

УДК 538.956.403:547.422:547.426

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕСТРОЙКИ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ  
В ЖИДКОСТЯХ. 1,2-ЭТАНДИОЛ, 1,2-ПРОПАНДИОЛ И 1,2,6-ГЕКСАНТРИОЛ**

© 2011 Т.М. Усачева, В.И. Журавлев\*, Н.В. Лифанова, В.К. Матвеев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет**Статья поступила 12 мая 2011 г.*

Диэлектрические спектры (ДРС) 1,2-этандиола, 1,2-пропандиола и 1,2,6-гексантриола проанализированы с помощью модели Диссадо—Хилла (ДХ) в широком интервале температур, при этом все необходимые для расчета дипольных моментов кластеров параметры находили в рамках самой молекулярной модели ДХ. Изучена зависимость равновесных и релаксационных характеристик ДРС от длины углеводородного радикала и числа ОН-групп. Рассчитаны дипольные моменты кластеров. Показано, как в зависимости от температуры перераспределяются роли процессов внутрикластерных перестроек за счет разрыва водородных связей и флуктуационных процессов синхронного обмена молекул между кластерами.

**Ключевые слова:** диолы, триолы, диэлектрические спектры, релаксационные процессы, флуктуационные процессы, дипольные моменты кластеров.

Диэлектрическая спектроскопия изучает как равновесные, так и кинетические (релаксационные) свойства веществ [ 1, 2 ]. В жидкой фазе диолов и триолов выше температур стеклования  $T_g$  присутствуют трехмерные пространственные сетчатые структуры (кластеры), образованные внутри- (ВМВС) и межмолекулярными (МВС) водородными Н-связями. При каждой температуре существует распределение кластеров по форме и размерам, которому соответствует среднестатистический квадрат дипольного момента кластера  $\langle \mu_c^2 \rangle$ .

Анализ статических диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_s$  в рамках теории Онзагера—Кирквуда—Фрелиха (ОКФ) позволяет оценивать среднестатистические дипольные моменты молекул  $\mu_m$  [ 1, 2 ]. Сопоставляя величины  $\mu_m$  с дипольными моментами молекул в газовой фазе  $\mu_v$ , удастся получать качественную информацию о преимущественной ориентации молекул в кластерах диолов и триолов [ 3—9 ]. С помощью метода молекулярного моделирования могут быть построены пространственные модели кластеров и их распределения по концентрациям, но нет теории, которая связывала бы расчеты с диэлектрическими свойствами, как в случае одноатомных спиртов (алканолов) (см., например, [ 10 ]).

Теория Диссадо—Хилла (ДХ) [ 11—16 ] позволяет рассчитывать величины дипольных моментов кластеров  $\mu_c$  диолов и триолов, но без конкретизации структуры кластеров. Для этого необходимы такие экспериментальные данные о релаксационных диэлектрических свойствах жидкостей как амплитуды областей дисперсии и времена релаксации. Модель ДХ для описания макроскопических экспериментальных диэлектрических спектров  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + \epsilon''(\omega)$ , где  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$  — диэлектрические проницаемости и потери, имеет два параметра корреляции процессов перестройки структуры кластеров, как и уравнение Гаврильяка—Негами (ГН) [ 17 ]. В работах [ 16, 18 ] приведены соотношения, связывающие между собой параметры уравнений ГН и ДХ. Кроме того, модель ДХ (в отличие от уравнения ГН) содержит два уравнения, связы-

---

\* E-mail: zhura-061@yandex.ru

вающих время релаксации и амплитуду области дисперсии с энергетическими характеристиками процессов перестройки микроструктуры и среднестатистическим дипольным моментом кластера  $\mu_c$ .

В опубликованных нами ранее работах о ДРС 1,2-этандиола (ЭД) [ 7, 8 ], 1,2-пропандиола (ПД) [ 9, 22 ] и 1,2,6-гексантриола (ГТ) [ 6 ] при нахождении параметров модели ДХ, необходимых для расчета  $\mu_c$ , мы привлекали данные о микроволновых спектрах (МС) и калориметрии.

В настоящей работе было решено две задачи. Во-первых, сравнение ДРС ЭД, ПД и ГТ позволило проследить, как зависят макро- и микроскопические свойства многоатомных спиртов от числа гидроксильных ОН-групп и длины углеводородного (у/в) радикала. Во-вторых, на примере данных веществ была рассмотрена возможность выбора необходимых параметров в рамках самой модели ДХ, частично описанная нами в работах [ 9, 22 ].

Экспериментальные данные о дисперсии  $\varepsilon(\omega)$  ЭД [ 7, 8 ], ПД [ 9, 22 ] и ГТ [ 6 ] были проанализированы нами ранее с помощью уравнения ДХ:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\infty\text{DH}}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty\text{DH}}} = \left(1 + i \frac{\omega}{\omega_{\text{DHe}}}\right)^{n_{\text{DH}} - 1} \frac{{}_2F_1[1 - n_{\text{DH}}, 1 - m_{\text{DH}}; 2 - n_{\text{DH}}; (1 + i\omega/\omega_{\text{DHe}})^{-1}]}{{}_2F_1[1 - n_{\text{DH}}, 1 - m_{\text{DH}}; 2 - n_{\text{DH}}; 1]}, \quad (1)$$

где  ${}_2F_1[\dots]$  — гипергеометрические функции Гаусса;  $\varepsilon_s$  — статическая диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_{\infty\text{DH}}$  и  $(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty\text{DH}})$  — высокочастотный предел и амплитуда области дисперсии;  $\omega_{\text{DHe}} = 1/\tau_{\text{DHe}}$  — частота релаксации;  $\tau_{\text{DHe}}$  — интегральное время релаксации.

