DOI: 10.17725/rensit.2020.12.081

Структурно-кинетические изменения воды в растворах солей и их диэлектрические и радиояркостные характеристики

Лященко А.К.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, http://www.igic.ras.ru/
Москва 119991, Российская Федерация

E-mail: aklyas@mail.ru

Поступила 22.01.2020, рецензирована 31.01.2020, принята 10.02.2020

Аннотация. **Предлагается общий подход к анализу структуры и динамики водных растворов электролитов. В первой области, включающей растворы широкой области концентраций, изменения в растворах происходят на исходной матрице растворителя, какой является сама вода с ее уникальной тетраэдрической структурой. Конфигурации гидратной оболочки рассматриваются на основе модели образования структур замещения и внедрения ионов и долгоживущих гидратных комплексов в исходной структуре воды. На ее основе объясняются и рассчитываются объемные и другие свойства растворов. Метод диэлектрической спектроскопии в сантиметровой (см) и миллиметровой (мм) областях спектра использован для установления новых ориентационных закономерностей исходной сетки Н-связей воды в растворах солей. На основе экспериментального исследования около 50 водно-электролитных систем на частотах в области основного максимума дисперсии воды и растворов дана систематика изменений статических диэлектрических констант и релаксационных эффектов в растворах электролитов. Разделяются особенности и молекулярные механизмы гидрофобной и гидрофильной гидратации ионов. В последнем случае возможны как нарушение, так и стабилизация структуры воды в растворе (при структурных соответствиях с гидратной оболочкой). Развитие подхода позволяет охарактеризовать параметры собственного излучения растворов с разными ионами в мм области спектра. Их изменение по отношению к чистой воде может даже отличаться по знаку. Это связано с наличием вкладов в комплексную диэлектрическую проницаемость как дипольных, так и ионных потерь. Последние все еще остаются значимыми на частотах мм диапазона. Предлагается новый дистанционный лабораторный метод анализа растворов и сложных водно-электролитных систем по их радиояркостным характеристикам в мм диапазоне.**

Ключевые слова: **структура, раствор, диэлектрические свойства**

УДК 546.8

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при поддержке РФФИ № 19-03-00033.

Для цитирования: Лященко А.К. Структурно-кинетические изменения воды в растворах солей и их диэлектрические и радиояркостные характеристики. *РЭНСИТ*, 2020, 12(1):81-86; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.081.

Structural-kinetic changes of water in salt solutions and their dielectric and radio brightness characteristics

Andrey K. Lyashchenko

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, http://www.igic.ras.ru/
Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: aklyas@mail.ru

Received January 22, 2020; peer reviewed January 31, 2020; accepted February10, 2020

Abstract. **General approach to the analysis of the structure and dynamics of aqueous solutions of electrolytes is proposed. In the first region, which includes solutions of a wide range of concentrations, changes in solutions occur on the original matrix of the solvent, which is the water itself with its unique tetrahedral structure. The configurations of the hydrate shell are considered on the basis of the model of formation of structures of substitution and introduction of ions and long-lived hydrate complexes in the initial water structure. On its basis, the volume and other properties of solutions are explained and calculated. The method of dielectric spectroscopy in the centimeter (cm) and millimeter (mm) regions of the spectrum is used to establish new orientation patterns of the original network of H-bonds of water in salt solutions. On the basis of an experimental study of about 50 water-electrolyte systems at frequencies in the region of the main maximum dispersion of water and solutions, a systematics of changes in static dielectric constants and relaxation effects in electrolyte solutions is given. The features and molecular mechanisms of hydrophobic and hydrophilic ion hydration are separated. In the latter case, both distortion and stabilization of the water structure in the solution are possible (with structural correspondences with the hydrate shell). The development of the approach allows us to characterize the parameters of the intrinsic radiation of solutions with different ions in the mm range of the spectrum. Their change in relation to clean water may even differ in sign. This is due to the presence of contributions to the complex dielectric permittivity of both dipole and ion losses. The latter still remain significant at frequencies in the mm range. A new distant laboratory method for analysis of solutions and complex water-electrolyte systems based on their radiobrightness characteristics in the mm range is proposed.**

Keywords: **структура, раствор, диэлектрические свойства**

UDC 546.8

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the state task of the IGIC RAS in the field of fundamental scientific research and with the support of the RFBR No. 19-03-00033.

