

**POSSIBLE INFRINGEMENT OF STANDARD HYDRODYNAMICS
OF SMECTICS AND LOW-FREQUENCY DEPENDENCE
OF FACTOR OF ABSORPTION OF ULTRASOUND**

D. Bogdanov, E. Gevorkian, Y. Obydenkov

*Moscow Region State University
10a, Radio st., Moscow, 105005, Russia*

Abstract. It is shown that in a frequency interval 95-760 kHz the effect of possible infringement of the standard hydrodynamics of smectics liquid crystals, as a rule, isn't observable. Deviations from square-law frequency dependence of factor of absorption in ultrasonic experiments are defined by processes of an acoustic relaxation. This dependence isn't neither universal, nor characteristic only for smectic A phases. Besides, her character changes at change of orientation of a wave vector concerning a magnetic field induction.
Keywords: smectics, dynamics, low-frequency ultrasound, liquid cry

УДК 541.64:539.2:536.7

О ПРИРОДЕ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

А.К. Дадиванян*, Ю.М. Пашина*, О.В. Ноа, Б.А. Королев****

**Московский государственный областной университет
105005, Москва, ул. Радио, 10а*

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ),
химический факультет
119991, Ленинские горы, 1, стр.3*

Аннотация. Показано, что учет ближнего ориентационного порядка позволяет объяснить природу гидрофобных взаимодействий в водных растворах бензола и предсказать существование нижней критической температуры растворения вблизи критической температуры воды. Определен вклад ближнего ориентационного порядка в парциальную теплоемкость углеводородов при растворении в воде. Показано, что полученные результаты находятся в согласии с экспериментальными данными.
Ключевые слова: Гидрофобные взаимодействия – ближний ориентационный порядок – метод атом-атом потенциалов – энтропия смешения – свободная энергия смешения – нижняя критическая температура растворения

Гидрофобные взаимодействия оказывают существенное влияние на свойства растворов низкомолекулярных соединений, синтетических полимеров и биополимеров. Особенно заметно их влияние на термодинамические свойства растворов, так как именно благодаря гидрофобным взаимодействиям возможно существование нижней критической температуры смешения в водных растворах [1].

До последнего времени гидрофобные взаимодействия объясняли существованием кластеров молекул воды [2], однако теория, основанная на определяющей роли класте-

ров, не позволяет объяснить, например, увеличение теплоемкости ароматических соединений при растворении в воде [1]. Природа гидрофобных взаимодействий может быть объяснена на основе концепции ближнего ориентационного порядка в растворах полимеров – корреляции ориентаций полимерных цепей и непосредственно контактирующих с ними молекул растворителя [3].

Ближний ориентационный порядок полимер – растворитель оказывает существенное влияние на оптические, электрические, спектральные, релаксационные, термодинамические свойства макромолекул, молекул растворителя и растворов [3 – 10]. Корреляция ориентаций молекул компонентов раствора была установлена как экспериментально из исследований оптической анизотропии и дипольного момента макромолекул в различных растворителях, поляризованной флуоресценции, линейного инфракрасного дихроизма, эффекта Керра в растворах и набухших полимерах [4 – 9], так и в результате расчетов взаимодействия молекул растворителя с полимерной цепью [10]. При этом значения фактора ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи, полученные из экспериментов и теоретически, оказались в хорошем согласии.

Корреляция ориентаций молекул в растворах как полимеров, так и низкомолекулярных соединений обусловлена зависимостью энергии межмолекулярных взаимодействий от взаимной ориентации молекул компонентов [11]. Для оценки ориентационного порядка в водных растворах нами была рассчитана зависимость энергии взаимодействия молекул компонентов от их взаимной ориентации. Была исследована система вода – бензол, в которой парциальные энтропия и энтальпия смешения отрицательны, что свидетельствует о существенной роли гидрофобных взаимодействий в этой системе [1].

