

Сольватационные эффекты в жидких диэлектриках

А. И. Жакин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет», ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, Россия, e-mail: zhakin@mail.ru

Обсуждаются сольватационные эффекты, возникающие при растворении ионизирующей примеси или инъекции зарядов в жидкий неполярный диэлектрик. Излагаются теоретические расчеты поляризационной энергии сольватации зарядов в континуальном приближении средней поляризации в безграничной жидкости и вблизи поверхности металла.

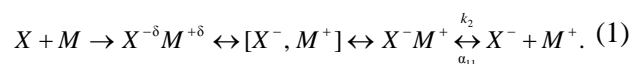
Ключевые слова: ион, диполь, поляризация, диэлектрическая проницаемость, сольватация, сольватационный радиус, сила изображения.

УДК 537.58

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений в электрогидродинамике (ЭГД) является использование редокс-систем, которые могут обеспечить достаточно большой ресурс работы ЭГД-устройств. Например, жидкие кристаллы стабилизируются хинон-гидрохиноновой примесью [1]. В ЭГД используются, как правило, неполярные жидкости, которые нетоксичны и обладают приемлемыми теплофизическими характеристиками. Поэтому возникает ряд физико-химических проблем, связанных с растворением солей и полярных примесей в неполярном растворителе. Так, кристаллический йод, будучи сильным электроноакцептором, растворяется в неполярных углеводородах молекулярно [2–4], образуя мономолекулы I_2 и молекулярные комплексы $I_2 \cdot I_2$, $I_2 \cdot I_2 \cdot I_2$ и т.д. При этом считается, что неполярный растворитель является индифферентным, то есть не вступает в химическую связь с йодом или ионами [2]. Спирты же растворяются в них незначительно [5] и даже при небольших концентрациях образуют молекулярные комплексы, которые приводят к расслоению или седиментации раствора. Процесс растворения любого вещества в растворителе по существу является химической реакцией, в которой происходят разрыв межмолекулярных связей и образование новых – с молекулами примеси. Молекулы примеси X , вступая с молекулами растворителя M в химическую связь, образуют молекулярные комплексы $X \cdot M$ [2–4, 6]. Если молекула X является электроноакцептором, как, например, молекулярный йод I_2 , или содержит электроноакцепторную группу (в ароматических углеводородах – это Cl, Br, I, в спиртах – гидроксильная группа OH и т.д.), то молекулярный комплекс приобретает дипольный момент за счет притяжения электронов электроноакцептором и обозначается как $X^{-\delta}M^{+\delta}$, где δ – эффективный заряд. Этот случай отвечает гомополярной связи в молекулярном комплексе.

При захвате электрона электроноакцептором образуется гетерополярная связь. В этом случае молекулярный комплекс превращается в контактную ионную пару $[X^-, M^+]$, которая может перейти в так называемую рыхлую или диффузионную ионную пару $X^- M^+$, способную диссоциироваться на свободные ионы X^- , M^+ . Эти процессы схематично можно записать следующей цепочкой реакций [2–4, 7]:



Таким образом, возникает проблема определения условий, при которых происходит ионизация жидкого диэлектрика при добавлении в него электроноакцепторной примеси. В данной работе обсуждаются сольватационные эффекты применительно к слабополяризуемым растворителям, какими являются жидкие диэлектрики. Вычисляется сольватационный потенциал иона в безграничной среде и иона, расположенного вблизи металла в континуальном приближении средней поляризации в сольватной оболочке.

1. ХИМИЧЕСКАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ

Исследование химической сольватации производят калориметрическим методом, основанном на измерении энтальпии растворения ΔH , кал/моль [8], которую считают положительной, если растворение происходит с поглощением тепла (эндотермический процесс), и отрицательной с выделением тепла (экзотермический процесс). При $\Delta H < 0$ энергия связи молекул примеси и растворителя больше энергии связи между молекулами растворителя, при $\Delta H > 0$ – соответственно меньше.

Энергию связи примесной молекулы X с молекулами растворителя M можно оценить следующим образом. При постоянных давлении и объеме раствора изменение энтальпии равно изменению внутренней энергии $\Delta H = \Delta U$. Далее

при растворении примеси, находящейся в жидкой или кристаллической фазе, происходят разрыв связей $X-X$ с энергией E_{X-X} и разрыв связей $M-M$ с энергией E_{M-M} . Затем происходят образование новых связей с энергией E_{X-M} и реорганизация молекул M , окружающих X , на что затрачивается энергия ΔU_r (энергия сольватации).

В случае неполярных растворителей величиной ΔU можно пренебречь [4], поэтому энергетический баланс дает:

$$-\Delta H = N_A \Delta E, \quad \Delta E = E_{X-M} - E_{X-X} - E_{M-M}, \quad (2)$$

где $-\Delta H$ – изменение энтальпии при растворении 1-го грамм-моля примеси; N_A – число Авогадро.

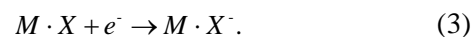
По типу химической связи молекул растворителя и примеси выделяют растворы с водородными и без водородных связей. Например, смеси CCl_4 с ацетоном и ароматическими углеводородами, бензола с ацетоном и диэтиловым эфиром, гексана с ацетоном являются примерами растворов без водородных связей. В таких растворах $\Delta H > 0$ и имеет порядка 400–500 кал/моль (рис. 1а). Если молекулы растворителя содержат химически активный элемент (в CCl_2 – хлор, в диоксане – кислород), то при растворении в них полярных примесей, например спиртов, образуется химическая связь, о чем свидетельствует сложная зависимость ΔH от концентрации примеси (рис. 1в,г). Примерами смесей с водородными связями являются растворы неполярных углеводородов (бензол, гексан и др.) со спиртами (рис. 1б).

В физхимических [2–4] и ЭГД [9, 10] исследованиях часто используют растворы диэлектрических жидкостей с молекулярным йодом, так как в них процесс ионизации определяется реакциями (1). Энтальпия растворения йода всегда отрицательна (табл. 1), то есть в таких растворах всегда образуются молекулярные комплексы и ионные пары [11].

Используя данные табл. 1, находим, что энергия связи I_2 с молекулами бензола превышает энергию связи между молекулами бензола на величину $\Delta E = 0,06$ эВ и соответственно диоксана – на $\Delta E = 0,15$ эВ. Существование ионных пар I_2 – донор подтверждается спектрами поглощения, обусловленными электронными переходами «контактная ионная пара – молекулярный комплекс» [11], а также спектрофотометрическими и кондуктометрическими измерениями.

Таким образом, сольватационные взаимодействия могут происходить как с выделением, так и с поглощением тепла. Эффективным современным методом исследования сольватации ионов является исследование поля температур с помощью цифровых тепловизоров. Так, на рис. 2 по-

казаны термограммы насыщенного раствора трансформаторного масла (ТМ) с йодом при инъекции отрицательных ионов с катода, представляющего медную пластинку толщиной 0,5 мм согласно реакции [9, 10]:



На рис. 2 околнурены участки, температура которых на $\sim 0,1-0,9^\circ\text{C}$ выше окружающей жидкости. Видно, что вблизи кончика катода образуются два нагретых вихря, которые разделены холодной отрицательно заряженной струей. Это наблюдение показывает, что в области струйного течения отрицательные ионы заморожены в жидкость, причем взаимодействие с ТМ только поляризационное (поляризационная сольватация с поглощением тепла). На границах же вихрей имеет место нагрев, который обуславливается вязким и джоулевым тепловыделением.

