

01;02;12

©1993 г.

## ИЗМЕРЕНИЕ ЭНЕРГИИ И СИЛЫ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ

А. А. Полянов

Предложен новый метод измерения энергии и силы диполь-дипольного взаимодействия, основанный на взаимосвязи энергии межмолекулярного взаимодействия с временем диэлектрической релаксации (ВДР). При этом определяется концентрационная зависимость ВДР и выделяется линейный участок этой зависимости в области перехода от бесконечно разбавленного раствора к концентрациям, при которых становятся обнаруживаемыми (по ВДР) силы диполь-дипольного взаимодействия. Данные ВДР на этом линейном участке принимаются для расчета энергии и силы межмолекулярного взаимодействия. Имеется удовлетворительное согласие полученных данных с теоретическими.

Диполь-дипольные взаимодействия молекул обнаруживаются во всех случаях несферического распределения электронной плотности молекул. Дипольные силы между нейтральными (со связанными зарядами) молекулами являются наиболее существенными на стадии формирования надмолекулярной структуры вещества: они предопределяют направленность и интенсивность химических связей. Прямые методы измерения диполь-дипольных сил на расстояниях, соизмеримых с размерами самих молекул, до настоящего времени отсутствуют [1-3].

Предлагаемый для обсуждения диэлектрический метод измерения энергии и силы диполь-дипольного взаимодействия основан на измерении параметров нерезонансного взаимодействия электромагнитного поля с системой дипольных молекул, статистически распределенных в матрице недипольного растворителя. В качестве меры этого взаимодействия принимается коэффициент диэлектрических потерь  $\epsilon''$ , определяемый на одной из частот, соответствующей области диэлектрической релаксации.

Величина  $\epsilon''$  непосредственно связана с временем диэлектрической релаксации [4]

$$\tau = \frac{\Delta\epsilon''}{2\pi f \Delta\epsilon'}, \quad (1)$$

где  $\Delta\epsilon''$  и  $\Delta\epsilon'$  — приращения мнимой и действительных составляющих диэлектрической проницаемости, обусловленные введением в недипольный растворитель дипольной добавки  $N$ ;  $f$  — рабочая частота.

Уравнение (1) справедливо в приближении применимости релаксационной теории Дебая [4]. В свою очередь активационная природа диэлектрической поляризации [5] предопределяет непосредственную связь между временем диэлектрической релаксации  $\tau$  и параметрами внутри- и межмолекулярного взаимодействия (ММВ) [6]. В первом приближении ее можно представить в больцмановско-аррениусовском виде [4,6]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\tau_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $U_a$  — энергия активации процесса диэлектрической поляризации.

Согласно (2), ориентация дипольных молекул под действием внешнего электрического поля становится возможной только в газоподобном состоянии в момент преодоления энергетического барьера  $U_a$ . Этим барьером в случае разбавленных растворов является эффективный потенциал, создаваемый ближним молекулярно-атомным окружением вблизи дипольной молекулы [6]. Отличительной особенностью диэлектрического метода является так называемое дипольное приближение [4], которое заключается в том, что диэлектрическая поляризация (сопровождаемая диссипацией энергии поля) связана с вращательным движением дипольных молекул во внешнем электромагнитном поле.

Сейчас возможности диэлектрического метода существенно расширены в связи с созданием аппаратуры, обеспечивающей измерение времени релаксации в широком диапазоне концентраций, включая область бесконечного разбавления [4]. Тем самым стало возможным определение зависимости энергии взаимодействия от расстояния  $r$  между молекулами, соответствующей “диэлектрической” функции  $U_g(r)$ . В общем случае ее можно представить в виде суммы составляющих парного потенциала

$$U_g(r) = U_{11} + U_{12} + U_{22}, \quad (3)$$

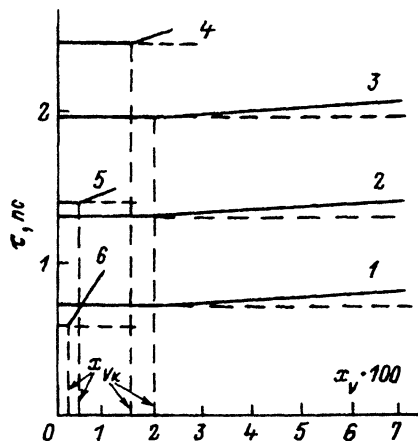
где  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  и  $U_{12}$  — потенциалы взаимодействия между молекулами растворителя (1-1), между дипольными молекулами растворенного вещества (2-2) и между “разными” молекулами раствора (1-2).