Как детально описано в работах [ 11—15 ], в модели ДХ степень структурной упорядоченности среднестатистического кластера минимального размера характеризуется параметром  $0 \leq n_{\text{DH}} \leq 1$ . Кластеры, в свою очередь, образуют межкластерные структуры, степень структурной упорядоченности внутри которых определяется параметром  $1 - m_{\text{DH}}$ , где  $0 \leq m_{\text{DH}} \leq 1$ .

Перестройка молекулярной структуры кластеров обусловлена тремя кооперативными процессами. Первый, самый быстрый, процесс связан с круговыми частотами колебаний молекул внутри кластеров  $\zeta$ . Второй, более медленный, процесс обусловлен переориентацией дипольных моментов молекул внутри кластера, когда энергия теплового движения молекул достаточна, чтобы преодолеть активационный барьер  $U_{\text{DH}}$ . Корреляция таких процессов характеризуется параметром  $n_{\text{DH}}$ . Самыми медленными являются процессы синхронного обмена молекулами между соседними кластерами, которые рассматриваются как флуктуации обмена молекулами, а корреляция между ними характеризуется параметром  $m_{\text{DH}}$ .

При выборе параметров уравнения (1) для описания изученных нами ДРС ЭГ, ПГ и ГТ мы учитывали, что авторы работ [ 6—8 ] описывали ДРС данных веществ уравнением Дэвидсона—Коула (ДК). Поэтому уравнение ДХ (1) было использовано в форме, эквивалентной уравнению (ДК), т.е. когда параметры уравнений ДХ и ДК ( $\beta_{\text{DC}}$ ,  $\tau_{\text{DCe}}$ ) связаны между собой соотношениями  $m_{\text{DH}} = 1$ ,  $1 - n_{\text{DH}} = \beta_{\text{DC}}$ ,  $\omega_{\text{DHe}} = 1/\tau_{\text{DCe}}$  [ 16, 18 ]. В результате объединения имеющихся в литературе и полученных нами данных о ДРС интервалы температур были расширены до области стеклования: 161—453 К для ЭГ [ 7, 8 ], 175—423 для ПД [ 9, 22 ] и 238—423 К для ГТ [ 6 ]. Значения  $\varepsilon_s$ ,  $\tau_{\text{DHe}}$ ,  $n_{\text{DH}}$ ,  $\varepsilon_{\infty\text{DH}}$  и  $(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty\text{DH}})$  были определены методом наименьших квадратов с использованием алгоритма минимизации Брента. Далее эти значения были использованы для расчета средних дипольных моментов кластеров  $\mu_c$ .

Можно было предполагать, что молекулярные структуры кластеров рассматриваемых веществ различны, и эти различия могут проявляться на макроуровне в равновесных (статические диэлектрические проницаемости  $\varepsilon_s$ ) и релаксационных свойствах (дисперсии  $\varepsilon(\omega)$ ) (рис. 1).

Прежде чем сравнивать  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon(\omega)$ , кратко остановимся на измерении дипольных моментов изолированных молекул  $\mu_v$  ЭД, ПД и ГТ. К настоящему времени опубликован ряд работ, в которых проанализированы экспериментальные МС молекул ЭД [ 7, 23 ] и ПД [ 24—27 ] в газовой фазе и с помощью квантово-механических расчетов оценены энергии различных конформеров. Для ЭД наиболее устойчивыми являются *goin*-конформеры с  $\mu_{vt} = 2,28$  Д [ 7, 23 ]. Для ПД авторы работы [ 24 ] дополнили свои МС данными других авторов [ 25—27 ], чтобы охватить более

Рис. 1. Сравнение равновесных и релаксационных свойств ЭД (1), ПД (2) и ГТ (3): зависимости статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_s$  от  $1/T$  (а), диаграммы Коула—Коула при 333 К (б)

широкой интервал частот и повысить точность расчетов  $\mu_v$ . Поэтому их вывод, что наиболее стабильным в газовой фазе является конформер tG'g с  $\mu_v = 2,29$  Д представляется наиболее достоверным. Значения дипольных моментов молекул, определенные в разбавленных растворах в диоксане [23, 28]:  $\mu_v(\text{ЭД}) = 2,2\text{—}2,30$  Д и  $\mu_v(\text{ПД}) = 2,2\text{—}2,28$  Д, свидетельствуют о том, что в жидкой фазе преобладают те же конформеры, что и в газовой фазе. Видно, что средние величины  $\mu_v$  для ЭД и ПД практически совпадают (2,25 Д). Для ГТ значение  $\mu_v$ , определенное нами в разбавленных растворах в диоксане [23], составляет 2,73 Д.