В современных теориях (метод молекулярной динамики, например [12], статистический метод Монте-Карло [13], наконец методы квантовой химии [13, 14]), используются представления о микроскопических структурах растворов, поэтому эти теории позволяют рассчитать энергию как химической, так и поляризационной сольватаций, а также определить структуры сольватных оболочек. Так, расчеты методом молекулярной динамики [12] показывают, что ориентация молекул метанола $Me-OH$ в первой сольватной оболочке отрицательного иона ClO_4^- происходит так, что гидроксильная группа OH направлена вдоль радиального направления (в центр иона, рис. 3). Дипольный момент молекулы метанола при этом направлен под углом к радиальному направлению.

2. ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ

Теория поляризационной сольватации довольно сложна и должна строиться для каждого конкретного растворителя. В данном разделе дается постановка задачи о вычислении энергии сольватации иона в безграничном растворителе и вблизи поверхности металла и выводится расчетная формула энергии взаимодействия иона с диполями среды в континуальной модели средней поляризации в сольватной оболочке.

2.1. Постановка задачи

При выборе модели поляризации растворителя исходят из экспериментальных данных по распределению напряженности электрического поля в окрестности иона, типичных размеров ионов и длины химических связей (то есть расстояния между центрами атомов в молекуле), представленных в табл. 2. Из табл. 2 видно, что

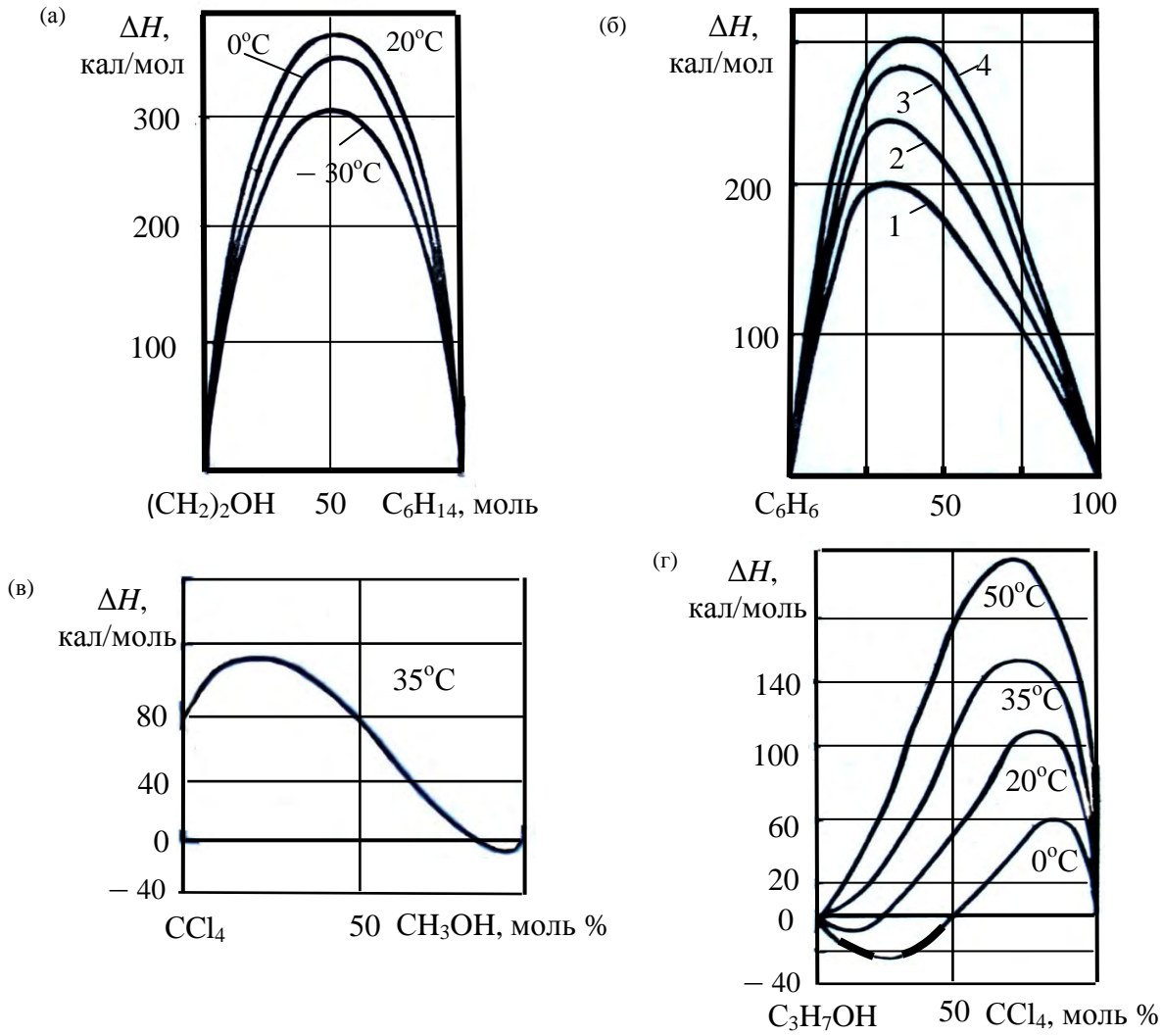


Рис. 1. Теплоты смешения: (а) гексана с ацетоном; (б) бензола со спиртами при 35°C: 1 – метиловый; 2 – этиловый; 3 – пропиловый; 4 – бутиловый; (в) CCl_4 с метиловым спиртом; (г) CCl_4 с пропиловым спиртом.

Таблица 1. Теплота и константа растворения молекулярного йода в различных растворителях [11].

Жидкость (донор электронов)	Константа равновесия, литр/моль	$-\Delta H$, ккал/моль
Бензол, C_6H_6	0,15 (25°C)	1,4
Толуол, C_7H_8	0,16 (25°C)	1,8
Диоксан, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	1,14 (17°C)	3,5
Пиридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	270 (20°C)	7,8

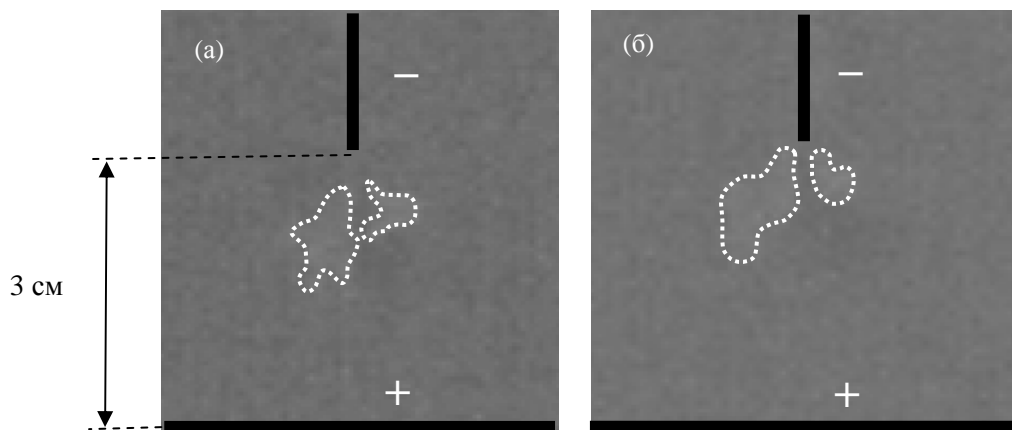


Рис. 2. Инфракрасные фотографии распределения температуры при инъекции отрицательных зарядов с катода в насыщенный раствор йода в ТМ; (а) – $U = 10$ кВ; (б) – $U = 20$ кВ.

