
**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 538.956.406 : 547.42

**СТРУКТУРА МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ: КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ
И ДАННЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**
© 2019 г. В. И. Журавлев^{a,*}^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119992, Москва, Россия

*e-mail: zhura-061@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.05.2018 г.

После доработки 09.08.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

Установлены связи релаксационных параметров уравнения Дэвидсона–Коула с молекулярной структурой жидкостей и процессами ее перестройки в ходе теплового движения. Рассмотрены различные возможности расчета и анализа динамических свойств бутандиолов. В рамках кластерной теории Диссадо–Хилла впервые рассчитаны дипольные моменты кластеров бутандиолов. Показано, что количественная информация о среднестатистических дипольных моментах кластеров, параметрах корреляции процессов внутрикластерных перестроек и процессов синхронного обмена молекулами между кластерами может быть получена при анализе диэлектрических спектров в рамках модели Диссадо–Хилла. Подробно описана процедура расчета времени релаксации от обратной температуры, рассчитанные по различным уравнениям. Показана их корреляция.

Ключевые слова: уравнение Дэвидсона–Коула, молекулярная структура жидкостей, динамические свойства бутандиолов, дипольные моменты кластеров бутандиолов

DOI: 10.1134/S0044453719050376

Определение структуры жидкости на основании экспериментальных данных, а также развитие для жидкостей модельных представлений являются одними из наиболее сложных задач современной химии. Построение геометрических моделей структуры многоатомных спиртов на сегодняшний день – сложная и, пока во многом, нерешенная задача в отличие от двухмерных молекулярных моделей цепочечной ассоциации одноатомных спиртов со свободным и заторможенным вращением вокруг межмолекулярных связей. Наличие в диолах двух гидроксильных групп приводит к образованию как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей O–H...O. А это приводит к большому разнообразию существующих в жидкости структур. Понимание молекулярной природы макроскопических свойств жидкостей и растворов нуждается в целом ряде экспериментальных данных о их структуре. Одним из методов, который позволяет изучать молекулярную структуру таких жидкостей и процессы ее перестройки в ходе теплового движения, является метод диэлектрической радиоспектроскопии.

Известно, что в переменном синусоидальном поле вследствие того, что процессы установления поляризации в диэлектрике протекают с конечной скоростью, электрическая индукция **D** обла-

дает сдвигом фазы φ относительно напряженности электрического поля **E**. Связь вектора напряженности электрического поля с вектором электрической индукции определяется через комплексную диэлектрическую проницаемость среды:

$$\mathbf{D} = \varepsilon^*(\omega)\mathbf{E}, \quad (1)$$

где $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon'(1 - i\tan\varphi)$; $\tan\varphi = \varepsilon''/\varepsilon'$ – тангенс диэлектрических потерь, который характеризует сдвиг фазы (φ) электрической индукции **D** и напряженности поля **E**, ε' и ε'' – действительная часть диэлектрической проницаемости и диэлектрические потери, соответственно, при круговой частоте $\omega = 2\pi f$.

В области слабых полей комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^*(\omega)$ определяется с помощью функции релаксации дипольной поляризации $\alpha(t)$. Функция $\alpha(t)$, согласно [1], описывает уменьшение поляризации диэлектрика со временем, если внешнее поле мгновенно исчезает. Взаимосвязь $\varepsilon^*(\omega)$ и $\alpha(t)$ определяется соотношением:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty \alpha(t) e^{i\omega t} dt. \quad (2)$$

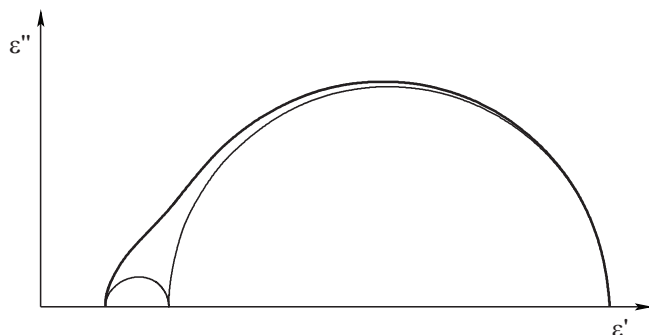


Рис. 1. График зависимости $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ для двух областей дисперсии.

