

УДК 537.29

ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННОГО СЕЛЕКТИВНОГО ДРЕЙФА АКВАКОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

В. И. Бойко, М. А. Казарян, И. В. Шаманин, И. В. Ломов

Обнаружено явление электроиндуцированного селективного дрейфа аквакомплексов в водных растворах. Показано, что эффект обусловлен возбуждением вращательно-поступательного движения надмолекулярных образований (кластеров), которые формируются из полярных молекул воды вокруг центральных ионов растворенной соли. Предложена теоретическая модель, указывающая на существование критического значения величины электрического поля для образования молекулярных “мостиков”, когда поле центрального иона уравновешивается противоположно направленным полем “мостика” выстроившихся диполей. Экспериментально продемонстрирован ориентированный дрейф сольватированных катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} от потенциального к заземленному электроду с преимущественным возбуждением дрейфа катионов Mg^{2+} : $C_{Mg}/C_{Ca} = 1.232/1.056$. Предложенный метод может найти широкое применение для элементного, а также изотопического обогащения растворов солей.

Физика процесса и проблемы его описания. Невозбужденный аквакомплекс, сольватная оболочка которого не деформирована, нейтрален. Оболочка выполняет функцию экрана, который препятствует действию постоянной составляющей электрического поля. В [1] было показано, что действие на такую систему высокочастотного асимметричного электрического поля приводит к возбуждению аквакомплекса и к его дрейфу.

Следует предположить, что частота поля должна коррелировать с собственной частотой системы $[Me(OH)_2]_n^{m+}$, где Me – ион металла, m – кратность его заряда, n – координационное число. Энергия аквакомплекса, которая характеризует его состояние как системы, состоит из четырех частей:

- энергии поступательного движения всего аквакомплекса;
- электронной энергии, определяемой квантовым состоянием электронных оболочек катиона и сольватных групп OH_2 ;
- колебательной энергии, обусловленной осцилляцией катиона и сольватных групп друг относительно друга;
- ротационной энергии, соответствующей вращению всего аквакомплекса или его частей друг относительно друга.

В соответствии с вышеизложенным собственную частоту аквакомплекса (сольватированного катиона) можно выразить следующим соотношением: $\nu = \nu_e + \nu_k + \nu_r$, в котором слагаемые соответствуют частотам возбуждения электронных оболочек (e), осцилляций катиона и сольватных групп (k) и вращения сольватных групп относительно катиона (r). Естественно предположить, что возбуждение электронных оболочек или осцилляций катиона и сольватных групп может инициироваться только после деформации сольватной оболочки (экрана), препятствующей действию электрического поля. Вращению сольватных групп относительно катиона соответствует слагаемое ν_r .

Для линейной системы двух жёстко связанных частиц частота, соответствующая основному ротационному состоянию, определяется соотношением [2]:

$$\nu_r = \frac{h}{4 \cdot \pi^2 \cdot I},$$

где $I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r_0^2$ – момент инерции этой системы; m_1 и m_2 – массы частиц; r_0 – расстояние между ними; h – постоянная Планка.

В самом первом приближении, для определения порядка величины ν_r , в качестве расчетного аналога для сольватированного катиона будем использовать двухчастичную систему с аналогичными свойствами. Одна из частиц системы – катион, вторая – сольватная оболочка, образованная сольватными группами. Даже при таком грубом рассмотрении возникают три сложных вопроса относительно структуры аквакомплекса:

Первый – чему равно расстояние между катионом и сольватной оболочкой?

Второй – чему равно число сольватных групп в сольватной оболочке, то есть чему равна её масса?

Третий – можно ли ограничиться рассмотрением вторичной гидратации? На сегодняшний день механизм ион-молекулярного взаимодействия остается неясным. Есть экспериментальные данные [3], которые свидетельствуют о том, что размер сольватных оболочек в водных электролитах составляет несколько десятков размеров молекул воды. Есть также экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что введение объемного электрического заряда в слабопроводящую жидкость сопровождается формированием надмолекулярных образований – “кластеров”, линейные размеры которых составляют около 1 мкм [4].

Порядки величин характерных частот. Предположим, что r_0 равно расстоянию, на котором электрическое поле катиона уже не вызывает структурирования полярных молекул воды.

Известно, что значение энергии гидратации связано со значением радиуса сферы r_0 , в пределах которой структурируются молекулы воды, уравнением Борна [5]. Значения частот возбуждения ротационной составляющей движения частей аквакомплексов ионов Y^{3+} и La^{3+} для r_0 , соответствующих энергии вторичной гидратации, составляет $9.8 \cdot 10^8$ и $6 \cdot 10^8$ Гц, соответственно. Проведенные оценки показывают, что при том же значении координационного числа увеличение массы катиона на 55% приводит к уменьшению частоты возбуждения ротационного движения сольватной оболочки относительно катиона на 40%.

