

УДК 542.61

МЕХАНИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СИСТЕМЫ: ИОН-СОЛЬВАТНАЯ ОБОЛОЧКА

И. В. Шаманин¹, М. А. Казарян², С. Н. Тимченко¹, И. А. Ушаков¹

Проведены оценки значений собственных частот колебаний сольватной оболочки относительно иона в различных приближениях, описывающих систему: ион-сольватная оболочка. Результаты сравнения с экспериментом указывают на то, что наиболее подходящей является модель, в которой сольватированный ион рассматривается как сферический ротатор, образованный либо всей сольватной оболочкой, либо слоем молекул растворителя, прилегающим к внешней границе сольватной оболочки.

Ключевые слова: раствор, ион, сольватная оболочка, колебания, собственная частота.

Эффективность возбуждения явления селективного дрейфа сольватированных катионов разных металлов в растворах смеси солей [1–3] под действием внешнего периодического электрического поля значительно возрастает в достаточно узких интервалах частот поля [4] и, вероятно, носит резонансный характер. Для определения интервалов резонансных частот необходимо выбрать удобную модель системы: ион-сольватная оболочка, которая дает возможность провести расчетные оценки и служит отправной точкой в построении более сложных моделей, учитывающих тонкие эффекты. В настоящей работе представлено и проанализировано несколько возможных моделей, одна из которых дает результат, согласующийся с экспериментальным.

Сольватированный ион (кластер), как капля жидкости. Будем рассматривать кластер, образованный центральным ионом и ассоциированными вокруг него молекулами растворителя, как каплю жидкости. Для колебаний капли относительно статического положения равновесия в предположении малости возмущений поля скоростей внутри

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Россия, Томск, пр. Ленина, 30; e-mail: shiva@tpu.ru.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kazar@sci.lebedev.ru.

капли и свободной поверхности собственные частоты можно определить по формуле [5]:

$$\nu_l^2 = \frac{\sigma_s}{\rho R_0^3} l(l-1)(l+2), \quad l = 2, 3, \dots,$$

где ρ – плотность жидкости, σ_s – коэффициент поверхностного натяжения, R_0 – радиус капли (кластера).

Чтобы определить коэффициент поверхностного натяжения, необходимо оценить работу, которую требуется совершить, чтобы создать поверхность, ограничивающую кластер. Выход молекулы растворителя на эту поверхность приводит к увеличению энергии кластера на энергию связи молекулы растворителя внутри кластера. Коэффициент поверхностного натяжения будет равен отношению этой энергии $\varepsilon_{\text{св}}$ к площади поверхности сферы s , приходящейся на одну молекулу растворителя:

$$\sigma_s = \frac{\varepsilon_{\text{св}}}{s}.$$

Теоретические и экспериментальные исследования процессов формирования нанометровых структур в полярных диэлектрических жидкостях под действием электрического поля [1] показали, что за счет диполь-дипольного взаимодействия молекул воды возможно образование молекулярных мостиков в межэлектродном зазоре. При этом существует критическое электрическое поле $E_{\text{кр}}$ для образования молекулярных мостиков. При $E > E_{\text{кр}}$ поляризованные молекулы будут связаны диполь-дипольным взаимодействием и ориентированы в направлении поля центрального иона. При $E < E_{\text{кр}}$ тепловое движение молекул должно разрушать мостики. Радиус кластера можно оценить из условия $|E| = |E_{\text{кр}}|$ [1]. Данное условие означает, что при $r = r_{\text{кл}}$ поле центрального иона “уравновешивается” противоположно направленным полем “мостиков” выстроившихся диполей. То есть “шуба” из выстроившихся диполей экранирует центральный ион.

На рис. 1 представлены распределения $E_r(r)$ для разных ионов, находящихся в воде. Для проведения оценок далее будем считать радиус кластера R_0 равным 0.2 мкм ($E_r(r) = E_{\text{кр}}$). В пределах сферы радиусом R_0 в нормальных условиях помещается $9 \cdot 10^5$ молекул воды. Площадь поверхности сферы составляет $50.24 \cdot 10^{-14}$ м², при этом на одну молекулу приходится $s \approx 5.55 \cdot 10^{-19}$ м².

