

Изменения силовых характеристик колебательных мод кристаллогидрата хлорида кобальта

Б.П. Шипунов, Ю.М. Чащевая

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

Changes of Vibrational Modes Force Characteristics of Cobalt Chloride Crystallohydrate

B.P. Shipunov, Y.M. Chashevaya

Altai State University (Barnaul, Russia)

Методами ИК-спектроскопии проведены системные исследования кристаллов хлорида кобальта шестиводного, выращенных из растворов, подвергшихся воздействию ВЧ поля. Обнаружены изменения в колебательных спектрах: сдвиг частот пиков, появление или исчезновение пиков, изменение их интенсивности. Эффект зависит от частоты полевого воздействия. Приводятся данные об энергии колебаний, рассчитанные на основе спектров кристаллогидрата и свидетельствующие об изменении силовых характеристик как результат действия ВЧ поля. Сдвиг полос поглощения и изменения относительной интенсивности связаны с переносом силовых взаимодействий из раствора в кристаллогидрат. Процессы в водном растворе, связанные с влиянием ВЧ поля на гидратационное взаимодействие между молекулами воды, проецируются на их взаимодействие с координирующим ионом, что и регистрируется в колебательных спектрах. Расчет силовых характеристик по данным ИК-спектра показал изменение силового взаимодействия вода — ион кобальта наиболее ярко у образцов после воздействия полем частотой 30 и 60 МГц, что может служить доказательством дифференциации молекул воды, окружающих центральный ион, что можно объяснить проявлением сил поля на воду, принимающей участие в формировании структуры кристаллогидрата.

Ключевые слова: высокочастотное поле, полевые воздействия, кристаллогидрат, ИК-спектроскопия, колебания, силовые характеристики, спектр, хлорид кобальта шестиводный.

DOI 10.14258/izvasu(2015)1.2-12

Проблема исследования изменения внутренней организации воды и водных растворов в результате воздействия электромагнитных полей малой мощности до настоящего момента остается нерешенной [1, с. 71]. Это обусловлено динамичностью таких систем

System researches of cobalt chloride hexahydrate crystals grown from solutions exposed to high frequency (HF) fields, performed by infrared spectroscopy are considered. Changes revealed in the vibrational spectra are the following: the shift of peaks frequencies, peaks appearance or disappearance, and changes of peak intensities. The effect depends on field frequency. In the paper, energy fluctuation data calculated on the basis of crystalline spectra are presented. The data demonstrates the changes of force characteristics as a result of HF field influence. The shift of absorption bands and relative intensity changes are due to transition of force interactions from solution to crystalline hydrate. Caused by the influence of HF field on aquatic interaction between the molecules of water, processes in aqueous solution are projected on their interaction with the coordinating ion, and this fact is clearly seen in the vibrational spectra. Calculation of force characteristics based on the IR spectrum data is revealed that the changes of force interactions between water — cobalt ion are the greatest when samples are exposed to HF fields with frequencies of 30 MHz and 60 MHz. It can be explained by the differentiation of water molecules around the central ion and by the influence of HF field forces on the aqueous solution and water being the participant in construction of crystalline structure.

Key words: the high frequency field, field impact, crystal hydrate, infrared spectroscopy, oscillation, the force characteristics, the spectrum, cobalt chloride hexahydrate.

по сравнению со временем измерения. Вопрос о механизмах влияния электромагнитных полей на воду и водосодержащие объекты обретает особую остроту в связи с возрастающей плотностью искусственных электромагнитных полей различного частотного диа-

пазона [2, с. 5.]. Поскольку аквакомплексы, к которым относятся кристаллогидраты, включают в свою структуру молекулы воды, изолированные из раствора, следует ожидать отклика либо в структуре комплекса, либо в особенностях взаимодействия молекул воды со всеми координирующими элементами как результат полевого воздействия [3, с. 55]. Установлено, что воздействие постоянных и переменных магнитных, электрических и электромагнитных полей различного диапазона на воду и разбавленные водные растворы способно изменять многие физико-химические свойства этих систем, в том числе вязкость, диэлектрическую проницаемость и электропроводность воды, степень гидратации ионов, состав комплексных ионов [1, с. 71; 2, с. 5; 3, с. 55]. Наблюдаемые ярко выраженные результаты полевого воздействия можно объяснить исходя из предположения об изменении уровня внутренней организации в жидкой воде, суть которой заключается в более упорядоченном расположении молекул воды в ансамблях. Это изменение влияет на термическую устойчивость связей воды в кристалле как между собой, так и на прочность связи их с ионом кобальта [4, с. 15; 5, с. 2048; 6, с. 130; 7, с. 1609].