Энергия взаимодействия рассчитывалась методом атом – атом потенциалов по соотношениям:

$$E = \sum E_{ij}$$

где E_{ij} - энергия взаимодействия между атомами растворителя i и растворенного вещества j , равная

$$E_{ij} = Ae^{-\alpha R_{ij}} - \frac{B}{R_{ij}^6}, \quad (1)$$

где R_{ij} – расстояние между атомами i и j .

Величины A , B и α брались равными $0.154 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $0.138 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ и 3.6 \AA^{-1} , соответственно для взаимодействия между атомами С...С и $0.126 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $0.18\cdot 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ и $5,0 \text{ \AA}^{-1}$ – между атомами Н...Н [12–13]. Потенциалы взаимодействия атомов О...О, принимались равными потенциалам С...С [14]. Такое допущение не должно приводить к серьезным ошибкам, так как ван-дер-ваальсовы радиусы С (1.85 \AA) и О (1.60 \AA) не очень сильно различаются.

При вычислении взаимодействий различных атомов X и Y пользовались соотношениями [15]:

$$A_{X...Y} = \sqrt{A_{X...X} \cdot A_{Y...Y}}; B_{X...Y} = \sqrt{B_{X...X} \cdot B_{Y...Y}}; \alpha_{X...Y} = \frac{1}{2}(\alpha_{X...X} + \alpha_{Y...Y}).$$

Для взаимодействия между атомами С, О и Н мы получили

$$A_{C...H} = 0.14 \text{ Дж/моль}, B_{C...H} = 0.5 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{Å}^{-1}; \alpha_{C...H} = 4.3 \text{ Å}^{-1}.$$

$$A_{O...H} = 0.14 \text{ Дж/моль}, B_{O...H} = 0.5 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{Å}^{-1}; \alpha_{O...H} = 4.3 \text{ Å}^{-1}.$$

Ориентация молекул воды относительно бензола определялась углами θ , φ и ψ (рис.1), которые менялись в интервалах $(0 - 90^\circ)$ с шагом 30° . Начальное значение расстояния между центрами инерции r молекул брали равным 5 Å и проводили минимизацию энергии по r . Центры инерции молекул воды относительно молекулы бензола помещали в точки 1 – 5 (рис.2).

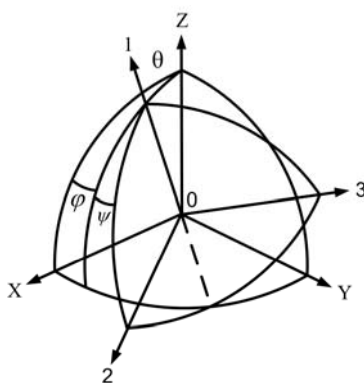


Рис.1. Взаимное расположение неподвижной XYZ и подвижной I23 систем координат.

- XYZ – система координат связанная с поверхностью кристалла;
- I23 – система координат, связанная с макромолекулой;
- θ – полярный угол оси 1 в неподвижной системе координат;
- φ – азимут оси 1 (угол между плоскостями XZ и IZ);
- ψ – азимут подвижной системы (угол между плоскостями IZ и I2).

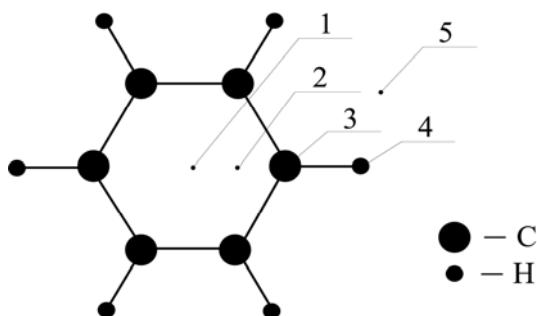


Рис. 2. Взаимное расположение молекул воды и бензола.

На рис. 3 в качестве иллюстрации приведены зависимости энергии взаимодействия от углов, характеризующих взаимную ориентацию молекул при расположении центра инерции молекулы воды в точке 1. Как видно из рисунка, существует сильная зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от углов ориентации.