For citation: Andrey K. Lyashchenko. Structural-kinetic changes of water in salt solutions and their dielectric and radio brightness characteristics. *RENSIT*, 2020, 12(1):81-86; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.081.

Содержание

1. **Введение (82)**
2. **Основная часть (82)**
3. **Заключение (85)**

Литература (86)

1. ВВЕДЕНИЕ

Аномальные свойства воды неоднократно описаны в литературе. К ним же можно отнести устойчивость тетраэдрической сетки воды не только в разбавленных, но и в растворах широкой области концентраций. Главный вопрос, который здесь возникает, это: как и кто определяет систему связей и упорядоченность растворов – ионы или молекулы воды. Пока в этом вопросе еще нет однозначных интерпретаций. В квантово-химических расчетах чаще всего используется «газоподобная» схема гидратации, когда ионы определяют образование гидратных оболочек. В модели Френка и Вена рассматривается трехслойная модель с разными зонами гидратации и объемной воды. Нами была развита общая для растворов электролитов и неэлектролитов в широкой области концентраций модель образования структур замещения и внедрения на основе исходной структуры воды [1]. В ней отсутствует размытый переходной слой на границе гидратной оболочки и объемной воды.

2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В качестве главного принципа организации рассматриваемой системы выделяется принцип комплементарности конфигураций объемной воды, гидратной оболочки и самой растворенной частицы. В самом первом приближении закономерности трансляционной и ориентационной упорядоченности рассматриваются отдельно. Соответственно, для анализа новых пространственных соотношений и трансляционной структуры применимы геометрические модели (потенциал твердой сферы). Размещаемая частица оконтуривается с использованием ионных радиусов, данных

кристаллогидратов и других кристаллических структур, а также общих кристаллохимических закономерностей. Это возможно, так как в конденсированном состоянии пространственные конфигурации твердых и жидких растворов имеют много общего (в области ближней упорядоченности системы). В рамках принятой модели коэффициенты упаковки и объемные свойства растворов солей описываются без эмпирических параметров с использованием простых геометрических моделей замещения и внедрения (включая свободный объем междоузлий). На этой же основе рассматриваются сжимаемости растворов электролитов [2]. Выделяется граница первой структурной области растворов, где упорядоченность строится на основе исходной структуры воды. Изменениям системы при переходе к высоким концентрациям соответствуют пониженные значения статической диэлектрической проницаемости, найденные на основе экспериментальных данных СВЧ и КВЧ спектроскопии (КВЧ-крайне высокие частоты). Вторая структурная зона характеризуется конфигурациями со значительно меньшими диэлектрическими константами. Ее интересные закономерности мы здесь рассматривать не будем.

Диэлектрический метод в данной трактовке выходит на первый план. Он характеризует изменения ориентационных соотношений и структурно-кинетических реакций воды при переходе к раствору. Включение мм диапазона в измерения и расчеты уточняет данные, описывающие основной максимум дисперсии в воде и растворах, однако они не приводят к появлению новых качественных закономерностей [3] (**рис. 1**).

Комплексная диэлектрическая проницаемость ε*(ν) при частоте ν определяется в диэлектрических измерениях и представляется в виде двух составляющих: диэлектрической проницаемости ε'(ν) и потерь *ε''(ν): ε*(ν) = ε'(ν) – iε''(ν)*, где $i = \sqrt{-1}$.

