

УДК 537.29

РАЗМЕРЫ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ИОНОВ – КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

М. А. Казарян, И. В. Шаманин, И. В. Ломов, С. Ю. Долгополов

В работе проведены оценки размеров сольватированных ионов – кластеров в приближении ориентированной ассоциации поляризованных молекул растворителя вокруг ионов и в приближении существования самосогласованного поля в объеме раствора. Установлено, что значение концентрации соли в растворе определяет применимость одного из рассмотренных приближений. При большой концентрации размер кластера сильно зависит от ϵ значения. Увеличение концентрации вызывает возрастание частоты максимального проявления эффекта электроиндуцированного селективного дрейфа сольватированных ионов.

Состояние проблемы. При растворении происходит комплексообразование, в результате чего формируются надмолекулярные образования – в водных растворах гидратированные аквакомплексы. Образование аквакомплексов объясняется взаимодействием катионов (анионов) с молекулами воды. Аквакомплексы, в свою очередь, также гидратированы. То есть вокруг каждого из них координированы молекулы воды (сольватные группы).

Из общих физических соображений 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.

В работе [1] было показано, что радиус кластера можно оценить из условия:

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

где $a = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\bar{n} \cdot p_0^2 \cdot q}{(\epsilon_0 \cdot \aleph)^2 \cdot k \cdot T}$, $\aleph = 1 + \chi$ – относительная диэлектрическая проницаемость, q – заряд иона, ϵ_0 – электрическая постоянная вакуума, \bar{n} – среднее число молекул (воды) в единице объема раствора, r_{cl} – радиус кластера, C_1 – константа, определяемая значением a и свойствами иона, α – поляризуемость молекулы воды, T – температура, k – постоянная Больцмана, \vec{p}_0 – дипольный момент одной молекулы воды.

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

Решение трансцендентного уравнения (1) дает значение $r_{cl} \approx 0.276$ мкм для случая $T = 298$ К и катиона Y^{3+} .

Определенные таким образом размеры кластеров позволили оценить характерные значения частот электрического поля, при которых следует ожидать проявления эффекта электроиндуцированного дрейфа аквакомплексов в водных растворах солей [2]. Действительно, ориентированный дрейф наблюдался экспериментально при частотах, составляющих единицы кГц. Использование эффекта для элементного обогащения водного раствора смеси солей иттрия и церия при частоте асимметричного электрического поля 1.6 кГц обеспечивало полный коэффициент разделения катионов указанных металлов, равный 1.0068.

Дальнейшие экспериментальные исследования условий максимального проявления эффекта показали, что в определенных случаях полный коэффициент разделения достигает больших значений при существенно меньших частотах. Это вызвало необходимость проведения оценок размеров кластеров с использованием других допущений и приближений.

Самосогласованное поле в водном растворе соли. Как и прежде будем считать, что каждый катион (анион) вызывает поляризацию окружающего растворителя (воды): вокруг каждого катиона (аниона) образуется “атмосфера” с избытком поляризованных молекул воды, экранирующая поле катиона (аниона). Обобщенная электронная оболочка каждой поляризованной молекулы воды деформирована относительно невозмущенной конфигурации, когда полный спин молекулы равен нулю. Возмущение вызвано действием электрического поля катиона (аниона). Деформация оболочки приводит к тому, что часть заряда двух протонов или двух электронов, входящих в состав молекулы воды, будет некомпенсирована в определенной части той области пространства, которую занимает невозмущенная электронная оболочка. Эта некомпенсированная часть заряда представляет собой поляризационный заряд молекулы воды в неоднородном электриче-

ском поле заряженной частицы – катиона (аниона). При этом поляризационный заряд молекул воды определяется зарядом частицы, которую они экранируют. Сумма поляризационных зарядов всех молекул, ассоциированных вокруг одной частицы, равна заряду частицы (по абсолютному значению). Кроме того, поляризационный заряд положительный, если молекулы воды экранируют анион, и отрицательный, если они экранируют катион. Эта “атмосфера” (“шуба”) с избытком поляризованных молекул воды и представляет собой сольватную оболочку.

В соответствии с представлением о самосогласованном поле [3] существует такое распределение электрического поля в системе взаимодействующих заряженных частиц, которое создает распределение частиц, возбуждающее в свою очередь это поле. Раствор соли можно рассматривать как систему взаимодействующих катионов, анионов, положительно и отрицательно поляризованных молекул воды. Конечно, в растворе есть и неполяризованные молекулы воды, но их распределение (в первом приближении) не влияет на распределение заряженных частиц.