Как видно из рис. 1, а, несмотря на одинаковые  $\mu_v$  у молекул ЭД и ПД,  $\epsilon_s(\text{ЭД}) > \epsilon_s(\text{ПД})$ .  $\mu_v(\text{ГТ}) > \mu_v(\text{ПД})$ , но в рассмотренном интервале температур (238—423 К)  $\epsilon_s(\text{ГТ})$  и  $\epsilon_s(\text{ПД})$  совпадают в пределах 5 %, т.е. длина у/в радикала ГТ нивелирует присутствие третьей ОН-группы. Различие амплитуд областей дисперсии ГТ и ПД такое же, как между их  $\epsilon_s$ , но диэлектрические потери  $\epsilon''(\text{ЭД}) > \epsilon''(\text{ПД}) > \epsilon''(\text{ГТ})$  (см. рис. 1, б). Вследствие этого релаксационные характеристики — времена релаксации  $\tau_{\text{ДНс}}$  и параметры корреляции  $n_{\text{ДН}}$  — различаются (рис. 2, а и б).

Как и следовало ожидать, интегральные времена релаксации возрастают с ростом молекулярной массы в последовательности  $\tau_{\text{ДНс}}(\text{ГТ}) > \tau_{\text{ДНс}}(\text{ПД}) > \tau_{\text{ДНс}}(\text{ЭД})$  (см. рис. 2, а) во всем интервале температур. В то же время соотношение параметров корреляции процессов внутрискластерных перестроек  $n_{\text{ДН}}$  в этих веществах сильно зависит от температуры (см. рис. 2, б).

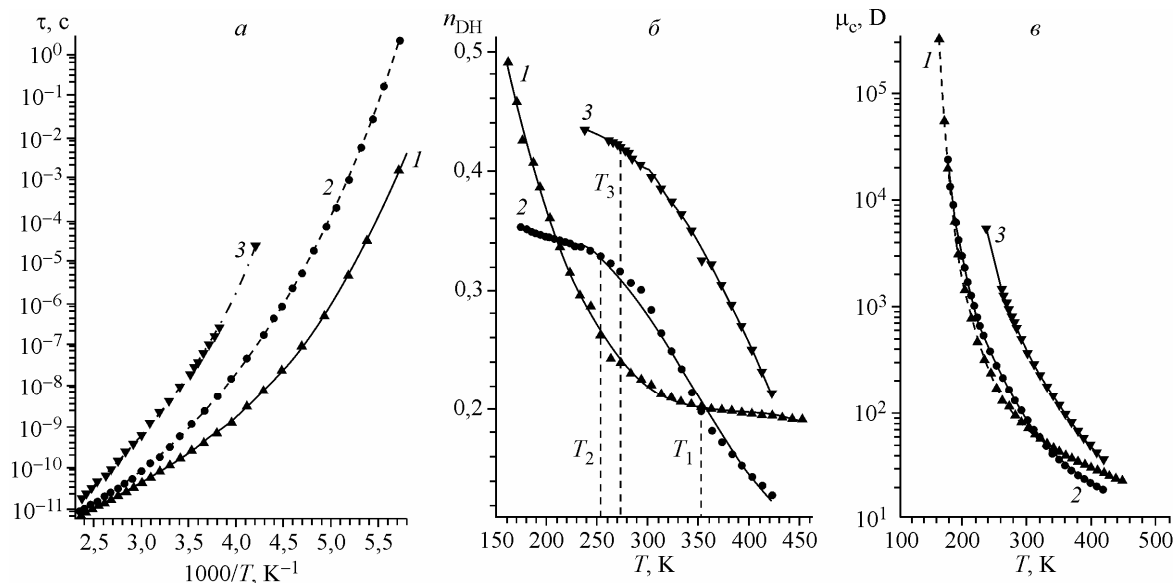
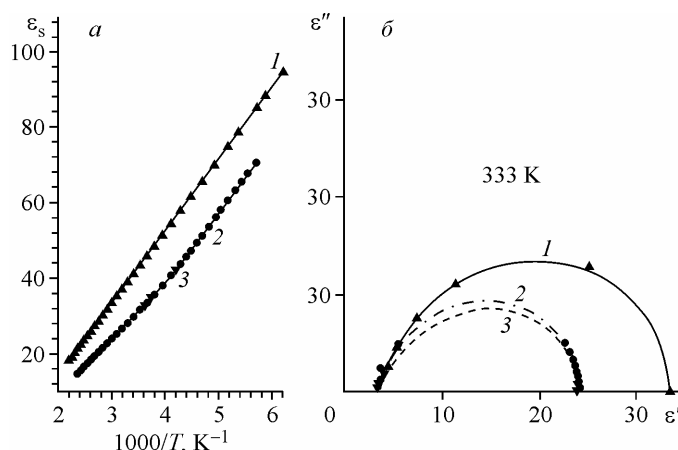


Рис. 2. Температурные зависимости интегральных времен релаксации  $\tau_{\text{ДНс}}$  (а), параметров корреляции  $n_{\text{ДН}}$  (б) и дипольных моментов кластеров  $\mu_c$  (в): 1 — ЭД, 2 — ПД, 3 — ГТ. Линиями отмечены температуры  $T_i$ , с которых начинается замедление изменений  $n_{\text{ДН}}(T)$ :  $T_1 = 353$  К,  $T_2 = 253$  К,  $T_3 = 273$  К

Значения  $T_c$  и  $B_{DH}$ , использованные в данной ( $T_c^{new}$ ,  $B_{DH}^{new}$ ) и предыдущих ( $T_c^{old}$ ,  $B_{DH}^{old}$ ) работах

