

УДК 539.192

ПРОЯВЛЕНИЕ В НИЗКОЧАСТОТНЫХ ИК СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ КЛАСТЕРНОЙ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ

© 2005 г. В. Н. Демидов, канд. хим. наук; В. Г. Пузенко; В. С. Либов, доктор физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург

В рамках представлений кластерно-континуального приближения метода термодинамических функционалов обобщенных внутренних координат проанализированы особенности физико-химических механизмов, приводящих к формированию в низкочастотных ИК спектрах молекулярных жидкостей полос поглощения, взаимосвязанных с кластерной трансляционной колебательной динамикой. На основе модели гармонического осциллятора получено новое соотношение, связывающее эффективный структурный параметр трансляционных межмолекулярных колебаний в жидкостях и соответствующие колебательные частоты.

Коды OCIS: 300.6250, 300.6270.

Поступила в редакцию 19.01.2005.

Введение

Поиск взаимосвязей параметров низкочастотных ИК спектров жидкостей с их термодинамическими и структурными характеристиками представляет собой фундаментальную и еще полностью далеко не решенную задачу статистической физики и спектроскопии. Анализ подходов к интерпретации низкочастотных ИК спектров поглощения жидкостей, предложенных различными исследователями, был сделан в обзоре [1]. Как известно, для частот $\nu_{\max}$ межмолекулярных квазирешеточных трансляционных колебаний молекулярных жидкостей с хорошей точностью выполняются соотношение [1]

$$\nu_{\max} = (1/2\pi\xi_0)(6V/N_A m^* \beta_T)^{1/2}, \quad (1)$$

где ξ_0 – равновесное значение эффективного структурно-энергетического параметра межмолекулярных взаимодействий (ММВ), V – молярный объем жидкости, N_A – число Авогадро, m^* – приведенная масса молекулы, β_T – коэффициент изотермической сжимаемости жидкости, а также соотношение, связывающее колебательную частоту с молярной энтальпией испарения $\Delta_V H$ жидкости [1],

$$\nu_{\max} = (1/2\pi\xi_0)(54\Delta_V H/N_A m)^{1/2} \quad (2)$$

(m – масса молекулы).

Причем, как подчеркивается в исследованиях [1–3], формирование в низкочастотных ИК спектрах трансляционных колебательных полос поглощения имеет статистический характер, а положение их максимумов $\nu_{\max}$ связано с трансляционной колеба-

тельной динамикой в жидкостях среднестатистических ассоциатов, или кластеров. Исследование динамики надмолекулярных структурных образований в жидкостях с использованием новых подходов позволяет существенно расширить представления о природе жидкого состояния [4].

С использованием термодинамического метода соотношения (1) и (2) были обобщены [5, 6]. При этом было показано, что из (1) с учетом фундаментальной термодинамической зависимости [7]

$$\Delta_V H = n(\alpha_p/\beta_T)TV, \quad (3)$$

где n – коэффициент, взаимосвязанный с полярностью образующих жидкость молекул (для неполярных и малополярных молекул $n \approx 1$), α_p – коэффициент теплового изобарического расширения жидкости, T – абсолютная температура, известной для $n = 1$ как эмпирическое соотношение Льюиса [8, 9] и теоретически обоснованной для данного частного случая в работе [10], непосредственно следует

$$\nu_{\max} = (1/2\pi\xi_0)(6\Delta_V H/\alpha_p T N_A m^*)^{1/2}. \quad (4)$$

На основе термодинамического феноменологического кластерного метода для $\nu_{\max}$ были найдены также несколько иные выражения, включающие постоянную Планка и отражающие квантовую природу возбуждения в конденсированных средах кластерных трансляционных колебательных движений [6, 11].

Вышеназванные работы [5, 6] опирались вначале на континуальную модель Онзагера–Беттчера [12], затем на оригинальный термодинамический подход

к оценке параметра ξ_0 [13] и, наконец, на кластерную модель ММВ [14], которая впоследствии была обобщена как кластерно-континуальное приближение метода термодинамических функционалов обобщенных внутренних структурных координат [15, 16].

Кластерно-континуальное приближение метода термодинамических функционалов внутренних структурных координат

Одной из особенностей развиваемого феноменологического кластерно-континуального подхода до сих пор было использование при рассмотрении межчастичных взаимодействий в конденсированных средах идеально-газового приближения. При этом модель включает совокупность соотношений [15, 16]

$$\left[\partial \tilde{U}(V^*; \xi^*) / \partial (V_{as}^* - V_{as0}^*) \right]_T = \\ = \left(\partial \tilde{U}(V^*; \xi^*) / \partial V_{as}^* \right)_T = (\alpha_p / \beta_T) T - p_{as}^* = 0, \quad (5)$$

$$p_{as}^* V_{as0}^* = RT, \quad (6)$$

$$V_{as0}^* = R\beta_T / \alpha_p, \quad (7)$$

где $\tilde{U}(V^*; \xi^*)$ – функционал молярной внутренней среднестатистической энергии жидкости по обобщенным внутренним координатам V^* и ξ^* , V_{as}^* и V_{as0}^* – молярный внутренний объем полимолекулярных структурированных квазисферических ассоциатов (надмолекулярных кластеров) и его равновесное среднестатистическое значение, p_{as}^* – равновесное полное внутреннее давление, или всестороннее внутреннее напряжение в жидкости на структурном уровне (на поверхности) ассоциатов, R – универсальная газовая постоянная.