Наиболее простой вид потенциала  $U_g(r)$  принимает при рассмотрении бесконечно разбавленных растворов в недипольных растворителях. Тогда взаимодействия типа  $U_{22}$  должны отсутствовать (в силу  $r \rightarrow \infty$ ), когда

$$U_\infty = U_g(r = \infty) = U_{12} + U_{11}. \quad (4)$$

В предположении жестких внутримолекулярных связей межмолекулярный потенциал имеет простейший вид. Обычно потенциал ММВ представляют в виде разложения в степенной ряд по мультипольным моментам [1]. Каждый из потенциалов по (3) и (4) содержит в себе дисперсионную и поляризационную составляющие. При относительно небольших концентрациях раствора, для которых ближнее окружение дипольных молекул сохраняется таким же, как и в бесконечно разбавленном растворе, потенциалы (3) и (4) будут различаться на величину

$$U_g(r) - U_\infty = U_{22} = \frac{-2p^4}{3\epsilon kT r^6}, \quad (5)$$



Концентрационные зависимости времени релаксации растворов в области перехода от бесконечного разбавления и концентрации, соответствующих диполь-дипольным взаимодействиям (растворитель-гексан).

1 — метиленхлорид, 2 — метилйодид, 3 — хлороформ, 4 — бромформ, 5 — ацетон, 6 — этанол;  
 $x_v$  — концентрация в объемных полях;  
 $x_{vk}$  — “критические” концентрации, соответствующие переходу в область диполь-дипольного взаимодействия.

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя,  $p$  — дипольный момент,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $r$  — расстояние между дипольными молекулами. Здесь потенциал  $U_{22}$  (первый член мультипольного разложения энергии ММВ [1]) представляет энергию диполь-дипольного взаимодействия при относительно больших расстояниях  $r$ , при которых вкладом от взаимодействий  $O(r^3)$  более высоких электрических моментов (диполь-квадрупольных, квадруполь-квадрупольных, квадруполь-октупольных и т.п.) можно пренебречь.

Принимая времена релаксации по (2), соответствующие потенциалам  $U_g(r)$  и  $U_\infty$ , и составляя их отношение, получаем

$$U_{p-p} = kT \ln \frac{\tau(r)}{\tau_\infty} \approx kT \frac{\Delta\tau}{\tau_\infty}, \quad (6)$$

где  $\Delta\tau = \tau(r) - \tau_\infty$ , приращение  $\Delta\tau$  соответствует области диполь-дипольного взаимодействия,  $\tau_\infty$  — время релаксации молекул в бесконечно разбавленном растворе.

Уравнение (6) позволяет непосредственно по экспериментальным данным определить энергию диполь-дипольного взаимодействия. В качестве примера на рисунке показаны концентрационные зависимости времени релаксации ряда растворов дипольных веществ в гексане. Выбор гексана объясняется его относительно небольшим среди прочих растворителей активационным барьером, обеспечивающим сравнительно низкий порог обнаружения диполь-дипольных взаимодействий. Для исследования выбраны наиболее простые молекулы (хлороформ, бромформ, метилйод, метиленхлорид), имеющие жесткие внутримолекулярные связи. При “критических” концентрациях  $x_{vk}$  зависимостей  $\tau(x_v)$  наблюдается (см. рисунок) характерный излом, свидетельствующий о присутствии при концентрациях  $x_v \gtrsim x_{vk}$  дополнительной составляющей энергии молекулярного взаимодействия. Согласно (5), ею является энергия  $U_{p-p}$  диполь-дипольного взаимодействия. Здесь концентрации  $x_{vk}$  раствора соответствует расстояние между молекулами, при котором энергия  $U_{p-p}$  вызывает превышение  $\tau_\infty$ . А линейно нарастающий участок зависимости  $\tau(x_v)$ , по всей видимости, следует отнести к области действия