Соединение	$T_c^{old}$ , К	$B_{DH}^{old}$ , кДж/моль	Литература	$T_{\infty VFT}$ , К	$T_c^{new} = T_{gdVLF}$ , К	$B_{DH}^{new}$ , кДж/моль	$\zeta \cdot 10^{-12}$ , Гц	$\nu_{oDH} \cdot 10^{-12}$ , Гц	$f_B$ , см <sup>-1</sup>
ЭД	155,0	2,964	[ 8 ]	120,33	156,84	2,869	45,18	8,91	240
ПД	169,0	2,390	[ 9 ]	119,66	169,52	2,396	37,74	53,91	200
ГТ	207,7	0,812*	[ 6 ]	142,97	197,36	2,625	41,35	59,68	219

\* Была использована неверная формула для выбора  $B_{DH}^{old}$  [ 6 ].

Среднестатистический квадрат дипольного момента кластера  $\langle \mu_c^2 \rangle$  может быть рассчитан из амплитуды области дисперсии с помощью уравнения ДХ [ 11 ]:

$$\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty DH} = \left( \frac{\omega_{DH}}{\zeta} \right)^{n_{DH}} \cos \left( \frac{n_{DH} \pi}{2} \right) \frac{N_A}{V_m} \langle \mu_c^2 \rangle \frac{(1 - M_e^2)}{kT} \left\{ 1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_e^2) \right\}^{-1} \frac{\Gamma(1 - n_{DH})}{m_{DH}}, \quad (2)$$

где  $\Gamma(1 - n_{DH})$  — Гамма-функция;  $N_A$  — число Авогадро;  $V_m$  — молярный объем;  $T_c$  — характеристическая температура;  $M_e = \text{tg}[(B_{DH} + kT_c M_e)/kT]$  — единичный вектор продольной компоненты среднестатистического дипольного момента кластера  $\mu_c$ .

В данной работе основной параметр — характеристическую температуру  $T_c$  — мы полагали равным температуре стеклования  $T_{gd}$ , найденной при обработке температурных зависимостей времен релаксации  $\tau_{DHc}$  с помощью уравнения Вильямса—Лэндела—Ферри (WLF) [ 29 ], при которой  $\tau_{DH}(T_{gd}) = \tau_{gWLF}(T_{gd}) = 100$  с (см. таблицу):

$$\lg(\tau(T) / \tau_{gWLF}(T_{gd})) = -c_1(T - T_{gd}) / (c_2 + T - T_{gd}) \quad \text{при} \quad T > T_{gd}. \quad (3)$$

Коэффициенты данного уравнения связаны с параметрами эмпирического уравнения Фогеля—Фулчера—Таммана (VFT) [ 29 ]:

$$\tau_{VFT} = \tau_{\infty VFT} \exp(U_{VFT} / RT), \quad (4)$$

где  $\tau_{\infty VFT}$  — постоянная;  $R$  — универсальная газовая постоянная. Энергия активации процесса диэлектрической релаксации  $U_{VFT}$  зависит от температуры:

$$U_{VFT} = U_{\infty VFT} T / (T - T_{\infty VFT}), \quad (5)$$

где  $T_{\infty VFT}$  — температура, при которой  $\tau_{VFT} \rightarrow \infty$ . Параметры уравнения VFT равны  $c_1 = U_{\infty VFT} / 2,303k c_2$ ,  $c_2 = T_{gd} - T_{\infty VFT}$ . В таблице значения  $T_c^{new} = T_{gdVLF}$ , использованные в данной работе, сопоставлены с  $T_c^{old}$  из работ [ 6, 8, 9 ].

Для ЭД и ПД рассчитанные величины  $T_c^{new}$  мало отличаются от  $T_c^{old}$ , определенных калориметрическим методом, которые были использованы нами ранее [ 8, 9 ]. Температуры стеклования  $T_g$ (ГТ), измеренные калориметрическим методом, составляют  $206,4 \pm 0,5$  К [ 30 ] и  $207,7$  К [ 31 ], т.е. в пределах погрешности измерений практически совпадают. Значительное расхождение между  $T_c$ (ГТ) =  $T_g$ (ГТ) и  $T_c^{new}$ (ГТ), вероятно, связано с тем, что разница между  $T_{gd}$  и ближайшей к ней температуре, для которой определено значение  $\tau_{DCc}$ (ГТ) (238 К), составляет  $\sim 30$  К, тогда как для ЭД и ПД эти интервалы равны 4,2 и 5,5 К соответственно. Выбранные нами значения  $T_c^{new}$  увеличиваются в той же последовательности, что и интегральные времена релаксации  $\tau_{DHc}$ :  $T_c^{new}$ (ГТ) >  $T_c^{new}$ (ПД) >  $T_c^{new}$ (ЭД).