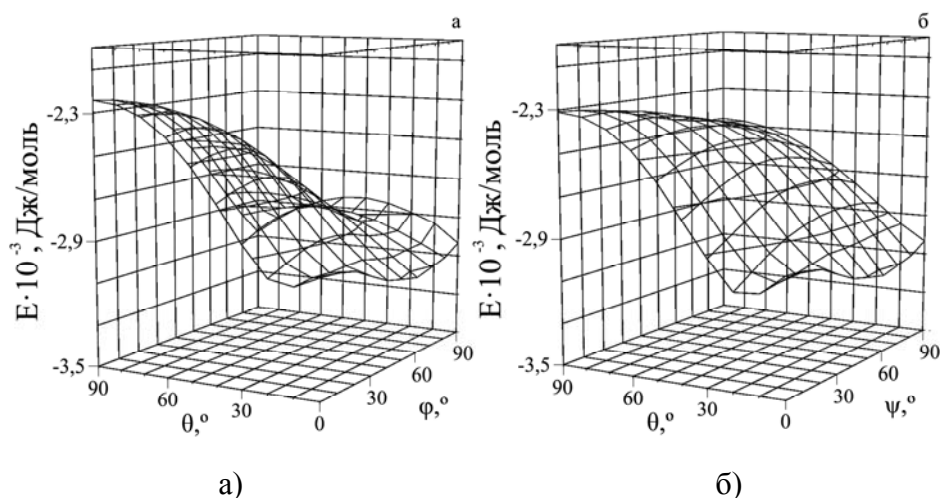


Рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия для системы вода – бензол от углов ориентации θ , φ (а) при $\psi = 30^\circ$ и от углов ориентации θ , ψ (б) при $\varphi = 30^\circ$.

Мы нашли вероятности различных ориентационных состояний при разных положениях центров инерции молекул, пользуясь распределением Больцмана

$$W_{ik} = \frac{e^{-\frac{E_{ik}}{kT}} \sin \theta_i \Delta\theta \Delta\Phi}{\sum_{i,k} e^{-\frac{E_{ik}}{kT}} \sin \theta_i \Delta\theta \Delta\Phi}. \quad (2)$$

Распределение Больцмана может быть использовано в данном случае, потому что, как было показано [16], молекулы растворителя, контактирующие с молекулами растворенного вещества, ориентируются независимо друг от друга.

Зависимости вероятности ориентационных состояний от углов ориентации при температуре 298 К и критической температуре воды 647.3 К, которая существенно выше критической температуры бензола (569.5 К), приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, вероятности разных состояний сильно различаются, причем вероятность реализации некоторых состояний более чем в два раза превышает вероятность реализации остальных. Если исключить те ориентации, вероятность которых более чем в два раза меньше максимальной, исключенной оказывается значительная часть состояний.

В чистых компонентах, как известно из эксперимента, при температурах значительно ниже критической температуры компонентов раствора степень ориентационного порядка выше, чем в растворе. С повышением температуры ближний ориентационный порядок разрушается и при температурах, близких к критической, распределение молекул по ориентациям становится хаотическим, т.е. все ориентации становятся равновероятными, и реализуются все ориентационные состояния [17 – 18].