В мировой литературе [8, с. 10128; 9, с. 1185; 10, с. 2515] найдены объективные подтверждения полевых воздействий на структурные ассоциаты воды вследствие изменения, в первую очередь, диполь-дипольного взаимодействия. Для объяснения наблюдаемых эффектов некоторые авторы выдвинули гипотезу о влиянии полей на дипольную «юстировку» молекул и как следствие — изменение силовых характеристик коллективного взаимодействия и молекул воды между собой, и с молекулами растворенных веществ.

На основе уже имеющихся предварительных результатов [2, с. 5; 11, с. 202–204] объектом исследования были выбраны кристаллы гексааквахлорида кобальта, которые были выращены из растворов, подвергшихся действию ВЧ поля различных частот в диапазоне 30–200 МГц. Исследовались колебательные спектры кристаллогидратов и сравнивались наличие пиков и их интенсивность.

Методика эксперимента состояла в следующем. Определенное количество дистиллированной воды помещали в ячейку и подвергали действию ВЧ поля выбранной частоты и определенное время. В качестве источника электромагнитного поля применялся генератор Г4–119А.

Частота в процессе облучения оставалась неизменной, а от эксперимента к эксперименту изменялась рандомизированно в указанном диапазоне. Затем облученные пробы воды переливались в стеклянные стаканы или колбы, которые закрывались полиэтиленовой пленкой, чтобы предотвратить растворение газов и загрязнение пробы. После воздействия ВЧ поля облученные образцы выдерживали в течение не менее трех суток для развития эффекта. Хлорид кобальта

марки ХЧ высушивали в сушильном шкафу при температуре 150 °С до постоянной массы. Высушенный хлорид растирали до однородной массы и использовали для приготовления растворов. Каждая проба раствора помещалась в индивидуальный стаканчик и закрывалась фильтровальной бумагой для медленного испарения воды. Стаканчики с пробями контролировались на появление кристаллов каждые три дня. При выпадении обильного кристаллического осадка из общей массы отбирали несколько кристаллов, наиболее совершенных по внешнему виду, и исследовали методом ИК-спектроскопии с использованием ИК-спектрометра «Инфралюм ФТ 801» ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет». Для получения спектров образцов навеску твердого вещества $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (1–3 мг) тщательно смешивали в ступке со спектрально чистым хлоридом натрия (2 г) и смесь прессовали при давлении 7,5–10 т/см² в течение 2–5 мин. Спектр полученного образца регистрировали относительно диска, приготовленного из чистого NaCl, помещенного во второй канал прибора.

На рисунке 1 для примера приведены сравнительные спектры контрольного образца и образца, выращенного из раствора, подвергнутого воздействию ВЧ поля. Спектроскопические данные представлены в таблице 1. На основе полученных данных были определены интенсивности полос поглощения и рассчитаны энергии колебаний, представленные в таблице 2. Отнесение полос ИК-спектров кристаллов представлено в таблице 3. На основании полученных данных выявлена закономерность в повторении деформационных колебаний $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$, которые соответствуют 1390–1670 см⁻¹. Также обнаружена воспроизводимость полос валентных колебаний H_2O , которые соответствуют 3300–3400 см⁻¹. Данная воспроизводимость характерна для большинства кристаллогидратов, содержащих относительно слабо связанные молекулы воды. Наличие в спектре образцов полосы 1100 см⁻¹ говорит о присутствии деформационного колебания H_3O и о d-d переходах в акваионах $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, что характерно для образца 120 МГц, а отсутствие — о нереализации данных переходов, например, в образце для 50 МГц. Наличие в образце 60 МГц полосы поглощения 2066,6 см⁻¹ и 2192,90 см⁻¹ в образце 70 МГц свидетельствует о проявлении суммы крутильных и деформационных колебаний молекул воды. Проявление полосы 3500–3690 см⁻¹ говорит о присутствии валентных колебаний слабо связанных молекул воды в кристаллогидрате, например, в контрольном образце, образце 120 МГц, 60 МГц и 80 МГц.