Разделяя действительную и мнимую части в соотношении (2), получаем:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \int_0^{\infty} \alpha(t) \cos(\omega t) dt, \quad (3)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \int_0^{\infty} \alpha(t) \sin(\omega t) dt. \quad (4)$$

С помощью функции $\alpha(t)$ может быть описан и процесс установления поляризации до ее равновесного значения при введении диэлектрика в постоянное поле. Если предположить, что функция релаксации $\alpha(t)$, описывающая временную зависимость поляризации при отключении внешнего поля имеет вид:

$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (5)$$

где величина τ носит название времени релаксации и равна промежутку времени, за которое дипольная поляризация диэлектрика после снятия поля уменьшается в e раз.

Подставляя (5) в (2), получаем:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 - i\omega\tau}. \quad (6)$$

Разделяя вещественную и мнимую части в соотношении (6), получим уравнения, которые известны как формулы Дебая:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (7)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (8)$$

График зависимости $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ представляет собой полуокружность с центром на оси абсцисс с координатой $(\varepsilon_{\infty} + \varepsilon_s)/2$ и радиусом $(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})/2$ (рис. 1).

Уравнение (6) следует из термодинамической теории релаксационных явлений [2] и справедливо, если в системе имеет место одна нормальная

реакция, приводящая к изменению поляризации системы. Степень полноты этой нормальной реакции является линейной комбинацией естественных реакций, протекающих в системе. Сюда относятся процессы трансляционного и вращательного движения молекул, сопровождающиеся разрывом и образованием межмолекулярных связей молекулы с окружением, конформационные превращения и т.д. [2]. К этому необходимо добавить, что соотношения Дебая (6) могут выполняться, в частности, и при протекании в жидкости множества процессов, приводящих к изменению поляризации системы. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [2]. В более общем случае, когда в системе протекает несколько нормальных реакций, приводящих к изменению поляризации системы, частотная зависимость $\varepsilon^*(\omega)$ следует уравнению:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^n \frac{\varepsilon_{si} - \varepsilon_{\infty i}}{1 + i\omega\tau_i}, \quad (9)$$

которое после разделения действительной и мнимой частей, принимает вид:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^n \frac{\varepsilon_{si} - \varepsilon_{\infty i}}{1 + \omega^2\tau_i^2}, \quad (10)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{(\varepsilon_{si} - \varepsilon_{\infty i})\omega\tau_i}{1 + \omega^2\tau_i^2}. \quad (11)$$

В соотношениях (10), (11) ε_{si} и $\varepsilon_{\infty i}$ — низкочастотные и высокочастотные пределы i -й простой области дисперсии соответственно, τ_i — время релаксации i -й нормальной реакции.

В тех случаях, когда в системе происходит достаточно большое число процессов, в принципе, бесконечно большое, имеющих близкие времена релаксации, вместо дискретного набора времен релаксации используют непрерывную функцию распределения времен релаксации. Функция распределения времен релаксации $F(\tau)$ связана с введенной выше функцией $\alpha(t)$ соотношением:

$$\alpha(t) = \int_0^{\infty} e^{-t/\tau} F(\tau) \frac{d\tau}{\tau}. \quad (12)$$

Из (2) и (12) следует соотношение, связывающее $\varepsilon^*(\omega)$ с функцией распределения времен релаксации $F(\tau)$:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \int_0^{\infty} \frac{F(\tau)d\tau}{1 - i\omega\tau}. \quad (13)$$

Разделяя вещественную и мнимую части в соотношении (13), находим:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \int_0^{\infty} \frac{F(\tau)d\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (14)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{F(\tau)\omega\tau d\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (15)$$

Функция $F(\tau)$ всегда положительна и удовлетворяет условию нормировки при $\omega = 0$:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty} = \int_0^{\infty} F(\tau)d(\tau). \quad (16)$$