диполь-дипольных сил взаимодействия. Выразим количество дипольных молекул в растворе через измеряемые величины

$$N_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{m_2 N_A}{M_2 V} = \frac{\rho_2 V_2 N_A}{M_2 V} = \frac{\rho_2 N_A x_{V2}}{M_2}, \quad (7)$$

где  $N_A$  — число Авогардо,  $n_2$  — количество молекул в объеме  $V$  раствора,  $m_2$  — масса дипольного компонента в растворе,  $\rho_2$  и  $M_2$  — массовая плотность и молярная масса дипольного вещества.

В растворе среднее расстояние между дипольными молекулами можно выразить через  $N_2$ , т.е.  $r_p^3 = 1/N_2$ . Тогда с учетом (7) уравнение (5) можно привести к виду

$$U_{22} = \frac{-2p^4 \cdot 2^6}{3\epsilon kT} \left( \frac{\rho_2 N_A}{M_2} \right) x_{V2}^2. \quad (8)$$

При определении эффективного потенциала диполь-дипольного взаимодействия временной молекулы с ее ближайшим дипольным окружением необходимо учесть координационное число  $\eta$ . Кроме того, при суммировании парных энергий  $U_{22}$  по-видимому, следует учесть корреляционный коэффициент  $1/2$  [7]. Тогда

$$\langle U \rangle = \frac{-64p^4 \eta}{3\epsilon kT} \left( \frac{\rho_2 N_A}{M_2} \right)^2 x_{V2}^2. \quad (9)$$

Теоретические по (9) и экспериментальные по (6) величины эффективных потенциалов диполь-дипольного взаимодействия приведены в таблице. Здесь же приведены исходные величины, входящие в принимаемые для расчета уравнения. Наилучшее согласие измеренных величин  $\langle U \rangle$  с ожидаемыми по (9) получено для метиленхлорида и метилйодида. Существенно хуже согласуются эти величины для молекул хлороформа и бромформа, хотя они наравне с метиленхлоридом и метилйодидом удовлетворяют требованию жесткости внутримолекулярных связей. Здесь, по-видимому, существенным становится диэлектрическое трение, зависящее в основном от эффективных зарядов на атомах соответствующих молекул. Наряду с дебаевским вкладом в величину  $\tau$  диэлектрическое трение дает свой вклад в  $\tau$  и тем больший, чем больше эффективный заряд этой молекулы. К сожалению, разделить эти вклады не удалось [8]. Хотя в качественном отношении понятно, что не учтенный в (6) недебаевский вклад в случае молекул метиленхлорида и метилйодида значительно меньше по сравнению с молекулами хлороформа и бромформа; у последних "открытые" поверхности заряда трех атомов хлора и брома оказываются наибольшими, обуславливая интенсивное взаимодействие их с молекулярным окружением соответствующего растворителя.

Неплохое согласие между экспериментальной и теоретической величинами  $\langle U \rangle$  получено для ацетонового раствора. Абсолютного согласия для ацетона и не ожидалось, поскольку он не столь хорошо по сравнению с молекулами галогенопроизводных метана удовлетворяет условию жесткости внутримолекулярных связей; у его молекул имеется заторможенное вращение метильных групп относительно  $C-C$ -связей [9]. Еще большие различия между величинами  $\langle U \rangle$ , рассчитанными по (6) и (9), наблюдаются в случае этанолового раствора. Это объясняется тем, что