Если считать, что возбуждается ротационное движение сольватных групп OH_2 , которые ассоциированы в надмолекулярное образование – “кластер”, то в качестве значения r_0 следует принимать не менее десяти диаметров молекулы воды, а массу структурированной в оболочке воды считать равной порядка 100 масс молекул воды. Оценки показывают, что в этих предположениях значение ν_r соответствует около 32 МГц и около 21 МГц для аквакомплексов Y и La , соответственно, а количество сольватных групп OH_2 , структурированных вокруг иона в пределах сольватной оболочки, не оказывает определяющего влияния на значение частоты. Определяющим является размер сольватной оболочки, а точнее – надмолекулярного образования, состоящего из сольватных групп.

Для подтверждения существования эффекта индуцированного, ориентированного дрейфа катионных аквакомплексов были выполнены эксперименты, техника которых аналогична ранее проведенным [1], с проведением рентгено-флюоресцентного анализа (РФА) состава проб в различных относительно потенциального электрода точках

разделительной ячейки. РФА проводился на установке, в которой характеристический спектр возбуждался тормозным излучением хромового анода и регистрировался планарным полупроводниковым $Si(Li)$ детектором: БДЕР КА 7К. При этом использовался режим рентгеновской трубки: 20 кВ, 100 мкА.

Изменение концентрации элемента определялось по изменению интенсивности его линии, нормированной на интенсивность линии аргона. Отбор проб производился после 6 часов действия асимметричного поля высокой частоты на водный раствор солей $MgCl_2$ и $CaCl_2$ с концентрацией 2 г/литр. Частота поля составляла 5 кГц. Эксперименты показали следующее.

При амплитуде напряженности поля в первом (положительном) полупериоде 5.7 В/см и коэффициенте асимметрии 0 (второй полупериод “срезан”) наблюдается ориентированный дрейф сольватированных катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} от потенциального к заземленному электроду с преимущественным возбуждением дрейфа катионов Mg^{2+} : $C_{Mg}/C_{Ca} \approx 1.232/1.056$.

При амплитуде напряженности в первом полупериоде 6.5 В/см и коэффициенте асимметрии 0.5 наблюдался ориентированный дрейф сольватированных катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} из центральных секций разделительной ячейки в сторону заземленного и потенциального электродов с преимущественным возбуждением дрейфа катионов Ca^{2+} . У заземленного электрода отношение концентраций $C_{Ca}/C_{Mg} \approx 1.516/1.213$, у потенциального – 1.539/1.131.

Увеличение амплитуды напряженности до 14.5 В/см при том же коэффициенте асимметрии приводит к установлению дрейфа аквакомплексов от заземленного к потенциальному электроду с преимущественным возбуждением дрейфа катионов Ca^{2+} . У заземленного электрода концентрации Ca и Mg уменьшаются, в центральной ячейке возрастают, образуя отношение $C_{Ca}/C_{Mg} \approx 1.173/1.088$, и еще более возрастают у потенциального электрода: $C_{Ca}/C_{Mg} \approx 1.377/1.351$.

Таким образом, имеет место устойчивый эффект ориентированного, селективного дрейфа катионных аквакомплексов в асимметричном электрическом поле высокой частоты.

Размеры надмолекулярного образования – “кластера”. Из общих физических рассуждений следует, что основная величина, определяющая размер надмолекулярного образования – “кластера”, это электрический потенциал и его распределение вокруг иона (катиона или аниона), находящегося в сплошной среде, образованной полярными молекулами воды.

Предположим, что к распределению заряда вокруг иона приложимо уравнение Пуассона, связывающее плотность заряда с потенциалом:

$$\nabla^2 \psi = -4\pi \cdot \rho / \epsilon, \quad (1)$$

где ∇^2 – оператор Лапласа; ψ – потенциал; ρ – плотность заряда; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Для концентраций соли в водных растворах, обеспечивающих выполнение условия $n_i \ll n_{H_2O}$, где n_{H_2O} – количество молекул воды в единице объема, n_i – то же для количества ионов, можно предположить, что потенциал становится пренебрежимо малым на расстояниях, меньших расстояния между наиболее близко расположенными ионами. Тогда плотность заряда ρ есть не что иное, как плотность поляризационного заряда, образованного поляризацией молекул воды.

В любом случае, количество поляризованных молекул воды, имеющих потенциал ψ , определяется уравнением Больцмана $n_{pol} = \bar{n} \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$, где \bar{n} – среднее число молекул воды в единице объема раствора, U – их энергия, соответствующая потенциалу ψ , T – температура, k – постоянная Больцмана.