Для описания диэлектрических спектров жидкостей помимо соотношений (10), (11) используют выражения, которым соответствуют различные непрерывные функции распределения времен релаксации. В настоящей работе использовали уравнение Дэвидсона–Коула, для которого функция распределения времен релаксации имеет вид:

$$F(\tau) = \frac{\sin \beta\pi}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_{\beta} - \tau} \right)^{\beta}, \quad \text{если } \tau \leq \tau_{\beta}, \quad (17)$$

$$F(\tau) = 0, \quad \text{если } \tau > \tau_{\beta},$$

где τ_{β} – максимальное время релаксации, β – параметр, характеризующий ширину спектра времен релаксации. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости, соответствующая функции распределения (17) имеет вид:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1 + i\omega\tau_{\beta})^{\beta}}. \quad (18)$$

График зависимости $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ представляет собой скошенную дугу (рис. 2).

Основная задача настоящих исследований, проводимых нами, установление связи релаксационных параметров уравнения (18) с молекулярной структурой жидкостей и процессами ее перестройки в ходе теплового движения. В работе [3] приведены экспериментальные результаты по исследованию ряда бутандиолов как в статическом электрическом поле, так и в высокочастотном.

Дальнейший анализ, полученных экспериментальных данных ряда бутандиолов [3], проводился в рамках развиваемой нами релаксационной теории Диссато–Хилла [4–6]. Согласно данной теории, за счет сил притяжения в чистых жидкостях образуются области с локально упорядоченной структурой – кластеры. Для характеристики кластеров необходимо знать их структуру, состав и энергии химических связей между молекулами. Как правило, в чистых жидкостях имеется много различных кластеров. Но можно определить основные, типичные кластеры, наиболее часто встречающиеся в данной жидкости и поэтому, в первом приближении, характеризующие ее строение. Такая характеристика неизбежно будет приближенной, но она открывает возможность как проверки ее несколькими незави-

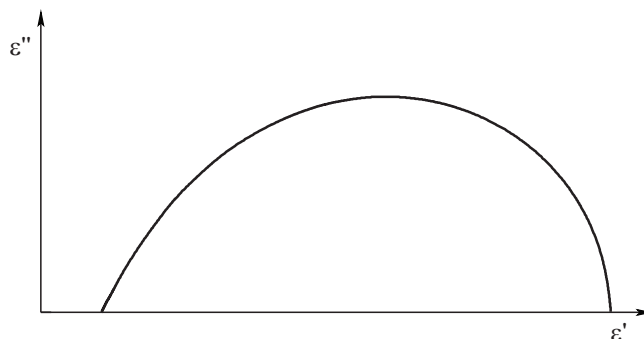


Рис. 2. График зависимости $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$, характерный для уравнения (18).

симыми методами, так и изучения молекулярных механизмов тех процессов, которые протекают в жидкостях. Такая попытка была нами сделана в работе [6]. Были рассмотрены молекулярно-динамические модели перестройки сетчатой структуры 1,2-этандиола и проведено сравнение с результатами, получаемых в рамках модели Диссато–Хилла. В работе [7] автор продолжил искать линейные корреляции между экспериментальным равновесным фактором корреляции g_{dip} и молекулярно-динамическим (МД) – средним $\langle \cos\phi \rangle$ угла О–Н...О связи и продольной компонентой единичного вектора среднего статистического дипольного момента кластера в жидком 1,2-этандиоле. Автор очень оптимистично охарактеризовал достижения современных МД-моделей по сравнению с методом диэлектрической спектроскопии. Это направление исследований развивается и в будущем, опираясь на эти работы, авторы продолжают исследования корреляций между параметрами МД-моделей и релаксационной моделью Диссато и Хилла.

Основная предпосылка релаксационной модели Диссато и Хилла такая же, как и в модели Дебая: две ориентации группы атомов или молекул (кластера) соответствуют минимумам на потенциальной кривой. Релаксация связана с переходами из одного минимума в другой. Развитие данной модели Диссато и Хиллом состоит в том, что они в явном виде записывают разницу в энергии между этими двумя минимумами: $2(B_{\text{ДН}} + kT_c M_e)$, ($2B$ – средняя величина разницы энергии между двумя локальными минимумами, k – постоянная Больцмана, T_c – критическая (характеристическая) температура, M – продольная (z) компонента локального диполя), где M_e – единичный вектор продольной составляющей дипольного момента кластера задается соотношением:

