



УДК 538

© 2011

О. М. Бродин

Особливості діелектричної сприйнятливості рідкого пропіленкарбонату: роль дипольних взаємодій та молекулярного впорядкування

(Представлено академіком НАН України В. М. Локтевим)

Діелектрична проникність неасоційованих молекулярних рідин, як правило, демонструє температурну залежність $\sim 1/T$ (закон Кюри), а їх кореляційний фактор Кірквуда g_K близький до одиниці. Недавні широкосмугові діелектричні дослідження відомого розчинника пропіленкарбонату (ПК) виявили аномальну температурну залежність його діелектричних втрат всупереч закону Кюри, тим часом як з літератури відомо, що $g_K \approx 1$. Ми аналізуємо причини цієї неузгодженості на основі сучасних літературних даних і знаходимо, що g_K істотно відрізняється від одиниці, сигналізуючи присутність температурно-залежного молекулярного впорядкування. Інші прояви цього впорядкування спостерігаються в коливальних спектрах ПК, де воно призводить до розщеплення молекулярних коливань. Спектроскопічні та діелектричні результати узгоджуються між собою та свідчать про наявність сильного температурно-залежного антипаралельного дипольного впорядкування.

До асоційованих молекулярних рідин відносять такі рідини, що утворюють локальні структури через наявність відносно сильних анізотропних міжмолекулярних взаємодій [1]. Типовими прикладами таких систем є вода та алкоголі, де утворюється мережа водневих зв'язків. Неасоційовані ж молекулярні рідини, в яких відсутні анізотропні міжмолекулярні взаємодії, в багатьох відношеннях поведуть себе як скупчення орієнтаційно некорельованих молекул. Зокрема, статичні сприйнятливості рідин, наприклад статична діелектрична проникність, демонструють типову залежність обернено пропорційно до температури згідно з законом Кюри. До неасоційованих відносяться багато полярних рідин, оскільки їх диполь-дипольна взаємодія є занадто слабкою для утворення локальної структури. Температурна залежність діелектричної сприйнятливості таких рідин, згідно з законом Кюри, є результатом конкуренції між орієнтаційно впорядковуючою дією електричного поля та розупорядковуючим тепловим рухом. Теорію діелектричної сприйнятливості неасоційованих молекулярних рідин було розроблено Онзагером в першій половині минулого сторіччя [2]. Згодом Кірквуд [3] та Фрьоліх [4] доповнили цю теорію, взявши до уваги статистичні

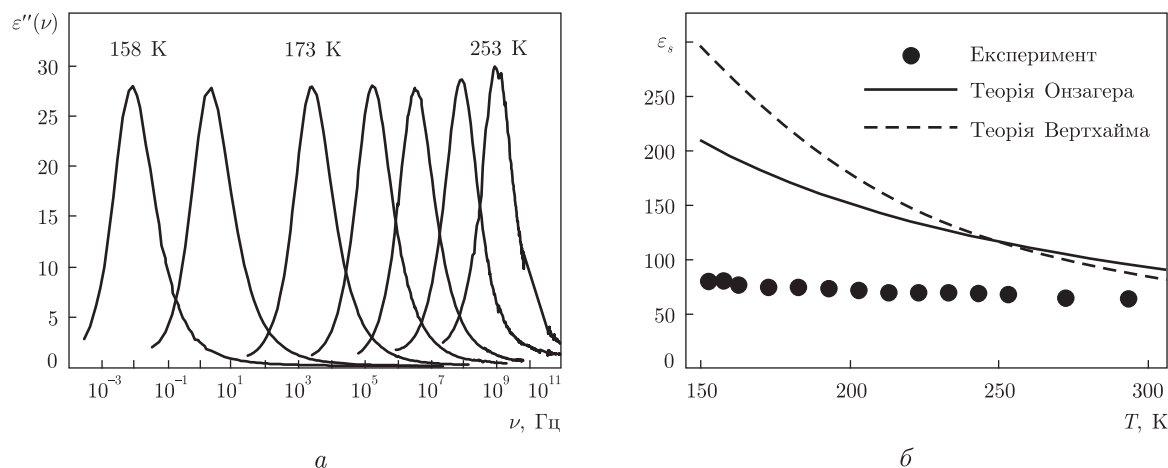


Рис. 1. Діелектричні властивості ПК залежно від температури: *a* — спектри діелектричних втрат (дані з [8]); *б* — статична діелектрична стала (темні кружечки — експеримент (дані з [8]); суцільна крива — некорельовані молекули згідно з теорією Онзагера; штрихова крива — теорія твердих дипольних куль

міжмолекулярні кореляції. Чисельною мірою цих кореляцій є так званий фактор Кірквуда g_K , причому $g_K = 1$ відповідає відсутності кореляцій, і в цьому випадку результати Кірквуда–Фрьоліха зводяться до результатів Онзагера.