В настоящей работе (в отличие от работ [ 6, 8 ]) при расчетах среднестатистических квадратов дипольных моментов кластеров  $\langle \mu_c^2 \rangle$  круговые частоты колебаний молекул внутри кластеров  $\zeta$  рассчитывали не через моменты инерции молекул, а с помощью параметров  $B_{DH}^{new}$  (см. таблицу), найденных в рамках модели ДХ для времени релаксации суммарного коопера-

тивного процесса  $\tau_{\text{DHth}}$  [ 11—15 ] по методике, описанной в работах [ 9, 22 ], с помощью уравнения:

$$\tau_{\text{DHth}} = \tau_{\infty\text{DH}} \exp(U_{\text{DH}}/kT) / \cosh\left(\frac{B_{\text{DH}} + kT_c M_e}{kT}\right) \left\{1 - \frac{T_c}{T}(1 - M_e^2)\right\}, \quad (6)$$

где  $\tau_{\infty\text{DH}} = 1/v_{\text{оDH}}$ ,  $v_{\text{оDH}}$  — максимальная скорость перехода через минимальный средний активационный барьер  $U_{\text{DH}} = E_{\text{DH}} + B_{\text{DH}} + kT_c M_e$ ;  $k$  — постоянная Больцмана. Согласно работам [ 9, 12, 22, 32 ], можно считать, что параметр  $B_{\text{DH}} = \hbar\zeta N_A = \hbar\zeta N_A / 2\pi$ , где  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка, выражает в нормированных единицах круговую частоту  $\zeta = 2\pi B_{\text{DH}} / \hbar N_A$  (Гц). Выбранные нами значения  $B_{\text{DH}}^{\text{new}}$  и соответствующие им частоты  $\zeta$  (см. таблицу) возрастают не в порядке увеличения молекулярной массы:  $B_{\text{DH}}^{\text{new}}(\text{ЭД}) > B_{\text{DH}}^{\text{new}}(\text{ГТ}) > B_{\text{DH}}^{\text{new}}(\text{ПД})$  и  $\zeta(\text{ЭД}) > \zeta(\text{ГТ}) > \zeta(\text{ПД})$ . Можно отметить, что для ПД величина  $B_{\text{DH}}^{\text{new}} = 2,396$  кДж/моль близка к энергии  $\Delta E = 2,54$  кДж/моль конформера  $g'Gt$  [ 24 ], который менее устойчив, чем конформер  $tG'g$ , но имеет тот же дипольный момент  $\mu_v = 2,29$  Д, что и конформер  $tG'g$ . С другой стороны, в работе [ 11 ] отмечено, что величина  $\zeta$  может меняться в пределах  $0 < \zeta < v_{\text{оDH}} = 1/\tau_{\infty\text{DH}}$ . Для ПД и ГТ данное условие выполняется (см. таблицу). Кроме того, в работе [ 14, с. 149 ] указано, что выбранные частоты  $\zeta = 2\pi f_B$  являются центром полосы колебательных мод в дальней ИК области. Как видно из таблицы, линейные частоты  $f_B$ , выраженные в  $f_B = 2\pi B_{\text{DH}}^{\text{new}} / \hbar N_A$  (Гц) или  $f_B = \zeta / 2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10}$  (см $^{-1}$ ), удовлетворяют данному предположению. Для ПД проведенный нами анализ [ 9 ] показал, что величины  $f_B$  согласуются с результатами исследования спектров некогерентного неупругого рассеяния нейтронов и рамановских спектров.

Расчеты средних дипольных моментов кластеров  $\mu_c$  по уравнению ДХ (2) при подстановке параметров  $m_{\text{DH}} = 1$ ,  $n_{\text{DH}} = 1/\tau_{\text{DH}}$ , описывающих экспериментальные ДРС, и выбранных выше  $T_c^{\text{new}}$ ,  $B_{\text{DH}}^{\text{new}}$  показывают (см. рис. 2, в), что температурные зависимости  $\mu_c(\text{ПД})$ ,  $\mu_c(\text{ЭД})$  и  $\mu_c(\text{ГТ})$  коррелируют с рассмотренными выше дипольными моментами изолированных молекул  $\mu_v(\text{ЭД}) \cong \mu_v(\text{ПД}) < \mu_v(\text{ГТ})$ : в интервале температур 238—423 К самые высокие значения наблюдаются для ГТ. Температурные зависимости  $\mu_c(\text{ПД})$  и  $\mu_c(\text{ЭД})$  близки, а отличие значений  $\mu_c(\text{ГТ})$  от  $\mu_c(\text{ПД})$  и  $\mu_c(\text{ЭД})$  уменьшается с ростом температуры. Если при 238 К отношения  $\mu_c(\text{ГТ})/\mu_c(\text{ЭД}) = 17$  и  $\mu_c(\text{ГТ})/\mu_c(\text{ПД}) = 10$ , то при 303 К они равны 1,5 и 1,2 соответственно.

Сравнение зависимостей  $n_{\text{DH}}(T)$ ,  $n_{\text{DH}}(E_{\text{DH}})$  и  $n_{\text{DH}}(E_{dd})$  на рис. 2, б, 3, а и б позволяет качественно проследить перераспределение вкладов внутрикластерных процессов разрыва и образования МВС и процессов синхронного обмена молекулами при перестройке структуры кластеров.