$$M_e = \tanh\left(\frac{B + kT_c M_e}{kT}\right). \quad (19)$$

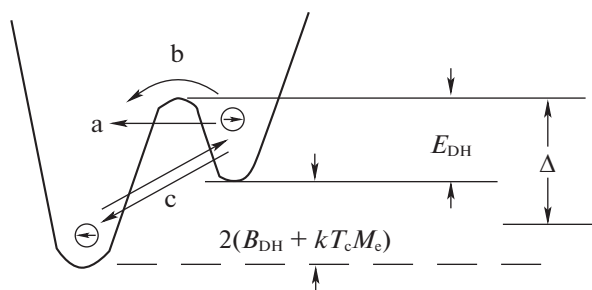


Рис. 3. Энергетическая схема двухуровневой системы.

На рис. 3 представлена энергетическая схема двухуровневой системы: а – процесс, связанный с торсионными и либрационными внутримолекулярными колебаниями; б – внутрикластерный активационный релаксационный процесс; с – межкластерный процесс синхронного обмена молекулами.

Необходимо отметить, что под кластерами в данной модели понимают частично ассоциированные структурные группы. Степень структурной упорядоченности среднестатистического кластера минимального размера характеризуется параметром $0 \leq n \leq 1$. При $n = 0$ кластеры не образуются, и отсутствует корреляция между процессами переориентации молекул. При $n = 1$ кластеры имеют кристаллическую структуру, в которой процессы переориентации молекул полностью скоррелированы. Кластеры, в свою очередь, входят в состав межкластерных образований, степень структурной упорядоченности внутри которых определяется параметром $1 - m$, где $0 \leq m \leq 1$. Крайние значения $m = 0$ и $m = 1$ соответствуют идеальной кристаллической решетке и жидкости с идеальным гидродинамическим движением.

Для кластерной модели Диссадо–Хилла дисперсия диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ описывается уравнением:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty\text{DH}}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}}} = (1 + i\omega/\omega_p)^{n-1} \times \frac{{}_2F_1[1-n, 1-m; 2-n; (1+i\omega/\omega_p)^{-1}]}{{}_2F_1(1-n, 1-m; 2-m; 1)}, \quad (20)$$

где $\epsilon_{\infty\text{DH}}$ – высокочастотный предел области дисперсии, ${}_2F_1[\dots]$ – гауссовские гипергеометрические функции.

Уравнение (20) соответствует уравнению Дебая при $n = 0$, $m = 1$, $\omega_p = \tau_D^{-1}$; уравнению Коула–Коула при $m = 1 - \alpha_{\text{CC}}$, $n = \alpha_{\text{CC}}$, $\omega_p = \tau_{\text{CC}}^{-1}$, уравнению Дэвидсона–Коула при $m = 1$, $1 - n = \beta_{\text{DC}}$, $\omega_p = \tau_{\text{DC}}^{-1}$, уравнению Гаврильяка–Негами $m = 1 - \alpha_{\text{HN}}$, $1 - n = \beta_{\text{HN}}(1 - \alpha_{\text{HN}})$, $\omega_p = \tau_{\text{HN}}^{-1}$. Максимум

диэлектрических потерь ϵ'' наблюдается при $\omega = \omega_p$ только при $n = m$.

При анализе данных о дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ релаксационные параметры n , m , $\omega_{p\text{DH}}$, $\epsilon_{\infty\text{DH}}$ уравнения (20) подбираются для каждой температуры. После выбора начального приближения проводится большое число циклов минимизации искомых параметров. Оптимальные значения параметров получают в результате минимизации функционала вида:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{\epsilon'_{ie} - \epsilon'_{it}}{\epsilon'_{ie}} \right)^2 + \left(\frac{\epsilon''_{ie} - \epsilon''_{it}}{\epsilon''_{ie}} \right)^2 \right\}. \quad (21)$$

Найденные таким образом параметры n , m , ω_p , $\epsilon_{\infty\text{DH}}$, описывающие дисперсию $\epsilon^*(\omega)$ бутандиолов в интервале температур $T = 298\text{--}423$ К составили: для 1.3-бутандиола $n = 0.41\text{--}0.261$, $m = 0.753\text{--}0.999$, для 1.4-бутандиола $n = 0.41\text{--}0.20$, $m = 0.949\text{--}0.980$ для 2.3-бутандиола $n = 0.524\text{--}0.135$, $m = 0.890\text{--}0.986$.

