

Том 68, Номер 5

Май 1994

ISSN 0044-4537

*РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор  
В.М. Грязнов



МАИК НАУКА

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 68 № 5 1994 Май

Основан в 1930 г.  
Выходит 12 раз в год  
ISSN: 0044-4537

*Главный редактор*  
В.М. Грязнов

*Заместители главного редактора*  
И.А. Мясников, Ю.А. Пентин

*Ответственный секретарь*  
В.В. Громов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США), Ж.-Л. Калэ (Швеция),  
Е. Ковач (Швейцария), У.А. Стилл (США),  
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Болдырев, В.В. Громов, В.М. Грязнов, Л.В. Гурвич,  
В.А. Даванков, В.М. Жулин, Я.С. Лебедев, А.А. Лопаткин,  
В.В. Лунин, И.А. Мясников, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,  
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,  
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, Н.А. Чумаевский, В.И. Шимулис

*Зав. редакцией* Н.М. Беленкина

*Адрес редакции:* 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова,  
тел. 916-69-28

Москва  
Международная академическая  
издательская компания "Наука"

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

## Том 68, номер 5, 1994

Simultaneous English language translation of the journal is available from МАИК Наука/Interperiodica Publishing (Russia).  
*Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244

---

---

Квантово-механическая теория традиционных и новых понятий  
и постулатов классической теории химического строения,  
закономерностей и методов расчета свойств молекул и веществ

I. Исключение кинетической энергии. Атом в молекуле.  
Квантово-механическая формула строения

*В. М. Татевский*

773

---

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теплоемкость  $\text{CsBF}_4$  в области температур 12 - 320 К

*К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, Л. Н. Голушина,  
Г. А. Тотрова, В. Н. Плахотник, Ю. В. Ковтун*

784

Расчет параметров твердой фазы для энтальпийной диаграммы системы электролит-вода

*С. В. Караван, К. Ю. Червоненко*

787

Приближенное термодинамическое уравнение для неравновесных фазовых переходов

*Г. П. Гладышев, Д. П. Гладышев*

790

---

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Гидрогенизация монооксида углерода на пленках родия

*Н. М. Мефёд, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский*

793

Гидрогенизация монооксида углерода на пленках родия,  
модифицированных редкоземельными металлами

*Н. М. Мефёд, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский*

799

Кислородопроницаемость тонких серебряных мембран

III. Окисление аммиака на серебряном мембранном катализаторе

*А. Б. Паллегедара, С. Г. Гульянова, В. И. Ведерников, В. М. Грязнов, Н. И. Старковский*

805

Микротвердость оксидных сферических катализаторов,  
радиационно-термически регенерированных ускоренными электронами

*Ю. И. Соловецкий, И. Н. Воронов, В. В. Лунин*

809

---

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Математическая модель кристаллизации твердых растворов марганец-цинковых ферритов

*С. А. Лынин, П. П. Москвин, Е. В. Пшеничнов, И. В. Саенко*

813

Управление процессом кристаллизации твердых растворов марганец-цинковых ферритов <i>С. А. Лынин, П. П. Москвин, Е. В. Пшеничников, И. В. Саенко</i>	817
Радиационно-химическое восстановление ионов Pd <sup>2+</sup> и коагуляция металла в водном растворе <i>Б. Г. Ершов, Н. Л. Сухов, Д. А. Троицкий</i>	820

---

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Спектры поглощения и флуоресценции нафтоиленбензимидазольных люминофоров и родственных соединений <i>И. Л. Белайц, В. Б. Дистанов, Р. Н. Нурмухаметов, И. И. Пономарев, Л. И. Семенова</i>	825
Математическое описание коллапса кооперативных структур в полимерных мембранах с помощью локальных моделей ближнего взаимодействия II. Частные случаи <i>Е. П. Агеев, А. В. Вершубский</i>	829
Специфические межмолекулярные взаимодействия в системе диметилацетамид–хлорбензол <i>Е. Г. Атовмян, Т. Н. Федотова</i>	837
Люминесценция водорастворимых порфиринов платины(II) и палладия(II) <i>И. А. Блинова, В. В. Васильев, Г. А. Шагисултанова</i>	841
Колебательная преддиссоциация комплекса Ne...Br <sub>2</sub> (B) II. Классическая динамика <i>А. А. Бучаченко, Н. Ф. Степанов</i>	844
Конформации четырехчленных циклических молекул: неэмпирический расчет 3-силатиетана <i>В. С. Мاستрюков, Л. В. Христенко, Л. В. Вилков, Ю. А. Пентин, Дж. Е. Боггс</i>	853

---

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Разделение смесей веществ в растворах сорбционным двухтемпературным методом “качающейся волны” <i>Н. А. Тихонов</i>	856
Возможная потеря информации о хемосорбированных состояниях атомов на поверхности при сглаживании рентгенофотоэлектронных спектров <i>Э. В. Григорьева, А. М. Панеш</i>	861
Изменение структуры поверхности кремнеземов при химическом модифицировании <i>В. И. Лыгин</i>	866
Теория пограничного слоя бинарного сплава при анодном растворении в тафелевской области <i>Ю. А. Попов</i>	870
Образование кластеров серебра на грани (100) кристалла никеля <i>А. В. Артюхов, Л. М. Кужель, А. А. Лопаткин, В. Д. Ягдовский</i>	875

---

## БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Состояние сывороточного альбумина человека в водно-органических смесях  
*М. Д. Борисов, В. А. Сироткин, Б. Н. Соломонов* 882
- Кинетика извлечения холестерина экстрагирующими эмульсиями из биологических жидкостей  
*Е. В. Юртов, М. Ю. Королева* 886
- Свойства растворов полиморфных модификаций метилурацила  
*Н. Б. Леонидов, С. И. Успенская, А. М. Толмачев,  
В. И. Журавлев, Е. Ю. Кораблева, Т. М. Усачева* 890

---

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- ЭПР-исследование элементарных движений иона ванадила в водно-глицериновых растворах и перфторированной сульфокатионитовой мембране по данным ЭПР  
*Н. Я. Штейншнейдер, О. Н. Викторова* 895
- Диэлектрические свойства и электронные спектры хинонов  
*Т. Е. Сивачек, В. С. Мартынюк, Ю. Я. Боровиков, В. П. Маковецкий, М. А. Резников* 907
- Электрооптические свойства молекулярных конденсатов  
*Н. И. Иванов, О. В. Преждо, Г. В. Тарасова, О. Н. Акулова, В. В. Преждо, С. А. Тюрин* 912
- Энергетический выход сонолюминесценции при кавитации в потоке  
*М. А. Маргулис, Ю. А. Корнеев, С. В. Демин, В. С. Вербанов* 919
- Зависимость энергетического выхода сонолюминесценции от интенсивности ультразвука  
*М. А. Маргулис, Ю. А. Корнеев, С. В. Демин, В. С. Вербанов* 923
- О физической природе барьерного разряда  
*В. И. Гибалов* 926
- Численное моделирование формирования и развития канала микроарзряда  
*В. И. Гибалов, Г. Пич* 931

---

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Расчет теплоемкостей модельного кристалла и стекла при наличии вакансий  
*А. К. Ашуров, Х. Насруллоев, О. К. Халилов* 939
- Квантово-химическое исследование комплексообразования азотной кислоты с нейтральными кислородсодержащими экстрагентами  
*А. М. Розен, Н. М. Клименко, Б. В. Крупнов* 941
- Энергия связи молибден-бор и энтальпии образования боридов молибдена  
*Л. А. Резницкий* 945

Связь трансляционного и вращательного движений молекул в жидком диоксиде углерода <i>А. В. Христофоров</i>	947
Диффузия ртути в фазе $Ti_3Hg_{1-\delta}$ <i>В. В. Фильманович, А. В. Вишняков</i>	949
Термодинамические функции $Na_2As_4O_{11}$ и $NaAs_3O_8$ в интервале 298.15 - 673 К <i>Е. С. Мустафин, Б. К. Касенов</i>	951
<hr/>	
<b>ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ</b>	
Методология науки о “сложном” <i>С. Ф. Тимашев</i>	953
<hr/>	
<b>ДИСКУССИИ</b>	
К динамике заряженных частиц в воде <i>Э. А. Поляк</i>	955
Об уравнении полимолекулярной адсорбции Г.Л. Арановича <i>Е. А. Устинов</i>	958
О решении уравнения Оно–Кондо <i>Г. Л. Аранович</i>	960
<hr/> <hr/>	

УДК 539.192

# КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТРАДИЦИОННЫХ И НОВЫХ ПОНЯТИЙ И ПОСТУЛАТОВ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ, ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И МЕТОДОВ РАСЧЕТА СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ И ВЕЩЕСТВ

## I. ИСКЛЮЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ. АТОМ В МОЛЕКУЛЕ. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА СТРОЕНИЯ

© 1994 г. В. М. Татевский

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Поступила в редакцию 05.10.93 г.