Для определения энергии связи молекулы растворителя внутри кластера можно предположить, что

- 1) она равна энергии связи диполя в электрическом поле центрального иона:

$$\varepsilon_{\text{св}} \sim p \cdot E,$$

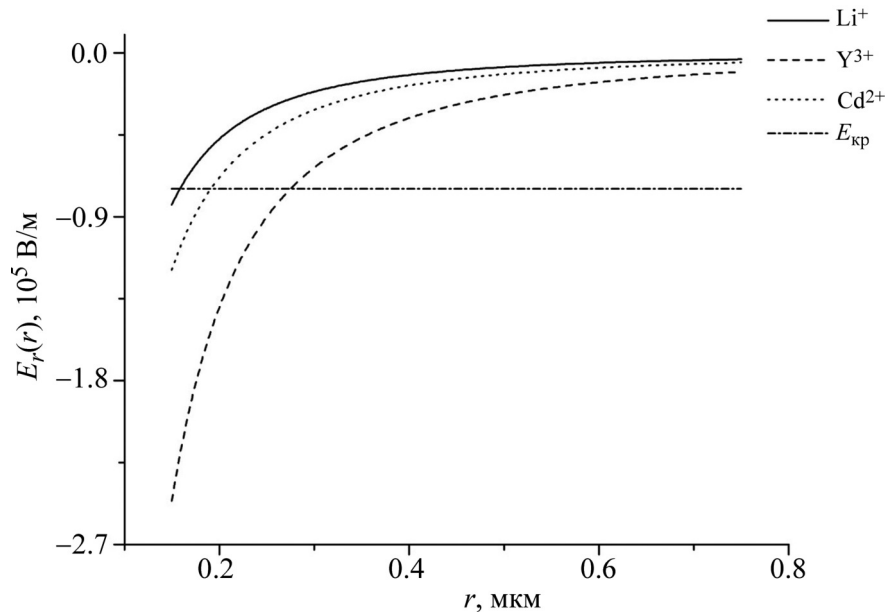


Рис. 1: Зависимости $E_r(r)$ для катионов Li^+ , Cd^{2+} , Y^{3+} для температуры 298 K и критическая напряженность поля $E_{кр}$.

где p – собственный дипольный момент молекулы растворителя, E – напряженность электрического поля в пределах радиуса кластера (см. рис. 1). Для собственного дипольного момента молекулы воды $p = 6.2 \cdot 10^{-30}$ Кл·м энергия связи $\varepsilon_{св}$ составит около 10^{-24} Дж. Коэффициент поверхностного натяжения при этом $\sigma_s \approx 2 \cdot 10^{-6}$ Дж/м². Тогда собственная частота колебаний кластера как капли может достигать нескольких сотен кГц;

2) она равна энергии водородной связи в растворителе, приходящейся на одну молекулу растворителя. Энергия водородных связей в воде составляет 21 кДж/моль, следовательно, на одну молекулу растворителя приходится $\varepsilon_{св} \approx 3.5 \cdot 10^{-20}$ Дж. Коэффициент поверхностного натяжения при этом $\sigma_s \approx 0.063$ Дж/м². Тогда собственная частота колебаний кластера как капли составит десятки МГц.

Сольватированный ион (кластер), как сферический маятник. Будем рассматривать кластер, образованный центральным ионом и ассоциированными вокруг него молекулами растворителя, как полую сферическую оболочку с внутренним радиусом R_1 , внешним радиусом R_2 и массой M . При этом полая сферическая оболочка может вращаться относительно оси, проходящей через ее геометрический центр. Оболочка соединена с этой осью упругой спиральной пружиной с жесткостью k , которая обеспечивает устойчивое положение оболочке. В данной модели кластер рассматривается как торсионный

сферический маятник. Жесткость пружины определяется энергией связи центрального иона с молекулами растворителя, расположенными на некотором удалении от него. Эти молекулы образуют первый радиус сольватации R_1 , а их количество равно координационному числу N иона в заданном растворителе.

Частота собственных колебаний такого маятника определяется по формуле:

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{J}},$$

где J – момент инерции маятника, значение которого определяется по формулам:

$$J = \frac{2}{5}MR_2^2 \quad \text{– для случая } R_2 \gg R_1;$$

$$J = \frac{2}{3}M \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right)^2 \quad \text{– для случая } R_2 \sim R_1.$$

Жесткость спиральной пружины k определяется из условия равенства двух работ $A_1 = A_2$. A_1 – работа, которая совершается моментом сил, возникающим при отклонении от равновесного положения одной из сольватированных и ориентированных в поле иона молекул растворителя. A_2 – работу совершит возвращающая сила F , возникающая при деформации пружины Δl . Отклонение от равновесного положения одной из сольватированных молекул схематично изображено на рис. 2.