Как видно из рис. 2 и 3, температурные зависимости  $n_{\text{DH}}(\text{ПД})$  и  $n_{\text{DH}}(\text{ГТ})$  (см. рис. 2, б),  $\mu_c(\text{ПД})$  и  $\mu_c(\text{ГТ})$  (см. рис. 2, в), а также зависимости от  $E_{\text{DH}}$   $n_{\text{DH}}(\text{ПД})$  и  $n_{\text{DH}}(\text{ГТ})$  (см. рис. 3, а) и от  $E_{dd}$   $n_{\text{DH}}(\text{ПД})$  и  $n_{\text{DH}}(\text{ГТ})$  (см. рис. 3, б) идут почти параллельно. Вид графиков  $n_{\text{DH}}(\text{ПД})$  и  $n_{\text{DH}}(\text{ГТ})$  от  $T$  и  $n_{\text{DH}}(\text{ПД})$  и  $n_{\text{DH}}(\text{ГТ})$  от  $E_{\text{DH}}$  свидетельствует о том, что с понижением температуры (с приближением к температуре стеклования  $T_{\text{gd}}$ ) рост величин  $n_{\text{DH}}$  замедляется. Например, при уменьшении температуры от 243 до 175 К величина  $E_{\text{DH}}(\text{ПД})$  увеличивается на ~65 % (от 28 до 46 кДж/моль) (см. рис. 3, а), а корреляция процессов внутрикластерных перестроек  $n_{\text{DH}}(\text{ПД})$  всего на 6 % (от 0,332 до 0,353) (см. рис. 2, б). Такое поведение  $n_{\text{DH}}(E_{\text{DH}})$  свидетельствует о том, что в ПД и ГТ в окрестности  $T_{\text{gd}}$  определяющую роль в перестройке структуры кластеров играют синхронные обмены молекулами между кластерами. Данное заключение согласуется с отсутствием резкого замедления на зависимостях  $n_{\text{DH}}(\text{ПД})$  и  $n_{\text{DH}}(\text{ГТ})$  от  $E_{dd}$  (см. рис. 3, б) ( $E_{dd} = E_{\text{DH}} + kT_c M_e$  — энергия диполь-дипольных ориентационных взаимодействий для синхронного флуктуационного процесса обмена молекулами между соседними кластерами).

Сравнение энергий активации  $E_{\text{DH}}$  релаксационных процессов, обуславливающих изменение дипольных моментов кластеров за счет разрыва и образования МВС, показывает, что  $E_{\text{DH}}(\text{ГТ}) > E_{\text{DH}}(\text{ПД}) > E_{\text{DH}}(\text{ЭД})$ . Поэтому релаксационные процессы перестройки молекулярной

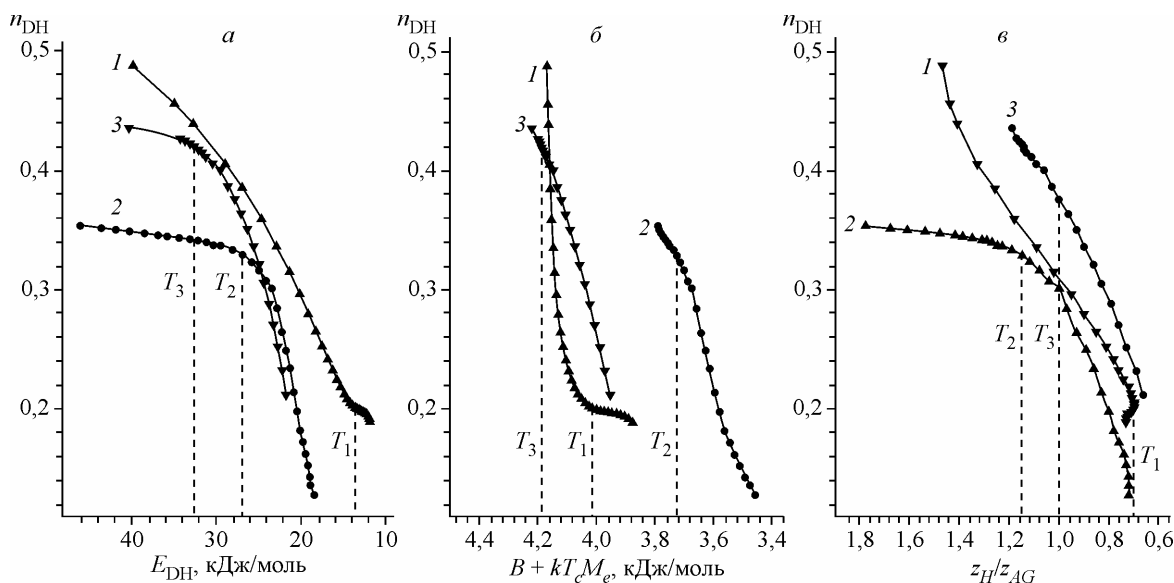


Рис. 3. Зависимости параметра  $n_{DH}$  от  $E_{DH}$  (а),  $B + kT_e M_e$  (б),  $z_H/z_{AG}$  (в). Обозначения как на рис. 2

структуры кластеров ГТ протекают медленнее, чем в ПД и ЭД, а времена релаксации  $\tau_{DHe}(ГТ) > \tau_{DHe}(ПД) > \tau_{DHe}(ЭД)$  (см. рис. 2, а). Соотношения между  $E_{dd}$  [22] во всем интервале температур имеют другой вид:  $E_{dd}(ГТ) > E_{dd}(ЭД) > E_{dd}(ПД)$ . При  $T_e = 233$  К  $E_{dd}(ГТ)$  лишь немного выше  $E_{dd}(ЭД)$ :  $4,221 > 4,137 > 3,748$  кДж/моль.

