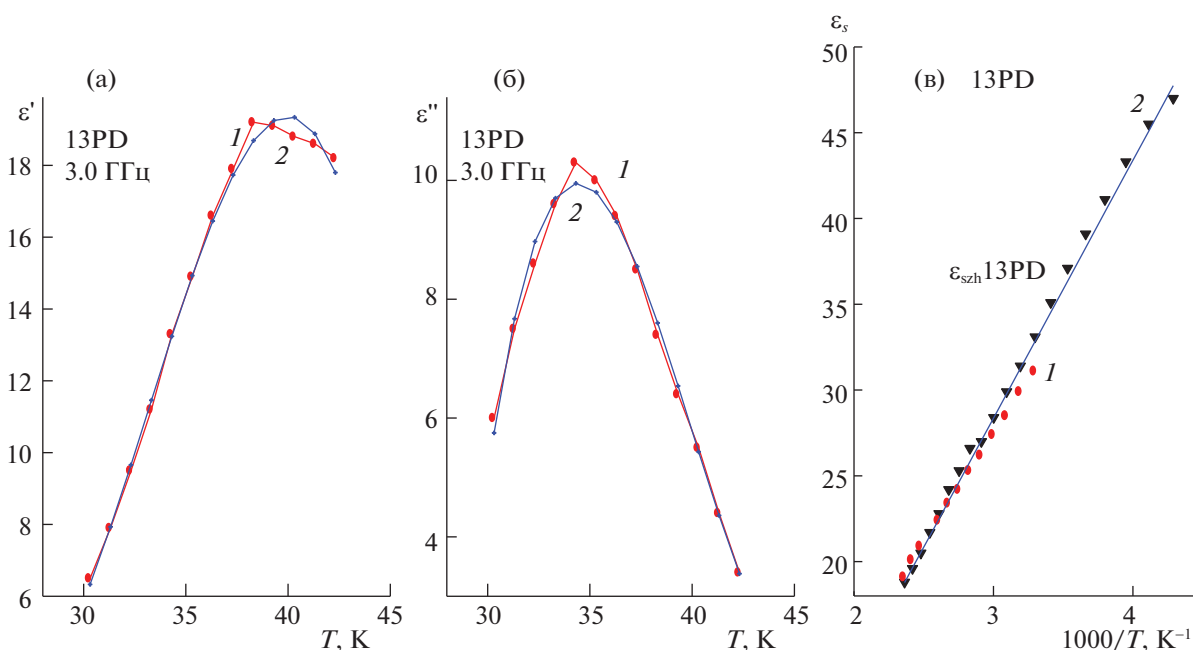


Рис. 2. Графики: а – диэлектрической проницаемости 1,3-пропандиола, б – диэлектрических потерь 1,3-пропандиола, в – статической диэлектрической проницаемости, полученной в работах [1, 6]; 1 – эксперимент, 2 – расчет.

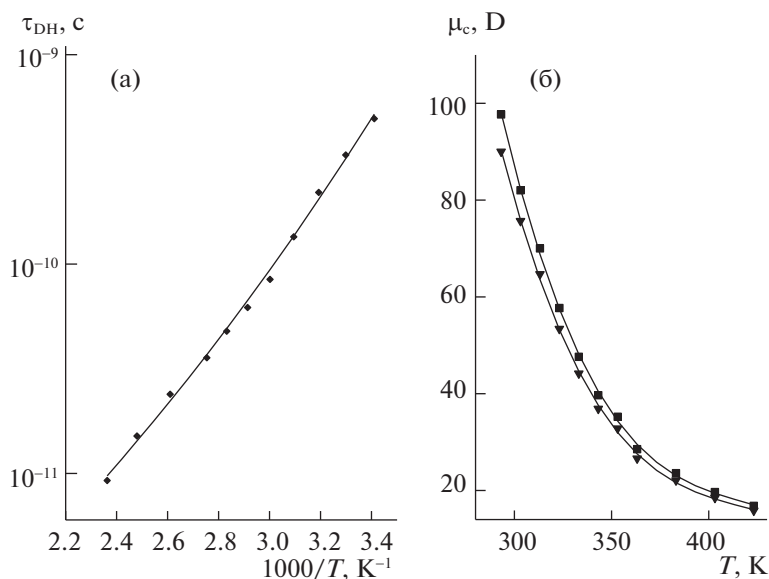


Рис. 3. Температурные зависимости τ и μ_c ; а – расчет времени релаксации в рамках модели (DX), б – расчет дипольного момента кластера при разных значениях T_{ge} .

Таким образом, впервые получены результаты по исследованию диэлектрических свойств 1,3-пропандиола в таком широком интервале частот и температур. Проведен анализ диэлектрических спектров 1,3-пропандиола на основе уравнений, предложенных Диссато и Хиллом. Можно высказать предположение, что этот подход открывает дальнейший путь для изучения конкретных механизмов флуктуационных процессов разрыва и образования Н-связей и моделирования структуры кластеров в диолах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев В.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 225.
2. Dissado L.A., Hill R.M. // Philos. Mag. B. 1980. V. 41. 625.
3. Dissado L.A., Hill R.M. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1983. V. 390. P. 131.
4. Davidson D.W., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1484.
5. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Онищенко С.Г., Исаев И.Д. // Прикладная физика твердого тела. Сб. статей. Махачкала. 1973. С. 61.
7. Kiyoshi Takeda, Osamu Yamamuro, Itaru Tsukushi et al. // J. Mol. Struct. 1999. V. 479. P. 227.
8. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 247.
9. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. С. 967.
10. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Там же. 2011. Т. 52. № 6. С. 1186.
11. Журавлев В.И. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 707.
12. Усачева Т.М., Журавлев В.И. // Там же. 2013. Т. 87. № 3. С. 443.
13. Журавлев В.И. // Там же. 2015. Т. 89. № 12. С. 53.
14. Журавлев В.И. // Там же. 2016. Т. 90. № 8. С. 1.
15. Журавлев В.И. // Там же. 2016. Т. 90. № 10. С. 1484.
16. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Там же. 2017. Т. 91. № 6. С. 991.
17. Усачева Т.М. // Там же. 2018. Т. 92. № 5. С. 760.
18. Ganesh V., Mashalkar, Pankaj A. Chalikwar, Ashok C. Kumbharkhane // Physics and Chemistry of Liquids. 2015. V. 53. № 3. P. 307.
19. Hanna F.F., Gestblom Bo, Soliman A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5071.
20. Hanna F.F., Gestblom Bo, Soliman A. // J. Mol. Liq. 2002. V. 95. P. 27.