Для нахождения самосогласованного поля по прежнему будем использовать уравнение Пуассона:

$$\Delta\varphi = -4\pi q \quad (2)$$

и распределение Больцмана:

$$n_k = \tilde{n}_k \exp\left(-\frac{Z_k e \varphi}{kT}\right), \quad (3)$$

где n_k – концентрация частиц с зарядовым числом Z_k в точке с потенциалом φ . Для электронов, например, $Z = -1$. Но в растворе нет свободных электронов. Для катионов $Z = m$, а для анионов $Z = -m$, где m – валентность металла, соль которого растворена. \tilde{n}_k в распределении (3) – это концентрация частиц с зарядовым числом Z_k в точке с нулевым потенциалом, равная средней концентрации этих частиц по всему объему раствора.

Далее индексом “ i ” будем обозначать катионы, индексом “ a ” – анионы, “ p^+ ” – поляризованные и находящиеся вокруг анионов молекулы воды, “ p^- ” – молекулы воды вокруг катионов.

Средние концентрации \tilde{n}_k удовлетворяют условию квазинейтральности:

$$\sum_i \tilde{n}_i Z_i + \sum_a \tilde{n}_a Z_a + \sum_{p^+} \tilde{n}_{p^+} Z_{p^+} + \sum_{p^-} \tilde{n}_{p^-} Z_{p^-} = 0, \quad (4)$$

которое отражает тот факт, что раствор в целом (извне) нейтрален.

Также имеют место следующие условия:

$$\begin{aligned}\sum_i \tilde{n}_i Z_i &= -\sum_a \tilde{n}_a Z_a, \\ \sum_a \tilde{n}_a Z_a &= \sum_{p^+} \tilde{n}_{p^+} Z_{p^+}, \\ \sum_i \tilde{n}_i Z_i &= \sum_{p^-} \tilde{n}_{p^-} Z_{p^-},\end{aligned}\quad (5)$$

в которых учтено, что зарядовые числа катиона и аниона равны по абсолютному значению, но противоположны, а зарядовые числа поляризованных молекул воды определяются тем, вокруг чего они ассоциированы: вокруг анионов $Z_{p^+} > 0$, а вокруг катионов $Z_{p^-} < 0$.

Таким образом,

$$\sum_k \tilde{n}_k Z_k = 0, \quad k = I, a, p^+, p^-. \quad (6)$$

Также имеют место следующие связи:

$$\begin{aligned}Z_a = -Z_i = Z; \quad Z_{p^-} = \frac{1}{N_a} Z_a; \quad Z_{p^+} = \frac{1}{N_i} Z_i; \\ \tilde{n}_{p^-} = N_a \tilde{n}_a; \quad \tilde{n}_{p^+} = N_i \tilde{n}_i; \quad \tilde{n}_a = \tilde{n}_i = n_m;\end{aligned}\quad (7)$$

где N_a – число молекул воды, ассоциированных вокруг одного аниона; N_i – число молекул воды, ассоциированных вокруг одного катиона; Z – валентность металла, соль которого растворена; n_m – концентрация молекул соли в растворе, если считать их не диссоциировавшими.

Объемный заряд таким образом

$$q = e \sum_k Z_k n_k, \quad (8)$$

где e – модуль заряда электрона (в системе СИ $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл). Соотношение (8) очень сходно с выражением (6) с той существенной разницей, что в нем стоит значение концентрации частиц в той точке, в которой определяется потенциал самосогласованного поля.

Уравнение Пуассона переписывается в виде:

$$\Delta\varphi = -4\pi e \sum_k Z_k \tilde{n}_k \exp\left(\frac{Z_k e\varphi}{kT}\right). \quad (9)$$

Используя разложение экспоненциальной функции в ряд и учитывая связи (5) и (7), можно получить:

$$\sum_k Z_k \tilde{n}_k \exp\left(\frac{Z_k e \varphi}{kT}\right) \approx \frac{Z^2 e n_m \varphi}{kT} \left(2 + \frac{1}{N_i} + \frac{1}{N_a}\right). \quad (10)$$

Даже если имеет место не более чем вторичная гидратация, в гидратной оболочке будет сосредоточено более 10 молекул воды. Поэтому можно считать, что $2 \gg 1/N_i$ и $2 \gg 1/N_a$. С учетом этого уравнение Пуассона примет вид:

$$\Delta\varphi = -\frac{8\pi Z^2 e}{kT} \cdot \varphi. \quad (11)$$

Решение (11) для сферически симметричного распределения потенциала вокруг точечного заряда (катиона или аниона) имеет вид:

$$\varphi = \frac{C}{r} \exp(-\chi r), \quad (12)$$

где постоянная экранирования

$$\chi = \left(\frac{8\pi e^2}{kT} Z^2 n_m\right)^{0.5}. \quad (13)$$

Обратная величина $l = 1/\chi$ называется длиной экранирования и можно считать, что ее значение определяет радиус сольватной оболочки, в пределах которой выстраиваются поляризованные молекулы воды. Они и экранируют поле катиона (аниона).