Изложены и обобщены результаты автора и сотрудников по установлению квантово-механической формулы химического строения, квантово-механическому обоснованию и интерпретации как традиционных, так и новых основных понятий и постулатов классической теории химического строения – таких как атом в молекуле, типы, виды и разновидности атомов, групп атомов (в том числе химических связей), структурных элементов и групп структурных элементов. Это сделано без использования одноэлектронного приближения, понятий молекулярных и атомных орбиталей, их “заселенностей”, разделения электронов на “остовные” и “валентные”, спаривания спинов “валентных” электронов и т.п. Установлена возможность прямым квантово-механическим расчетом определить и проверить квантово-механическую обоснованность традиционной формулы химического строения молекулы.

### ВВЕДЕНИЕ

После создания основ квантовой механики возникла проблема согласования квантово-механического описания строения молекулы и описания классической теорией химического строения, основой которого является формула химического строения.

Согласно классической теории химического строения, молекула представляет собой систему взаимодействующих атомов. Атомы в молекуле в рамках современного варианта классической теории химического строения представляются как образования, состоящие из одного ядра и отрицательного заряда, распределенного вокруг ядра. Строение молекулы (или молекулярного иона) в классической теории описывается в основном формулой химического строения. Эта формула отображает порядок химической связи атомов в молекуле, т.е. последовательность и кратность их химических связей. Под химической связью в классической теории химического строения подразумевается такое взаимодействие пары атомов в молекуле, которое существенно стабилизирует ее, т.е. значительно снижает энергию молекулы по сравнению с энергией системы свободных атомов.

Описание строения молекул и молекулярных ионов формулами химического строения является одной из основ химии. На этом основана классификация молекул и веществ, методы расчета и

предсказания важнейших физико-химических свойств молекул и веществ, закономерностей в равновесиях и кинетике химических реакций.

После создания квантовой механики появилось огромное количество работ, в которых с квантово-механических позиций истолковывались понятия и постулаты классической теории химического строения и, в особенности, понятие химической связи. Однако в этих работах использовались некоторые предположения, не согласующиеся с важнейшими определениями классической теории. К тому же использовались не общие квантово-механические уравнения, а их частные приближенные формы и приближенные методы решения – метод валентных схем (ВС), созданный в работах Гайтлера и Лондона [1, 2], Слетера [3 - 5], Гайтлера и Румера [6] и др. авторов, метод молекулярных орбиталей (МО), созданный в работах Герцберга [7 - 10], Гунда [11], Малликена [12 - 15] и др. авторов. В результате проблема согласования квантовой механики и классической теории химического строения была в некоторой мере решена, однако не вполне последовательно и недостаточно глубоко, по следующим причинам.

Во-первых, не было введено определение понятия атома в молекуле (молекулярном ионе), согласующееся с содержанием понятия атома в молекуле в классической теории. Действительно, в указанных и других аналогичных работах явно

или неявно молекула представляется как система перекрывающихся атомов, причем электронная плотность каждого из атомов молекулы могла в пределе распространяться на весь объем молекулы [16 - 18]. При таком определении в пределы распространения электронной плотности каждого атома в молекуле могут попадать не одно, а несколько равновесных положений ядер или даже всех ядер. Таким образом, понятие атома в молекуле, рассматриваемое в упомянутых работах, не согласуется с обычно явно или неявно принимаемым в классической теории понятием об атомах в молекулах, как не перекрывающихся образованиях, каждое из которых состоит из одного ядра и плазмы отрицательного электрического заряда, окружающей ядро.

Во-вторых, в широко представленных в литературе попытках квантово-механической интерпретации понятия химической связи в основу определения химической связи не был положен критерий интенсивности энергии парного взаимодействия рассматриваемой пары атомов, иными словами, при отнесении каких-либо парных взаимодействий к химическим связям не рассматривалась энергия взаимодействия соответствующей пары атомов. Вместо этого либо рассматривалось поведение так называемых “валентных электронов” в отношении спаривания их спинов (BC), либо число и энергетика “связывающих” и “разрыхляющих” МО, либо “парные заселенности”. Эти критерии не адекватны рассмотрению энергии взаимодействия рассматриваемой пары атомов в молекуле.

Кроме того, при согласовании квантово-механических и классических понятий и постулатов естественно стремиться к согласованию соответствующих наиболее общих формулировок понятий, постулатов и уравнений этих теорий. Однако в упомянутых работах, как правило, использовались приближенные (одноэлектронные) формы волновых функций методов МО или ВС [19 - 21]. Таким образом, согласованию подвергались не общие положения и уравнения сопоставляемых теорий, а их частные, приближенные варианты.

При квантово-механическом рассмотрении необходимо прежде всего ввести понятие атома в молекуле соответственно содержанию этого понятия в классической теории, затем рассмотреть энергии взаимодействия отдельных пар атомов в молекуле и на основе энергетического критерия выделить пары атомов, взаимодействия которых определяют существование молекулы как единого целого и которые только и можно последовательно рассматривать как химические связи классической теории. Затем на этой основе дать квантово-механические определения понятий кратности и последовательности химических связей, формулы химического строения, а также новых понятий, введенных в классическую теорию в последние десятилетия – таких как тип,

вид, разновидность атома или структурного элемента (группы атомов) в молекуле и др.

Насколько известно автору, до появления наших работ, результаты которых будут изложены и обобщены ниже, такой программы не было проведено.

Далее возникает вторая задача – связать квантово-механическую интерпретацию понятий и постулатов классической теории химического строения со свойствами молекул и соответствующих веществ. Традиционный путь ее решения – упрощение уравнений квантовой механики с помощью одноэлектронного приближения, например уравнений Фока или Фока–Рутхана, часто в полуэмпирических вариантах. Коренным недостатком обычно применяющихся полуэмпирических вариантов является, во-первых, одноэлектронное приближение, а во-вторых – отсутствие последовательной строго логичной системы (строго логичной классификации структурных элементов молекул) при упрощении уравнений Фока или Фока–Рутхана и параметризации квантово-механических выражений для отдельных свойств молекул при недостаточно последовательном и системном использовании экспериментальных данных.

Эта задача решается нами нетрадиционным путем. Мы исходим из общего метода представления экстенсивных свойств молекул и веществ в виде сумм по их частям (атомам и группам атомов, структурным элементам и группам структурных элементов) без использования одноэлектронного приближения. При этом используется последовательная и строго обоснованная классификация структурных элементов, в том числе атомов и групп атомов. Работы по указанным проблемам были начаты нами в 1949 - 1950 гг. и первоначально развивались представления классической теории химического строения, и в эту теорию вносились необходимые новые представления – типы, виды атомов, связей, групп атомов (структурных элементов) в молекулах, вопросы их эквивалентности в разных молекулах, математические соотношения между числами атомов и связей разных видов, уравнения, связывающие свойства и строение молекул и веществ и конкретные расчеты свойств молекул, которые продолжались до последних лет [22 - 39].

С 60-х гг. нами разрабатывались пути согласования квантово-механического и классического описаний строения молекул в рамках одноэлектронного приближения [40 - 49]. В последующие годы это было сделано без использования представлений об “остовных” и “валентных” электронах, молекулярных и атомных орбиталей, заселенностей, спаривания спинов и др. понятий, возникающих в рамках одноэлектронного приближения [50 - 66].