Сравнивая данные ИК-спектроскопии, можно предположить, что чаще всего повторяющиеся и самые интенсивные колебания 1390–1670 см⁻¹ и 3300–3400 см⁻¹ характеризуют те самые молекулы H_2O , которые вероятнее всего испаряются раньше всех при термическом анализе. Полосы, которые повто-

ряются намного реже, например, полоса $1112,6 \text{ см}^{-1}$ в образце 120 МГц или полоса $2069,7 \text{ см}^{-1}$ в образце 30 МГц, являются наиболее восприимчивыми к воздействию ВЧ поля, и эту особенность перенесли в кристаллогидраты хлорида кобальта за счет изменения связи между молекулами воды в кристалле.

В результате системных исследований обнаружено существенное влияние частоты полевого воздей-

ствия на силовые характеристики кристаллов хлорида кобальта, выращенного из растворов, подвергшихся облучению ВЧ полем частотой от 30 до 200 МГц. Наиболее существенно изменяются спектры кристаллов как результат полевого воздействия воле высокими частотами. Так, для образцов, полученных после действия полем частотой 120 МГц, наблюдается 6 пиков, а у контрольного образца — только 4.

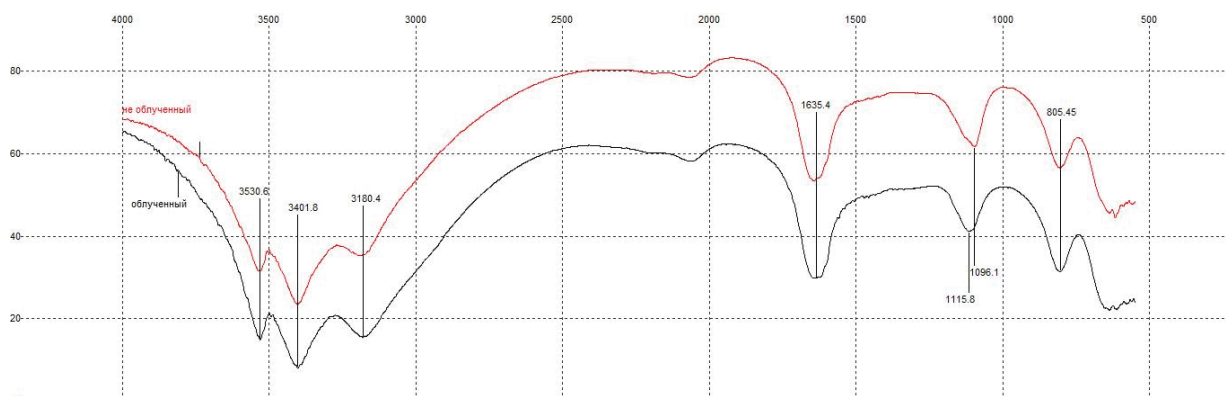


Рис. 1. Сравнительный ИК-спектр необлученного (контроль) и облученного (110 МГц) образцов $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Таблица 1

Данные колебательных спектров

Частота облучения, МГц	Положение пиков поглощения, см^{-1}						
Контроль	804,62		1601,20		3184,00	3416,30	
Контроль	808,24		1618,50		3178,90	3403,60	3534,00
30	805,93	1118,50	1639,70	2069,70	3183,90	3413,00	3529,90
40	808,75		1599,50	2064,80		3417,90	
50	805,20		1648,50		3183,20	3405,40	3532,40
50	805,97		1604,10		3186,80	3409,40	
60	807,13		1647,70	2066,60	3183,30	3405,40	3535,20
70		1116,40	1598,60	2192,90	3179,80	3430,20	
80	808,11		1599,40		3171,80	3406,30	3532,70
80	806,75		1599,50		3178,70	3406,30	3527,80
90	808,33		1620,60		3181,00	3404,10	3534,10
110	805,04	1103,40	1598,40			3417,80	
110	806,41	1130,80	1599,10			3422,40	
120	805,94	1079,80	1602,90		3185,40	3409,60	3535,10
120	806,33	1112,60	1647,60		3178,00	3399,30	3533,30
150		1135,70	1599,10	2191,50	3181,50	3388,50	
150		1128,70	1598,90	2191,50	3180,00	3370,00	
200		1411,00	1598,40		3180,00	3424,70	