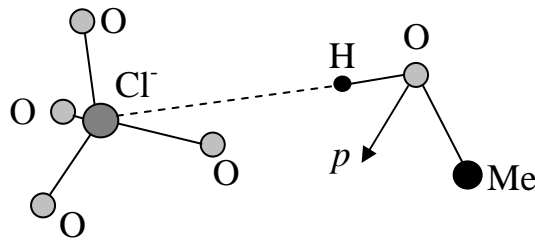


Рис. 3. Модель ориентации молекул метанола Me-OH в первой сольватной оболочке иона ClO_4^- [12].

Таблица 2. Распределение напряженности поля $E = e/(4\pi\epsilon_0 r^2)$, $r = |\vec{r}|$ в окрестности иона, типичные размеры атомов и длина межатомных связей [5, 15]

r , нм	1	5	10	15
E , мВ/см	14	0,56	0,14	0,06
Типичные размеры атомов r_0 , нм	Углерод С 0,077	Кислород О 0,066	Йод I 0,133	Медь Cu 0,128
Типичная длина связей, нм	C-C 0,15 C=C 0,13	O-H 0,096 C-O 0,14 O-O 0,12	C-I 0,2 H-I 0,16 I-I 0,266	

типичные размеры атомов r_0 и длины межатомных связей имеют один порядок и составляют 0,1 нм, поэтому наиболее сильное влияние поля иона происходит на расстоянии от центра иона, равном $R_s = 5-10$ нм. Этот радиус определяет так называемую координационную сферу иона. Отметим, что в электрохимии растворов принято считать, что ион имеет, как правило, две координационные оболочки (модель Франка и Вена [2, 12, 17], рис. 2а). Таким образом, молекулы и атомы в объеме V_s (сольватационный объем), в котором $r \leq R_s$, поляризуются, вообще говоря, по нелинейному закону, тогда как при $r > R_s$ поляризуется по линейному закону с постоянной относительной диэлектрической проницаемостью ϵ :

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E} \quad (r > R_s). \quad (4)$$

Энергия поляризационной сольватации иона определяется как энергия взаимодействия иона с диполями $W_p = e\Phi_p(0)$, где $\Phi_p(0)$ – суммарный потенциал диполей в точке нахождения иона. В физхимии растворов энергия поляризационной сольватации определяется как $W_s^{3l} = 0,5 e\Phi_p(0)$, то есть в 2 раза меньше W_p . Появление множителя 0,5 обусловлено тем, что энергия сольватации выступает в качестве работы по поляризации растворителя при внедрении иона. Действительно, в этом случае элементарная работа определяется как $dW_s^{3l} = \Phi_p(0)dq$ и интегрирование по заряду от $q = 0$ до $q = e$ приводит к появлению множителя 0,5.

Покажем результаты расчетов W_s^{3l} в континуальном приближении, когда отсутствует сольватная оболочка и поляризация среды определя-

ется согласно (4) с постоянной относительной диэлектрической проницаемостью ϵ [13, 14]. Расчет W_s^{3l} для ионного комплекса, состоящего из N ионов, дает следующее выражение:

$$W_s^{3l} = -\frac{\epsilon - 1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)}{n+(n+1)\epsilon} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e_j e_k \cdot \left(\frac{r_j r_k}{r_0^{2n+1}}\right)^n P_n(\cos \theta_{jk}), \quad (5)$$

где r_0 – радиус иона; e_j, e_k – эффективные заряды j -го и k -го ионов, входящих в ионный комплекс; P_n – полиномы Лежандра; θ_{jk} – углы, образованные векторами \vec{r}_j и \vec{r}_k , определяющими положения j -х и k -х ионов. В случае одиночного иона с зарядом e из (5) следует формула Борна:

$$W_s^{3l} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (6)$$

В случае полярных сред, когда растворитель состоит из дипольных молекул с дипольными моментами \vec{p} , Онсагером было получено следующее выражение (модель реактивного поля [16]):

$$W_s^{3l} = -\frac{1}{2} \left(\frac{2(\epsilon - 1)p^2}{(2\epsilon + 1)r_0^2} \right), \quad p = |\vec{p}|. \quad (7)$$

В многочисленных работах, например [2–4], отмечается, что формулы (5)–(7) не всегда согласуются с экспериментальными данными. Предполагают, что одной из причин расхождения является нелинейная поляризация молекул растворителя в сольватной оболочке, о чем убедительно свидетельствуют данные табл. 2. Поэтому возникает вопрос о построении теории поляризационной сольватации ионов в нелинейной

постановке, которую рассмотрим ниже в упрощенной модели средней поляризации.

2.2. Сольватация иона в безграничной среде на основе модели средней поляризации

Упрощенная теория поляризационной сольватации в континуальной модели средней поляризации основывается на комбинации континуального и микроскопического подходов и строится следующим образом. Рассматривается одиночный ион зарядом e , который ради удобства вычислений считается положительным. Потенциал электрического поля Φ в произвольной точке M , определяемой радиусом-вектором \vec{r} (геометрию и обозначения см. на рис. 2б), можно записать как [18]:

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi_0(\vec{r}) + \Phi_p(\vec{r}),$$

$$\Phi_0(\vec{r}) = \frac{\alpha e}{r}, \quad \Phi_p(\vec{r}) = \alpha \sum_i \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{R}_i}{R_i^3}, \quad \alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}. \quad (8)$$

Здесь $\Phi_0(\vec{r})$, $\Phi_p(\vec{r})$ – потенциалы иона и диполей раствора, суммирование распространяется на все диполи с дипольным моментом \vec{p}_i , окружающие ион, $\vec{R}_i = \vec{r} - \vec{r}_i$ – радиус-вектор, соединяющий i -й диполь, находящийся в точке M_i , и точку M (рис. 2б).