В отличие от ПД и ГТ  $n_{DH}$  у ЭД меняется медленно при высоких температурах (см. рис. 2, б и 3, б). При увеличении температуры от 353 до 453 К  $E_{dd}$  у ЭД уменьшается от 4,039 до 3,878 кДж/моль, а  $n_{DH}$  убывает с 0,201 до 0,189. Значит, в данном интервале температур при перестройке структуры кластеров ЭД синхронные обмены молекулами между кластерами происходят практически свободно, и основную роль играют внутрикластерные процессы разрыва и образования МВС. Резкий рост  $n_{DH}(ЭД)$  при  $T < 353$  К указывает на возрастающую роль межкластерной среды при перестройке структуры кластеров ЭД с приближением к  $T_{gd}$ .

При температурах выше 400 К наблюдается аррениусовское поведение зависимостей времен релаксации  $\tau_{DHe}(1/T)$ , когда кажущиеся энthalпии активации  $H_{DHe}(1/T)$  выходят на плато  $H_{DHA}$ , равные 22,18, 25,43, 29,68 кДж/моль. Эти значения  $H_{DHA}$  близки к энthalпиям разрыва одной Н-связи в одноатомных спиртах [2]. Тогда при других температурах общее число МВС, которые должны разорваться, чтобы переориентация молекул внутри кластера могла изменить его дипольный момент  $\mu_c$ , равно  $z_H(T) = H_{DHe}(T)/H_{DHA}$ , и  $z_H(ГТ) > z_H(ПД) > z_H(ЭД)$  (рис. 4, а). Значит, при перестройке молекулярной структуры кластеров в ЭД при  $T < 353$  К рвется меньшее число МВС, чем в ПД и ГТ.

С другой стороны, нелинейная температурная зависимость времени релаксации может быть описана уравнением Адама—Гиббса (АГ) [33]:  $\tau_{VFT} = \tau_{\infty VFT} \exp(z_{AG} \Delta \mu / kT)$ , где  $z_{AG} = T / (T - T_{\infty VFT})$  — минимальное число молекул  $z_{AG}$ , которые обладают достаточной энергией, чтобы преодолеть одновременно потенциальный барьер  $\Delta \mu = U_{\infty VFT}$  в элементарном акте процесса внутрикластерных перестроек. Так как  $T_{\infty VFT}$  ЭД и ПД близки (см. таблицу), то расхождение между числами молекул  $z_{AG}$ , которые участвуют в перестройке структуры кластеров ЭД и ПД, не превышает 1%. Из-за более длинного у/в радикала и присутствия третьей ОН-группы для перестройки структуры кластера ГТ необходима переориентация большего числа молекул:  $z_{AG}(ГТ) > z_{AG}(ЭД) \approx z_{AG}(ПД)$  (см. рис. 4, б).

Наиболее четко различие процессов перестройки структуры кластеров проявляется в отношениях  $z_m = z_H/z_{AG}$ , характеризующих число МВС, которое необходимо разорвать для переориентации одной молекулы (см. рис. 4, в). При одной и той же температуре наименьшее число

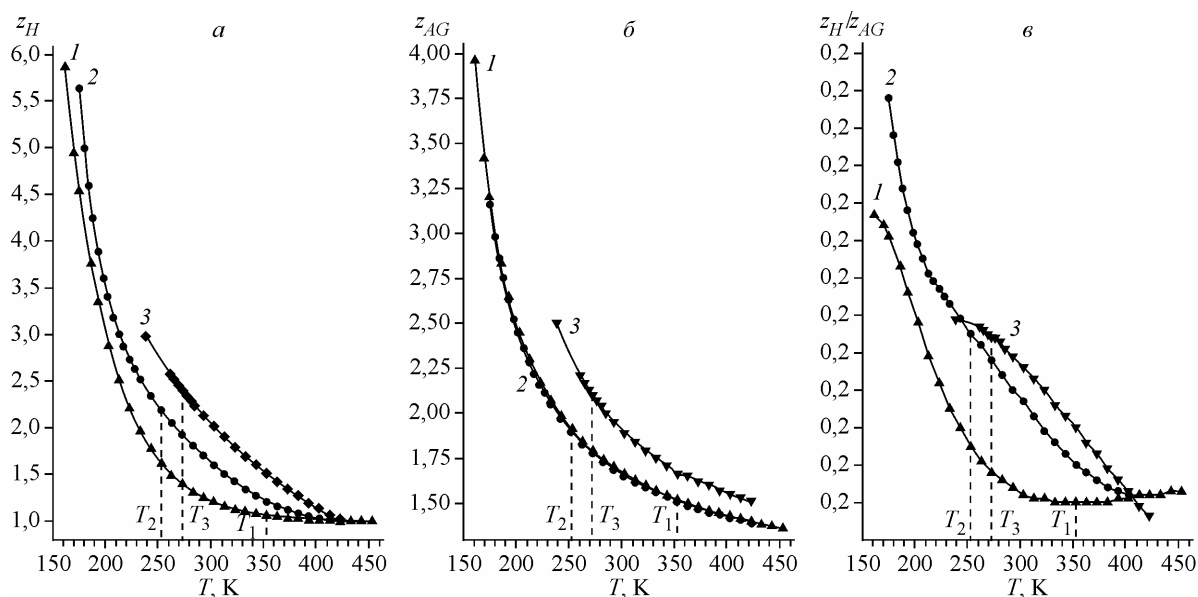


Рис. 4. Температурные зависимости чисел  $z_H$  (а),  $z_{AG}$  (б),  $z_H/z_{AG}$  (в). Обозначения, как на рис. 2