С учетом того, что энергия поляризованных молекул воды, имеющих потенциал ψ , определяется выражением: $U = q_{H_2O} \cdot \psi$, где q_{H_2O} – поляризационный заряд молекулы, можно записать:

$$n_{pol} = \bar{n} \cdot \exp\left(-\frac{q_{H_2O} \cdot \psi}{kT}\right). \quad (2)$$

Поляризационный заряд молекулы должен быть пропорционален заряду иона (катиона или аниона) и обратно пропорционален количеству молекул воды, которые находятся между ионом и рассматриваемой молекулой. Это количество прямо пропорционально объему сферы, которая образована этими “экранирующими” молекулами, то есть кубу расстояния между ионом и молекулой. Тогда плотность поляризационного заряда будет определяться соотношением:

$$\rho = q_{H_2O} \cdot n_{pol} = \bar{n} \cdot \frac{C \cdot q}{r^3} \cdot \exp\left(-\frac{C \cdot q \cdot \psi}{r^3 \cdot k \cdot T}\right), \quad (3)$$

где C (константа) – коэффициент пропорциональности, q – заряд иона, r – расстояние между ионом и рассматриваемой молекулой.

Выражение, определяющее значение константы C в зависимости от диэлектрических свойств воды, вряд ли может быть просто получено из общих физических соображений. Но можно констатировать, что уравнение, определяющее распределение потенциала вокруг иона, имеет вид:

$$\nabla^2 \psi = -\text{const} \cdot q \cdot f(T) \cdot \frac{1}{r^3}. \quad (4)$$

Определим соотношение, описывающее распределение потенциала вокруг иона, помещенного в диэлектрическую среду, из уравнений электростатики.

Плотность поляризационного заряда определяется соотношением:

$$\rho_{pol} = -\nabla \mathbf{P}, \quad (5)$$

в котором вектор поляризации \mathbf{P} линейно связан с вектором напряженности электрического поля \mathbf{E} , созданного ионом:

$$\mathbf{P} = \chi \cdot \varepsilon_0 \cdot \mathbf{E}, \quad (6)$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость диэлектрика, ε_0 – электрическая постоянная вакуума.

Ион, имеющий заряд q , создает в диэлектрической среде поле, распределение которого описывается соотношением:

$$\mathbf{E} = \frac{q \cdot \mathbf{r}}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa \cdot r^3}, \quad (7)$$

где $\kappa = 1 + \chi$ – относительная диэлектрическая проницаемость, \mathbf{r} – радиус-вектор, начало которого совпадает с геометрическим центром иона.

Соотношение (5) является математической моделью физического процесса появления результирующего заряда внутри диэлектрика, вызванного неоднородной поляризацией.

Учитывая, что радиальная компонента вектора напряженности электрического поля $E_r = \frac{q}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa \cdot r^2}$, а поле центрального иона сферически симметрично, легко получить соотношение:

$$\rho_{pol} = \chi \cdot \frac{q}{2 \cdot \pi \cdot \kappa} \cdot \frac{1}{r^3}. \quad (8)$$

Как и в ранее полученном соотношении (3), плотность поляризационного заряда обратно пропорциональна третьей степени расстояния, отсчитываемого от центра иона.

В отсутствие электрического поля отдельные молекулы воды случайным образом ориентированы в различных направлениях, поэтому суммарный дипольный момент в единице объема равен нулю. В электрическом поле центрального иона (катиона или аниона) сразу происходит два процесса: во-первых, индуцируется добавочный дипольный момент из-за сил, действующих на электроны (электронная поляризуемость); во-вторых, электрическое поле стремится ориентировать (выстроить) отдельные молекулы, создавая результирующий, отличный от нуля, момент в единице объема. Столкновения молекул при их хаотичном броуновском движении не позволяют им соблюдать строго фиксированную ориентацию, но формирование надмолекулярной структуры (кластера) всё же происходит.

Учитывая, что энергия диполя в электрическом поле $U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ (\mathbf{p} – дипольный момент молекулы) и то, что в состоянии термодинамического равновесия (согласно статистике Больцмана) число молекул с потенциальной энергией U пропорционально $\exp\left(-\frac{U}{k \cdot T}\right)$, можно легко получить соотношение:

$$\chi = \kappa - 1 = \frac{\mathbf{p}}{\varepsilon_0 \cdot \vec{E}} = \frac{\bar{n} \cdot p_0^2}{3 \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T}. \quad (9)$$

Таким образом:

$$\rho_{pol} = \frac{\bar{n} \cdot p_0^2}{3 \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T} \cdot \frac{q}{2 \cdot \pi \cdot \kappa} \cdot \frac{1}{r^3}, \quad (10)$$

а уравнение Пуассона запишется в виде:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\bar{n} \cdot p_0^2 \cdot q}{(\varepsilon_0 \cdot \kappa)^2 \cdot k \cdot T} \cdot \frac{1}{r^3}, \quad (11)$$

что согласуется с выражением (4), полученным из общих физических соображений.