Равновесное состояние кластера в рамках этого приближения определяется традиционным общепринятым в теории термодинамических функционалов [17] образом из условия (5) минимизации функционала $\tilde{U}(V^*, \xi^*)$. Такой подход открывает возможность для рассмотрения равновесной ситуации как частного случая и перехода к анализу системы структурная единица – окружающая среда произвольной неравновесной конфигурации.

Соотношение (6), будучи уравнением состояния кластера, как раз и отражает тот факт, что равновесное состояние выделенных кластерных единиц жидкости трактуется как квазигазовое. При этом объем v_{as}^* , равный V_{as0}^* / N_A рассматривается как определенным образом формализованный среднестатистический эффективный кластерный объем пространства, в среднем “посещаемый” одной частицей,

или объем, пронизываемый частицами, формирующими кластер, так как квазигаз может трактоваться по Пуанкаре как бесстолкновительная сплошная среда [18, 19].

В смысле статистического усреднения выделение кластера с объемом v_{as}^* аналогично построению статистически усредненной онзагеровской полости [12]. Элементарный объем Лоренца [20], напротив, представляет собой область, внутри которой проводят усреднение и которая поэтому должна быть достаточно большой для обеспечения термодинамического поведения [21]. По-видимому, одно из первых весьма эффективных применений понятия статистически усредненного элементарного молекулярного объема v в термодинамике межмолекулярных взаимодействий было сделано в работе [10].

Целью настоящей работы является более детальный, чем это было сделано ранее, анализ обоснованности квазигазового приближения применительно к описанию кластерной трансляционной колебательной динамики, а также возможностей его уточнения на базе оригинального кластерно-континуального приближения.

Выделение в рамках кластерно-континуального приближения структурного параметра, характеризующего кластерную трансляционную колебательную динамику

Использованное в кластерно-континуальном подходе квазигазовое приближение (выражение (6)) в определенном смысле имеет основание в континуальной модели Онзагера–Беттчера, в которой выделенная молекула рассматривается как “точечный” диполь [12], и может быть соотнесено с квазисвободным движением “точечной” частицы в условиях равновесия. Однако данное квазисвободное движение представляет собой трансляционное, или поступательное, движение частицы в ограниченной области пространства конденсированной среды, которая, как следствие этого, является квазисвободным подпространством. Именно поэтому эффективный равновесный объем v_{as}^* кластера, как это следует из соотношения (7), являющегося следствием (5) и (6), оказывается равным упрощенному свободному объему v_f в теории свободного объема Пригожина [22], причем данная теория интерпретирует движение частицы внутри пространства свободного объема v_f как колебание относительно положения равновесия.

По-видимому, это требует некоторого уточнения, которое по сути уже было сделано в работе [23], в которой рассматривается поступательное движение частицы внутри свободного объема. Применительно

но к нашей идеально-газовой модели следует констатировать, что соотношения (6) и (7) характеризуют также прежде всего трансляционное поступательное движение частицы, ограниченное рамками эффективного равновесного объема v_{as}^* кластера, или, в частном случае, отдельного мономера, так как (6) имеет форму уравнения состояния точечного идеального газа, для которого реально только простое трансляционное, т. е. поступательное движение частиц, и для описания которого может быть применен классический термодинамический предел.

Возникает вопрос, насколько точно выражения (6) и (7) могут отражать характеристики подпространства среды, в котором совершаются трансляционные вибрации кластера или, в частном случае, мономерной частицы среды. Решение этой проблемы чрезвычайно важно для перспектив дальнейшего применения структурно-термодинамической кластерно-континуальной модели в низкочастотной спектроскопии конденсированных сред.

Для того чтобы ответить на поставленные вопросы, необходимо более глубоко проанализировать природу кластерной трансляционной колебательной динамики молекулярных жидкостей, проявляющейся в низкочастотных ИК спектрах, а также ее отличие от трансляционной динамики в поступательном движении, для чего воспользуемся моделью гармонического осциллятора, применив ее к рассмотрению межчастичных связей в конденсированной среде.

Если принять во внимание, что в классическом пределе применительно к средней энергии выполняется принцип равного распределения по межчастичным колебательным и поступательным степеням свободы, то квантовые эффекты можно не учитывать, т. е. не принимать во внимание квантование возбуждения. В таких случаях средняя энергия любого квадратичного слагаемого в выражении для энергии при движении вдоль одной из координат в трехмерном пространстве имеет одну и ту же величину, равную $(1/2)kT$ [24]. Традиционно принято считать, что такая ситуация имеет место для случая высоких температур или низких частот, когда $kT \gg h\nu_0$ [25]. Тем не менее, как было показано в работе [6], уже для промежуточного варианта, который реализуется для жидкого состояния при температурах, близких к стандартной (298,15 К), для средней колебательной энергии может быть справедливым классическое приближение.