Таблица 2

Относительная интенсивность колебательных спектров

Частота облучения, МГц	Относительная интенсивность пиков для диапазона частот, см ⁻¹						
	800	1100	1600	2060	3100	3400	3500
Контроль	51		88		77	100	
Контроль	54		64		84	100	90
30	49	21	53	12	78	100	92
40	35		58	13		100	
50	33		45		78	100	86
50	53		64		73	100	
60	53		60	18	84	100	90
70		31	56	11	72	100	
80	51		61		81	100	92
80	53		59		79	100	95
90	57		61		88	100	88
110	54	28	60			100	
110	57	32	63			100	
120	43	9	55		85	100	93
120	56	39	49		84	100	87
150		26	49	14	91	100	
150		24	52	16	89	100	
200		35	63		93	100	

Таблица 3

Отнесение полос ИК-спектров $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Волновое число, см ⁻¹	Характеристика
650–800	Принадлежит либрационным (вращательным) качаниям у молекул воды. Полоса довольно широкая, так как состоит из нескольких полос в связи с тем, что в воде имеется 3 вида молекул: каркасные, гидрофобные и гидрофильные
1100–1150	Деформационное колебание. d-d переходы в акваионах $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
1350–1380	Присутствие в системе тетраэдрических комплексов $\text{Co}(\text{CoCl}_4)^{2-}$
1595	Деформационное колебание свободной молекулы воды
1596	Деформационное колебание изолированной молекулы воды
1600	Деформационное колебание Н-О-Н
1645±	Деформационное колебание d
2100–2300	Сумма крутильных и деформационных колебаний воды. Слабое поглощение, обусловленное составным тоном — суммарной комбинации и крутильных колебаний молекул воды
3100–3250	Обертон деформационного колебания связей молекулы воды
3500–3690	Валентное колебание слабо связанной молекулы воды в кристаллогидратах
3700–3750	Изолированные молекулы воды в кристаллогидратах

Энергия колебаний

Частота облучения, МГц	Энергия, кДж/моль						
	800 см ⁻¹	1100 см ⁻¹	1600 см ⁻¹	2060 см ⁻¹	3100 см ⁻¹	3400 см ⁻¹	3500 см ⁻¹
Контроль	9,63		19,16		38,11	40,89	
Контроль	9,67		19,37		38,05	40,74	42,30
30	9,64	13,38	19,62	24,77	38,11	40,85	42,25
40	9,68		19,14	24,71		40,91	
50	9,63		19,73		38,10	40,76	42,28
60	9,66		19,72	24,74	38,10	40,76	42,32
70		13,36	19,13	26,25	38,06	41,06	
80	9,67		19,14		37,97	40,77	42,29
80	9,63		19,13		38,08	40,97	41,68
90	9,67		19,40		38,07	40,75	42,30
110	9,63	13,20	19,95			40,91	
110	9,65	13,53	19,14			40,97	
120	9,64	12,92	19,19		38,13	40,81	42,31
120	9,65	13,32	19,72		38,04	40,69	42,29
150		13,18	19,14	25,88	37,98	40,76	
150		13,05	19,02	25,62	38,06	40,94	
200		16,89	19,13		38,06	41,00	

Расчет силовых характеристик и энергии колебаний по данным ИК-спектра показал изменение силового взаимодействия вода — ион кобальта наиболее ярко у образцов 30 МГц (рис. 2), 60 МГц (рис. 3), 90 МГц и 120 МГц (рис. 4), что и приводит к диф-

ференциации молекул воды, окружающих центральный ион. Это можно объяснить проявлением сил поля на воду, принимающей участие в формировании структуры кристаллогидрата на момент комплексообразования в гомогенной системе водного раствора.