Величина *ε''(ν)* в случае растворов неэлектролитов полностью определяется дипольной релаксацией молекул. В случае растворов электролитов поглощение идет уже по двум механизмам, связанным с переориентациями дипольных молекул воды и

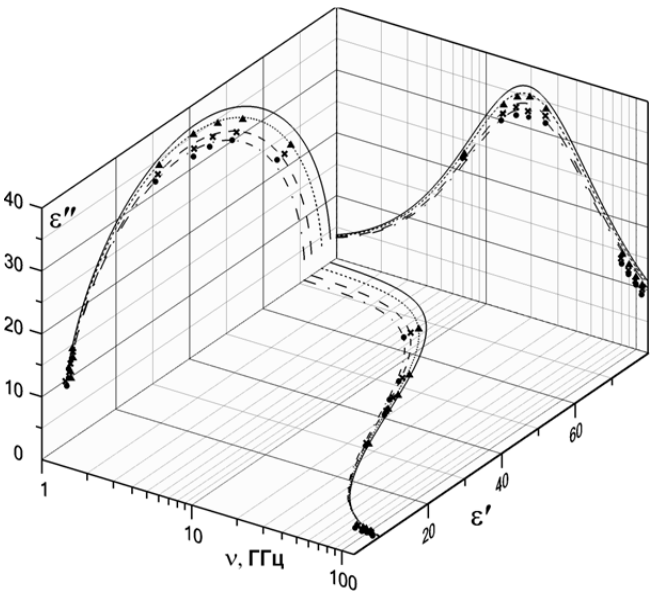

Рис. 1. Трехмерное представление дебаевского релаксационного процесса. Аппроксимации частотных зависимостей ε'(ν) и ε''d(ν) для водных растворов K_2SO_4 при 298 К. Экспериментальные данные для 0.11 m (▲), 0.32 m (**x**), 0.46m (●).

смещением заряженных ионов. Для растворов электролитов:

$$\varepsilon''(\nu) = \varepsilon''_d(\nu) + \varepsilon''_i(\nu),$$

где $\varepsilon''_d(\nu)$ - дипольные, а $\varepsilon''_i(\nu)$ – ионные потери диэлектрического спектра. Вклад ионных потерь, который остается значимым в мм области спектра, учитывается с использованием имеющихся данных низкочастотной электропроводности:

$$\varepsilon''_i(\nu) = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0\nu},$$

где σ – электропроводность, См/м, ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума($8.854\cdot10^{-12}$Ф/м). Для определения значений комплексной диэлектрической проницаемости (ε' и ε'') растворов в мм области спектра были использованы наши экспериментальные данные коэффициентов поглощения (k) и отражения (R) растворов на частотах ν = 80-110 ГГц [4, 5]. Комплексная диэлектрическая проницаемость исследуемого раствора связана с измеряемыми параметрами, определяющими R и k, формулами Френеля (при нормальном падении электромагнитной волны на поверхность диэлектрика):

$$k = \frac{4\pi}{\lambda}\operatorname{Im}\sqrt{\varepsilon^*},\quad R = \left|\frac{\sqrt{\varepsilon^*}-1}{\sqrt{\varepsilon^*}+1}\right|.$$

Численное решение приведенных соотношений позволяет определить

действительную (ε') и мнимую (ε'') часть комплексной диэлектрической проницаемости.

Для установления применимости различных релаксационных моделей, описывающих спектры в см и мм областях, был проведен анализ диэлектрических данных с помощью вариационного подбора значений параметров компонент модели спектра по методу нелинейных наименьших квадратов. Для каждого спектра тестировались модели, содержащие от 1 до 3 функций Коула-Коула:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_{k=1}^{K} \frac{\Delta\varepsilon_k}{1+(i2\pi\nu\tau_k)^{1-\alpha_k}},$$