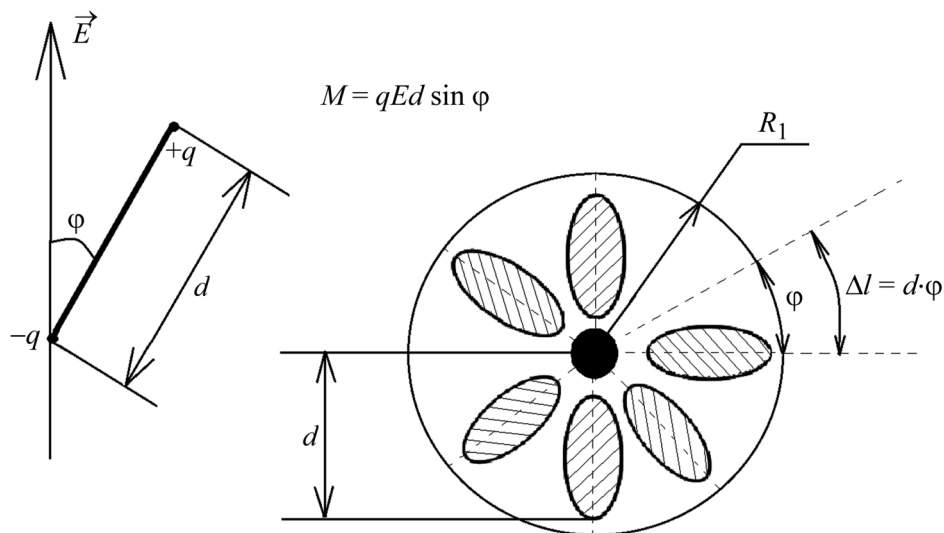


Рис. 2: Возникновение момента сил при отклонении от равновесного положения одной из сольватированных молекул растворителя.

При координационном числе $N = 6$ в центрально-симметричном поле катиона ориентированы и находятся в пределах первого радиуса сольватации 6 молекул растворителя.

Деформация сольватной оболочки приводит к отклонению одной из молекул растворителя на угол φ . При этом возникающий момент сил составит $M = p \cdot (E \cdot \sin \varphi)$, где p – значение собственного дипольного момента молекулы растворителя, E – значение напряженности электрического поля, образованного центральным ионом, в пределах первого радиуса сольватации. Работа, совершаемая моментом сил, возвращающих одну молекулу растворителя в равновесное положение $A_1 = M \cdot \varphi$. Работа, совершаемая возвращающей силой F , составит $A_2 = F \cdot d \cdot \varphi \cdot N$, где d – длина диполя, образованного молекулой растворителя. При этом $F = k \cdot \Delta l \cdot N = k \cdot (d \cdot \varphi) \cdot N$. Формула для расчета значения жесткости спиральной пружины в системе измерения единиц СИ для случая, когда растворителем является вода, запишется в виде:

$$k \approx 6.33 \cdot 10^{-5} \frac{\sin \varphi}{\varphi}, \text{ Н/м.}$$

Для иона Ca^{2+} радиус $r_i = 0.114 \cdot 10^{-9}$ м при координационном числе $n = 6$ и $r_i = 0.148 \cdot 10^{-9}$ м при координационном числе $n = 12$. При этом первый радиус сольватации составит $R_1 = 0.229 \cdot 10^{-8}$ м для $n = 6$ и $R_1 = 0.324 \cdot 10^{-8}$ м для $n = 12$. Если считать, что внешний радиус R_2 определяется из условия $E_r(R_2) = E_{\text{кр}}$ и составляет 0.2 мкм, то масса торсионного сферического маятника будет равна $M \approx 33.5 \cdot 10^{-18}$ кг. Если растворителем является вода, то молекулы воды будут ориентированы так, что к центральному иону Ca^{2+} ближе будут расположены атомы кислорода. Из-за существенной разницы в электроотрицательности водорода и кислорода у атома кислорода в молекуле воды возникает значительный отрицательный частичный заряд $q = -0.66e$. В результате отклонения одной молекулы воды от равновесного положения в сольватной оболочке в пределах первого радиуса сольватации для сольватированного иона Ca^{2+} значение жесткости составит $k = 55 \cdot 10^{-6}$ Н/м. Тогда собственная частота колебаний кластера как торсионного сферического маятника составит около 7 ТГц.