Средняя колебательная энергия одного моля жидкости в гармоническом приближении с учетом трехкратного вырождения [25, 26]

$$E_{\text{кол}} = 3N_A h\nu_0 / (e^{h\nu_0/kT} - 1) + (3/2)N_A h\nu_0. \quad (8)$$

Аналогичное соотношение было использовано для оценки энергий невырожденных по энергии колеба-

ний фрагментов водородной связи в алканоллах и дейтероалканоллах [27]. Для CCl_4 ($\nu_e = 49 \text{ см}^{-1}$) соотношение (8) дает величину $E_{\text{кол}}$, равную 7,35 кДж/моль, что сравнимо с $3RT = 7,31 \text{ кДж/моль}$, однако существенно меньшую, чем молярная энтальпия испарения $\Delta_v H \text{ CCl}_4$, которая при 298,15 К составляет 32,43 кДж/моль [7]. Это, с одной стороны, подтверждает возможность применения к молекулярным жидкостям квазиклассического подхода, а с другой стороны, согласуется с тем, что гармоническая модель может быть использована только в небольшой окрестности точки ξ_0^* . Однако вопрос, насколько квазиклассическая модель может отражать проявляющуюся в низкочастотных ИК спектрах кластерную трансляционную колебательную динамику, связанную с тепловым трансляционным колебательным квантовым возбуждением среднестатистических структурных единиц жидкостей, остается открытым.

Для оценки взаимосвязанной с кластерной трансляционной колебательной динамикой частоты поглощения ν_{max} , соответствующей наблюдаемому максимуму полосы поглощения в низкочастотных ИК спектрах, расширим рамки кластерно-континуального приближения, совместив его с известным подходом, основанным на применении понятия о полном потенциале ММВ $\Phi(\xi^*)$ [28–30], в частности, будем исходить из известного допущения, что в окрестности положения равновесия для межчастичного осциллятора выполняется соотношение, имеющее вид закона Гука [26]

$$u(\xi^*) = \Phi(\xi^*) = 2D_e a^2 (\xi^* - \xi_0^*)^2 = 2K(\xi^* - \xi_0^*)^2, \quad (9)$$

где $u(\xi^*)$ – средняя потенциальная энергия в расчете на две взаимодействующие частицы среды, a – эмпирическая постоянная, ξ^* и ξ_0^* – обобщенный структурный параметр межчастичных взаимодействий в жидкости (расстояние между центрами эффективного объема кластера и эффективной “дырки”) и его равновесное значение, D_e – энергия разрыва межчастичных связей.

Такой межчастичный осциллятор совершает гармонические колебания с основной частотой

$$\begin{aligned} \nu_{\text{max}} &= (a/\pi)(2D_e/m^*)^{1/2} = (1/\pi)(2a^2 D_e/m^*)^{1/2} = \\ &= (1/\pi)(2K/m^*)^{1/2} \end{aligned} \quad (10)$$

(m^* – приведенная масса частицы, равная в данном подходе массе частицы).

Дважды дифференцируя уравнение (9) по координате ξ^* , последовательно получаем

$$\partial u(\xi^*)/\partial \xi^* = F = 4D_e a^2 (\xi^* - \xi_0^*) = 4K(\xi^* - \xi_0^*), \quad (11)$$

$$[\partial^2 u(\xi^*)/\partial \xi^{*2}]_{(r=r_0)} = f = 4D_e a^2 = 4K, \quad (12)$$

где f – силовая постоянная.

Так как в состоянии равновесия ($\xi^* = \xi_0^*$) силы притяжения между частицами $F_{\text{прит}}$ уравниваются силами отталкивания, $F_{\text{от}} = F'$,

$$\begin{aligned} F &= -F_{\text{прит}} + F_{\text{от}} = 0, \\ F &= \partial u(\xi^*) / \partial \xi^* = -F_{\text{прит}} + F_{\text{от}} = \\ &= [4D_e a^2 (\xi^* - \xi_0^*)]_{\xi = \xi_0^*} = 4D_e a^2 (\xi_0^* - \xi_0^*) = 0, \end{aligned} \quad (13)$$

то для равновесного значения F' , как это следует из (13), должно выполняться соотношение

$$F' = 4D_e a^2 \xi_0^* = 4K \xi_0^*. \quad (14)$$

Введем теперь в рассмотрение величину, которая характеризует в структурно-термодинамическом кластерно-континуальном приближении поле межмолекулярных сил, а именно равновесное эффективное кластерное кинетическое давление p^* , действующее на частицу конденсированной среды, участвующую в трансляционном колебательном движении,

$$\begin{aligned} p^* &= (1/2)F'/S^* = (1/2)F'/16\pi\xi_0^{*2} = \\ &= D_e a^2 / 8\pi\xi_0^* = K/8\pi\xi_0^*, \end{aligned} \quad (15)$$

где S^* – площадь равновесной эффективной квазисферической поверхности, описанной вокруг центра частицы на удвоенном расстоянии кластер–кластерная полость в предположении их равномерного распределения, $2\xi_0^*$ – радиус эффективной колебательной поверхности.

Величина p^* может быть найдена из соотношений (10) и (15):

$$p^* = \pi v_{\text{max}}^2 m^* / 16\xi_0^*. \quad (16)$$

К этому же результату можно прийти более формальным путем, не прибегая к рассмотрению действующих сил. Он непосредственно вытекает из соотношений (11) и (13).