где ν – частота, $\varepsilon^*(\nu)$ – комплексная диэлектрическая проницаемость, имеющая две составляющие: $\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon'(\nu) - i\varepsilon''_d(\nu)$. Здесь $\varepsilon'(\nu)$ – диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon''_d(\nu)$ – диэлектрические потери, связанные с дипольной релаксацией, ε_∞ – высокочастотный предел диэлектрической проницаемости, K – число компонент в модели, $\Delta\varepsilon_k$ и τ_k – релаксационная сила и время релаксации для k-той составляющей, α_k – эмпирический параметр. При $\alpha = 0$ эмпирическая функция Коула-Коула (*CC*) превращается в функцию Дебая (*D*). Таким образом, значения α, получаемые в результате компьютерной аппроксимации эксперимента, позволяют сделать объективный вывод о типе спектральных компонент (Коула-Коула или Дебая).

В данной работе во многих случаях уже в расчете по модели с одной функцией Коула-Коула (1*CC*) было получено $\alpha = 0$, что эквивалентно модели 1*D* из одной функции Дебая. В то же время, расчеты по модели 2*CC* показывают, что вторая компонента избыточна. Этот случай соответствует растворам K_2SO_4, Cs_2SO_4 и растворам Li_2SO_4 и Na_2SO_4 невысоких концентраций и другим системам.

Для более концентрированных растворов Li_2SO_4 и Na_2SO_4 возможно несколько отличающееся разложение диэлектрического спектра. Расчет по модели 2*CC* дает добавочную компоненту. Однако она выделяется отдельно.

Таким образом, уравнения Дебая или Коула-Коула с небольшим параметром распределения времен релаксации оказывается применимыми в первой концентрационной зоне для описания времен релаксации. Они анализируются в нескольких аспектах. Данные высокочастотного предела основного максимума дисперсии служат для установления высокочастотной границы суммарных коллективных процессов в сетке Н-связей (> 150 ГГц). Элементарные и коллективные молекулярно-кинетические реакции проявляются на больших частотах. Модель набора ограниченных ротаторов или другие схемы могут быть использованы для их описания [6]. Низкочастотный предел задают статические диэлектрические константы, пониженные в растворах солей. При отсутствии ассоциации ионов они прямо определяют гидратационный процесс. В таком случае их можно использовать для описания и расчетов термодинамических коэффициентов активности растворов [7, 8] (без подгоночных параметров). Это возможно в достаточно широкой области концентраций. Примеры представляют растворы хлоридов алюминия, лития и другие системы.

Анализ спектров комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов солей в Лаборатории структуры водных растворов ИОНХ РАН был начат работами П.С. Ястремского и О.Я. Самойлова. Измерения проводились в Волгоградском педагогическом институте. В ИОНХ РАН аппаратурный комплекс для измерений в см диапазоне был налажен А.С. Лилеевым (метод цилиндрического стерженька в волноводе), а в мм диапазоне – А.Ю. Засецким (измерения коэффициентов отражения растворов). В настоящее время изучено более 50 двойных и тройных систем разного вида на частотах 7-25 или 7-120 ГГц при 298 К [9]. Для многих растворов изучен небольшой температурный интервал. В области невысоких концентраций найдено, что в рассматриваемой области частот 7–110 ГГц наблюдается только одна компонента дебаевского типа, отражающая суммарные гидратационные изменения воды в растворах солей. При этом отсутствует разделение максимума дисперсии на гидратную оболочку, переходной слой и объемную воду. Из данных комплексной диэлектрической проницаемости и соотношений Дебая или Коула-Коула определены высокочастотные и низкочастотные пределы рассматриваемой области дисперсии

и времена релаксации, отражающие динамику молекул воды при образовании гидратной оболочки ионов.