В дальнейшем изложение результатов наших работ будет строиться так, чтобы квантово-механическое описание строения молекулы стояло на первом плане, а описание классической теории химического строения вытекало из него как следствие при определенных условиях. В значительной мере мы будем исходить из двух введенных нами положений. Одно из них состоит в том, что любое экстенсивное свойство (т.е. свойство, выражающееся одно- или многократным интегралом по объему системы или линейной комбинацией таких интегралов) может быть представлено в виде суммы по частям системы, суммы по парам частей системы, тройкам частей системы и т.д., причем протяженность этого ряда сумм зависит от вида оператора, соответствующего рассматриваемому свойству. Приведенные ниже основные уравнения (12), (15), (19) и (23) базируются на этом положении. Второе положение устанавливает критерий наиболее целесообразного разделения системы на отдельные части. На нем базируется приведенное ниже уравнение (26).

ОСНОВНОЕ ВЫРАЖЕНИЕ  
ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ  
И ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ  
ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛЫ

*Исключение кинетической энергии*

При учете только кулоновских взаимодействий в молекуле электронная энергия  $E^{el}$  как решение электронного уравнения

$$\hat{H}^{el} \Psi^{el} = E^{el} \Psi^{el} \quad (1)$$

для произвольной конфигурации ядер может быть выражена в форме

$$E^{el} = \langle \hat{T}^{el} \rangle + \langle V \rangle, \quad (2)$$

где  $\langle \hat{T}^{el} \rangle$  и  $\langle V \rangle$  – значения кинетической и потенциальной энергии в рассматриваемом состоянии. В развернутом виде с учетом эквивалентности электронов  $E^{el}$  имеем

$$E^{el} = N \int \Psi^{el*} \left( -\frac{1}{2} \Delta \right) \Psi^{el} d\tau + \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + N \int \Psi^{el*} \left( -\sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \right) \Psi^{el} d\tau_1 + \frac{N(N-1)}{2} \iint \Psi^{el*} \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi^{el} d\tau_1 d\tau_2. \quad (3)$$

Применяя теорему вириала [5]

$$\langle \hat{T}^{el} \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (\mathbf{F}_\alpha \cdot \mathbf{r}_\alpha), \quad (4)$$

где  $\sum_{\alpha} (\mathbf{F}_\alpha \cdot \mathbf{r}_\alpha)$  – вириал системы, можно исключить кинетическую энергию из выражения (2) и (3) и привести (2) к виду

$$E^{el} = \frac{1}{2} \langle V \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (\mathbf{F}_\alpha \cdot \mathbf{r}_\alpha). \quad (5)$$

Используя теорему Гельмана–Фейнмана [3]

$$F_\alpha = - \int \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}^2} \mathbf{r}_{1\alpha}^0 - \sum_{\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}^2} \mathbf{r}_{\beta\alpha}^0, \quad \beta \neq \alpha \quad (6)$$

и выражения для  $\rho_e$  и  $\rho_{12}$ , вместо выражения (3) получим

$$E^{el} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{4} \iint \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}^2} (\mathbf{r}_\alpha \cdot \mathbf{r}_{1\alpha}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}^2} (\mathbf{r}_\alpha \cdot \mathbf{r}_{\beta\alpha}^0). \quad (7)$$

Это выражение при принятых условиях справедливо для любой произвольной конфигурации ядер и является точным решением уравнения (1). Для равновесной конфигурации, когда

$$\sum_{\alpha} (\mathbf{F}_\alpha \cdot \mathbf{r}_\alpha) = 0,$$

оно упрощается и принимает вид

$$E_e^{el} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{4} \iint \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}}. \quad (8)$$

Насколько известно автору, выражение (8), не содержащее членов, относящихся к кинетической энергии, было получено впервые автором в работе [50]. Оно имеет большое преимущество по сравнению с исходным выражением (3) в том отношении, что не содержит волновой функции  $\Psi^{el}$ , которая является функцией разного числа координат для молекул, содержащих разное число электронов, а зависит только от  $\rho_e(x_1, y_1, z_1)$  и  $\rho_{12}(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$  для любых молекул. Это позволяет сравнивать распределение электронной плотности  $\rho_e$  и плотности двухчастичной вероятности в структурных элементах разных молекул, например в окрестностях ядер группы  $\text{CH}_3$  в разных алканах ( $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ).

Подобные замечания могут быть сделаны и в отношении выражения (7) для произвольной конфигурации ядер.

*Атом в молекуле и выражение  
для электронной энергии молекулы*

Понятие атома в молекуле, соответствующее условию о неперекрываемости атомов, впервые было введено автором в работе [50]<sup>1</sup>. В этой работе было введено понятие объема молекулы  $V_M$ , т.е. объема, за пределами которого величины  $\Psi^{el}$  и  $\rho_e$  практически равны нулю. Молекула представлялась как совокупность неперекрывающихся атомов, каждый из которых содержит одно ядро с зарядом  $Z_\alpha$  и некоторый объем отрицательного электрического заряда  $V_\alpha$ , причем объем молекулы  $V_M$  делится на объемы  $V_\alpha$  отдельных атомов так, что выполняется соотношение

$$V_M = \sum_{\alpha} V_{\alpha}. \quad (9)$$

Помимо объема  $V_\alpha$  и заряда ядра  $Z_\alpha$  атом в молекуле может характеризоваться полным зарядом

$$e_\alpha = Z_\alpha + \int_{V_\alpha} \rho_e d\tau, \quad (10)$$

дипольным моментом

$$\mu_\alpha = \int_{V_\alpha} \rho_e \mathbf{r}_{1\alpha} d\tau_1, \quad (11)$$

где  $\mathbf{r}_{1\alpha}$  – радиус-вектор элемента объема  $d\tau_1$  (относительно ядра), квадрупольным моментом, поляризуемостью и др. характеристиками. Введенные таким путем атомы в молекуле мы будем называть эффективными атомами.

Используя соотношение (9), выражение (8) можно привести к виду

$$E_c^{el} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha e}^{el} + \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_{(\alpha, \beta) e}^{el}, \quad (12)$$

где

$$\varepsilon_{\alpha e}^{el} = \frac{1}{2} \int_{V_\alpha} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{4} \int_{V_\alpha} \int_{V_\alpha} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}}, \quad (13)$$

$$\varepsilon_{(\alpha, \beta) e}^{el} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \int_{V_\alpha} \frac{Z_\beta \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}} + \frac{1}{2} \int_{V_\beta} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}} + \frac{1}{2} \int_{V_\alpha} \int_{V_\beta} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right\}, \quad (14)$$

а выражение (7) – к виду

$$E^{el} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}^{el} + \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_{\alpha, \beta}^{el}, \quad (15)$$

где

$$\varepsilon_{\alpha}^{el} = \frac{1}{2} \int_{V_\alpha} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{4} \int_{V_\alpha} \int_{V_\alpha} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} + \quad (16)$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{V_\alpha} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}^2} (\mathbf{r}_\alpha \cdot \mathbf{r}_{1\alpha}^0),$$

$$\varepsilon_{\alpha, \beta}^{el} \approx \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \int_{V_\alpha} \frac{Z_\beta \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}} + \frac{1}{2} \int_{V_\beta} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}} + \quad (17)$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{V_\alpha} \int_{V_\beta} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} + \frac{1}{2} \int_{V_\alpha} \frac{Z_\beta \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}^2} (\mathbf{r}_\beta \cdot \mathbf{r}_{1\beta}^0) +$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{V_\beta} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}^2} (\mathbf{r}_\alpha \cdot \mathbf{r}_{2\alpha}^0).$$