Нелинейная температурная зависимость константы скорости суммарного кооперативного процесса ω_{DHth} связана с процессами перестройки молекулярной структуры кластеров уравнением:

$$\omega_{\text{DHth}} = v_{0\text{DH}} \exp(-\Delta/kT) \cos h \times \left(\frac{B_{\text{DH}} + kT_c M_e}{kT} \right) \left[1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_e^2) \right], \quad (22)$$

где $v_{0\text{DH}}$ – максимальная скорость перехода через активационный барьер $\Delta = E_{\text{DH}} + B_{\text{DH}} + kT_c M_e$ процесса диэлектрической релаксации, E_{DH} – энергия активации процесса диэлектрической релаксации за счет теплового движения. Член $kT_c M_e$ учитывает межмолекулярные взаимодействия через T_c – характеристическую температуру; $2B_{\text{DH}}$ определяет среднюю энергию внутреннего поля. Величина $2(B_{\text{DH}} + kT_c M_e)$ определяет высоту барьера, который преодолевается при синхронном обмене молекулами между соседними кластерами, $M_e = \tan h[(B_{\text{DH}} + kT_c M_e)/kT]$ – продольная компонента единичного вектора среднего дипольного момента кластера $\langle \vec{\mu} \rangle$. Учитывая, что $1/\omega_{\text{DHth}} = \tau_{\text{DHth}}$, то уравнение (22) примет вид:

$$\tau_{\text{DHth}} = \tau_{0\text{DH}} \exp(\Delta/kT) / \cos h \times \left(\frac{B_{\text{DH}} + kT_c M_e}{kT} \right) \left[1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_e^2) \right]. \quad (23)$$

Зависимость времени релаксации τ_{DH} и τ_{DC} от обратной температуры представлены на рис. 4а. Как видно из рисунка расчеты τ , выполненные по уравнениям (18) и (23) очень близки. На рис. 4б представлены также в сравнении зависимости времен релаксации τ_{DH} , рассчитанные по уравне-

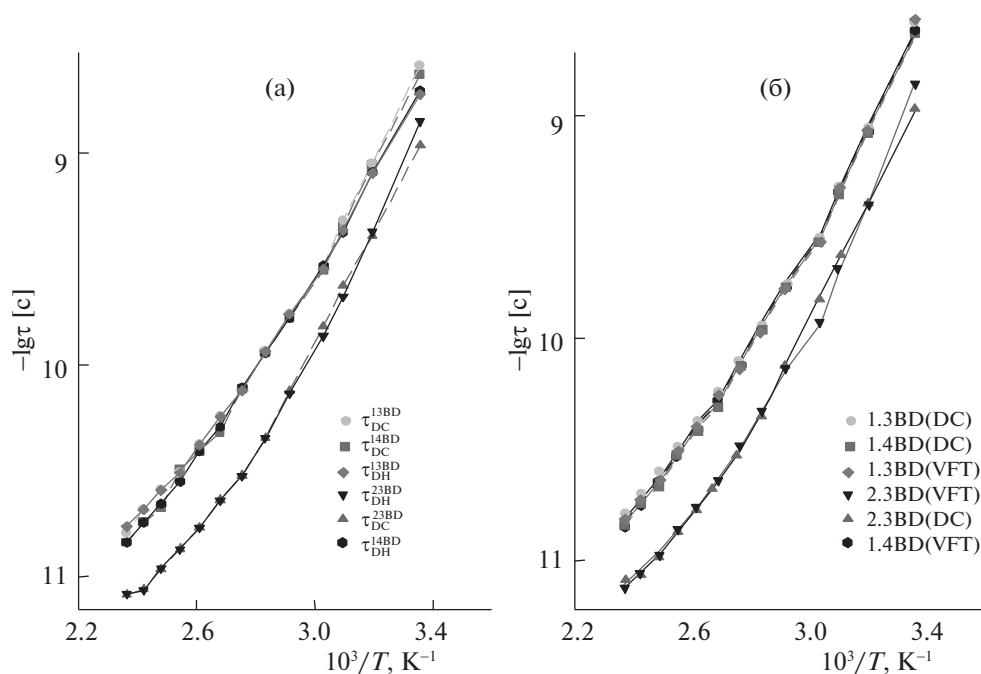


Рис. 4. Зависимости времен релаксации от обратной температуры, рассчитанные по уравнениям: а – (18) и (23), б – (18) и (25).