Вычисление $\Phi_p(\vec{r})$ проводим в континуальном приближении и предположении, что поляризация в сольватной оболочке $r \leq R_s$ является изотропной, то есть:

$$\Phi_p(\vec{r}) = \Phi_c(\vec{r}) + \Phi_s(\vec{r}), \quad (9)$$

$$\Phi_c(\vec{r}) = \alpha(\epsilon - 1)\epsilon_0 \int_V \frac{\vec{E} \cdot \vec{R}}{R^3} dV_1, \quad \Phi_s(\vec{r}) = \alpha \int_{V_s} \frac{\vec{P} \cdot \vec{R}}{R^3} dV_1.$$

Здесь $\Phi_c(\vec{r})$ – потенциал, индуцируемый диполями, находящимися в континуальной области V линейной поляризации по закону (4); $\Phi_s(\vec{r})$ – потенциал диполей, находящихся в сольватной оболочке V_s с законом поляризации (модель средней поляризации):

$$\vec{P} = P(E) \frac{\vec{E}}{E}, \quad (10)$$

где $\vec{P}(E)$ – усредненный вектор поляризации, который в общем случае должен вычисляться на основании микроскопических теорий [11–16]. $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}_1$, $R = |\vec{R}|$, интегрирование происходит по координатам текущей точки M_1 , положение которой определяется радиусом-вектором $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$, так что $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$. Используя соотношение (нижний индекс “1” означает дифференцирование по координатам \vec{r}_1)

$$\frac{\vec{P} \cdot \vec{R}}{R^3} = \text{div}_1 \left(\frac{\vec{P}}{R} \right) - \frac{\text{div}_1 \vec{P}}{R}$$

и формулу Гаусса-Остроградского, выражение (9) преобразуем к виду:

$$\Phi_p(\vec{r}) = -\alpha \left(\int_{S_i} \frac{P(E_i)}{R} dS + \int_{V_s} \frac{\text{div}_1 \vec{P}}{R} dV_1 \right), \quad (11)$$

где S_i – эффективная поверхность иона; E_i – значение напряженности электрического поля на S_i .

Выражение (11) имеет простой физический смысл: потенциал электрического поля, индуцируемый диполями растворителя, определяется суммой потенциалов связанных поверхностных $q_{s,ces} = P(E_i)$ зарядов на S_i и объемных $q_{ces} = \text{div}_1 \vec{P}$ в сольватной оболочке. Если известна зависимость $\vec{P}(E)$, то (11) позволяет вычислить потенциал $\Phi_p(\vec{r})$ в любой точке M . Отметим, что соотношение (11) также позволяет учесть, кроме нелинейности поляризации сольватной оболочки, конечный размер и форму иона.

Рассмотрим два предельных случая, когда точка M находится на большом расстоянии от иона $r \gg R_s$ и в центре иона $r = 0$.

В первом случае ($r \gg R_s$) имеем $\Phi_p(\vec{r}) = -4\pi\alpha R_s^2 P(E_s)/r$, где E_s – напряженность поля при $r = R_s$. Параметр R_s можно выбрать так, чтобы при $r = R_s$ выполнялся закон поляризации (4), в котором $\vec{E} = E\vec{e}_r$, $E = e'/(4\pi\epsilon_0 r^2)$. Здесь $\vec{e}_r = \vec{r}/r$, e' – результирующий заряд, определяемый суммой заряда иона и связанных зарядов в сольватной оболочке $e' = e + e_{ces}$, где $e_{ces} = -\int_{S_i} P(E_i) dS - \int_{V_s} \text{div}_1 \vec{P} dV_1 = -4\pi R_s^2 P(E_s)$. Из этих соотношений следует $e' = e/\epsilon$, так что на больших расстояниях от иона $r \gg R_s$ имеем:

$$\Phi_p(\vec{r}) = -\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (12)$$

а для суммарного потенциала получаем классическое выражение:

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi_0(\vec{r}) + \Phi_p(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}. \quad (13)$$

Обратим внимание на то, что выражения (12) и (13) справедливы при любом законе нелинейной поляризации в сольватной оболочке (10).

Для вычисления энергии W_p необходимо рассмотреть второй предельный случай вычисления потенциала $\Phi_p(0)$ в центре иона $r = 0$. В этом случае в формуле (11) в первом интеграле будет $R = r_0$, во втором – $R = r$, и после интегрирования в случае сферического иона радиуса r_0 получаем:

$$\Phi_p(0) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \left(R_s P(E_s) + \int_{r_0}^{R_s} P(E(r)) dr \right). \quad (14)$$

Это выражение имеет общий характер в том смысле, что вектор усредненной поляризации $\bar{P}(E)$ произвольный и должен определяться для каждого конкретного растворителя. Например, при отсутствии сольватационной оболочки, когда справедлив закон поляризации (4), то есть

$$P(E) = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0 E = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{e}{4\pi r^2},$$

из (13) получаем $\Phi_p(0) = -\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r_0}$, что с учетом $W_s^{st} = 0,5e\Phi_p(0)$ приводит к формуле Борна (6).

Используя теорему о среднем, формулу (11) можно записать в виде:

$$\Phi_p(0) = -\frac{1}{\varepsilon_0} (R_s P(E_s) + \bar{P}(R_s - r_0)), \quad (15)$$

где \bar{P} – среднее значение вектора поляризации в сольватной оболочке.

Это соотношение можно использовать в оценочных расчетах. Так, в случае плотных газов, насыщенных примесными молекулами с постоянным дипольным моментом p_0 и концентрацией n , вектор поляризации определяется как [18], $P(E) = p_0 n L(\xi)$, где $L(\xi) = \text{cth}\xi - 1/\xi$ – функция Ланжевена, $\xi = p_0 E / (k_B T)$; k_B , T – постоянная Больцмана и абсолютная температура. При типичных $p_0 \approx 1D = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Клм, $r_0 \approx 2\text{Å}$ даже на расстояниях порядка 10 калибров диаметров молекул (см. табл. 2, $E = 5,6 \cdot 10^7$ В/м при $r \approx 50\text{Å}$) имеет место насыщение по поляризации диполей $L(\xi) \approx 1$. Поэтому с учетом

$$\bar{P} \approx p_0 n \gg P(E_s), \quad R_s \gg r_0$$

можно оценить $\Phi_p(0)$ как

$$\Phi_p(0) = -p_0 n R_s / \varepsilon_0, \quad (16)$$

где под R_s следует понимать радиус корреляции ион-дипольного взаимодействия. Формула (15) может также быть оценочной и для ионно-дипольной сольватации в жидкостях, содержащих полярные молекулы, которые могут вращаться.

2.3. Сольватация иона вблизи поверхности металла. Постановка задачи

Если ион находится вблизи металлической поверхности, то на его сольватацию будет влиять поверхностный заряд металла, электрическое поле которого эквивалентно полю заряда изображения (рис. 5). Ради простоты будем пренебре-

гать адсорбционным слоем на поверхности металла S и считать, что сольватация только поляризационная. Ясно, что это условие может выполняться только тогда, когда расстояние от иона до S больше радиуса сольватной оболочки $z_0 > R_s$, в противном случае структура сольватной оболочки будет определяться не только взаимодействием с ионом, но и с атомами металла. Для нахождения потенциала электрического поля $\Phi(\vec{r})$ в точке M растворителя используем метод изображения, то есть $\Phi(\vec{r})$ разыскиваем в виде:

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi_0(\vec{r}) + \Phi_p(\vec{r}), \quad (17)$$

$$\Phi_0(\vec{r}) = \alpha e \left(\frac{1}{R_{10}} - \frac{1}{R_{20}} \right),$$

$$\Phi_p(\vec{r}) = \alpha \left(\int_{V_1} \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{R}_1}{R_1^3} dV_1 + \int_{V_2} \frac{\vec{P}_2 \cdot \vec{R}_2}{R_2^3} dV_2 \right), \quad \alpha = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0},$$

где V_j – области, занимаемые растворителем ($j = 1$) и металлом ($j = 2$) (включающие сольватные оболочки); \vec{P}_j – векторы поляризации в V_j .

Остальные обозначения указаны на рис. 5.