Таким образом, электронная энергия молекулы как при равновесной, так и при произвольной конфигурации ядра выражается суммой энергий отдельных эффективных атомов в молекуле и суммой их парных взаимодействий. Можно выразить электронную энергию молекулы как сумму по более крупным структурным элементам и их парам. Выделим в молекуле структурные элементы (т.е. фрагменты, включающие несколько эффективных атомов) и обозначим их  $S_1, S_2, \dots$ ; атомы, входящие в  $S_1$ , – номерами  $\alpha_1$  или  $\beta_1$  ( $\alpha_1, \beta_1 = 1, 2, \dots, K_1$ ); атомы, входящие в  $S_2$ , – номерами  $\alpha_2$  или  $\beta_2$  ( $\alpha_2, \beta_2 = 1, \dots, K_2$ ) и т.д. Очевидно, что

$$K_1 + K_2 + \dots = K, \quad (18)$$

где  $K$  – общее число атомов в молекуле. Тогда выражение (8) может быть преобразовано к виду

$$E^{el} = \sum_k \mathcal{E}_k^{el} + \sum_{k, l} \mathcal{E}_{k, l}^{el}, \quad (19)$$

где

$$\mathcal{E}_k^{el} = \sum_{\alpha_k} \varepsilon_{\alpha_k}^{el} + \sum_{\alpha_k, \beta_k} \varepsilon_{\alpha_k, \beta_k}^{el}, \quad (20)$$

$$\mathcal{E}_{k, l}^{el} = \sum_{\alpha_k, \beta_l} \varepsilon_{\alpha_k, \beta_l}^{el}, \quad l \neq k. \quad (21)$$

Очевидно, что аналогичное преобразование может быть сделано и для выражения (7).

Для объемов  $V_k$  структурных элементов молекулы сохраняется соотношение типа (9), т.е.

$$V_M = \sum_k V_k. \quad (22)$$

<sup>1</sup> После опубликования работы [50] Бейдер и сотр. использовали аналогичное положение в ряде своих работ [67 - 76].

*Обобщение на электронно-колебательную энергию*

В работах [59, 64] было показано, что после приближенного разделения электронно-колебательной и вращательной энергий молекулы можно представить электронно-колебательную энергию  $E_{[v]}^{el}$  в форме, аналогичной (12), т.е. в виде

$$E_{[v]}^{el} = \sum_{\alpha} \epsilon_{[v]\alpha}^{el} + \sum_{\alpha, \beta} \epsilon_{[v](\alpha, \beta)}^{el}, \quad (23)$$

где

$$\epsilon_{[v]\alpha}^{el} = \frac{1}{2} \int_{V_{\alpha}(r')} Z_{\alpha} \left\langle \frac{\rho_e}{r'_{1\alpha}} \right\rangle d\tau_1 + \frac{1}{4} \int_{V_{\alpha}(r')} \int_{V_{\alpha}(r')} \frac{\bar{\rho}_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r'_{12}}, \quad (24)$$

$$\epsilon_{[v](\alpha, \beta)}^{el} = \frac{1}{2} \left\{ \int_{V_{M(Q)}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r'_{\alpha\beta}(Q)} \times \right.$$

$$\times \int_{\sigma} [\Psi_{[v]}^{el*} \Psi_{[v]}^{el} d\sigma] d\tau dQ + \int_{V_{\beta}(r')} Z_{\alpha} \left\langle \frac{\rho_e}{r'_{2\alpha}} \right\rangle d\tau_2 + \left. + \int_{V_{\alpha}(r')} Z_{\beta} \left\langle \frac{\rho_e}{r'_{1\beta}} \right\rangle d\tau_1 + \int_{V_{\alpha}(r')} \int_{V_{\beta}(r')} \frac{\bar{\rho}_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r'_{12}} \right\}. \quad (25)$$

Здесь  $\mathbf{r}'$  – радиус-вектор электрона во вращающейся системе координат, т.е. связанной с равновесной конфигурацией ядер;  $\langle \rho_e / r'_{2\alpha} \rangle d\tau_2$  – усредненный по колебаниям ядер потенциал, действующий на ядро и создаваемый объемом  $d\tau_2$ ;  $\bar{\rho}_{12} / r'_{12}$  – взаимодействие объемов  $d\tau_1$  и  $d\tau_2$ , усредненное по колебаниям ядер; первый член в  $\epsilon_{[v](\alpha, \beta)}^{el}$  – взаимодействие ядер, усредненное по распределению отрицательного заряда и по колебаниям ядер.

*Разделение объема молекулы  $V_M$  на части  $V_{\alpha}$  – объемы отдельных атомов*

Разделению объема молекулы  $V_M$  на части – объемы отдельных атомов  $V_{\alpha}$  – посвящены работы [50 - 56, 64 - 66]. Рассмотрим кратко этот вопрос прежде всего для равновесной конфигурации ядер молекулы. В работе [51] были сравнены различные возможные пути разделения молекулы на атомы согласно соотношению (9) и выбран критерий для такого разделения, по нашему мнению, наиболее обоснованный. Он основан на общем принципе разделения некоторой связанной системы на части: целесообразно разделение системы на такие части, которые были бы в максимальной степени независимы, с энергетической

точки зрения, – на такие части, энергия взаимодействия которых была бы минимальна среди всех других возможных разделений.

Электронная энергия  $E_e^{el}$  для стабильной молекулы всегда меньше нуля. Поэтому при делении объема молекулы  $V_M$  на объемы отдельных атомов  $V_{\alpha}$  на основании изложенного выше принципа следует потребовать, чтобы сумма энергий отдельных атомов  $\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha}^{el}$  была возможно больше

по абсолютной величине, а сумма их взаимодействий  $\sum_{\alpha, \beta} \epsilon_{(\alpha, \beta)}^{el}$  – возможно меньше.

Из этого условия в работе [51] было получено уравнение, определяющее точки границы между двумя смежными объемами  $V_{\alpha}$  и  $V_{\beta}$ . Именно, для каждой точки  $r$ ; границы между двумя смежными объемами  $V_{\alpha}$  и  $V_{\beta}$  должно выполняться соотношение

$$\frac{Z_{\alpha} \rho_e}{r_{1\alpha}} + \int_{V_{\alpha}} \frac{\rho_{12} d\tau_2}{r_{12}} = \frac{Z_{\beta} \rho_e}{r_{1\beta}} + \int_{V_{\beta}} \frac{\rho_{12} d\tau_2}{r_{12}}, \quad (26)$$

или

$$\frac{Z_{\alpha} \rho_e}{r_{1\alpha}} - \frac{Z_{\beta} \rho_e}{r_{1\beta}} + \int_{V_{\alpha}} \frac{\rho_{12} d\tau_2}{r_{12}} - \int_{V_{\beta}} \frac{\rho_{12} d\tau_2}{r_{12}} = \lambda_{\alpha\beta} = 0. \quad (27)$$

Вопрос о конкретном пути решения этой системы уравнений для ряда точек границ областей рассмотрен в работе [66]. Здесь нам важно было только установить принципиально путь решения данного вопроса.

Очевидно, что для произвольной конфигурации ядер, а также при учете не только электронной, но и колебательной энергии, вопрос о разделении объема молекулы  $V_M$  на объемы  $V_{\alpha}$  отдельных атомов может быть решен в принципе аналогично [51, 57, 64 - 66].

**КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ. АНАЛОГИЯ С КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИЕЙ [50 - 65]**

*Равновесная конфигурация ядер*

Электронная энергия молекулы при равновесной конфигурации ядер и принятом потенциале выражается точно как сумма электронных энергий отдельных атомов и электронных энергий их парных взаимодействий. Взаимодействий больших групп атомов, не сводящихся к сумме парных взаимодействий, в выражениях (12) нет, что соответствует представлениям классической теории химического строения, согласно которым, существование молекулы как единого целого обусловлено парными взаимодействиями – химическими связями. Никаких многоцентровых взаимодействий, не сводящихся к сумме парных, в молекуле нет.