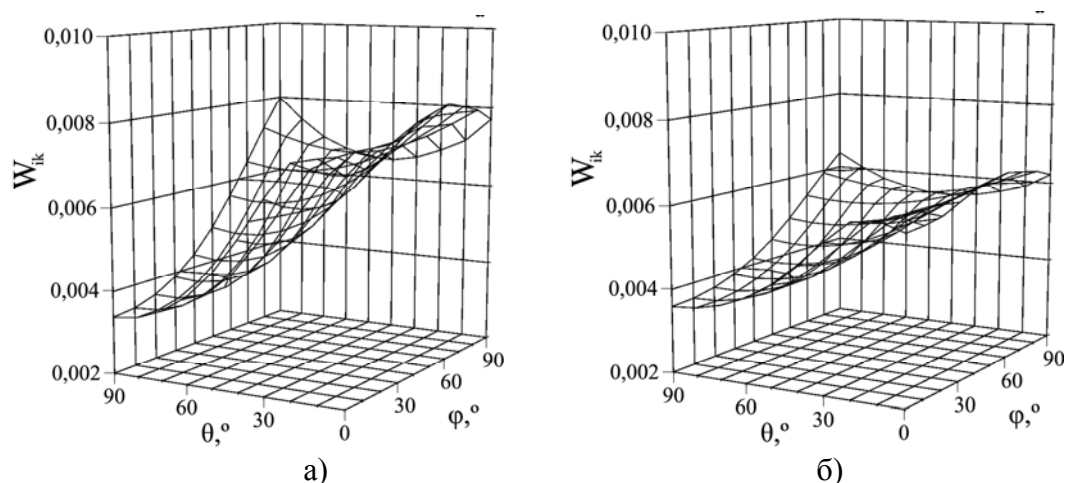


Рис. 4. Зависимость вероятности ориентации для системы вода – бензол от углов ориентации θ, φ при $\psi = 30^\circ$ при $T=298$ К (а) и $T=647,3$ К (б).

Таким образом, ориентационный порядок в растворе может быть совершеннее, чем в чистой жидкости, что может объяснить наблюдаемое в эксперименте уменьшение энтропии смешения [1].

Энтропия смешения при образовании растворов низкомолекулярных соединений и полимеров, как было показано в работах [9 -10], определяется уравнениями (3) и (4) соответственно:

$$\Delta S_{CM} = \Delta S_{CM}^{noz} + \Delta S_{CM}^{op} = -k \left[\frac{n_1}{x} \ln N_1 + n_2 \ln N_2 + \frac{n_1 n_2 x}{n_1 + n_2 x} \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right], \quad (3)$$

$$\Delta S_{CM} = \Delta S_{CM}^{noz} + \Delta S_{CM}^{OP} = -k \left(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \frac{x n_1 n_2}{n_1 + x n_2} \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right), \quad (4)$$

где n_1 – число молекул первого компонента, n_2 – число молекул второго компонента, N_1 и N_2 – мольные доли компонентов, φ_1 и φ_2 – их объемные доли, Z_1 и Z_2 – координационные числа, α_1 и α_2 – числа ориентационных состояний молекул чистых компонентов, β_1 и β_2 – числа ориентационных состояний молекул компонентов 1 и 2 в растворе.

Значения химических потенциалов компонентов определяются как

$$\Delta \mu_i = \frac{\partial \Delta G_{CM}}{\partial n_i} = \frac{\partial \Delta H_{CM}}{\partial n_i} - T \frac{\partial \Delta S_{CM}}{\partial n_i}.$$

С учетом того, что энтальпию можно представить в виде:

$$\Delta H_{CM} = kT \chi_H Z_2 \frac{n_1 n_2 X}{n_1 + n_2 X},$$

изменения химических потенциалов раствора полимера выражаются уравнениями:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_2 + \left\{ \chi_H + \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right\} \varphi_2^2 \right], \quad (5)$$

$$\Delta\mu_2 = \Delta\bar{H}_2 - T\Delta\bar{S}_2 = RT \left[\ln(1 - \varphi_1) - \left(1 - \frac{1}{x}\right)x\varphi_1 + \left\{ \chi_H + \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right\} x\varphi_1^2 \right],$$

где $\chi_H = \frac{\Delta\omega_{12}}{kT}$ – параметр взаимодействия, а $\Delta\omega_{12}$ – разность энергий взаимодействия, приходящаяся на один контакт, при замене контактов полимер-полимер, растворитель-растворитель на контакты полимер-растворитель.

Соотношения (5) позволяют получить условия растворения с повышением или понижением температуры.