Векторы поляризации связаны между собой следующим правилом: для каждого заряда диполя строится его изображение, в результате чего получается изображение диполя в металле (рис. 5). Из этого правила следует, что на поверхности металла S выполняется $\vec{P}_1 = \vec{P}_2$, $\Phi(\vec{r}) = 0$. Равенство нулю потенциала следует из того, что на S выполняется $R_1 = R_2$, а сумма интегралов в $\Phi_p(\vec{r})$ разбивается на два одинаковых по величине слагаемых с разными знаками, что дает в результате ноль.

Методом, описанным выше, интегралы по объемам в $\Phi_p(\vec{r})$ можно преобразовать к виду, аналогичному (11):

$$\Phi_p(\vec{r}) = \Phi_{1p}(\vec{r}) + \Phi_{2p}(\vec{r}), \quad \Phi_{jp}(\vec{r}) = -\alpha I_{jp}(\vec{r}), \quad (18)$$

$$I_{jp}(\vec{r}) = \int_{S_j} \frac{\vec{P}_j \cdot \vec{n}_j}{R_j} dS_j + \int_{V_j} \frac{\text{div}_j \vec{P}_j}{R_j} dV_j, \quad (j = 1, 2). \quad (19)$$

Здесь \vec{n}_j – внешние нормали к ионным поверхностям S_{ji} иона ($j = 1$) и его изображения ($j = 2$) – см. рис. 6. Остальные обозначения указаны на рис. 5. Напомним, что R_j – это расстояния от текущих точек интегрирования M_j до точки $M(\vec{r})$, в которой вычисляются потенциалы, так что $dV_j = dx_j dy_j dz_j$ ($j = 1, 2$).

2.3.1. Модель линейной поляризации. Приближенное решение

Для вычисления потенциала (17) необходимо задать закон поляризации в сольватной оболочке иона. Рассмотрим методику расчета при линей-

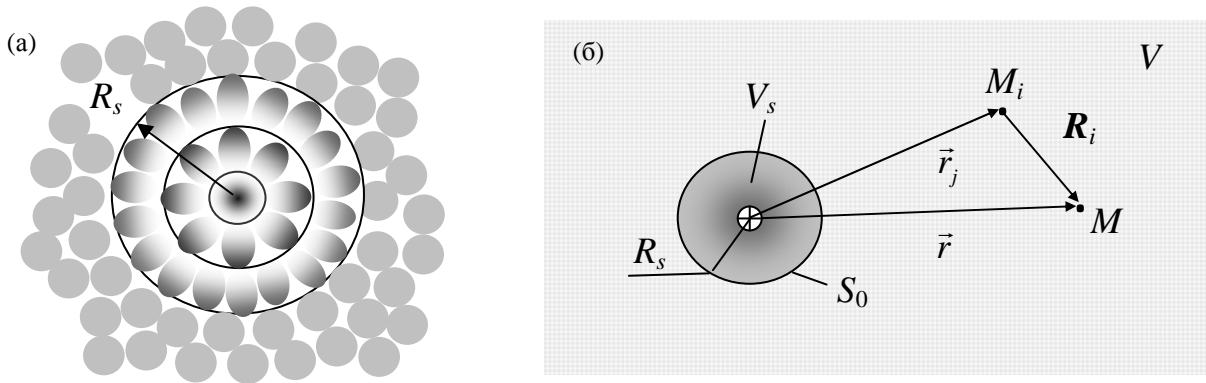


Рис. 4. Поляризация среды положительным ионом: (а) – модель сольватных оболочек по Франку и Вену [12, 17]; (б) – расчетная модель: V – область непрерывной линейной поляризации; V_s – сольватационный объем радиуса R_s , в котором происходит нелинейная поляризация.

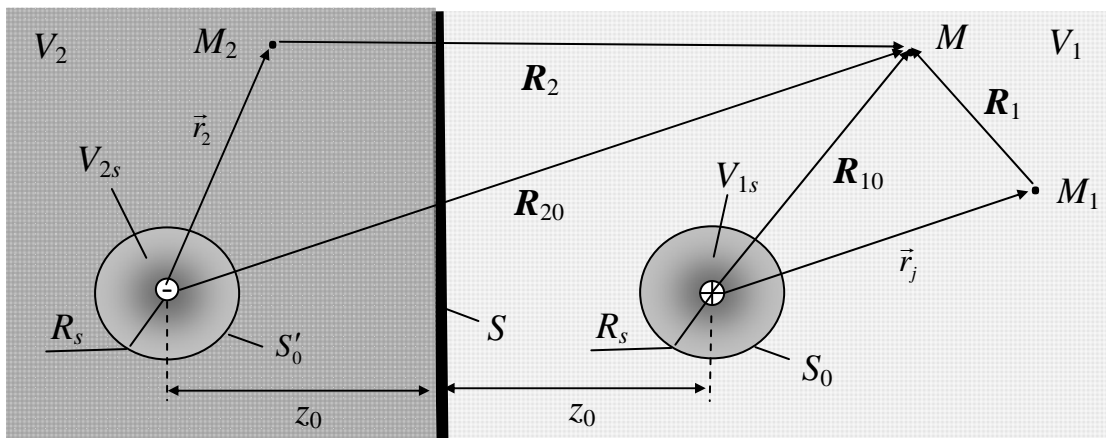


Рис. 5. Схема сольватации иона вблизи поверхности металла: V_1, V_2 – области непрерывной линейной поляризации; V_{1s}, V_{2s} – сольватационные объемы иона и изображения; S – поверхность металла.

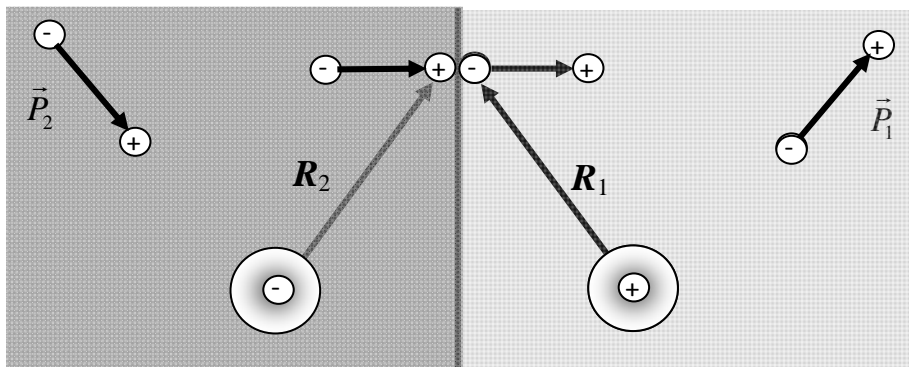


Рис. 6. Связь между диполями в растворителе \vec{P}_i и их изображениями \vec{P}_i в металле.