В согласии с понятием химической связи в классической теории, изложенным выше, квантово-механические формулы (12) и (14) дают возможность определить парное взаимодействие атомов  $\mathcal{E}_\alpha$  и  $\mathcal{E}_\beta$  в молекуле как химическую связь, если его электронная энергия существенно стабилизирует молекулу, т.е. если она существенно отрицательна

$$\varepsilon_{(\alpha, \beta)e}^{el} \ll 0. \quad (28)$$

Значение  $|\varepsilon_{(\alpha, \beta)e}^{el}|$  (при условии (28)), очевидно, в рамках квантовой механики можно рассматривать как характеристику кратности связи в классической теории. В отличие от классической теории кратность связи в квантовой механике может измеряться не целым числом. Если

$$|\varepsilon_{(\alpha, \beta)e}^{el}| \approx 0 \text{ или } \varepsilon_{(\alpha, \beta)e}^{el} > 0, \quad (29)$$

то соответствующее взаимодействие атомов может быть интерпретировано в понятиях классической теории как "взаимодействие непосредственно не связанных атомов". Из выражения (14) следует, что между парными взаимодействиями, которые в классической теории рассматриваются как "химические связи", и парными взаимодействиями, которые рассматриваются как "взаимодействия непосредственно не связанных атомов", нет качественных различий — и тем, и другим соответствует одна и та же формула (14).

Из формул (12) и (14) следует, что для существования молекулы как единой частицы последовательность взаимодействий, удовлетворяющих условиям (28), должна образовывать неразрывную цепь. Это точно соответствует положению классической теории, которая требует неразрывности цепи химического действия, т.е. цепи химических связей для обеспечения существования молекулы как единого целого.

### *Произвольная конфигурация ядер*

По отношению к любой произвольной конфигурации ядер (не только равновесной) могут быть применены все предшествующие рассуждения и выводы при учете только электронной энергии. Существование молекулы как единого целого определяется наличием неразрывной цепи парных взаимодействий атомов (химических связей), для каждого из которых

$$\varepsilon_{\alpha, \beta}^{el} \ll 0. \quad (30)$$

Каждое такое взаимодействие интерпретируется как химическая связь, а абсолютная величина  $\varepsilon_{\alpha, \beta}^{el}$  — как мера кратности связи. Совокупность таких парных взаимодействий определяет последовательность и кратность химических связей, т.е. квантово-механическую формулу химического строения для данной геометрической

конфигурации ядер в рассматриваемом электронном состоянии.

Естественно, что для каждой геометрической конфигурации ядер формула химического строения может быть особой. В частности, при большом удалении некоторых ядер вместо единой системы с неразрывной цепью химического действия будет существовать несколько отдельных систем, каждая со своей формулой химического строения, связанных только относительно слабыми взаимодействиями непосредственно не связанных атомов ( $|\varepsilon_{\alpha, \beta}^{el}| \approx 0$ ,  $\varepsilon_{\alpha, \beta}^{el} > 0$ ), совокупность которых представляет собой межмолекулярное взаимодействие.

### *Электронно-колебательные состояния молекулы*

Выражение (23) также может быть использовано для квантово-механического определения формулы химического строения в рассматриваемом электронно-колебательном состоянии молекулы. Величины

$$\varepsilon_{[v](\alpha, \beta)}^{el} \ll 0 \quad (31)$$

определяют последовательность и кратность химических связей, а остальные величины  $\varepsilon_{[v](\alpha, \beta)}^{el}$  — последовательность, знак и интенсивность взаимодействий непосредственно не связанных атомов. Для различных электронно-колебательных состояний, в том числе колебательных состояний одного определенного электронного состояния, формулы химического строения, следующие из выражения (23) и значений  $\varepsilon_{[v](\alpha, \beta)}^{el}$ , вообще говоря, могут быть различными.

Из выражений (12), (15), (23) при рассмотренных условиях можно сделать следующие заключения. Энергия молекулы при заданной конфигурации ядер или в рассматриваемом электронно-колебательном состоянии выражается как сумма энергий отдельных атомов и сумма энергий их парных взаимодействий. Взаимодействий больших групп атомов, не сводящихся к сумме парных взаимодействий, в выражениях (12), (15), (23) нет, что согласуется с представлениями классической теории химического строения о том, что существование молекулы как единого целого осуществляется парными взаимодействиями — химическими связями. Никаких многоцентровых взаимодействий, не сводящихся к сумме парных, в молекуле нет.

### *Квантово-механическая формула строения. Матричная форма*

Из полученных выше результатов следует, что для молекулы из  $K$  атомов путем прямого квантово-механического расчета электронной энергии в принципе могут быть определены энергии парных

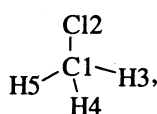
взаимодействий  $\epsilon_{\alpha, \beta}^{el}$  для всех  $K(K - 1)/2$  пар атомов – как для равновесной, так и для любой произвольной конфигурации. Это может быть сделано и для электронно-колебательных состояний, т.е. с учетом не только электронной, но и колебательной энергии.

В отличие от ортодоксальной классической теории кратность связи в квантовой механике может измеряться не целым числом. Однако и в классической теории химического строения может быть введено понятие кратности связи, измеряемое дробным числом [53], так что в этом вопросе между понятиями двух теорий нет принципиальных противоречий. Формулы (12), (15), (23) являются при указанных условиях квантово-механическими формулами строения молекулы, аналогичными формулам строения классической теории. Квантово-механическая формула химического строения имеет ясное и полное выражение в матричной форме. Если атомы молекулы перенумерованы индексом  $\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, K$ ), то отвлекаясь от рассматриваемой конфигурации (равновесной или произвольной) и рассматриваемого приближения по энергии (электронной или электронно-колебательной), можно записать квантово-механическую формулу строения в виде следующей матрицы:

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{\alpha_1} & \epsilon_{\alpha_1 \alpha_2} & \dots & \epsilon_{\alpha_1 \alpha_k} \\ \epsilon_{\alpha_2 \alpha_1} & \epsilon_{\alpha_2} & \dots & \epsilon_{\alpha_2 \alpha_k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \epsilon_{\alpha_k \alpha_1} & \dots & \dots & \epsilon_{\alpha_k} \end{vmatrix}.$$

Здесь диагональные элементы – энергии отдельных атомов молекулы, а недиагональные – энергии их парных взаимодействий. Матрица симметрична относительно главной диагонали, одновременная перестановка соответствующих строк и столбцов не меняет ее описания строения молекулы.

Матричная запись может быть использована и для классической формулы строения [53]. Например для молекулы  $\text{CH}_3\text{Cl}$  при нумерации атомов, показанной на структурной формуле



квантово-механическая и классическая формулы строения будут выражаться в следующих формах:

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1^{el} & \epsilon_{12}^{el} & \dots & \epsilon_{15}^{el} \\ \epsilon_{21}^{el} & \epsilon_2^{el} & \dots & \epsilon_{25}^{el} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \epsilon_{51}^{el} & \epsilon_{52}^{el} & \dots & \epsilon_5^{el} \end{vmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

В отличие от классической формулы строения, в которой отображается только последовательность и кратность главных взаимодействий, обеспечивающих существование молекулы как единого целого (т.е. последовательность и кратность химических связей), в квантово-механической формуле строения количественно отображаются все парные атом-атомные взаимодействия при равновесной или произвольной конфигурации ядер для любого электронно-колебательного состояния.

Если не стремиться к целочисленной кратности связей и полной аналогии с ортодоксальной классической теорией, то можно для связей атомов данных химических индивидуальностей выбрать кратность связи в некоторой молекуле за единицу измерения кратности других связей. Например, кратность связи  $\text{CC}$  в этане выбрать за единицу, а кратности всех других связей  $\text{CC}$  определить отношением

$$\epsilon_{\text{CC}}^{el} / \epsilon_{\text{CC}}^{el} (\text{C}_2\text{H}_6). \quad (32)$$

При этом кратность связи в общем случае будет измеряться не целым числом. Аналогичное условие может быть введено и для величин  $\epsilon_{[v]}^{el}(\alpha, \beta)$ .