нию (18), и τ_{VFT} , рассчитанные по уравнению (25) от обратной температуры. И в данном случае расчеты времен релаксации τ также коррелируют между собой.

В работе [5] нами была сделана первая попытка подробно описать анализ расчетов времен релаксации для полипропиленгликолей. Это достаточно сложная процедура, поэтому мы кратко еще раз напомним основные моменты расчетов.

При каждой температуре существует распределение кластеров по форме и размерам, которому соответствует среднестатистический квадрат дипольного момента кластера $\langle \mu_c^2 \rangle$. Величина $\langle \mu_c^2 \rangle$ рассчитывается из амплитуды области дисперсии $\epsilon^*(\omega)$. Амплитуда области дисперсии $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ зависит как от релаксационных параметров n , m , ζ , ω_p , так и от величины среднего дипольного момента кластера μ_c , которая определяется молекулярной структурой кластера. Связь между этими величинами описывается уравнением

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}} = \left(\frac{\omega_p}{\zeta} \right)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \frac{N_A}{V_M} \mu_c^2 \frac{(1 - M_e^2)}{kT} \times \left\{ 1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_e^2) \right\}^{-1} \frac{\Gamma(1-n)}{m}, \quad (24)$$

где N_A – число Авогадро, V_M – молярный объем, $\Gamma(1-n)$ – Гамма-функция.

Необходимо особо подчеркнуть, что уравнение (24) – основное уравнение модели Диссадо и Хилла, связывающее экспериментальные данные и параметры “равновесной” и “динамической” структур. ω_p – частота релаксации; ζ – полагают равной ν_{ODH} (величины порядка 10^{12} – 10^{13} Гц); μ_c – средняя величина локального диполя (дипольного момента кластера); $\Gamma(1-n)$ – гамма функция, n и m можно рассматривать как параметры, характеризующие внутри- и межкластерную корреляцию соответственно. Важно также отметить, что уравнение (24), для которого находили релаксационные параметры n , m , ω_p , нормализованно относительно характеристической температуры T_c , которую обычно выбирают равной температуре фазового перехода, например, равной температуре стеклования T_g .

Стеклообразующие материалы, в частности, диолы, характеризуются способностью переохлаждаться, минуя кристаллизацию. В переохлажденном состоянии времена релаксации $\tau(T)$ и вязкость $\eta(T)$ резко возрастают с понижением температуры. Это переохлажденное, но внутренне уравновешенное жидкое состояние сохраняется в интервале $T_g < T < T_m$, где T_g – температура стеклования, ниже которой в веществе не может установиться равновесное состояние за время, меньшее 100 с, T_m – температура плавления. Времени диэлектрической релаксации при стандартной температуре стеклования принимают равным $\tau_g = 100$ с. К сожалению, в литературе не всегда