Прикладами відомих полярних рідин-розчинників, традиційно класифікованих як неасоційовані, є етиленкарбонат та пропіленкарбонат (ПК). Відсутність суттєвої молекулярної асоціації в цих рідинах було засвідчено в ранніх дослідженнях, з яких випливало $g_K \sim 1$ [5–7]. Тим часом, сучасні методики дозволяють отримати повний діелектричний спектр в надзвичайно широкому діапазоні частот і температур. Зокрема, ПК виявився однією з перших систем для дослідження методами широкосмугової діелектричної спектроскопії [8]. На рис. 1, *a* наведені спектри діелектричних втрат ПК з цього дослідження.

Визначною особливістю спектрів на рис. 1, *a* є незалежність їх амплітуди від температури. Власне, видається, що амплітуда дещо збільшується при високих температурах всупереч закону Кюрі, оскільки інтегральна інтенсивність смуги поглинання визначає величину діелектричної сприйнятливості. Виявляється, що форма спектра діелектричних втрат також дещо залежить від температури, отже інтегральна інтенсивність не є прямо пропорційною до видимої амплітуди. Втім, статична діелектрична стала також проявляється майже незалежною від температури (див. рис. 1, *б*). Отже, в ПК мають бути присутні суттєві молекулярні кореляції, що призводять до порушення закону Кюрі. Але ж згадані вище ранні дослідження засвідчили відсутність таких кореляцій!

Проаналізуємо діелектричні дані [8] з огляду на величину та температурну залежність міжмолекулярних орієнтаційних кореляцій. Згідно з теорією Кірквуда–Фрьоліха [3, 4], статична діелектрична стала ϵ_s рідини з молекулярним дипольним моментом μ та концентрацією молекул N визначається згідно з співвідношенням

$$\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{N\mu^2}{9\epsilon_0 k_B T} g_K, \quad (1)$$

де ϵ_∞ — високочастотна границя діелектричної проникності, а інші символи мають загальноприйнятий зміст. Для ПК всі параметри співвідношення (1), крім кореляційного фактора g_K , відомі з експериментів. Перш ніж обчислювати g_K , змодельуємо температурну

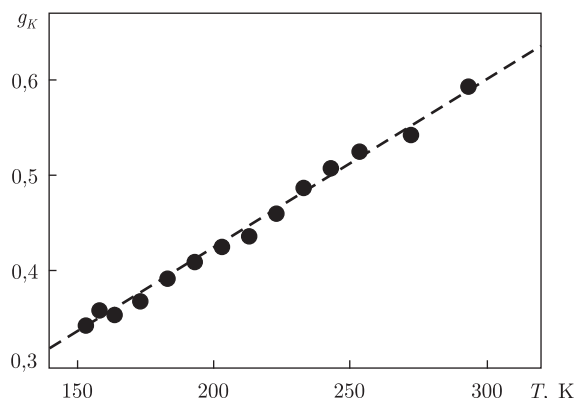


Рис. 2. Кореляційний фактор Кірквуда для ПК залежно від температури, обчислений з діелектричних даних на рис. 1, б (штрихова лінія — лінійна екстраполяція)

залежність $\varepsilon_s(T)$ за припущення, що молекулярні кореляції відсутні, так що $g_K = 1$, і (1) зводиться до рівняння Онзагера. Результат, наведений на рис. 1, б (суцільна крива), явно незадовільний: спостерігається неузгодження більш ніж у два рази при низьких температурах. Для порівняння на тому ж рисунку наведені розрахунки для ПК з теорії твердих діелектричних куль Вертхайма [9], що має аналітичні розв'язки в термінах матеріальних та термодинамічних параметрів речовини. Як видно, ця теорія абсолютно непридатна для ПК, позаяк вона передбачає збільшення ε_s порівняно з некорельованим випадком (і, отже, паралельну організацію диполів), в той час як експериментальна проникність зменшується, означаючи антипаралельне впорядкування. Ймовірна причина цієї неузгодженості полягає в тому, що молекули ПК як за формою (плоска, за винятком CH_3 групи), так і за локалізацією диполу на $\text{C}=\text{O}$ групі істотно відрізняються від дипольних куль.