Тогда, поскольку p^* , как это следует из (5), определяется через коэффициенты изобарического расширения α_p и изотермической сжимаемости β_T [13, 14],

$$p^* = (\alpha_p / \beta_T) T, \quad (17)$$

из (15)–(17) получаем выражение, раскрывающее взаимосвязь между равновесным эффективным структурным параметром ξ_0^* межчастичных взаимодействий в кластерном трансляционном колебательном движении в конденсированной среде, который будем в дальнейшем обозначать как $\xi_{\text{tr, vib}}^*$, колебательной частотой v_{max} и термодинамическими характеристиками среды, обобщенными восприимчивостями α_p и β_T :

$$\xi_0^* = \xi_{\text{tr, vib}}^* = (\pi/16)v_{\text{max}}^2 m^* \beta_T / \alpha_p T. \quad (18)$$

Ранее при трактовке колебательной частоты в конденсированных средах при пространственном усреднении в выражение для v_{max}^2 перед величиной силовой постоянной f вводился коэффициент $1/3$ в предположении, что межчастичные колебания трехкратно вырождены по энергии вдоль осей координат (x, y, z) [26]. Однако в данном случае, как и в работе [6], мы будем рассматривать трансляционные колебания как радиальные и, следовательно, невырожденные по радиальной координате.

Из (18) для трансляционной колебательной частоты сразу следует

$$v_{\text{max}} = [(16/\pi)\xi_{\text{tr, vib}}^* \alpha_p T / m^* \beta_T]^{1/2}. \quad (19)$$

Как показывает табл. 1, для неполярных и полярных жидкостей, за исключением жидкостей с межмолекулярными водородными связями, значения $\xi_{\text{tr, vib}}^*$ найденные по соотношению (18), с учетом погрешностей экспериментального измерения входящих в него величин весьма близки к значениям равновесного эффективного структурного параметра ξ_{tr}^* межчастичных взаимодействий в трансляционном поступательном межмолекулярном движении (параметры среднего порядка), рассчитанным из классической модели (см. (5) и (6)), а именно на основе выражения [14]:

$$\xi_{\text{tr}}^{*3} = (6/\pi)k\beta_T / \alpha_p, \quad (20)$$

а также хорошо согласуются со структурно-энергетическим параметром ММВ ξ_0 [31].

Поэтому именно в этом случае объемы равновесного эффективного подпространства, равномерно распределенного в конденсированной среде и взаимосвязанного с трансляционными межчастичными колебаниями, а также подпространства, в котором реализуются трансляционные поступательные межчастичные движения, совпадают. Параметры $\xi_{\text{tr, vib}}^*$ и ξ_{tr}^* являются количественной мерой характерного размера корреляций соответственно в трансляционном колебательном и поступательном движениях, радиус действия которых ограничен межчастичными взаимодействиями [15, 16, 20]. Эти величины являются в то же время характеристическими (характерными), или критическими, длинами, связанными со свойствами кластеров, проявляющихся в разных формах движения [32]. Близость этих величин указывает на высокую степень пространственного коррелирования соответствующих движений, которое для идеального континуума должно быть абсолютным. Отметим, что данное положение носит общий концептуальный характер.

То обстоятельство, что эффективные равновесные структурные параметры, или внутренние равновесные обобщенные координаты, для трансляционного поступательного (ξ_{tr}^*) и трансляционного

Таблица 1. Термодинамические и спектральные характеристики, а также эффективные структурные параметры молекулярных жидкостей ($T = 293\text{ K}$)

Жидкость	$\alpha_p \times 10^3, \text{ K}^{-1}$ [36]	$\beta_T \times 10^{11}, \text{ Па}^{-1}$ [36]	$\nu_{\text{max}}^{\text{эк}}, \text{ см}^{-1}$ [30]	$\xi_{\text{tr}}^* \times 10^{10}, \text{ м}$ (20)	$\xi_{\text{tr, vib}}^* \times 10^{10}, \text{ м}$ (18)	$\xi_0 \times 10^{10}, \text{ м}$ [30]	$\nu_{\text{max}}^{\text{расч}}, \text{ см}^{-1}$ (19, 20)	$\nu_{\text{остат}}^{\text{расч}}, \text{ см}^{-1}$ (1) [30]
<i>Неполярные жидкости:</i>								
тетрахлорметан	1,236 ¹	93,4 ¹	49	2,71	2,79	3,0	48	45
бензол	1,237 ¹	91,8 ¹	72,5	2,69	2,84	2,9	71	70
циклогексан	1,18	106,6	70	2,76	3,27	3,1	64	65
дисульфид углерода	1,218 ¹	91,8	70	2,74	2,81	2,5	69	70
<i>n</i> -тетрадекан	0,906 ²	88,9 ²	63 ¹⁰	2,95	7,72	—	—	—
<i>транс</i> -декалин (декагидронафталин)	1,0 ³	75 ⁴	67	2,70	—	—	—	—
<i>Малополярные жидкости:</i>								
толуол	1,08	88,8	80	2,79	4,85	3,1	61	65
1,4-диоксан	1,085	63,6	70	2,49	2,61	2,9	68	55
<i>Полярные жидкости:</i>								
хлороформ	1,26	100,2	45	2,76	2,99	3,0	43	45
дихлорметан	1,36	98	56	2,67	—	—	—	—
бромформ	0,98	44,3	50	2,28	2,85	2,8	45	55
йодметан	1,23	96	60	2,74	—	—	—	—
нитрометан	1,1 ³	65,1 ⁵	79	2,50	—	2,75	—	77
ацетон	1,42	123,4	72 ¹¹	2,84	2,61	3,1	75	64
ацетонитрил	1,36	106	87 ¹¹	2,74	2,42	2,5	92,6	87
			90–95		2,74		92,5	
хлорбензол	0,98 ⁶	69,5 ⁴	54	2,65	2,32	3,0	58	55
бромбензол	0,92 ³	63,9 ⁴	38	2,64	—	—	—	—
нитробензол	0,847 ¹	47,0 ¹	50	2,44	1,71	3,0	60	80
бензонитрил	0,85 ³	62,9 ⁴	55	2,69	—	3,7	—	62
ДМСО	—	520,9 ⁷	68 ¹¹	2,46	2,03	—	75	—
ацетофенон	0,84	54	76	2,57	—	3,6	—	69
<i>Ассоциированные жидкости с водородными связями:</i>								
метанол	1,17	120	110	3,00	3,97	1,7	—	118
этанол	1,08	110,5	130	3,00	5,70	1,95	—	100
1-пропанол	0,96	98	145	3,00	12,89	2,1	—	116
2-метил-2-пропанол	1,33	117	150	2,85	—	—	—	—
1-пентанол	0,902 ¹	86,3 ⁸	150	2,93	—	—	—	—
1-гексанол	0,83 ³	82,4 ⁸	160	2,97	23,07	—	—	—
1-гептанол	—	—	190	—	—	—	—	—
вода	0,207 ¹	45,8 ⁹	190	3,88	14,40	1,7 ¹²	—	—