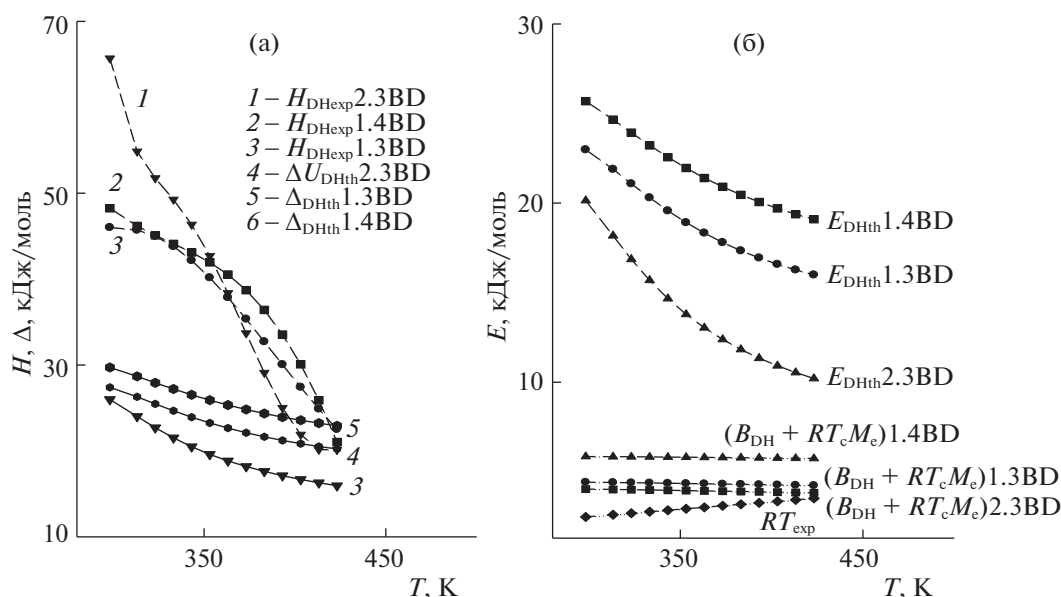


Рис. 5. Энтальпии активации (а), рассчитанные по уравнению (29) и энергетические характеристики (б) модели RT_{exp} , E_{DHth} , $B_{DH} + RT_c M_e$, рассчитанные по уравнению (22).

можно обнаружить значения температуры стеклования бутандиолов. Поэтому T_g может определяться экстраполяцией полинома, описывающего температурную зависимость времени релаксации, к величине τ_{gDH} , равной 100 с, которому соответствовала T_g . Второй способ определения температуры стеклования возможен при использовании уравнения Фогеля–Фулчера–Таммана (ФФТ) и уравнения Вильямса–Лэндела–Ферри (ВЛФ). Уравнение ФФТ описывает нелинейную температурную зависимость времени релаксации:

$$\ln \tau_{VFT}(1/T) = A + B/(T - T_0)$$

или

$$\tau_{VFT} = \tau_{ovFT} \exp(U_{VFT}/RT), \quad (25)$$

где τ_{VFT} – время диэлектрической релаксации, A , B и T_0 – константы.

Тогда времени релаксации при температуре стеклования $\tau_g = \tau_{VFT}$ будет соответствовать температура $T_{gVFT} = T_0 + B/(\lg(100) - A)$. Энергия активации процесса диэлектрической релаксации U_{VFT} зависит от температуры и имеет вид:

$$U_{VFT} = \frac{U_{\infty VFT}}{T - T_0} T, \quad (26)$$

где T_0 – температура, при которой τ_{VFT} стремится к ∞ .

Уравнение (ВЛФ) описывает зависимость времени релаксации τ от температуры стеклования T_g и имеет вид:

$$\lg(\tau(T)/\tau_g(T_g)) = -\frac{c_1(T - T_g)}{(c_2 + T - T_g)} \quad \text{при } T > T_g, \quad (27)$$

где $\tau(T)$ и $\tau_g(T_g)$ – времена релаксации выше T_g и при T_g соответственно. Коэффициенты уравнений ФФТ и ВЛФ (26) и (27) связаны между собой соотношениями:

$$c_1 = \frac{U_{\infty VFT}}{2.303kc_2}, \quad c_2 = T_g - T_{\infty VFT}. \quad (28)$$

Решая совместно уравнения (27), (28) находим при всех температурах T_g таким образом, чтобы $\tau_g(T_g) = 100$ с. Для 1.3-бутандиола T_g составила 201 К; для 1.4-бутандиола $T_g = 192.2$ К; для 2.3-бутандиола $T_g = 236.05$ К.