На рис. 2 наведено фактор Кірквуда, обчислений з даних на рис. 1 за допомогою співвідношення (1), при $\mu = 1,65 \cdot 10^{-29}$ Кл · м (загальноприйняте значення [5, 6], що також узгоджується з нашими квантово-хімічними розрахунками). З рисунку випливає, що g_K значно менший від одиниці (антипаралельне впорядкування диполів) та змінюється приблизно лінійно з температурою, як і передбачалося з якісного аналізу. Як додатковий індикатор адекватності цих результатів, при високих температурах $g_K(T)$ екстраполюється до одиниці в районі температури кипіння ПК ($T_K = 513$ К), коли природно очікувати зникнення міжмолекулярних кореляцій. Відзначимо, що подібна температурна залежність $g_K(T)$ виникає в моделі димерів та нескінченних штабелів з дипольних дисків [10].

Згадаємо, що ранні літературні дані стверджували $g_K \gtrsim 1$, всупереч нашим результатам. В чому ж причина такої неузгодженості? В співвідношення (1) явно входить високочастотна границя діелектричної проникності ε_∞ , яка, як правило, асоціюється з “миттєвим” електронним внеском в проникність, що визначається квадратом показника заломлення, $\varepsilon_\infty = n^2$. Проте більш адекватною мірою для ε_∞ є проникність на проміжних частотах між релаксаційним та коливальним спектрами, тобто в ГГц-ТГц діапазоні. Очевидно, що ε_∞ на мікрохвильових частотах завжди більша від n^2 через неминучу присутність певного поглинання в діапазоні між мікрохвильовими та оптичними частотами, отже в літературі нерідко використовується емпіричне правило, згідно з яким ε_∞ на 10–30% перевищує n^2 [5, 6]. Для ПК величина ε_∞ відома з експерименту [8] і становить $\varepsilon_\infty = 3,9$, що майже вдвічі перевищує електронний внесок $n^2 = 2,0$. Це і є основною причиною неадекватності висновків

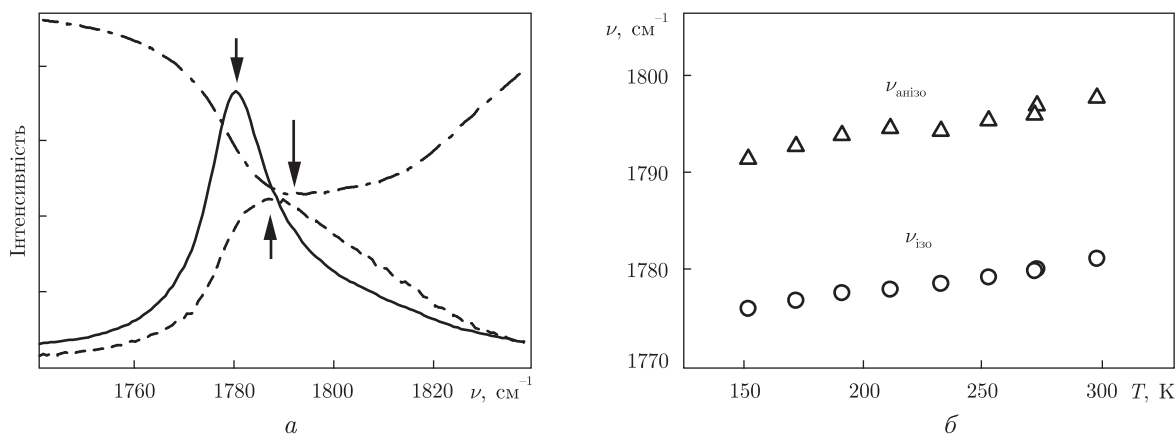


Рис. 3. Спектри ПК при кімнатній температурі в області валентного коливання С=О: раманівський поляризований (суцільна крива), деполаризований (штрихова крива) та спектр інфрачервоного пропускання (штрихпунктирна крива). Стрілками показані максимуми спектральних смуг (а). Середня частота С=О смуги в ізотропному та анізотропному (деполаризованому) раманівських спектрах залежно від температури (б)

ранніх досліджень, які власне і не могли привести до правильних результатів, оскільки експериментальне визначення ε_{∞} стало можливим лише відносно недавно.