Примечание. ¹ [37]; ² [38]; ³ расчет по [39]; ⁴ расчет согласно [40]; ⁵ [30]; ⁶ [41]; ⁷ $p^* = 520,9 \text{ Дж/см}^3$ [42]; ⁸ [43]; ⁹ [44]; ¹⁰ по данным спектра КР [30]; ¹¹ [45]; ¹² [29].

колебательного ($\xi_{\text{tr, vib}}^*$) межчастичных движений для неполярных и полярных неассоциированных жидкостей оказываются практически тождественно равными, указывает также на то, что в данном случае надмолекулярная структура жидкостей в пределах кластеров во многом повторяет “структуру” однородного континуума.

Для ассоциированных жидкостей с межмолекулярными водородными связями, напротив, значение параметра $\xi_{\text{tr, vib}}^*$ систематически выше, чем значение ξ_{tr}^* . Поскольку обе эти величины для полярных и ассоциированных жидких сред характеризуют размеры кластеров, такое различие говорит о том, что кластеры, связанные с межмолекулярными трансля-

ционными колебаниями, превышают по своей величине кластеры, участвующие как единое целое в межмолекулярных поступательных трансляциях. Это позволяет классифицировать эти два различных типа кластеров в соответствии с их размерами – как большие и малые. Не исключено, что возможно превращение больших кластеров в малые – дробление, когда изменяется характер движения частиц, объединенных в их структуре, т. е. когда трансляционные вибрации переходят в обычные трансляции. Естественно, что для неполярных жидкостей в тех случаях, когда для их внутренней структуры не характерно кластерообразование, кластер вырождается в мономер и отмеченное выше дробление невозможно. Для таких жидкостей $\nu_{tr, vib}^* = \nu_{tr}^*$ и $\xi_{tr, vib}^* = \xi_{tr}^*$.

Для неполярных и полярных неассоциированных жидкостей соотношения (19) и (20) могут быть объединены в том смысле, что структурный параметр ξ_{tr}^* допустимо использовать в выражении (19) в качестве величины $\xi_{tr, vib}^*$. Рассчитанные таким образом значения $\nu_{max}^{басч}$ приведены в табл. 1. Они совпадают с экспериментальными величинами $\nu_{max}^{эксп}$ в пределах погрешности определения положения максимума полосы поглощения в низкочастотных ИК спектрах.

В случае полярных ассоциированных жидкостей для оценки структурного параметра $\xi_{tr, vib}^*$ межчастичных взаимодействий в кластерных трансляционных колебаниях, как показывают результаты настоящей работы, классическое квазигазовое приближение (см. (6) и (7)) не выполняется и для расчета параметра $\xi_{tr, vib}^*$ требуется привлечение модели квантового гармонического осциллятора.

Сопоставление (19) с соотношением (1) позволяет увидеть, что при условии хорошего выполнения равенства $\xi_0 = \xi_{tr, vib}^*$, что имеет место для неполярных и полярных жидкостей за исключением ассоциированных жидкостей с межмолекулярными водородными связями, для эффективного параметра межчастичных взаимодействий в трансляционных колебательных движениях будет выполняться выражение

$$\xi_{tr, vib}^{*3} = 3V/16\pi\alpha_p TN_A. \quad (21)$$

Соотношение (21) позволяет в дальнейшем в рамках кластерно-континуального приближения перейти к обоснованию новых функциональных зависимостей между структурными параметрами и термодинамическими характеристиками молекулярных жидкостей, а также между собственно термодинамическими характеристиками.

В общем случае из (1) и (19) следует выражение, которое устанавливает взаимосвязь между структурным параметром ξ_0 локального поля межмолекулярных сил и параметром $\xi_{tr, vib}^*$ межчастичных взаимодействий в жидкостях на структурном уровне среднестатистических кластеров, опреде-

ляющим их кластерную трансляционную колебательную динамику,

$$\xi_{tr, vib}^* = 3V/16\pi\xi_0^2\alpha_p TN_A. \quad (22)$$

В соответствии с (22) резкое уменьшение параметра ξ_0 для полярных ассоциированных молекулярных жидкостей с межмолекулярными водородными связями, в частности, таких как алканола и вода, приводит к существенному увеличению значений кластерного параметра $\xi_{tr, vib}^*$, иными словами, к возрастанию размеров среднестатистических кластеров. Соотношение (22) дает в рамках кластерно-континуального структурно-термодинамического подхода ключ к анализу внутренней кластерной крупномасштабной структуры жидкостей, показывая через структурные параметры, по сути, соотношение между локальным (ξ_0), кластерным ($\xi_{tr, vib}^*$) и средним (V/N_A) полями межмолекулярных (межчастичных) сил.