Чтобы проверить, как рассчитанное время релаксации по уравнению $\tau_{DHth} = 1/\omega_{pDHth}$ описывает время релаксации τ_{DHexp} , необходимо выбрать параметр B_{DH} . Было сделано предположение, что величина B_{DH} не меняется при фазовом переходе, т.е. не зависит от температуры. Для ее определения были рассчитаны кажущиеся энтальпии активации, соответствующие экспериментальным данным H_{DHexp} , представленных на рис. 5а и мо-

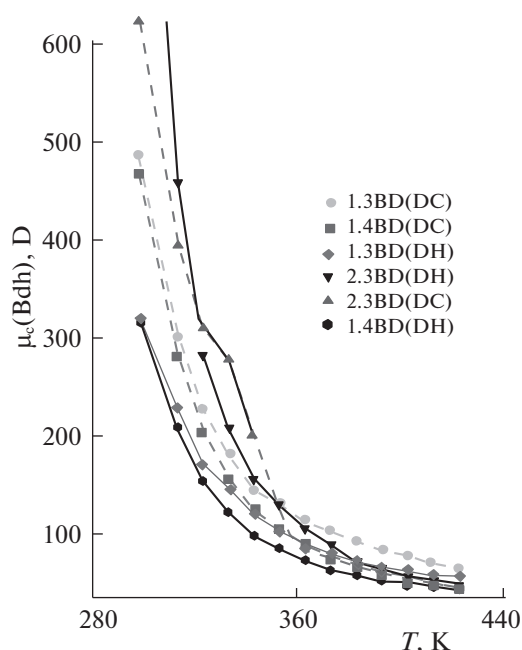


Рис. 6. Зависимости рассчитанного дипольного момента кластеров $\langle \mu_c \rangle$ от температуры.

дели Диссадо–Хилла H_{DHexp} , представленных на рис. 5б

$$H_{DHexp} = k [d(\ln \tau_{DHexp}) / d(1/T)], \quad (29)$$

$$H_{DHexp} = H_{DHth} + (1 - M_e) \times \left[B_{DH} + kT_c M_e + k \frac{T_c}{T} \frac{dM_e}{d(1/T)} \right] + k \frac{T_c (1 - M_e^2) - 2M_e \frac{T_c}{T} \frac{dM_e}{d(1/T)}}{1 - T_c (1 - M_e^2) / T}, \quad (30)$$

где $H_{DHth} = E_{DH} + \frac{dE_{DH}}{d(1/T)}$. Значение B_{DH} выбирается таким образом, чтобы во всем интервале температур различия $|H_{DHexp} - H_{DHth}| \leq 0.30$ кДж/моль. Полученные таким образом значения B_{DH} , в свою очередь, позволили рассчитать значения $\langle \mu_c \rangle$, температурные зависимости которого представлены на рис. 6.

Температурные зависимости H_{DHexp} , H_{DHth} , E_{DHth} , $B_{DH} + kT_c M_e$ (рис. 5) позволяют понять как зависит от них поведение среднего дипольного момента кластера $\langle \mu_c \rangle$. Величина $\langle \mu_c \rangle$ определяется E_{DHth} , а скорость его уменьшения с ростом температур барьером $B_{DH} + kT_c M_e$.

Таким образом, проведенные расчеты в рамках подхода, развиваемого в настоящей работе, позволяют анализировать зависимость энергетических параметров от положения ОН-групп. Предполагая также, что параметр n характеризует долю молекул, которые участвуют в образовании локальных кластеров, можно сделать вывод о том, что параметр $\beta = 1 - n$ соответствует доле молекул, дипольные моменты которых ориентированы хаотически внутри локальных кластеров. Следовательно, из простого уравнения (18) Дэвидсона–Коула можно решить обратную задачу и найти параметр $n = 1 - \beta$, который в свою очередь, можно связать со средней степенью ассоциации кластеров. Становление адекватных представлений о молекулярной структуре диолов во многом зависит от более полного набора экспериментальных данных и математической обработки. Это, в свою очередь, открывает дальнейший путь для моделирования структуры кластеров в исследованных бутандиолах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 247.
2. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. С. 352.
3. Журавлев В.И., Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Выдрина Е.П. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 961.
4. Dissado L.A., Hill R.M. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1983. V. 390. P. 131.
5. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. С. 967.
6. Усачева Т.М., Журавлев В.И., Лифанова Н.В., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 991.
7. Усачева Т.М. // Там же. 2018. Т. 92. № 5. С. 760.