Присутність певного локального порядку в розташуванні молекул призводить до можливості взаємодії внутрішньомолекулярних коливань різних молекул через дипольні моменти переходів, у разі якщо останні є значними. В результаті взаємодії коливання розщеплюються та зсуваються за частотою, аналогічно до давидівського розщеплення в молекулярних кристалах. Це явище відоме як ефект невідповідності (ЕН — Non-Coincidence Effect, NCE, [11]), означаючи різницю в частотному положенні раманівських та поглинальних смуг різних компонент розщепленого коливання. У випадку ПК значний ЕН виникає для валентного коливання С=О завдяки великому моменту переходу останнього [12]. Вочевидь, величина ефекту є також і мірою міжмолекулярної кореляції [11, 12], отже ЕН та аномальні діелектричні властивості ПК мають спільне походження.

Для порівняння з діелектричними властивостями ми отримали та проаналізували раманівські спектри ПК в тому ж температурному інтервалі, що і діелектричні дані, а також ІЧ спектри при кімнатній температурі. Типові спектри в області валентного С=О коливання показані на рис. 3, а, з якого видно, що розбіжність в положенні смуг в різних спектрах завдяки ЕН становить до 15 cm^{-1} . Також бачимо, що ІЧ спектр близько відображає анізотропний (деполаризований) раманівський.

На рис. 3, б наведені температурні залежності частотного положення смуг в ізотропному та анізотропному (деполаризованому) раманівських спектрах, що власне і відображають ЕН та його залежність від температури. Частота асиметричної, неоднорідно розширеної анізотропної смуги визначалась як її "центр ваги". Було б природно очікувати, що власне величина ЕН, тобто розщеплення $\Delta\nu_{\text{ЕН}} = \nu_{\text{анізо}} - \nu_{\text{ізо}}$, відображає ступінь молекулярного впорядкування, і, отже, має залежати від температури подібно до кореляційного фактора на рис. 2. Проте, як видно з рис. 3, б, $\Delta\nu$ мало залежить від температури. Ймовірно, це частково пов'язано з суттєвою неоднозначністю визначення $\nu_{\text{анізо}}$ з сильно неоднорідно розширених спектрів. Тим часом, власне частотний зсув $\Delta\nu = \nu^0 - \nu$ відносно незбуреної основної частоти ν^0 є також мірою молекулярного впорядкування, як це впливає з теорії

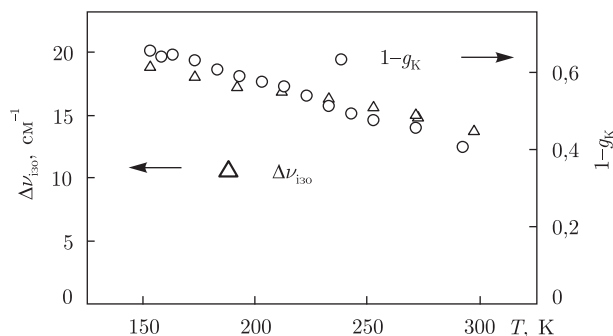


Рис. 4. Температурна залежність зсуву ізотропної С=О смуги ПК (Δ) порівняно з параметром орієнтаційної молекулярної кореляції $\langle \cos \theta_{ij} \rangle \propto 1 - g_K$ (○)

ефекту [11], і також підтверджується нашими квантово-хімічними розрахунками, де моделювалися структура і коливання окремої молекули та димеру. З останніх розрахунків, зокрема, впливає, що зсув саме ізотропного спектра $\Delta\nu_{\text{ізо}} = \nu^0 - \nu_{\text{ізо}}$ є найбільш чутливим до молекулярної взаємодії. Для визначення зсуву необхідно знати незбурену частоту ν^0 . Порівнюючи експериментальні оцінки [12] з нашими квантово-хімічними розрахунками, ми визначили $\nu^0 = 1795 \text{ см}^{-1}$. Температурні залежності частотного зсуву $\Delta\nu_{\text{ізо}}$ по відношенню до $\nu^0 = 1795 \text{ см}^{-1}$ наведені на рис. 4. На цьому ж рисунку для порівняння зображена величина $1 - g_K$, яка є пропорційною до параметра орієнтаційного порядку $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$ (θ_{ij} — кут між дипольними моментами i та j). З рис. 4 бачимо, що дві температурні залежності добре узгоджуються, і, отже, обидві відображають ті ж самі міжмолекулярні кореляції.