Таким образом, значение радиуса кластера (сольватированного катиона или аниона) можно оценить, воспользовавшись соотношением:

$$r_{cl} \approx \left(\frac{8\pi e^2}{kT} Z^2 n_m\right)^{-0.5}. \quad (14)$$

Характерные значения частот возбуждения эффекта. В таблице 1 приведены значения частот, соответствующих различным составляющим вращательно-поступательного движения катионных аквакомплексов, и значения частот, соответствующих переходу колебательных движений во вращательные. При этом радиусы кластеров определялись из условия (1). Частоты перехода колебательных движений во вращательные определяются соотношением [4]:

$$\nu_0 \cong h/(8\pi^2 I), \quad (15)$$

где h – постоянная Планка, I – момент инерции системы связанных частиц. Данное соотношение имеет силу в предположении, что кластер можно рассматривать как линейную систему двух жестко связанных частиц (ион и сольватная оболочка), а колебательное движение любой из частиц вызывает вращение кластера как целого.

В условиях достижения относительной подвижности кластеров, необходимой для активации процесса селективного дрейфа под действием поля, эти частоты можно рассматривать как наименьшие частоты собственных свободных движений кластеров. Более широкий диапазон частот собственных движений кластеров, связанный со свободными вращательно-поступательными движениями, может быть представлен в виде набора частот разрешенных квантовых уровней свободного вращения:

$$\nu = J(J+1)h/(8\pi^2 I), \quad (16)$$

и частот поступательного движения тела:

$$\nu = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)h/(8\mu d^2), \quad (17)$$

где J – квантовое число, $n_{x,y,z}$ – проекции вектора вращения на координатные оси, d – размер кластера, μ – приведенная масса кластера. Под частотой поступательного движения подразумевается частота, соответствующая вращению всего кластера (иона вместе с сольватной оболочкой) как целого, когда друг в друга преобразуются совокупности всех трех основных направлений колебаний.

Если в формулах (15)–(17) форму кластера принять сферической – “нулевое” приближение, то можно положить, что $J+1$, $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 1$. Число молекул воды (сольватных групп) в кластере, имеющем радиус r_{cl} , равно g , $d = 2r_{cl}$, $r_{cl} = rg^{1/3}$, $r = (3V/(4\pi))^{1/3}$, где r , V – радиус и объем сольватной группы, соответственно. При этом $I = K_r \mu r_{cl}^2$, K_r – коэффициент, равный отношению момента инерции, соответствующего вращению сольватной оболочки вокруг иона, к среднему значению проекции колебательного момента на ось вращения. Этот коэффициент характеризует интенсивность кориолисова взаимодействия [5] (имеется в виду аналогия кориолисовым силам в классической механике). Он имеет значение 0.4 при вращении сольватной оболочки вокруг катиона (аниона) и 1.4 – при вращении вокруг оси, проходящей касательно поверхности кластера. Поскольку масса сольватной оболочки значительно превосходит массу иона, положения центра тяжести (центра инерции) и иона практически совпадают. Значения частот, представленные в таблице 1, получены по соотношениям (15)–(17)

для $J = 1$ (минимальные значения). Эти значения соответствуют случаю, когда образован только один аквакомплекс, и позволяют лишь оценить значения частот, которых следует ожидать в экспериментах.

Т а б л и ц а 1

Частоты для ионов Y^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} при температуре 298 К при r_{cl} , полученных из (1)

Катион	Радиус сольватной оболочки, r_{cl} , мкм	Число молекул H_2O в сольватной оболочке, 10^9 шт.	Кооперативное вращательное движение молекул H_2O , объединенных в сольватную оболочку относительно оси, проходящей на расстоянии $R = r_{cl}$ от центра тяжести, $K_r = 1.4$; кГц	Кооперативное вращательное движение молекул H_2O , объединенных в сольватную оболочку относительно центра тяжести, $K_r = 0.4$; кГц	Частота вращательного движения кластера как целого, кГц	Частота перехода колебательного движения во вращательное, кГц; $K_r = 0.4$
Y^{3+}	0.275478	2.93	1.058	3.70398	1.828	1.852
Ce^{3+}	0.275433	2.929	0.67298	2.35544	1.162	1.178
La^{3+}	0.275127	2.919	0.6793	2.37767	1.173	1.189

В таблице 2 приведены значения частот, соответствующие тем же составляющим движения кластеров для значений радиусов кластеров, полученных по соотношению (14), при той же температуре 298 К. Концентрация соли в воде при этом составляет 2 г/л.