ной поляризации (4). В этом случае вектор поляризации в растворителе записывается как $\vec{P}_1 = \chi \epsilon_0 (\vec{E}_1 + \vec{E}_2)$, где $\chi = \epsilon - 1$, \vec{E}_1 (\vec{E}_2) – напряженность поля иона (изображения), а второй интеграл по объему сольватной оболочки в (19) обращается в ноль. Для определения напряженностей поля получаем следующую систему интегральных уравнений:

$$\vec{E}_1(\vec{r}) = \frac{\alpha e}{R_{10}^3} \vec{R}_{10} + \gamma \nabla \int_{S_{1i}} \frac{E'_{1r} + E'_{2r}}{R_1} dS_1, \quad \gamma = \alpha \chi \epsilon_0, \quad (20)$$

$$\vec{E}_2(\vec{r}) = -\frac{\alpha e}{R_{20}^3} \vec{R}_{20} + \gamma \nabla \int_{S_{2i}} \frac{E'_{1r} + E'_{2r}}{R_2} dS_2, \quad (21)$$

где штрих у нормальных компонент электрического поля E'_{1r}, E'_{2r} на поверхностях S_{1i}, S_{2i} означает, что они берутся в текущих точках M_1, M_2 , по которым происходит интегрирование; градиент ∇ берется в точке M , координаты которой определяются радиусом-вектором \vec{r} .

Отметим, что интеграл в (20) является сингулярным, поэтому дифференцировать под знаком интеграла некорректно. Следующим шагом является выбор углов сферической системы таким образом, чтобы упростить вычисление интеграла в (21), то есть заменить интегрирова-

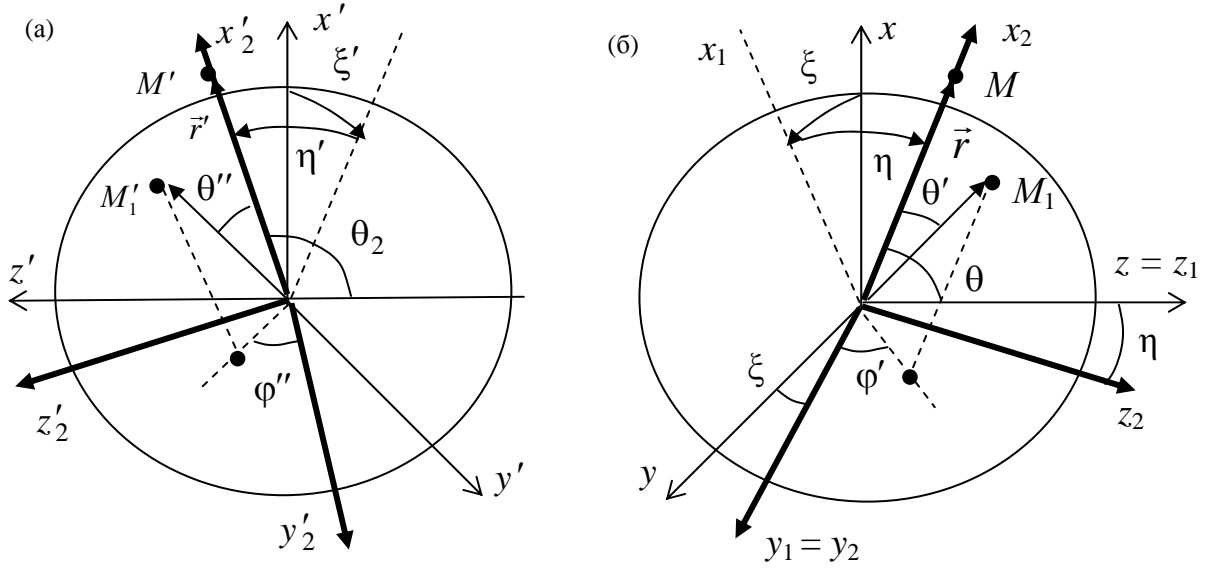


Рис. 7. Выбор системы координат в окрестности изображения (а) и иона (б).

ние по S_{2i} интегрированием по S_{1i} , используя условия симметрии.

Пусть исходная система координат $K(x, y, z)$ имеет начало в центре сферы S_{1i} (рис. 7б). Введем систему $K_1(x_1, y_1, z_1)$, которая получается поворотом системы K около оси z на угол ξ и далее систему $K_2(x_2, y_2, z_2)$ путем поворота системы K_1 около оси y_1 на угол η . Углы ξ, η выбираются так, чтобы точка M находилась на оси x_2 (рис. 7б). Таким образом, радиус-вектор фиксированной точки M в системе K_2 определяется как $\vec{r} = r \vec{e}_{x_2}$, текущей точки M_1 – в виде $\vec{r}_1 = x_2 \vec{e}_{x_2} + y_2 \vec{e}_{y_2} + z_2 \vec{e}_{z_2}$, причем базисные векторы $\vec{e}_{x_2}, \vec{e}_{y_2}, \vec{e}_{z_2}$ системы K_2 выражаются через базисные векторы $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ системы K как:

$$\begin{aligned} \vec{e}_{x_2} &= \cos \eta \cos \xi \vec{e}_x + \cos \eta \sin \xi \vec{e}_y + \sin \eta \vec{e}_z, \\ \vec{e}_{y_2} &= -\sin \xi \vec{e}_x + \cos \xi \vec{e}_y, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\vec{e}_{z_2} = -\sin \eta \cos \xi \vec{e}_x - \sin \eta \sin \xi \vec{e}_y + \cos \eta \vec{e}_z.$$

Аналогичным образом вводим системы координат $K'(x', y', z')$, $K'_1(x'_1, y'_1, z'_1)$, $K'_2(x'_2, y'_2, z'_2)$, изображения с началом в центре иона, изображения с углами поворотов ξ', η' с тем отличием, что ось z' направлена противоположно оси z (рис. 7). Далее вводим сферические системы координат (r, θ', φ') в системе K_2 и (r, θ'', φ'') в системе K'_2 , отсчитывая полярный угол θ' от оси x_2 , так что в системе K_2 : $x_2 = r \cos \theta'$, $y_2 = r \sin \theta' \cos \varphi'$, $z_2 = r \sin \theta' \sin \varphi'$ и аналогично в системе K'_2 для текущей точки M_1' . После этих построений условие симметричного расположения точек M_1 и M_1'

запишется в виде равенства их координат в системах K_2 и K'_2 или в терминах углов поворота и базисных векторов в виде

$$\begin{aligned} \xi' &= \xi, \quad \eta' = -\eta, \quad \theta'' = \theta', \quad \varphi'' = -\varphi', \quad \vec{e}'_x = \vec{e}_x, \\ \vec{e}'_y &= \vec{e}_y, \quad \vec{e}'_z = -\vec{e}_z. \end{aligned} \quad (23)$$

Условия симметрии для нормальных компонент напряженностей поля на S_{1i}, S_{2i} в симметричных точках записываются как

$$E_{1r}(S_{2i}) = -E_{2r}(S_{1i}), \quad E_{2r}(S_{2i}) = -E_{1r}(S_{1i}). \quad (24)$$

Вычисление E'_{1r}, E'_{2r} на S_{1i} производится следующим образом. Умножая (20), (21) скалярно на \vec{n}_1, \vec{n}_2 соответственно с учетом (22) и условий симметрии (23), (24), после вычисления интегралов и предельного перехода точки M к поверхности E'_{1r} , в которой берется \vec{n}_1 , получим следующую систему интегральных уравнений:

$$\begin{aligned} E_{1r}(\vec{r}) &= \frac{\alpha e}{r_0^2} + \gamma r_0^2 \frac{\partial}{\partial r} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' \frac{E'_{1r} + E'_{2r}}{R_1} \sin \theta', \\ R_1 &= \sqrt{r^2 + r_0^2 - 2r r_0 \cos \theta'}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$E_{2r}(\vec{r}) = -\frac{\alpha e}{R_{20}^3} (R_0 \cos \theta + r_0) -$$

$$-\gamma r_0^2 \frac{\partial}{\partial r} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' \frac{E'_{1r} + E'_{2r}}{R_2} \sin \theta',$$

$$R_2 = \sqrt{R_0^2 + r^2 + r_0^2 + 2R_0(r \cos \theta - r_0 \cos \theta_2) - 2r r_0 \cos \theta'},$$