На закінчення встановлено, що в рідкому (зокрема, переохолодженому) ПК існує значне температурно-залежне локальне антипаралельне впорядкування молекул внаслідок взаємодії їх відносно великих та локалізованих дипольних моментів. Зміна цього впорядкування з температурою зумовлює аномальну температурну залежність діелектричної проникності, яка вже не має нічого спільного з законом Кюрі. Це ж молекулярне впорядкування проявляється у коливальних спектрах рідини як ЕН завдяки взаємодії дипольних моментів коливальних переходів, причому температурні залежності обох ефектів добре узгоджуються між собою. Подібні ефекти мають спостерігатися і в інших полярних молекулярних рідинах, зокрема таких, де значний дипольний момент зосереджується на певній атомній групі.

1. Hansen J.-P., McDonald I. R. Theory of simple liquids. – London: Academic Press, 2006. – 428 p.
2. Onsager L. Electric Moments Of Molecules In Liquids // J. Am. Chem. Soc. – 1936. – **58**, No 8. – P. 1486–1493.
3. Kirkwood J. G. The dielectric polarization of polar liquids // J. Chem. Phys. – 1939. – **7**, No 10. – P. 911–920.
4. Fröhlich H. Theory of dielectrics. – Oxford: Clarendon Press, 1958. – 192 p.
5. Simeral L., Amey R. L. Dielectric properties of liquid propylene carbonate // J. Phys. Chem. – 1970. – **74**, No 7. – P. 1443–1446.
6. Payne R., Theodorou I. E. Dielectric properties and relaxation in ethylene carbonate // Ibid. – 1972. – **76**, No 20. – P. 2892–2900.
7. Jorat L. J., Noyel G. A., Huck J. R. Dielectric study of propylene carbonate/toluene mixtures and dipole moment of supercooled propylene carbonate // IEEE Trans. Electr. Insul. – 1991. – **26**, No 4. – P. 763–769.
8. Schneider U., Lunkenheimer P., Brand R., Loidl A. Broadband dielectric spectroscopy on glass-forming propylene carbonate // Phys. Rev. E. – 1999. – **59**, No 6. – P. 6924–6936.
9. Wertheim M. S. Exact Solution of the mean spherical model for fluids of hard spheres with permanent electric dipole moments // J. Chem. Phys. – 1971. – **55**, No 9. – P. 4291–4298.
10. Литинский Г. Б., Савчук Р. А. Диэлектрические свойства диполь-квадрупольных жидкостей // Вісн. Харк. ун-ту. Сер. Хімія. – 2005. – № 669. – Вип. 13. – С. 61–63.

11. Logan D. E. The non-coincidence effect in the Raman spectra of polar liquids // Chem. Phys. – 1986. – **103**, No 2–3. – P. 215–225.
12. Fini G., Mirone P., Fortunato B. Evidence for short-range orientation effects in dipolar aprotic liquids from vibrational spectroscopy // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. – 1973. – **69**. – P. 1243–1248.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”

Надійшло до редакції 09.06.2010

O. M. Brodin

Peculiarities of the dielectric susceptibility of liquid propylene carbonate: the role of dipolar interactions and molecular ordering

The dielectric constants of non-associating fluids normally exhibit a $1/T$ temperature dependence (Curie's law), while their Kirkwood correlation factor g_K is close to 1. Recent broadband dielectric studies of a well-known solvent propylene carbonate (PC) revealed anomalous temperature dependence of its loss spectrum against Curie's law, while it is known from the literature that $g_K \approx 1$. We analyze the origin of this discrepancy and find, based on recent literature data, that g_K of PC significantly differs from 1, signaling the presence of temperature-dependent molecular ordering. We find other signatures of this ordering in the vibrational spectra of PC, where it leads to the splitting of molecular vibrations. Spectroscopic and dielectric results agree well with each other and reveal the presence of strong temperature-dependent antiparallel dipolar arrangement.