При $\Delta\bar{H}_i > 0$ и $\Delta\bar{S}_i > 0$ растворение происходит при повышении температуры, и критическая температура смешения является верхней, а при $\Delta\bar{H}_i < 0$ и $\Delta\bar{S}_i < 0$ растворение происходит при понижении температуры, что соответствует нижней критической температуре растворения.

Предложенный нами подход позволяет объяснить и увеличение парциальной молярной теплоемкости углеводов при растворении в воде (табл. 1) [1].

Таблица 1
Термодинамические параметры растворения жидких углеводов в воде при 25°C

Вещество	ΔH° кДж/мол	ΔS° Дж/град мол	ΔC_p Дж/град мол	N_{op}
Пропан	-7.5	-92.0	376.2	15
Бутан	-3.3	-92.0	413.8	16.5
Бензол	-2.5	-54.3	305.1	12
Толуол	-2.5	-66.9	355.3	14

Если считать, что при растворении, благодаря существованию ближнего ориентационного порядка, связывание молекул воды с молекулами углеводов приводит к замене поступательных и вращательных степеней свободы колебательными, теплоемкость каждой молекулы воды увеличится на $3R$ (25.1 Дж/град моль). При этом сравнение с экспериментальными данными показывает, что каждая молекула углеводорода оказывается связанной с 12 – 16 молекулами воды ($N_{св}$), что приблизительно равно числу молекул, заполняющих первый монослой вокруг молекулы углеводорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: «Мир». 1967.
2. Nemethy G., Sheraga H.A. J. Chem. Phys. 1962. V.36. P.3382.
3. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжнев Г.А. Докл. АН СССР. 1963. Т.153. С.1063.
4. Дадиванян А.К., Грищенко А.Е., Цветков Н.В., Рюмцев Е.И. Высокомолек. соед. Б. 2008. Т.50. №10. С. 1870.
5. Дадиванян А.К., Ноа О.В., Новикович В.М. Вестн. МПУ. 2002. № 5. С.144.
6. Цветков Н.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. Докл. АН. 1993. Т.330. С.725.
7. Дадиванян А.К., Джавриян Дж.М., Агасарян В.Ю., Айрапетян Г.А. Высокомолек. соед. Б. 1981. Т.23. С.674.
8. Дадиванян А.К., Ноа О.В. Вестник Московского государственного областного университета, Труды Центра фундаментальных научных исследований. 2006. №1. С.51.
9. Дадиванян А.К., Ноа О.В. Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С.313.
10. Дадиванян А.К., Ноа О.В., Чаусов Д.Н., Игнатов Ю.А. Высокомолек. соед. А. 2008. Т.50. №2. С.1.
11. Дадиванян А.К., Адонц В.Г., Айрапетян Г.А., Кан П.С., Левинтал С. Высокомолек. соед. А. 1977. Т.19. С. 392.
12. Китайгородский А.И. // ДАН СССР. 1961. Т.137. С.116.
13. Китайгородский А.И., Мирская К.В. // Кристаллография. 1961. Т.6. С.507.
14. Бириштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М., 1964. 391 с.
15. Дашевский В.Г. // Ж. структ. хим. 1970. Т.11. С.912.
16. Дадиванян А.К., Агранова С.А. Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. С.1499.
17. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л., 1977. 320 с.
18. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л., 1984. 334 с.

ON THE NATURE OF HYDROPHOBIC INTERACTIONS

A. Dadivanyan*, Yu. Pashinina*, O. Noah**, B.Korolev**

*Moscow Region State University
10a, Radio st., Moscow, 105005, Russia

**Lomonosov Moscow State University
Department of Chemistry
1 – 3, Lenin Hills, Moscow, 119991, Russia

Abstract. Existence of the short-range orientation order in aqueous solution of benzene is shown. The contribution of the orientations correlation into thermodynamic characteristics of dissolution is calculated. The nature of hydrophobic interactions is explained from the viewpoint of the short-range orientation order concept.

Keywords: Hydrophobic interactions – short-range orientation order – atom-atom potentials method – entropy of mixing – free energy of mixing – lower critical solution temperature