МВС  $z_m$  рвется при переориентации молекулы ЭГ. В области стеклования число рвущихся МВС в ЭГ ( $z_m = 1,47$ ) меньше, чем в ПД ( $z_m = 1,78$ ) (эти величины  $z_m$  соответствуют температурам, превышающим  $T_{gdVLF}$  на 4,16 и 5,48 К соответственно). Сравнение рис. 2, б и 3, в позволяет количественно оценить, при каких  $z_m$  наблюдается отмеченное выше перераспределение кооперативных процессов перестройки структуры кластеров. Определяющая роль синхронных обменов молекулами между кластерами в перестройке структуры кластеров в ЭД наблюдается в более широком интервале температур (при  $T < 353$  К,  $z_m > 0,7$ ), чем в ПД (при  $T < 253$  К,  $z_m > 1,15$ ) и ГТ (при  $T < 273$  К,  $z_m > 1,14$ ). Выше этих  $T$  основную роль играют внутрикластерные процессы разрыва и образования МВС.

Таким образом, анализ ДРС в широком интервале температур, включая область стеклования, в рамках модели ДХ позволяет рассчитывать средние дипольные моменты кластеров, хотя и не дает информации об их пространственной структуре. Учет помимо энергии активации вклада диполь-дипольных ориентационных взаимодействий позволяет судить о степени влияния активационных и флуктуационных процессов на процессы перестройки структуры кластеров. Используя теорию АГ, удастся дать количественное объяснение процессам разрыва и образования Н-связей, но конкретные механизмы флуктуационных процессов теория ДХ не объясняет.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрелих Г. Теория диэлектриков. – М.: ИЛ, 1960. *Frölich H. Theory of dielectrics.* – Oxford: Clarendon press, 1958.
2. Шапаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. – М.: Высшая школа, 1980.
3. Журавлев В.И., Гринева О.В., Лифанова Н.В., Усачева Т.М. // Журн. физ. химии. – 1997. – **71**, № 12. – С. 2282 – 2285.
4. Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В. // Журн. физ. химии. – 1998. – **72**, № 4. – С. 637 – 643.
5. Zhuravlev V.I., Lifanova N.V., Usacheva T.M. // J. Mol. Liquids. – 2005. – **120**. – Р. 107 – 110.
6. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И. и др. // Журн. физ. химии. – 2001. – **75**, № 7. – С. 1258 – 1262.
7. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. – 2007. – **81**, № 5. – С. 943 – 951.
8. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 10. – С. 1973 – 1981.

9. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. – 2010. – **84**, № 7. – С. 1315 – 1323.
10. Durov V.A., Shilov I.Y. // J. Mol. Liquids. – 2007. – **136**. – P. 300 – 309.
11. Dissado L.A., Hill R.M. // Nature. – 1979. – **279**. – P. 685 – 689.
12. Dissado L.A., Hill R.M. // Philos. Mag. Part B. – 1980. – **41**, N 6. – P. 625 – 642.
13. Dissado L.A., Hill R.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1982. – **78**, N 1. – P. 81 – 93.
14. Dissado L.A., Hill R.M. // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1983. – **390**. – P. 131 – 180.
15. Hill R.M., Dissado L.A. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. – **15**, N 25. – P. 5171 – 5193.
16. Hill R.M. // Phys. Status Solidi B. – 1981. – **103**, N 1. – P. 319 – 328.
17. Havriliak S., Negami S. // Polymer. – 1967. – **8**, N 8. – P. 161 – 210.
18. Tamarit J. L., Perez-Jubindo M.A., Fuente M.R. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – **9**. – P. 5469 – 5478.
19. Forsman H., Andersson P., Bäckström G. // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II. – 1986. – **82**. – P. 857 – 868.
20. Forsman H. // Mol. Phys. – 1988. – **63**. – P. 65 – 75.
21. Forsman H. // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1989. – **22**. – P. 1528 – 1536.
22. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 5. – С. 967 – 979.
23. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. – 2002. – **76**, № 12. – С. 2154 – 2159.
24. Lovas F.J., Plusquellic D.F., Pate B.H. et al. // J. Mol. Spectr. – 2009. – **257**, N 1. – P. 82 – 93.
25. Vázquez S., Mosquera R.A., Rio M.A., Alsenoy C.V. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1989. – **184**. – P. 323 – 342.
26. Caminati W. // J. Mol. Spectr. – 1981. – **86**. – P. 193 – 201.
27. Lockley T.J.L., Hearn P.I., King A.K., Howard B.J. // J. Mol. Struct. – 2002. – **612**. – P. 199 – 206.
28. Справочник по дипольным моментам / О.А. Осипов, В.И. Минкин, А.Д. Грановский. – М.: Высшая школа., 1971.
29. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. *Ferry J.D. Viscoelastic properties of polymers.* – New York—London, 1961.
30. Dorf Müller Th., Dux H., Fytas G., Mersch W. // J. Chem. Phys. – 1971. – **71**, N 1. – P. 366 – 375.
31. Fransson N., Backstrom G. // Mol. Phys. – 1987. – **61**, N 1. – P. 131 – 141.
32. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. *Physical Chemistry.* John Wiley and Sons, Inc. New York—London—Sydney—Toronto.
33. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. – 1965. – **43**, N 1. – P. 139 – 146.