где r_0 – радиус сферы S_{1i} , $R_0 = 2z_0$ – расстояние между ионом и его изображением (рис. 5), θ, θ_2 – углы между векторами \vec{r}, \vec{r}' и осью z соответственно (рис. 7б). В уравнениях (25), (26) угол θ постоянный, а $\cos \theta_2$ выражается через углы системы K_2 как:

$$\cos \theta_2 = \sin \eta \cos \theta' + \cos \eta \sin \theta' \sin \varphi'. \quad (27)$$

Соотношения (25) и (26) представляют собой систему двух интегродифференциальных уравнений, первое из которых является сингулярным, так при $r \rightarrow r_0$ знаменатель в подынтегральном выражении (25) при $\vartheta' = 0$ стремится к нулю. Решение этих уравнений представляет известную трудность. Приближенное аналитическое решение в случае достаточной удаленности иона от поверхности металла $\mu = r_0/R_0 \ll 1$ можно получить асимптотическим методом, представляя решение в виде асимптотических рядов:

$$\begin{aligned} E_{1r}(\bar{r}) &= A_{-2} \mu^{-2} + A_{-1} \mu^{-1} + \\ &+ A_0 + A_1 \mu + A_2 \mu^2 + \dots, \\ E_{2r}(\bar{r}) &= B_0 + B_1 \mu + B_2 \mu^2 + \dots \end{aligned} \quad (28)$$

Подставляя (28) в (25) и (26) и сохраняя в (25) члены порядка μ^{-2} , в (26) – члены порядка 1, получим:

$$A_{-2} = \frac{\alpha e}{R_0^2} + \gamma R_0^2 \mu^2 \frac{\partial}{\partial r} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' \frac{A'_{-2}}{R_1} \sin \theta',$$

$$B_0 = -\frac{\alpha e}{R_0^2} \cos \theta + \gamma \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' A'_{-2} \sin \theta' \cos \theta.$$

Решение этих уравнений с учетом $r = r_0: \frac{\partial}{\partial r} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' \frac{\sin \theta'}{R_1} = -\frac{4\pi}{r_0^2}$ имеет вид:

$$A_{-2} = \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2}, \quad B_0 = -\frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} \cos \theta, \quad \varepsilon = 1 + \chi. \quad (29)$$

Обратим внимание на то, что диэлектрическая проницаемость ε вычисляется в первой сольватной оболочке иона, поэтому значение ε может отличаться от ее величины в объеме жидкости вдали от иона. При вычислении дальнейших членов разложения следует иметь в виду, что $\cos \theta$ у штрихованных функций под знаком интегралов является переменной функцией и определяется правой частью формулы (27). Вычисления дают:

$$\begin{aligned} A_{-1} &= 0, \quad A_0 = \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} \frac{2}{3} \cos \theta, \\ A_1 &= \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} \frac{3}{5} (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad B_1 = \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} (3 \cos^2 \theta - 1), \\ B_2 &= \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} \frac{3}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta), \\ A_2 &= \chi \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} (a_1 \cos^3 \theta - b_1 \cos \theta), \end{aligned} \quad (30)$$

где a_1, b_1 – константы, выражающиеся через ε .

Наконец, из (28)–(30) с точностью вплоть до членов порядка μ^2 следует при $r = r_0$:

$$E_{1r} + E_{2r} = E_{10} - E_{20} \gamma_1 \cos \theta + \mu E_{20} \gamma_2 (3 \cos^2 \theta - 1) - \mu^2 E_{20} (a \cos^2 \theta + b \cos \theta), \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon}, \quad \gamma_2 = \frac{2\varepsilon + 3}{5\varepsilon}, \quad E_{10} = \frac{\alpha e}{\varepsilon r_0^2}, \quad E_{20} = \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2}, \\ \alpha &= \frac{1}{4\pi \varepsilon_0}, \end{aligned}$$

где a, b – константы, определяемые только ε , которые выписывать не будем, так как они в дальнейшем не будут фигурировать в формулах.

2.3.2. Вычисление потенциалов

Используя (31) из (17), получаем распределение потенциала электрического поля в окрестности иона $r \geq r_0, r \ll R_0$ с точностью вплоть до членов порядка μ^2 :

$$\Phi = \frac{\alpha e}{\varepsilon r} - \frac{\alpha e}{\varepsilon R_{20}} + \Phi_p, \quad (32)$$

$$\Phi_p = \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha e}{r} \left[\frac{\gamma_1 r_0^3}{3R_0^3 r} P_1 - \frac{2\gamma_2 r_0^5}{5R_0^3 r^2} P_2 \right] + \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha e}{R_0} \left[\frac{r}{R_0} P_1 + \frac{r^2 - 2r_0^2}{2R_0^2} \right],$$

$$\gamma_1 = \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon}, \quad \gamma_2 = \frac{2\varepsilon + 3}{5\varepsilon},$$

$$P_1 = \cos \theta, \quad P_2 = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

где P_1, P_2 – полиномы Лежандра.

Соотношение (32) показывает, что суммарный потенциал состоит из потенциала иона $\Phi_1 = \frac{\alpha e}{\varepsilon r}$,

потенциала изображения $\Phi_2 = -\frac{\alpha e}{\varepsilon R_{20}}$ и сольва-

тационного потенциала Φ_p , который в свою очередь состоит из двух частей. Первое слагаемое, пропорциональное $\cos \theta$, имеет порядок μ и по структуре близко к потенциалу диполей, образующихся около иона и изображения. Второе имеет порядок μ^2 и близко по структуре к квадруполу. Из (32) также видно, что по мере приближения иона к поверхности металла (уменьшении R_0) потенциал Φ_p возрастает, что говорит об увеличении роли сольватации силами изображения по мере приближения иона к поверхности металла.

Вызывает интерес вычисление потенциала $\Phi(0)$, то есть в точке нахождения иона, так как его величина определяет энергию сольватации. В этом случае в соотношениях (17) $R_1 = r_0$ и можно использовать сферическую систему координат в системе K с полярным углом θ . Используя (31) с точностью вплоть до членов порядка μ^3 , получаем:

$$\Phi(0) = -\frac{\alpha e}{R_0} + \Phi_p(0),$$

$$\Phi_p(0) = -\chi \frac{\alpha e}{\varepsilon r_0} + \chi \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0} - \chi \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0} \frac{\gamma_1}{3} \frac{r_0^3}{R_0^3}. \quad (33)$$

Это выражение показывает, что взаимодействие иона вблизи поверхности металла определяется электростатическим потенциалом «голого» заряда изображения $-\frac{\alpha e}{R_0}$ и потенциалом взаимодей-

ствия иона с диполями диэлектрика и диполями изображения $\Phi_p(0)$. В свою очередь потенциал $\Phi_p(0)$ состоит из потенциалов Борна, иона $\Phi_B = -\chi \frac{\alpha e}{\varepsilon r_0}$ и его изображения $\Phi_{Bi} = \chi \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0}$, а также

потенциала взаимодействия иона с эффективным диполем изображения $\Phi_{ip} = -\chi \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0} \frac{\gamma_1}{3} \mu^3$. То что

потенциал Φ_{ip} пропорционален r_0^3 , объясняется тем, что дипольный момент уединенного диполя изображения пропорционален r_0 , а суммарный дипольный момент изображения пропорционален площади S_{2i} . Результат суммирования полей диполя по площади S_{2i} дает пропорциональность r_0^3 . Отметим, что формула (33) уточняет теорию Борна о поляризационной сольватации иона вблизи поверхности металла в рамках линейной континуальной поляризации.