Если с этих позиций взглянуть на соотношение (1), то можно заметить, что оно показывает, как соотношение между локальным и средним полями межмолекулярных сил формирует кластерную трансляционную частоту ν_{max} .

Оценка кластерных чисел больших и малых кластеров молекулярных жидкостей

Обсуждению проблем дальнего порядка в жидкостях в последнее время уделяется все большее внимание [33]. Для экспериментального изучения дальнего структурирования в жидкостях привлекаются новые методы. В частности, для исследования образования и динамики гигантских (от 10 до 100 мкм) сферических супранадмолекулярных (СНМ) комплексов в жидкой воде использована лазерная интерферометрия [34]. Авторы этой работы высказывают точку зрения, что СНМ структуры представляют собой своеобразную упорядоченную “фазу”, вокруг которой находится “континуальная” вода с показателем преломления n , отличающимся от n для СНМ комплексов. По их мнению, полосы поглощения воды в дальней ИК области также могут служить подтверждением существования СНМ структур. В настоящее время применительно к неупорядоченным конденсированным средам, в том числе и к жидкостям, особенно актуален анализ иерархии кластерных структур [35].

Полученное выше соотношение (18) для расчета кластерных структурных параметров $\xi_{tr, vib}^*$ межчастичных трансляционных колебаний (параметров дальнего структурного порядка), связанных с трансляционной динамикой больших (гигантских) кластерных образований в жидкостях, открывает воз-

Таблица 2. Энтальпия испарения жидкостей, молярный объем, усредненные по молярному объему структурные параметры ($\xi_{\text{мон}}^*$) мономеров и кластерные числа малых (g_{tr}) и больших ($g_{\text{tr, vib}}$) кластеров ($T = 293 \text{ K}$)

Жидкость	$\Delta_V H_{T,p}$, кДж/моль [46]	$V \times 10^6$, м ³ /моль [47]	$\xi_{\text{мон}}^* \times 10^{10}$, м (23)	g_{tr}	$g_{\text{tr, vib}}$
<i>Неполярные жидкости:</i>					
тетрахлорметан	32,4	96,41	2,84	0,9	1,0
бензол	33,9	88,87	2,73	1,0	1,1
циклогексан	34,0	108,10	2,90	0,9	1,4
дисульфид углерода	27,98 ¹	60,28	2,55	1,2	1,2
<i>Малополярные жидкости:</i>					
толуол	38,0	106,28	2,78	1,0	—
1,4-диоксан	37,5	85,22	2,60	0,9	1,0
<i>Полярные жидкости:</i>					
хлороформ	30,5	80,23	2,73	1,1	1,2
дихлорметан	28,4	64,07	2,59	1,0	
йодметан	28,0	62,28	2,58	1,2	
нитрометан	38,3	53,63	2,21	1,4	
ацетон	31,3	73,44	2,63	1,2	1,0
ацетонитрил	34,3	52,44	2,28	1,7	1,7
хлорбензол	40,3	101,72	2,60	1,0	—
бромбензол	43,8	105,03	2,65	1,0	
нитробензол	56,5	102,53	2,41	1,0	—
бензонитрил	52,3	102,61	2,48	1,2	
ДМСО					
<i>Ассоциированные жидкости с водородными связями:</i>					
метанол	37,4	40,41	2,03	3,2	7,5
этанол	42,3	58,37	2,20	2,5	17,4
1-пропанол	47,4	74,70	2,30	2,2	176,0
2-метил-2-пропанол	46,6	91,47	2,48	1,5	
1-пентанол	56,9	108,24	2,45	1,7	
1-гексанол	61,8	124,82	2,50	1,7	785,8
1-гептанол	66,8	141,39	2,54		
вода	44,18 ¹	18,07	1,47	18,4	940,0

Примечание. ¹ [37].

возможность для нахождения числа содержащихся в них мономерных структурных единиц – кластерных чисел $g_{\text{tr, vib}}$.

Среднестатистические величины $\xi_{\text{мон}}^*$ мономеров (параметры ближнего структурного порядка) (табл. 2) были найдены из соотношения, использующего усреднение по молярному объему [13],

$$\xi_{\text{мон}}^{*3} = (6/\pi)kTV/\Delta_V H_{T,p} \quad (23)$$

($\Delta_V H_{T,p}$ – молярная энтальпия испарения жидкости при постоянных температуре и давлении), а среднестатистические числа мономеров в больших кластерах, или кластерные числа $g_{\text{tr, vib}}$ (табл. 2), – на основе выражения

$$\xi_{\text{ас}}^{*3} = g \xi_{\text{мон}}^{*3} \quad (24)$$

Оценку кластерных чисел g_{tr} для малых кластеров, характеризующих средний структурный порядок в жидкостях и взаимосвязанных с трансляционным поступательным движением, можно провести, используя соотношения (20) и (24) (табл. 2). С увеличением полярности молекулярных жидкостей прослеживается тенденция роста значений g_{tr} и $g_{\text{tr, vib}}$. До некоторой степени неожиданным является то, что в ряду *n*-алканолов размеры больших кластеров возрастают. При этом кластерные числа $g_{\text{tr, vib}}$ приближаются по величине к $g_{\text{tr, vib}}$ для воды.