Чтобы выдержать полную аналогию с ортодоксальной классической теорией химического строения и определить кратность как величину, которая принимает значения 1, 2, 3, ..., можно принять, например, что кратность  $u$  связи пары атомов ( $\text{E}_\alpha, \text{E}_\beta$ ) определяется неравенством

$$u - 1/2 < k |\epsilon_{\alpha, \beta}^{el}| < u + 1/2, \quad (33)$$

которому удовлетворяет величина  $|\epsilon_{\alpha, \beta}^{el}|$ , где  $k$  – некоторая постоянная, выбранная для ряда рассматриваемых связей (или для всех связей). В частности, при использовании отношений типа (32) для определения кратности связи переход к целочисленной кратности может быть сделан с помощью соотношения (32). Например, для связей  $\text{CC}$  в любых молекулах коэффициент  $k$  в (33) может быть выбран как отношение

$$k = 1 / |\epsilon_{\text{CC}}^{el} (\text{C}_2\text{H}_6)|. \quad (34)$$

Аналогичный метод может быть использован для величин  $\epsilon_{[v]}^{el}(\alpha, \beta)$ . Таким образом, вопрос о кратности химической связи в квантовой механике и в классической теории принципиально может быть решен при принятии как целочисленной, так и возможной дробной кратности связи. Помимо предложенных выше путей могут быть приняты и другие.

При выводе уравнений (12), (15) и (23) не было наложено никаких специальных ограничений на рассматриваемую ядерно-электронную систему. Формулы (12), (15) и (23) приложимы как к “обычным” молекулам или молекулярным ионам, так и

к молекулам и ионам так называемых “комплексных соединений”, поскольку последние так же, как и “обычные” молекулы и ионы, описываются теми же уравнениями квантовой механики. Аналогичные соображения приложимы и к рассмотрению кристаллов любого строения. Выделив в кристалле некоторый небольшой (микроскопический) объем  $\Delta V$ , мы можем представить его как совокупность неперекрывающихся объемов  $V_\alpha$  отдельных атомов кристалла

$$\Delta V = \sum_{\alpha} V_{\alpha},$$

рассматривая выделенный объем кристалла  $\Delta V$  как ядерно-электронную систему, находящуюся в определенном электронном и электронно-колебательном состоянии.

Таким образом, все сделанные выше выводы об определении формул строения “обычных” молекул и молекулярных ионов уравнениями (12), (15) и (23) относятся к молекулам и ионам комплексных соединений и кристаллов. В частности, все взаимодействия в этих системах исчерпываются парными взаимодействиями атомов, и хотя среди них можно различать “химические связи” и взаимодействия непосредственно не связанных атомов, эти взаимодействия отличаются только количественно и выражаются одними и теми же формулами. Также оказывается, что нет никаких оснований вводить, как это сделал Вернер, различия между так называемыми “главными” и “побочными” химическими связями – между ними нет никаких различий, кроме количественных, которые могут иметь место и между разными “главными” взаимодействиями даже в одной и той же молекуле.

### КЛАССИФИКАЦИЯ АТОМОВ, ПАР АТОМОВ И СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОЛЕКУЛАХ, МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНАХ, КОМПЛЕКСАХ И КРИСТАЛЛАХ

#### *Типы и виды атомов и пар атомов*

Квантово-механические формулы определяют полностью для каждого атома в молекуле такие его характеристики (помимо химической индивидуальности – заряда ядра  $Z$ ), как валентность  $q$  (сумма кратностей всех его связей, которая может быть не обязательно целочисленной) и распределение его сродства по связям. На этой базе может быть построена классификация атомов и групп атомов (структурных элементов) молекул. Именно, если на основе величины  $\varepsilon_{(\alpha, \beta)}^{el}$  или  $\varepsilon_{[v] (\alpha, \beta)}^{el}$  определена кратность связи  $u$ , например целочисленная, согласно условию (33), или нецелочисленная, согласно условию (32), или какому-либо другому принятому условию, то формула химического строения, полученная квантово-механическим расчетом, определяется полностью.

На основе этой формулы атомы в молекуле могут быть классифицированы при использовании следующих их параметров, определяющихся квантово-механической формулой химического строения: 1) заряд ядра  $Z$ ; 2) число парных взаимодействий с другими атомами, имеющих  $\varepsilon_{\alpha, \beta} \ll 0$ , т.е. число образуемых атомом химических связей (в описании классической теории); 3) кратность  $u$  каждой химической связи, образуемой данным атомом; 4) валентность атома как сумма кратностей всех образуемых им химических связей. При этих условиях атомы в молекуле могут быть классифицированы по типам. К одному типу будут относиться атомы в разных молекулах (или в одной молекуле), имеющие одинаковую химическую индивидуальность ( $Z$ ), одинаковую валентность ( $q$ ), образующие одинаковое число химических связей и имеющие одинаковое распределение сродства по связям, заданное некоторыми интервалами их кратностей. Именно, если некоторые атомы с зарядом  $Z$  в ряде молекул образуют каждый одинаковое число связей (перенумеруем их индексом  $f$ ), причем кратности каждой связи  $u_f$  лежат в небольшом заданном интервале

$$u_f^0 - \Delta u_f \leq u_f \leq u_f^0 + \Delta u_f, \quad f = 1, 2, \dots, \quad (35)$$

а следовательно, валентность  $q$  атома тоже лежит в небольшом интервале

$$q^0 - \Delta q \leq q \leq q^0 + \Delta q,$$

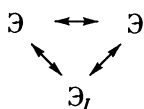
то мы отнесем такие атомы к одному типу. При определенном числе связей, образуемых некоторым атомом в молекуле, и заданном интервале  $\Delta q$  атомы в молекуле могут отличаться распределением кратностей связей по принятым интервалам  $\Delta u_f$  (35). Мы можем перенумеровать все такие распределения индексом  $p$ . Тогда атомы, которые мы причисляем к одному типу, будут определяться тремя числами:  $Z, q, p$ . Атом такого типа мы будем обозначать символом  $\mathcal{E}^{Z, q, p}$  или  $\mathcal{E}^A$ . Здесь  $A$  обозначает тройку чисел  $Z, q, p$ . Если при определении кратностей отдельных связей принять соотношение (35), где  $u$  – целое число ( $u = 1, 2, 3, \dots$ ), то приведенная классификация атомов по типам будет полностью совпадать с классификацией, построенной ранее на основе понятий и постулатов классической теории химического строения [22, 24, 25, 32 - 40, 49, 53, 56, 60 - 65]. Построенная на основе квантовой механики формула строения молекулы, очевидно, определяет и первое окружение каждого атома, т.е. совокупность непосредственно связанных с ним других атомов и их типы. В рамках понятий классической теории химического строения указанные факторы определяют вид атома в молекуле, который может быть обозначен для атома определенного типа  $\mathcal{E}^A$  или  $\mathcal{E}^B$  индексом  $i$  или  $j$  – так называемая раздельная нумерация видов атомов, т.е. отдельная для каждого типа. При этом обозначение атома определенного типа и вида будет

$\mathcal{E}_i^A$  или  $\mathcal{E}_j^B$ . При другом варианте нумерации видов атомов в молекуле (сплошная нумерация видов) виды атомов каждого типа последовательно нумеруются в общем порядке одним индексом  $I$  (или  $J$ ). Обозначение вида атома при такой нумерации будет  $\mathcal{E}_I$  (или  $\mathcal{E}_J$ ).

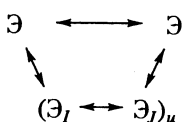
Такая классификация аналогична проводимой на основе классической теории химического строения с тем только различием, что валентность атома в молекуле может в описании квантовой механики иметь нецелочисленное значение.

Очевидно, что на основе квантово-механической формулы строения может быть проведена классификация пар атомов в молекуле: пар атомов, химически связанных, обозначаемых как  $(\mathcal{E} \longleftrightarrow \mathcal{E})$  или  $(\mathcal{E}, \mathcal{E})^0$ ; пар атомов, стоящих в цепи химического действия через один атом, т.е. пар  $(\mathcal{E}, \mathcal{E})'$ ; пар, стоящих в цепи через два атома, —  $(\mathcal{E}, \mathcal{E})''$  и т.д. Так, химические связи  $(\mathcal{E} \longleftrightarrow \mathcal{E})$  могут быть классифицированы на типы, определяющиеся типами связанных атомов и кратностью связи. Тип связи может быть изображен символом  $(\mathcal{E}^A \longleftrightarrow \mathcal{E}^B)_u$ , где  $u$  — кратность связи.