Уравнение (11) удобно переписать в виде:

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d\psi}{dr} = \frac{a}{r^3}, \quad (12)$$

с граничными условиями $\psi(r = r_0) = \psi_0$; $\psi(r \rightarrow \infty) = 0$, где $a = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\bar{n} \cdot p_0^2 \cdot q}{(\varepsilon_0 \cdot \kappa)^2 \cdot k \cdot T}$, r_0 – ионный радиус, ψ_0 – потенциал иона. Последний легко определяется, как потенциал равномерно заряженной сферы (заряд q) с радиусом r_0 .

Решение уравнения (12) имеет вид:

$$\psi(r) = -\frac{1}{r} \left(\ln \frac{C_1}{r^a} - a \right) + C_2, \quad (13)$$

где C_1 и C_2 – константы, определяемые граничными условиями. В соответствии с граничными условиями $C_2 = 0$, а $C_1 = r_0^a \cdot \exp(r_0 \cdot \psi(r_0) + a)$. В системе СИ, значение C_1 составляет 1 для ионов Y^{3+} и Ce^{3+} . Значение a в системе СИ составляет $-1.951 \cdot 10^{-19}$ для $T = 298 K$ и $q = 3|\bar{e}|$, где \bar{e} – заряд электрона.

Напряженность электрического поля, как функция r , в сферической системе координат в случае центральной симметрии определяется соотношением:

$$E_r(r) = -\frac{d\psi}{dr} = -\frac{1}{r^2} \cdot \ln \frac{C_1}{r^a}. \quad (14)$$

Теоретические и экспериментальные исследования процессов формирования нанометровых функциональных структур [6] показали, что за счет диполь-дипольного взаимодействия молекул воды возможно образование молекулярных мостиков в межэлектродном зазоре. При этом существует критическое электрическое поле E_{cr} для образования молекулярных мостиков:

$$E_{cr} = \frac{1}{\alpha} \cdot [(p_0^2 + 2 \cdot \alpha \cdot k \cdot T)^{1/2} - p_0], \quad (15)$$

где α – поляризуемость молекулы воды.

При $E > E_{cr}$ поляризованные молекулы будут связаны диполь-дипольным взаимодействием и ориентированы в направлении поля центрального иона. При $E < E_{cr}$ тепловое движение молекул должно разрушать мостики. Радиус кластера можно оценить из условия $|E| = |E_{cr}|$, то есть из соотношения:

$$\frac{1}{r_{cl}^2} \cdot \ln \frac{C_1}{r_{cl}^a} \approx \frac{1}{\alpha} [(p_0^2 + 2 \cdot \alpha \cdot k \cdot T)^{1/2} - p_0]. \quad (16)$$

Данное условие означает, что при $r = r_{cl}$ поле центрального иона “уравновешивается” противоположно направленным полем “мостика” выстроившихся диполей. То есть “шуба” из выстроившихся диполей экранирует центральный ион.

Решение трансцендентного уравнения (16) дает значение $r_{cl} \approx 0.276$ мкм для случая $T = 298 K$ и катиона Y^{3+} , что соответствует $\nu_r \approx 1.48$ кГц.

Проведенные эксперименты и построенные физические модели указывают на существование явления электроиндуцированного селективного дрейфа аквакомплексов в водных растворах солей при наложении на последние асимметричного электрического поля высокой частоты. Явление обусловлено возбуждением вращательно-поступательного

движения надмолекулярных образований – “кластеров”, которые формируются из полярных молекул воды вокруг центральных ионов растворенной соли. Радиус “кластера” составляет величину, лежащую в пределах от нескольких сотен диаметров молекулы воды до нескольких микрон. “Рабочие” частоты асимметричного электрического поля лежат в диапазоне от сотен герц до единиц килогерц при его напряженности порядка единиц V/cm .

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Б о й к о В. И., К а з а р я н М. А., Ш а м а н и н И. В., Л о м о в И. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 7, 28 (2005).
- [2] Э р д е и - Г р у з Т. Основы строения материи. Пер. с нем. В.Ф. Смирнова. Под ред. и с предисл. Г.Б. Жданова. М., Мир, 1976.
- [3] С т и ш к о в Ю. К., С т е б л я н к о А. В. ЖТФ, **67**, N 10, 105 (1997).
- [4] М о к р о у с о в Г. М., Г о р л е н к о Н. П. Физико-химические процессы в магнитном поле. Томск, Изд-во Том. ун-та, 1988.
- [5] К а р а п е т ь я н ц М. Х., Д р а к и н С. И. Строение вещества. М., Высшая школа, 1970.
- [6] Н е в о л и н В. К. Электронная промышленность, N 10, 8 (1993).

Поступила в редакцию 29 марта 2006 г.