Найденное для тетрадекана значение $\xi_{\text{тр, vib}}^* = 7,72 \text{ \AA}$, по-видимому, свидетельствует о дальнем упорядочении в случае длинноцепочечных *n*-алканов, что согласуется с ранее предложенной для них структурной моделью плотно упакованных цилиндров

[38]. Вероятнее всего, величину $\xi_{tr, vib}^*$ здесь можно рассматривать как эффективный размер пространственных областей (доменов) с преимущественно параллельной ориентацией отдельных фрагментов углеродных цепей или как параметр трансляционной квазирешетки углеводородов.

Выводы

Применение кластерно-континуального приближения метода термодинамических функционалов обобщенных внутренних структурных координат к анализу кластерной трансляционной колебательной динамики молекулярных жидкостей, проявляющейся в их низкочастотных ИК спектрах, позволяет перейти от описания средних корреляций к рассмотрению крупномасштабного структурирования.

Результаты настоящей работы говорят о том, что для расчета эффективных структурных кластерных, а в частном случае неполярных жидкостей – мономерных параметров межчастичных взаимодействий, характеризующих кластерную или соответственно мономерную трансляционную колебательную динамику полярных неассоциированных и неполярных жидкостей, для которых эффективные объемы подпространств, взаимосвязанных с трансляционными колебаниями и простыми трансляциями, практически совпадают, в рамках кластерно-континуальной модели оказывается достаточно применения классического предела, который может быть выражен в квазигазовом приближении.

В случае полярных ассоциированных жидкостей для идентификации эффективных структурных кластерных параметров крупномасштабных корреляций в трансляционных межчастичных колебаниях необходимо привлечение частотных характеристик ν_{max} низкочастотных ИК спектров.

На базе экспериментальных данных по трансляционным колебательным частотам установлены соотношения между эффективными объемами подпространств, в которых реализуются кластерные трансляции и трансляционные вибрации. В случае неполярных молекулярных жидкостей (тетрахлорметан, бензол, циклогексан) они практически совпадают, для полярных веществ (хлороформ, ацетон, нитрометан, ацетонитрил) – весьма близки, в то время как для полярных ассоциированных жидкостей (алканола, вода) величины эффективных объемов кластеров, взаимосвязанных с кластерными трансляционными колебаниями превышают значения эффективных объемов трансляций. В рамках развиваемой модели этому различию дано обоснование, учитывающее различный характер трансляционных вибраций и трансляционного поступательного движения.

Авторы выражают благодарность профессору, доктору физ.-мат. наук Н.Г. Бахшиеву за обсуждение рукописи статьи. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32932).

ЛИТЕРАТУРА

1. Либов В.С. Низкочастотная спектроскопия межмолекулярных колебаний в неупорядоченных конденсированных средах // Оптический журнал. 1996. Т. 63. № 8. С. 3–25.
2. Бахшиев Н.Г. О статистической природе формирования низкочастотных колебательных спектров ассоциированных жидкостей // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. № 1. С. 55–57.
3. Бахшиев Н.Г. Статистические механизмы формирования контура низкочастотных колебательных спектров жидкостей // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 11. С. 1987–1991.
4. Verkerk P. Dynamics in liquids // J. Phys. 2001. V. 13. № 34. P. 7775–7799.
5. Демидов В.Н., Либов В.С. Обобщенное выражение для частоты межмолекулярных колебаний в конденсированных средах // Докл. РАН. 1996. Т. 346. № 5. С. 630–631.
6. Демидов В.Н. Выражение для частот спектральных полос квазирешеточных трансляционных колебаний жидкостей в рамках новой термодинамической модели // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 9. С. 3–8.
7. Majer V., Svoboda V., Pick J. Heats of Vaporization of Fluids. 1989. Academia, Praha. 344 p.
8. Бондаренко В.В., Сейфи-Хусаинов И.Н. Модификация правила Трутона–Пикте // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 7. С. 1332–1334.
9. Несис Е.И. Кипение жидкостей. М.: Наука, 1973.
10. Einstein A. Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen // Ann. Phys. 1901. Bd. 4. S. 513–523. Перевод: Эйнштейн А. Следствия из явлений капиллярности. Собрание научных трудов. Т. 3. Работы по кинетической теории, теории излучения и основам квантовой механики. 1901–1955. М.: Наука, 1966. С. 7–17.
11. Демидов В.Н. Спектры квазирешеточных трансляционных колебаний и энергетика кластерных структурных единиц жидкостей // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 10. С. 23–29.
12. Сольватохромия. Проблемы и методы / Под ред. Бахшиева Н.Г. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. 320 с.
13. Демидов В.Н., Либов В.С. Термодинамическая оценка эффективного параметра межмолекулярного взаимодействия в жидких средах // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 12. С. 2207–2210.
14. Демидов В.Н. Кластерная термодинамическая модель межмолекулярных взаимодействий в жидкостях // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 2. С. 218–221.
15. Демидов В.Н., Либов В.С. Кластерно-континуальное феноменологическое описание межчастичных взаимо-