По данным диэлектрической релаксации в температурном интервале определяются изменения энтальпии и энтропии активации, передающие изменения степени связанности и структурированности системы. Несмотря на высокие значения энергий гидратации ионов при их гидрофильной гидратации сетка водородных связей оказывается более подвижной и менее структурированной по сравнению с чистой водой [9]. Этот случай реализуется для большинства подобных растворов (более 30 систем). При гидрофобной гидратации ионов наблюдаются обратные эффекты [9 и др.]. В случае растворов тетраалкиламмониевых и аллиламмониевых солей с различными анионами наблюдается рост времен и энтальпий активации диэлектрической релаксации по сравнению с водой под действием неполярных групп. Это типичный вариант гидрофобной гидратации. В некоторых случаях можно отметить стабилизацию сетки связей и при гидрофильной гидратации Примером могут служить растворы гидрофосфатов или фторида аммония. В последнем случае твердые растворы реализуются и во льду (до 7.44 мол.% [10]).

Еще одно экспериментально измеряемое свойство непосредственно связано с высокочастотными диэлектрическими характеристиками растворов. Это радиояркостные параметры, характеризующие собственное излучение растворов. На примере растворов хлоридов и сульфатов щелочных металлов и ряда других систем были определены квазиоптические коэффициенты и радиояркостные характеристики растворов в мм области спектра [11-14]. С помощью формул Френеля и разработанных компьютерных программ они рассчитаны из диэлектрических данных см области. В ряде случаев они также найдены экспериментально. Измерены коэффициенты отражения растворов на частотах 80-120 ГГц (специальная методика [4, 5]) и (или) коэффициенты излучения на частоте 61.2 ГГц [11] с помощью радиометра (методика ИРЭ РАН, НПО "Исток", Фрязино [14]). Они согласуются с расчетными данными. Это подтверждает правильность выбора релаксационной модели для основного максимума дисперсии воды в растворах солей. В результате разрабатывается новый подход к исследованию водных растворов на основе их излучения в миллиметровой области спектра диэлектрической проницаемости.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дается теоретическое обоснование и количественное описание измеряемых эффектов с использованием данных комплексной диэлектрической проницаемости растворов. Показано, что излучение отражает вклады как дипольных, так и ионных потерь, которые все еще остаются значимыми на рассматриваемых частотах. Они могут даже определять наличие разнознаковых эффектов излучения по сравнению с водой. Имеются примеры разнознакового изменения коэффициентов отражения и излучения. Это наблюдается для водных растворов щелочных металлов в мм области. Например, на частоте 100 ГГц коэффициент отражения растворов хлорида натрия падает, а хлорида калия растет по сравнению с водой. Это означает, что коэффициент излучения в первом случае увеличивается, а во втором случае уменьшаетс при переходе от воды к раствору. На **рис. 2** приведены изменения радиояркостной температуры для растворов сульфатов щелочных

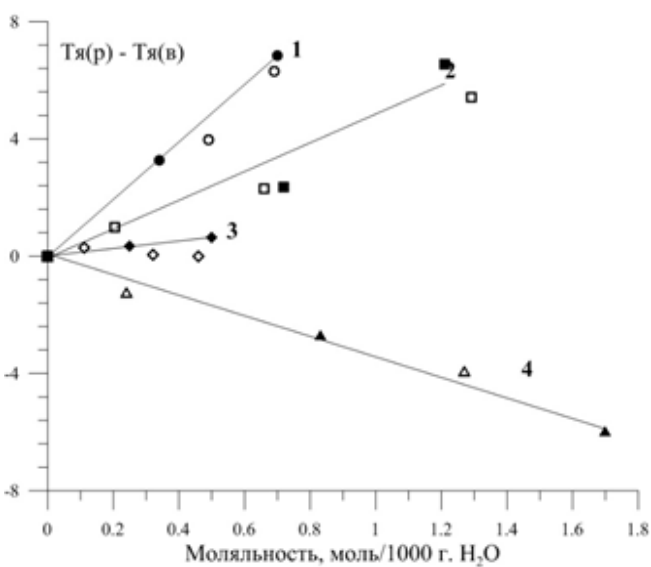

Рис. 2. *Радиояркостные контрасты ΔТя = Тя(р)-Тя(в) растворов Li_2SO_4(1), Na_2SO_4(2), K_2SO_4(3), Cs_2SO_4(4) при 298 К. Темные точки – данные расчетов из радиометрических измерений, светлые точки – данные расчетов из диэлектрических параметров.*

металлов. Наблюдаемые радиояркостные контрасты разных растворов солей достаточно велики, так что предлагаемый метод дистанционного экспресс-анализа растворов может быть использован в лабораторной практике.