Сольватированный ион (кластер), как сферический ротатор. Будем рассматривать кластер, образованный центральным ионом и ассоциированными вокруг него молекулами растворителя, как полую сферическую оболочку с внутренним радиусом R_1 , внешним радиусом R_2 ($R_2 > R_1$) и массой M . Внутри полости расположен центральный ион.

Объем полости очень мал по сравнению с объемом всего кластера, имеющего радиус R_2 . При этом полая сферическая оболочка может вращаться относительно центра масс кластера, который практически совпадает с геометрическим центром сферической оболочки, поскольку масса оболочки M значительно превосходит массу центрального

иона m_i . Собственные частоты для такой системы можно определить по формуле [6]:

$$\nu_l = \frac{h}{8\pi^2 J} l(l+1), \quad l = 1, 2, 3, \dots,$$

где h – постоянная Планка, $J = MR_2^2$ – момент инерции ротатора.

В зависимости от значения R_2 , которое в свою очередь определяет значение M , собственные частоты изменяются от единиц Гц для кластера с радиусом $R_2 \sim 0.1$ мкм до десяти МГц для кластера, сольватная оболочка которого образована 12 молекулами воды. Эксперименты по разделению сольватированных катионов свинца и церия в азотно-кислых водных растворах под действием внешнего электрического поля [1, 2] при концентрациях солей металлов 0.1 г/л в условиях электроизоляции от раствора электродов, формирующих поле, показывают, что воздействие поля частотой 100 Гц при напряженности около 80 В/см обеспечивает устойчивую сепарацию катионных аквакомплексов. Максимальный коэффициент разделения при этом составляет 1.054. Таким образом, для описания процесса возбуждения вращательно-поступательного движения сольватированного иона под действием внешнего электрического поля пригодна модель сольватированного иона (кластера), как сферического ротатора.

Выводы. Собственные частоты колебаний иона в растворе соли в полярной диэлектрической жидкости находятся в интервале от десятков Гц до единиц кГц и соответствуют двум возможным моделям сольватированного иона:

1) масса сольватной оболочки не превышает значения 10^{-22} кг, внешний радиус оболочки не превышает значения 0.05 мкм, что на порядок больше первого радиуса сольватации. В случае, если сольвент – вода, в пределах сольватной оболочки находится до 10^4 молекул воды. Собственные частоты ротатора при этом составят десятки Гц;

2) во вращательном движении принимают участие только относительно подвижные молекулы растворителя, не сильно связанные электрическим полем центрального иона и непосредственно прилегающие к поверхности с радиусом R_2 . Значение R_2 определяется из условия $E_r(R_2) = E_{кр}$. Общее число таких подвижных молекул значительно меньше числа молекул растворителя, ассоциированных вокруг центрального иона. Масса такого сферического ротатора, образованного слоем молекул растворителя, прилегающим к внешней границе сольватной оболочки, не превышает 10^{-23} кг (350...400 молекул воды). Собственные частоты ротатора при этом составят единицы кГц.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] М. А. Казарян, И. В. Ломов, И. В. Шаманин, *Электрофизика структурированных растворов солей в жидких полярных диэлектриках* (М., Физматлит, 2011).
- [2] В. И. Бойко, М. А. Казарян, И. В. Шаманин, И. В. Ломов, Краткие сообщения по физике ФИАН, № 7, 28 (2005).
- [3] В. И. Бойко, М. А. Казарян, И. В. Шаманин, И. В. Ломов, Краткие сообщения по физике ФИАН, № 7, 23 (2006).
- [4] I. V. Shamanin, M. A. Kazaryan, Proceedings of the 13th Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases (SPLG 2015). Bariloche, Argentina, June 7th to 11th, 2015 (National Atomic Energy Commission of Argentina), pp. 255–269.
- [5] И. А. Луковский, М. А. Чернова, *Акустический вестник* **14**(3), 23 (2011).
- [6] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Краткий курс теоретической физики: учебное пособие* (М., Наука, 1972).

Поступила в редакцию 1 сентября 2016 г.