- действий в неупорядоченных конденсированных средах // Наука в решении проблем Верхнекамск. промышл. региона. Вып. 5. Изд-во Пермского госуд. техн. ун-та. Березники. 2004. С. 1.
16. Демидов В.Н., Иванов Е.В., Либов В.С., Савинова А.И., Коновалов Л.В. Идентификация малых кластеров на основе кластерно-континуального приближения теории неравновесных термодинамических функционалов внутренних структурных параметров порядка // Тез. докл. IV Всерос. конф. по химии кластеров "Полиядерные системы и активация малых молекул". Иваново, 2004. С. 107.
 17. Ландау Л.Д., Фишер Е.М. Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, Физматлит, 1995. 608 с.
 18. Козлов В.В. Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре. Сер. Современная математика. М., Ижевск: Ин-т компютер. исслед., 2002. 320 с.
 19. Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д. Элементы математической физики. Среда из невзаимодействующих частиц. М.: Наука, 1973. 352 с.
 20. Kondepudi D., Prigogine I. Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures. John Wiley and Sons. Chichester, New York. Editions Odile Jacob, 1999. Перевод: Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.
 21. Levine R.D. How large is "large" for a thermodynamic-like behavior // Physica. E. 2001. V. 9. № 3. P. 591–599.
 22. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. 4th ed. London: Longman, 1967. 542 p. Перевод: Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск. 1966. 511 с.
 23. Цянь Сюэсень. Физическая механика. М.: Мир, 1965. 544 с.
 24. Эткинс П. Физическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1980. 584 с.
 25. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1982. 455 с.
 26. Moelwyn-Hughes E.A. Physical Chemistry. London: Pergamon Press, 1961. Перевод: Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн. 1, кн. 2. М.: ИЛ, 1962. 1148 с.
 27. Водородная связь. Сб. статей / Под ред. Соколова Н.Д., Чулановского В.М. М.: Наука, 1964. 340 с.
 28. Бахшиев Н.Г., Либов В.С. Полный потенциал взаимодействия и частоты межмолекулярных колебаний в жидкостях // Докл. АН. 1990. Т. 312. № 6. С. 1384–1386.
 29. Бахшиев Н.Г., Либов В.С. Полные потенциалы межмолекулярного взаимодействия и низкочастотные колебательные спектры жидкостей // Опт. и спектр. 1994. Т. 77. № 5. С. 739–743.
 30. Бахшиев Н.Г., Либов В.С. Термодинамический метод определения равновесных значений эффективного радиуса взаимодействия в жидкостях // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 7. С. 1167–1170.
 31. Либов В.С., Перова Т.С. Низкочастотная спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах / Под ред. Бахшиева Н.Г. // Тр. ГОИ. Т. 81. В. 215. С. 3–193.
 32. Poole C.P., Jr., Owens F.J. Introduction to Nanotechnology. N. Y.: John Wiley and Sons, Inc., Publication, 2003. Перевод: Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 328 с.
 33. Саркисов Г.Н. Дальний порядок в жидкостях: короткодействующие и дальнедействующие потенциалы // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 3. С. 326–329.
 34. Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. Супранадмолекулярные комплексы воды // Рос. химич. журн. 2004. Т. 48. № 2. С. 125–135.
 35. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под ред. Цэндина К.Д. СПб.: Наука, 1996. 486 с.
 36. Allen G., Gee G., Wilson G.J. Intermolecular forces and chain flexibilities in polymers : I. Internal pressures and cohesive energy densities of simple liquids // Polymer. The chemistry, physics and technology of high polymers. 1960. V. 1. № 4. P. 456–466.
 37. Справочник химика. Т. I / Под. ред. Никольского Б.П. Л.: Химия, 1971. 1071 с.
 38. Мельников Г.А., Скрышевский А.Ф., Отпущенников Н.Ф. // Физика жидкого состояния. Респ. межвед. науч. сб. В. 14. Киев: КГУ, Вища школа, 1986. С. 68–76.
 39. Орлова Н.Г., Столяров Е.А., Добычин С.Л. Применение акустических величин для расчета термодинамических характеристик жидкостей // Научн. труды высш. учебн. завед. Лит. ССР. Ультразвук. 1977. № 9. С. 63–66.
 40. Wada Y. On the relation between compressibility and molal volume of organic liquids // J. Phys. Soc. Jpn. 1949. V. 4. № 4. P. 280–283.
 41. Теплофизические свойства веществ. Справочник / Под ред. Варгафтика Н.Б. Л.: Госуд. энергетич. изд-во, 1956. 368 с.
 42. Dack M.R.J. Solvent Structure. The use of internal pressure and cohesive energy density to examine contributions to solvent – solvent interactions // Austral. J. Chem. 1975. V. 28. № 8. P. 1643–1648.
 43. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977. 320 с.
 44. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 472 с.
 45. Лященко А.К., Новскова Т.А. Структурно-кинетические характеристики и высокочастотные диэлектрические свойства жидкостей с диполь-дипольным взаимодействием // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 11. С. 1949–1955.
 46. Антипин И.С., Коновалов А.И. Прогнозирование энтальпий испарения и сольватации органических соединений на основе топологического индекса $1\chi S$ // ЖОХ. 1996. Т. 66. № 3. С. 389–401.
 47. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.