3. ПОТЕНЦИАЛ И СИЛА ИЗОБРАЖЕНИЯ

Интерпретируя (33) как потенциал взаимодействия иона и его изображения, для силы притяжения иона к поверхности находим выражение:

$$F_z = eE_z = -e \frac{d\Phi(0)}{dR_0} = -\frac{\alpha e^2}{\varepsilon R_0^2} - \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{4\alpha\gamma_1 e^2}{3} \frac{r_0^3}{R_0^5}. \quad (34)$$

Это выражение для точечных ионов ($r_0 = 0$) совпадает с общепринятым выражением [18]. Однако при вычислении потенциала силы изображения Π_i возникают вопросы, связанные с его определением. Обычно пользуются выражением $F_z = -d\Pi_i/dz_0$ [19, с. 153]. Такое определение обусловлено тем, что Π_i определяется как работа по удалению точечного иона, находящегося на расстоянии z_0 от поверхности металла, до бесконечности, что дает:

$$\Pi_i = -\int_{z_0}^{\infty} F_z dz = -\frac{\alpha e^2}{4\varepsilon z_0}. \quad (35)$$

Это выражение обычно принимается во всех расчетах с участием сил изображения, например [10, 19, 20]. Однако если исходить из (33), то энергия взаимодействия заряда с его изображением ровно в 2 раза больше по модулю Π_i :

$$W = e\Phi(0) = -\frac{\alpha e}{2\varepsilon z_0}. \quad (36)$$

Возникает вопрос: какое из двух выражений (35) или (36) брать в качестве потенциала взаимодействия иона с поверхностью металла? На наш взгляд, корректным является выражение (36). Действительно, в силу того что взаимодействие иона с поверхностью эквивалентно взаимодействию с изображением, то при вычислении работы (35) следует иметь в виду следующее. Если ион смещается на расстояние Δz , то изображение также сместится на такое же расстояние, но в обратном направлении, так что суммарное расстояние между ионом и изображением будет $2\Delta z$. По этой причине интеграл (35) следует удвоить, что приводит к (36). Поэтому потенциал сил изображения с учетом конечности размера иона следует, по нашему мнению, определять в виде:

$$\Pi_i = -\frac{\alpha_1}{z_0} - \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha_2}{z_0^4} - \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha e}{r_0}, \quad (37)$$

$$\alpha_1 = \frac{\alpha e^2}{2\varepsilon}, \quad \alpha_2 = \frac{\alpha e^2 \gamma_1 r_0^3}{72}, \quad \gamma_1 = \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon}, \quad \alpha = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0},$$

$$\chi = \varepsilon - 1.$$

Особо подчеркнем, что значение диэлектрической проницаемости ε должно браться в сольватной оболочке иона, которое может существенно отличаться от соответствующего значения ε вдали от иона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В жидких диэлектриках эффективный размер ионов определяется сольватационным радиусом R_s , который в несколько раз превышает кристаллографический размер ионов r_0 . Размер R_s определяется интенсивностью ион-дипольного взаимодействия на основании решения задачи о взаимодействии иона с молекулами растворителя в окрестности иона (по сути – квантово-механической задачи).

2. В сольватной оболочке иона поляризация жидкости нелинейная. Однако электрическое поле вдали от иона не зависит от закона поляризации сольватной оболочки и определяется классической формулой, в которой диэлектрическая проницаемость определяется законом линейной поляризации за пределом сольватной оболочки.

3. Сольватационная оболочка иона существенно изменяется вблизи электрода за счет появления сил изображения. Этот эффект должен учитываться при рассмотрении электрохимических процессов на поверхности электрода.

4. Концепция потенциала сил изображения должна быть пересмотрена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов С.И., Грачева Н.П. *Электрохимия жидких кристаллов. Жидкие кристаллы*. Под ред. С.И. Жданова. М.: Химия, 1979. С. 35–64.
2. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. *Физическая химия неводных растворов*. Л.: Химия, 1973. 376 с.
3. Крестов Г.А. *Термодинамика ионных процессов в растворах*. Л.: Химия, 1984. 272 с.
4. Фиалков Ю.Я. *Растворитель как средство управления химическим процессом*. Л.: Химия, 1990. 220 с.
5. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. *Краткий справочник по химии*. (Издание 4-е, исправленное и дополненное). Киев: Наукова Думка, 1974. 951 с.
6. Томилов А.Г., Майрановский С.Г., Фиошин М.Н., Смирнов В.А. *Электрохимия органических соединений*. Л.: Химия, 1968. 592 с.
7. Измайлов Н.А. *Электрохимия растворов*. М.: Химия, 1976. 575 с.
8. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. *Теплоты смешения жидкостей*. М.: Химия, 1970. 256 с.
9. Жакин А.И. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках. *УФН*. 2003, **173**(1), 51–68.
10. Жакин А.И. Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках. *УФН*. 2006, **176**(3), 289–310.
11. Драго Р. *Физические методы в химии*. Т. 1. М.: Мир, 1981. 422 с.
12. Калугин О.Н., Колесник Я.В., Волобуев В.Н. Микроскопическая структура и динамика частиц в ионно-молекулярных системах на основе ацетонитрила, диметилсульфооксида и метанола: молекулярно-динамическое моделирование. *Научное наследие Н.А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии*. Харьков: Харьковский национальный университет, 2007, 403–533.
13. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. *Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение*. М.: Химия, 1989. 256 с.
14. Бургер К. *Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах*. М.: Мир, 1984. 256 с.
15. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография*. М.: Мир, 1976. 546 с.
16. Шапаронов М.И. *Введение в современную теорию растворов*. М.: Высшая школа, 1976. 310 с.
17. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. *Ионная сольватация*. М.: Наука, 1987. 320 с.
18. Тамм И.Е. *Основы теории электричества*. М.: Физматлит, 2003. 616 с.
19. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. *Эмиссионная электроника*. М.: Наука, 1966. 564 с.
20. Шикин В.Б., Монарха Ю.П. *Двумерные заряженные системы в гелии*. М.: Наука, 1989. 157 с.

Поступила 18.06.14

Summary

The solvation effects in non-polar liquid dielectrics are considered. Using a model of non-linear polarization in injecting charges in the solvation sheath, the ionic size and solvation ionic structure are discussed. Theoretically calculated is the polarization energy of the charge solvation in the continuous approximation of average polarization in infinite liquid or near the surface of the metal

Keywords: ion, dipole, polarization, dielectric permittivity, solvation, solvation radius, image force.