Наличие разнознаковых изменений излучения и поглощения при переходе от воды к растворам хлоридов натрия и калия, соляной кислоты и ряда других электролитов может быть значимым для биологических объектов, характеризуя отличия радиояркости и перераспределения энергии внутриклеточной (ионы K^+) и внеклеточной (ионы Na^+) жидкостей. Это может служить для объяснения медицинских эффектов миллиметровых волн.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lyashchenko AK. Structure and structure-sensitive properties of aqueous solutions of electrolytes and nonelectrolites. *Adv. Chem. Phys. Series*, 1994, 87:379-425.
2. Лященко АК, Чурагулов БР. Структурные аспекты сжимаемости водных растворов электролитов. *Журн. структ. химии*, 1980, 2(6):60-68.
3. Лященко АК, Дуняшев ВС. Диэлектрические свойства водных растворов сульфатов щелочных металлов в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн. *Журн. неорган. химии,* 2018, 63(12):1635-1638.
4. Lyashchenko AK, Zasetsk AYu. Complex dielectric permittivity and relaxation parameters of concentrated aqueous electrolyte solytions in millimeter and centimeter wavelength ranges. *J. Mol. Liquids,* 1998, 77:61-64.
5. Засецкий АЮ, Лященко АК. Квазиоптический метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов в миллиметровом диапазоне длин волн и релаксационные характеристики растворов. *Деп. в ВИНИТИ РАН* 06.07.1999, №2181-В99, 62 с.
6. Лященко АК, Новскова ТА. Ориентационная динамика и диэлектрический спектр воды на основе модели ограниченных ротаторов. *Журн. физич. химии,* 2004, 78(7):1174-1180.
7. Shilov IYu,. Lyashchenko AK. Modeling activity coefficients in alkali iodide aqueous solutions using the extended Debye-Hückel theory. J. *Mol. Liq.*, 2017, 240:172-178.
8. Шилов ИЮ, Лященко АК. Моделирование коэффициентов активности в водных растворах солей алюминия с помощью обобщенной теории Дебая-Хюккеля. *Журн. неорган. химии*, 2019, 62:1006-1010.
9. Lyashchenko AK, Lileev AS. Dielectric relaxation of water in hydration shells of ions. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55:2008-2016.
10. Лященко АК, Маленков ГГ. Рентгенографическое изучение системы фторид аммония-лед. *Журн. структ. химии,* 1969, 2(4):724-725.
11. Криворучко ВИ. Высокочувствительный радиометр миллиметрового диапазона. *Известия вузов. Радиофизика,* 2003, 46(8-9):782-784.
12. Лященко АК, Лилеев АС, Засецкий АЮ. Физико-химические аспекты дистанционного радиофизического зондирования водных поверхностей в СВЧ-диапазоне. *Тезисы докладов XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Минск, 1993, с. 266.
13. Лященко АК. Структура воды, миллиметровые волны и их первичная мишень в биологических объектах. *Биомедицинская радиоэлектроника*, 2007, 8-9:62-70.
14. Лященко А.К, Каратаева ИМ, Дуняшев ВС. Связь радиояркостных и диэлектрических свойств водных растворов солей в миллиметровой области спектра. *Журн. физич. химии,* 2019, 93:552-557.

Лященко Андрей Кириллович
д.х.н., профессор
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
31/1, Ленинский просп., Москва 119991, Россия
E-mail: aklyas@mail.ru.