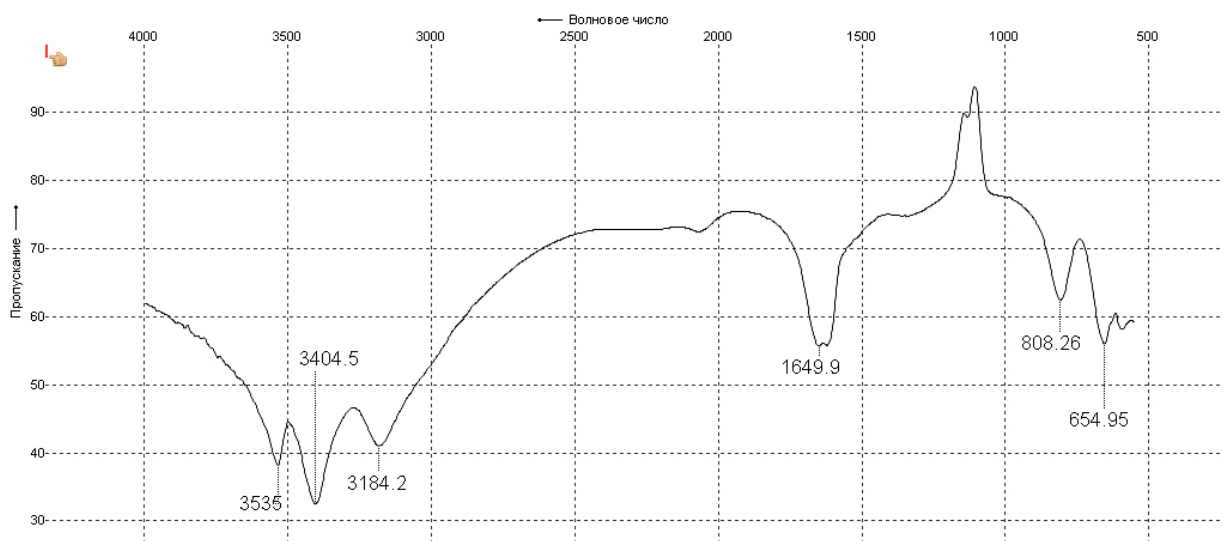


Рис. 2. ИК-спектр образца, подвергнутого воздействию ВЧ поля частотой 30 МГц

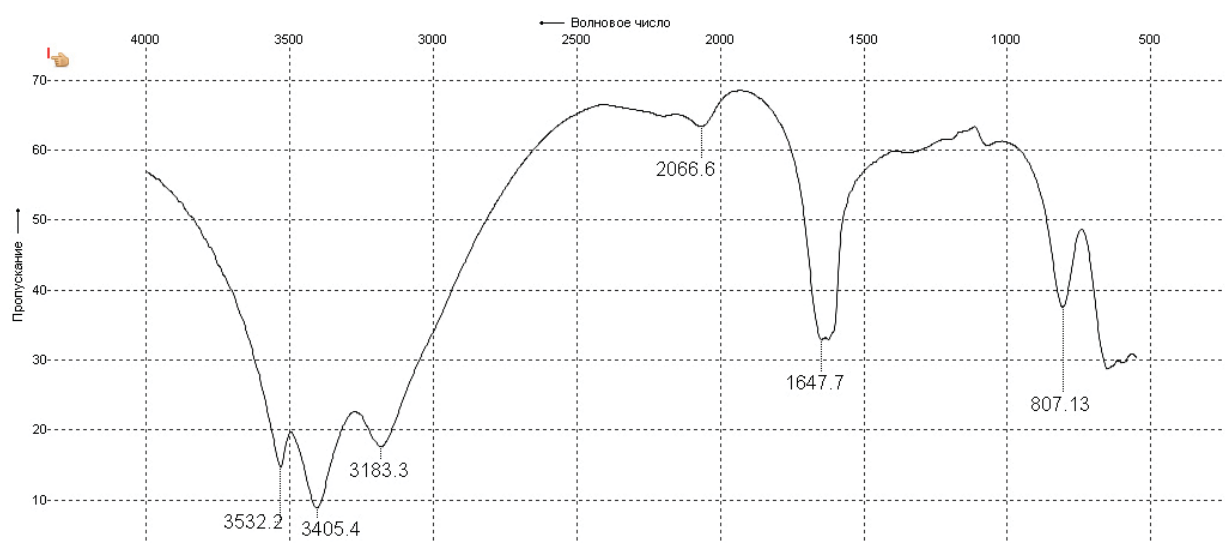


Рис. 3. ИК-спектр образца, подвергнутого воздействию ВЧ поля частотой 60 МГц

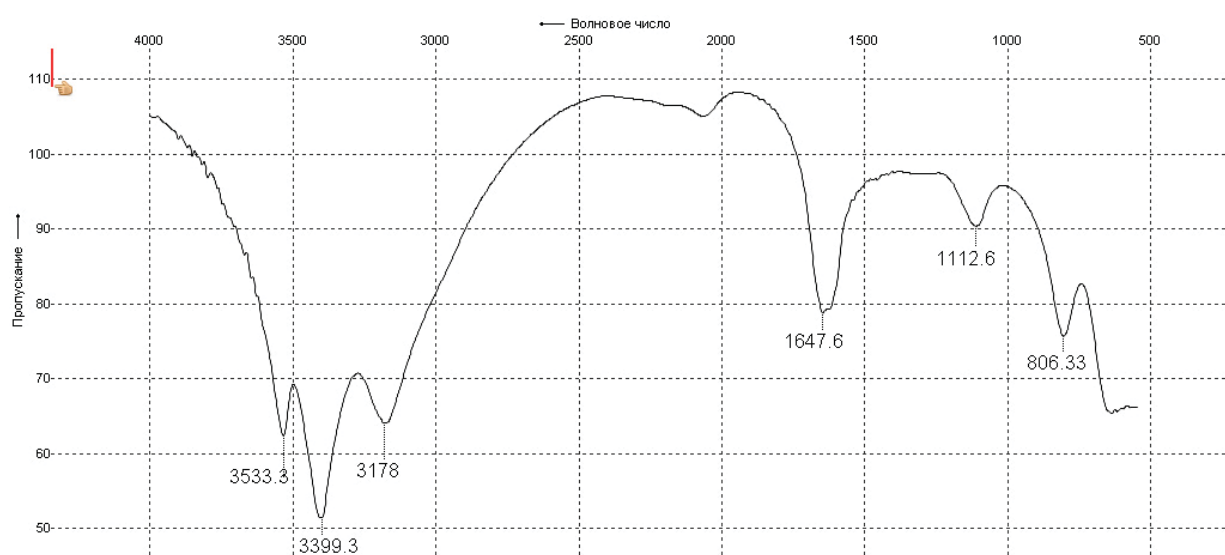


Рис. 4. ИК-спектр образца, подвергнутого воздействию ВЧ поля частотой 120 МГц

Таким образом, можно достаточно обоснованно утверждать, что изменение силы взаимодействия молекул воды с центральным ионом в растворе связано с полевым воздействием и наследуется структурой кристаллов. Это однозначно доказывает изменение

внутренней организации водного раствора как результат действия ВЧ поля, а также то, что изменение свойств кристаллов объясняется структурной перестройкой воды.

Библиографический список

1. Гапочка Л.Д., Гапочка М.Г. Воздействие электромагнитного излучения КВЧ- и СВЧ-диапазонов на жидкую воду // Вестник МГУ. Сер. 3. Физ. астрон. — 1994. — Т. 35, № 4.
2. Стась И.Е., Бессонова А.П. Влияние электромагнитного поля на кристаллизацию хлорида кобальта из водных растворов // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. — 2010. — Т. 53. — Вып. 1.

3. Мокроусов Г.М., Горленко Н.П. Физико-химические процессы в магнитном поле / под ред. Д.И. Чемоданова. — Томск, 1988.