Гексановый раствор с дипольным компонентом	$M$ , а.е.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Дипольный момент $p$ , $D$	Время релаксации $\tau$ , пс	Критическая концентрация	$\langle U \rangle$ в ед.кТ по (9)	$\langle U \rangle$ в ед.кТ по (6) (эксперимент)
Метиленхлорид	85	1.34	1.61	0.65	0.02	0.17	0.2
Метилйодид	142	2.28	1.55	1.3	0.015	0.08	0.1
Хлороформ	120	1.5	1.2	2.2	0.02	0.03	0.1
Бромформ	253	2.9	1.0	2.5	0.015	0.002	0.06
Ацетон	58	0.8	2.8	1.5	0.01	0.08	0.1
Этанол	46	0.79	1.5-1.6	0.3	0.002	0.0002	0.5

молекулы этанола обладают повышенной ассоциирующей способностью. А нежесткость их внутримолекулярных связей (вращение гидроксильной группы относительно  $C-O$ -связи) приводит к существенному изменению эффективной подвижности молекулы и соответственно ее эффективного времени релаксации [5,10].

По данным межмолекулярных потенциалов  $\langle U \rangle$ , согласно (6), можно рассчитать силы диполь-дипольного взаимодействия

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\frac{kT}{\Delta r} \ln \frac{r(\Delta r)}{\tau_\infty} \approx -\frac{kT \Delta \tau}{\tau_\infty \Delta r}, \quad (10)$$

где  $\Delta r$  — смещение молекулы в пределах линейного отклика ее на внешнее воздействие.

Для этого достаточно иметь данные измерений  $\Delta \tau$ , соответствующие приращению  $\Delta r$  на линейном участке зависимости  $\tau(r)$  (см. рисунок). Подстановка в (10) характерных величин для исследованных растворов (вблизи  $x_{VK}$ ) дает по порядку величин силы  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  дн. Эти силы удерживают дипольные молекулы на равновесных расстояниях  $r$ , соответствующих по порядку величин  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  см.

Наиболее существенным для рассматриваемого метода измерения параметров ММВ является появившаяся возможность измерения  $\tau_\infty$  и приращения  $\Delta \tau$  вблизи границы бесконечного разбавления растворов. В принципиальном отношении, имея опорную точку в виде  $\tau_\infty$ , наряду с энергией и силой диполь-дипольного взаимодействия становится возможным выйти на измерения сил и энергий ММВ более высоких электрических моментов (диполь-квадрольных, квадруполь-квадрупольных и т.д.), а затем и потенциальной функции  $U(r)$  по (6) [6].

Величина  $\tau_\infty$  оказалась ключевой еще в одном важном аспекте. Она обеспечивает принципиальную возможность разделения центральных и нецентральных сил взаимодействия. Действительно, в приближении отсутствия направленных сил взаимодействия между молекулами в бесконечно разбавленных растворах в уравнении (2) энергия активации  $U_a$  представляет собой энергию дисперсионного взаимодействия. Поэтому

уравнение (2) позволяет непосредственно определить эффективную дисперсионную энергию ММВ в отличие от направленных электростатических составляющих энергии ММВ по (6). Таким образом, настоящие исследования подтверждают принципиальную возможность “прямого” измерения методом диэлектрической релаксации составляющих энергии и силы ММВ, в том числе энергии и силы диполь-дипольного взаимодействия вблизи границы бесконечного разбавления растворов дипольных молекул в недипольных растворителях.

### Список литературы

- [1] *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
- [2] *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 389 с.
- [3] *Бараш Ю.С.* Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
- [4] *Потапов А.А.* Диэлектрический метод исследования вещества. Иркутск, 1990. 256 с.
- [5] *Потапов А.А.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 10. С. 1410–1417.
- [6] *Потапов А.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 671–679.
- [7] *Гуриков Ю.В.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 2. С. 439–441.
- [8] *Потапов А.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1345–1350.
- [9] *Потапов А.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2370–2379.
- [10] *Потапов А.А.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 11. С. 1574–1582.

Иркутский научный центр

Поступило в Редакцию  
28 декабря 1992 г.