Видно, что в этих приближениях проявления эффекта электроиндуцированного селективного дрейфа катионных аквакомплексов следует ожидать при частотах электрического поля, не превышающих единиц Гц. При этом, как следует из соотношения (14), размер кластера обратно пропорционален квадратному корню из значения концентрации соли в воде. Значения частот, в свою очередь, обратно пропорциональны значению момента инерции кластера.

Т а б л и ц а 2

Частоты для ионов Y^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} при температуре 298 К (приближение самосогласованного поля)

Катион	Радиус сольватной оболочки, r_{cl} , мкм	Число молекул H_2O в сольватной оболочке, 10^{14} шт.	Кооперативное вращательное движение молекул H_2O , объединенных в сольватную оболочку относительно оси, проходящей на расстоянии $\tilde{h} = r_{cl}$ от центра тяжести, $K_r = 1.4$; кГц	Кооперативное вращательное движение молекул H_2O , объединенных в сольватную оболочку относительно центра тяжести, $K_r = 0.4$; кГц	Частота вращательного движения кластера как целого, кГц	Частота перехода колебательного движения во вращательное, кГц; $K_r = 0.4$
Y^{3+}	12.73	2.891	0.496	1.73	0.86	0.87
Ce^{3+}	13.86	3.732	0.266	0.93	0.46	0.47
La^{3+}	13.84	3.716	0.268	0.94	0.46	0.47

Момент инерции пропорционален приведенной массе кластера, то есть количеству молекул воды в сольватной оболочке $g = (r_{cl}/r)^3$, и квадрату радиуса кластера r_{cl}^2 . Получается, что момент инерции $I \sim r_{cl}^5$, а значения частот возбуждения различных составляющих движения $\nu \sim r_{cl}^{-5}$.

Таким образом, значения частот $\nu \sim n_m^{2.5}$.

Следует ожидать, что при увеличении концентрации соли в 3–5 раз значения частот возбуждения различных составляющих движения, определенные в приближении существования самосогласованного поля в растворе возрастут в 15–60 раз.

Заключение. Значения размеров сольватированных ионов – кластеров в растворах солей, определенные в приближении ориентированной ассоциации поляризованных молекул растворителя вокруг ионов и в приближении существования самосогласованного поля в объеме раствора соли, отличаются более чем на порядок. Частоты асимметричного электрического поля, соответствующие возбуждению вращательно-поступательного движения сольватированных ионов – кластеров и определенные в этих приближениях отличаются почти на три порядка.

Вероятно, что при концентрациях соли в растворах, обеспечивающих выполнение условия $n_i \ll n_s$, где n_s – количество молекул растворителя в единице объема, n_i – то же для количества ионов, то есть при концентрациях до 0.1 г/л, можно предположить, что: *потенциал становится пренебрежимо малым на расстояниях, меньших расстояния между наиболее близко расположенными ионами.* Тогда плотность заряда ρ есть ни что иное, как плотность поляризационного заряда, образованного поляризацией молекул растворителя. При концентрациях более 2 г/л процесс сольватации точнее описывается в приближении существования самосогласованного поля в объеме раствора, а значения частот максимального проявления эффекта электроиндуцированного селективного дрейфа сильно зависят от значений концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бойко В. И., Казарян М. А., Шаманин И. В., Ломов И. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 7, 23 (2006).
- [2] В. И. Бойко, М. А. Казарян, И. В. Шаманин, И. В. Ломов. Альтернативная энергетика и экология, N 12(44), 38 (2006).
- [3] Д. А. Франк-Каменецкий. Лекции по физике плазмы (М., Атомиздат, 1968).
- [4] Т. Эрдеи-Груз. Основы строения материи. Пер. с нем. В.Ф. Смирнова. Под ред. Г.Б. Жданова. М., Мир, 1976.
- [5] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория (М., Наука, 1974).

Поступила в редакцию 28 марта 2007 г.