4. Бяков В.М., Петухов В.Р., Сухановская А.И. Поведение молекул сольватной оболочки иона в переменном электрическом поле. — М., 1985.
5. Классен В.И. Омагничивание водных систем. — М., 1978.
6. Lielmezs J., Musbally G. M. Effect of external magnetic field on diffusion of electrolytes in solution // *Electrochimica Acta*. — 1972. — V. 17.
7. Niall J. English and Damian A. Mooney. Very Different Responses to Electromagnetic Fields in Binary Ionic Liquid-Water Solutions // *J. Phys. Chem. B*. — 2009. — V. 113.
8. Li Jun Yang, Ka Ma Huang, Xiao Qing Yang. Dielectric Properties of N, N-Dimethylformamide Aqueous Solutions in External Electromagnetic Fields by Molecular Dynamics Simulation // *J. Phys. Chem. A*. — 2010. — V. 114.
9. Chang, Kai-Tai and Weng, Cheng-I. Properties of aqueous NaCl solutions in external electromagnetic fields // *Molecular Physics*. — 2008. — V. 106.
10. Шипунов Б.П., Стась И.Е. Применение маломощного высокочастотного электромагнитного поля для направленного изменения скорости гомогенных реакций // *Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология*. — 2010. Т. 53. — Вып. 1.
11. Шипунов Б.П., Чашева Ю.М. Влияние ВЧ поля на термодинамическую устойчивость кристаллогидратов хлорида кобальта // *Известия вузов. Сер. Физика и химия материалов*. — 2014. — Т. 57, № 7/2.