Далее типы связи могут быть классифицированы на виды, определяющиеся видами связанных атомов и кратностью связи. Вид связи может быть изображен символом  $(\mathcal{E}_i^A \longleftrightarrow \mathcal{E}_j^B)_u$  (при разделенной нумерации видов атомов) или символом  $(\mathcal{E}_I \longleftrightarrow \mathcal{E}_J)_u$  (при сплошной нумерации видов атомов). Виды пар атомов  $(\mathcal{E}, \mathcal{E})'$ , стоящих через один в цепи, могут быть определены видом “центрального” атома  $\mathcal{E}_I$ , который разделяет рассматриваемую пару, и индексом  $s'$  — номером того вида, к которому относится данная пара атомов (среди всех возможных видов пар атомов, встречающихся в окружении “центрального” атома вида  $\mathcal{E}_I$ ). Таким образом, вид пары  $(\mathcal{E}, \mathcal{E})'$  может быть обозначен символом



или  $(\mathcal{E}, \mathcal{E})_{s'}^I$ . Аналогично вид пары атомов  $(\mathcal{E}, \mathcal{E})''$ , стоящих через два атома в цепи, может быть определен посредством вида “центральной” связи  $(\mathcal{E}_I \longleftrightarrow \mathcal{E}_J)_u$ , которая разделяет рассматриваемую пару, и через посредство номера  $s''$ , определяющего вид данной пары атомов среди всех возможных видов пар атомов, стоящих через два атома в цепи в первом окружении связи вида  $(\mathcal{E}_I \longleftrightarrow \mathcal{E}_J)_u$ , т.е. символом

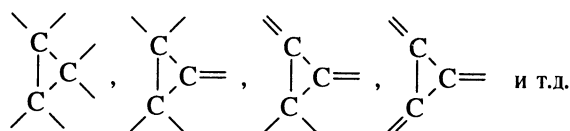
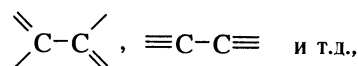
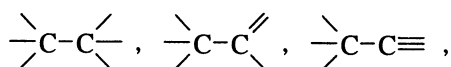
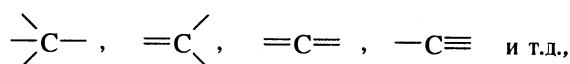


или  $(\mathcal{E}, \mathcal{E})_{us}^{IJ}$ . Аналогично могут быть классифицированы большие структурные элементы молекул, так же как это было сделано на основе понятий классической теории химического строения.

### Типы структурных элементов

Ниже для простоты мы будем рассматривать типы структурных элементов, принимая целочисленную кратность химических связей. В общем случае можно получить аналогичные результаты. В основу классификации структурных элементов и их групп могут быть положены принципы, аналогичные использованным в наших работах [22, 24, 25, 32 - 40, 49, 53, 56, 60 - 65] при классификации в рядах молекул, атомов и атомных групп.

Разделим все атомы структурного элемента молекулы на “внутренние” (осуществляющие химические связи только с атомами данного структурного элемента) и “внешние” (осуществляющие химические связи с атомами как данного структурного элемента, так и других структурных элементов). Аналогично разделим все химические связи на “внутренние” и “внешние” и все единицы сродства на “внутренние”, относящиеся к “внутренним” связям, и “внешние” — относящиеся к “внешним” связям. По нашей классификации, структурные элементы одного типа должны иметь одинаковый состав по химической и изотопной индивидуальности их соответствующих атомов, одинаковую формулу химического строения в отношении их “внутренних” связей и одинаковое распределение сродства по их “внешним” связям. Например, в молекулах углеводородов встречаются структурные элементы, содержащие один, два, три и т.д. атомов углерода, в частности, следующих типов:



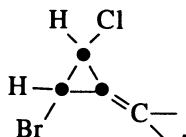
### Вид и разновидности структурных элементов

По аналогии с определением вида атома вид структурного элемента может быть определен его типом и первым окружением, т.е. последовательностью и типами структурных элементов его

первого окружения. Например, один из видов структурного элемента типа



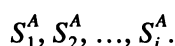
определяющийся его первым окружением, будет



Он может иметь две *цис*- и две *транс*-разновидности, отличающиеся расположением атомов H или Cl и Br относительно плоскости трехчленного цикла. Можно рассматривать разные пространственные, поворотные-изомерные и оптические разновидности структурных элементов как разные виды этих элементов. Это делается в дальнейшем в настоящей и последующей наших работах.

Если перенумеровать числовым индексом все возможные первые окружения, которые могут встретиться в рассматриваемом ряду молекул у структурного элемента данного типа, то структурные элементы разных видов данного типа могут быть обозначены символом, определяющим тип структурного элемента, и числовым индексом, определяющим его вид, т.е. его первое окружение.

Таким образом, общее обозначение структурного элемента типа  $S^A$  определенного вида в рассматриваемом ряду молекул может быть следующим



Такую нумерацию видов, отдельную для каждого типа, мы будем называть раздельной нумерацией видов.

Возможен другой способ обозначения структуры элементов разных видов, когда все виды структурных элементов, возможные в рассматриваемом ряду молекул, для всех типов нумеруются последовательно одним числовым индексом. Такую нумерацию видов структурных элементов будем называть сплошной нумерацией видов. При этом структурный элемент определенного вида обозначается  $S_I$  или  $S_J$ . Здесь номер  $I$  (или  $J$ ) определяет и тип, и вид данного структурного элемента. Разновидности структурного элемента данного типа и вида могут быть пронумерованы дополнительным индексом  $v$ .

Рассмотренная классификация была с успехом применена при разработке методов расчета всех важнейших экстенсивных свойств молекул и веществ. Поэтому ее квантово-механическое обоснование было особенно важно и необходимо. Она будет полезна и при применении полуэмпирических методов, основанных на упрощении

уравнений Фока-Рутхана, так как до сих пор в этих методах не использовалось достаточно последовательной классификации структурных элементов молекул при параметризации, чем в значительной мере обусловлены недостаточная надежность и точность получаемых результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heitler W., London F. // Z. Physik. 1927. В. 44. S. 455.
2. Heitler W., London F. // Phys. Rev. 1931. V. 38. P. 243.
3. Slater J.C. // Phys. Rev. 1931. V. 38. P. 1109.
4. Slater J.C. // Ibid. 1931. V. 41. P. 255.
5. Слетер Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965.
6. Heitler W., Rumer G. // Z. Phys. 1940. В. 117. S. 596.
7. Herzberg G. // Ann. Phys. 1927. В. 84. S. 565.
8. Herzberg G. // Leipz. Vortr. 1931. S. 167.
9. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
10. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
11. Hund F. // Z. Phys. 1927. В. 42. S. 93.
12. Mulliken R.S. // Phys. Rev. 1932. V. 41. P. 49.
13. Mulliken R.S. // Ibid. 1934. V. 46. P. 549.
14. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833.
15. Mulliken R.S. // Ibid. 1962. V. 36. P. 3428.
16. Рюденберг К. Физическая природа химической связи. М.: Мир, 1964.
17. Parr R.G., Ponoelley R.A., Levy M., Palci W.E. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3801.
18. Rydilevsky J., Parr R.G. // Ibid. 1986. V. 84. P. 1698.
19. Мак-Вини П., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972.
20. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж. Сигала. М.: Мир, 1980. Т. I, II.
21. Развитие учения о валентности / Сб. под ред. В.И. Кузнецова. М.: Химия, 1977.
22. Татевский В.М. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 25. С. 819.
23. Татевский В.М., Коробов В.В., Менджеричкий Э.А. // Там же. 1950. Т. 25. С. 241.
24. Татевский В.М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. М.: Изд-во МГУ, 1953.
25. Татевский В.М. // Ученые записки Моск. ун-та. Неорганическая и физическая химия. 1955. Вып. 174. С. 235.
26. Татевский В.М. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 109. С. 131.
27. Татевский В.М. // Там же. 1957. Т. 113. С. 836.
28. Татевский В.М. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1168.
29. Татевский В.М. // Там же. 1958. Т. 32. С. 1226.
30. Татевский В.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1958. № 4. С. 205.
31. Татевский В.М. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 290.



32. *Татевский В.М., Папулов Ю.Г.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 241.
33. *Татевский В.М., Папулов Ю.Г.* // Там же. 1960. Т. 34. С. 489.
34. *Татевский В.М., Папулов Ю.Г.* // Там же. 1960. Т. 34. С. 708.
35. *Татевский В.М.* // Там же. 1961. Т. 35. С. 2410.
36. *Татевский В.М., Яровой С.С.* // Там же. 1961. Т. 35. С. 2409.
37. *Татевский В.М., Бендерский В.А., Яровой С.С.* Закономерности и методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1960.
38. *Tatevskii V.M., Benderskii V.A., Yarovoi S.S.* Rules and Methods for Calculating the physico-chemical properties of paraffinic Hydrocarbons. L.: Pergamon Press, 1961.
39. *Татевский В.М., Грикина О.Е.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2019.
40. *Татевский В.М., Папулов Ю.Г.* // Докл. АН СССР. 1959. Т. 126. С. 823.
41. *Степанов Н.Ф., Татевский В.М.* // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2. С. 204.
42. *Степанов Н.Ф., Татевский В.М.* // Там же. 1961. Т. 2. С. 458.
43. *Степанов Н.Ф., Татевский В.М.* // Там же. 1961. Т. 2. С. 597.
44. *Степанов Н.Ф., Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1961. Т. 2. № 1. С. 26.
45. *Татевский В.М., Бердников В.И.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1963. Т. 4. № 4. С. 93.
46. *Татевский В.М., Бердников В.И.* // Там же. 1963. Т. 4. № 5. С. 17.
47. *Бердников В.И., Татевский В.М.* // Там же. 1963. Т. 4. № 6. С. 14.
48. *Бердников В.И., Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 68.
49. *Татевский В.М., Степанов Н.Ф., Яровой С.С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1964. Т. 5. С. 3.
50. *Татевский В.М.* // Там же. 1971. Т. 12. № 2. С. 131.
51. *Татевский В.М.* // Там же. 1978. Т. 19. № 6. С. 635.
52. *Татевский В.М.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. С. 135.
53. *Татевский В.М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия, 1973.
54. *Татевский В.М., Куак Данг Чеу* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 1129.
55. *Татевский В.М., Куак Данг Чеу* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1975. Т. 16. № 2. С. 131.
56. *Татевский В.М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977.
57. *Пупышев В.И., Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1982. Т. 23. № 1. С. 38.
58. *Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2972.
59. *Татевский В.М.* // Там же. 1989. Т. 63. С. 567.
60. *Татевский В.М.* // Там же. 1991. Т. 65. С. 3246.
61. *Татевский В.М.* // Там же. 1991. Т. 65. С. 2576.
62. *Татевский В.М.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. С. 643.
63. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. № 5. С. 425.
64. *Татевский В.М.* Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987.
65. *Татевский В.М.* Строение и физико-химические свойства молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1994.
66. *Татевский В.М., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. В печати.
67. *Bader R.F.W., Beddall P.M.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3320.
68. *Bader R.F.W., Beddall P.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 305.
69. *Bader R.F.W., Nguyen-Dang T.* // Adv. Chem. 1981. V. 14. P. 63.
70. *Srebrenik S., Bader R.F.W., Nguyen-Dang T.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3667.
71. *Bader R.F.W., Ruuts G.R.* // Mol. Phys. 1975. V. 30. P. 117.
72. *Bader R.F.W., Tal Y., Anderson S.G., Nguyen-Dang T.* // Isr. J. Chem. 1980. V. 19. P. 8.
73. *Bader R.F.W., Anderson S.G., Duke A.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1389.
74. *Tal Y., Bader R.F.W., Nguyen-Dang T. et al.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5162.
75. *Bader R.F.W., Ting-Hua T., Biegler-Konig F.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 940.
76. *Bader R.F.W.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 3133.
77. *Татевский В.М.* // Докл. РАН. В печати.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.631

### ТЕПЛОЕМКОСТЬ CsBF<sub>4</sub> В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 12 - 320 К

© 1994 г. К. С. Гавричев\*, В. Е. Горбунов\*, Л. Н. Голушина\*,  
Г. А. Тотрова\*, В. Н. Плахотник\*\*, Ю. В. Ковтун\*\*

\* Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

\*\* Днепропетровский институт инженеров транспорта

Поступила в редакцию 21.06.93 г.

Низкотемпературная теплоемкость борофторида цезия изучена методом адиабатической калориметрии в интервале температур 12 - 320 К. Аномалий на температурной зависимости  $C_p(T)$  не обнаружено. По сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны термодинамические функции CsBF<sub>4</sub>, которые для 298.15 К составляют:  $C_p^\circ = 118.4$  Дж/(моль К);  $S^\circ = 184.9$  Дж/(моль К);  $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0 \text{ К}) = 23780$  Дж/моль;  $\Phi^\circ = 105.1$  Дж/(моль К).

Данное исследование является частью работ по определению термодинамических свойств борофторидов щелочных металлов. Эти соединения обладают свойствами, которые обусловили возможность их применения в качестве компонентов охлаждающих смесей реакторов [1]. Кроме того, эти вещества можно использовать как модельные для оценки поведения тетраэдрических ионов в кристаллической решетке.

Из имеющихся в литературе сведений (например, [2, 3]) и полученных нами данных известно, что борофториды щелочных металлов претерпевают фазовые превращения при повышенных температурах. Информация об изучении свойств борофторидов в области низких температур крайне ограничена и не содержит сведений о каких-либо аномалиях. Теплоемкость в области низких температур к началу наших исследований была изучена только для борофторида калия [4]. Нами ранее изучена низкотемпературная теплоемкость борофторидов лития [5] и калия [6].

Образец борофторида цезия получали нейтрализацией небольшого избытка тетрафтороборной кислоты с  $\varphi = 4.02$  карбонатом цезия. Образовавшийся борофторид цезия отфильтровывали, высушивали при 383 К и затем дополнительно обрабатывали безводным фтороводородом. Функциональный анализ полученного вещества показал, что содержание CsBF<sub>4</sub> в нем не менее 99.9%. Примеси фторида и гидроксофторборатов цезия не обнаружены.

Образец, представлявший собой белый порошок, хранили и загружали в калориметр в атмосфере осушенного инертного газа. Масса образца, взятого для измерений теплоемкости, составила 2.7334 г. Молекулярная масса борофторида цезия принята равной 219.709. В качестве теплообменного газа в калориметре использовали гелий. Измерения теплоемкости выполняли в адиабатическом

калориметре, работающем по принципу ступенчатого нагрева [7]. Подъем температуры в калориметре составлял от 1 до 5 К в зависимости от области измерений.

Экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры определена в 100 экспериментальных точках (табл. 1). Аномалий теплоемкости борофторида цезия в области температур 12 - 320 К не обнаружено. Сглаживание зависимости  $C_p-T$  выполнено методом наименьших квадратов с использованием ортонормированных полиномов по программе [8]. Разброс экспериментальных точек относительно сглаженных, рассчитанных по полиному десятой степени, показан на рис. 1. Экстраполяция кривой теплоемкости к нулю Кельвина проведена по формуле  $C_p = AT^3$ . Сглаженные значения теплоемкости, а также рассчитанные из зависимости  $C_p-T$  величины термодинамических функций (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса) даны в табл. 2.

Существующие в настоящее время модели позволяют на основании данных по теплоемкости оценить некоторые параметры движения атомов и атомных группировок в кристаллической решетке вещества. Используя положение о последовательном возбуждении колебаний по мере увеличения температуры, мы оценили, исходя из зависимости  $C_p(T)$ , величину температуры Дебая борофторидов цезия и калия (по данным [4, 5]), характеризующей трансляционные колебания кристаллической решетки, для шести степеней свободы ( $\Theta_D = 106$  и 149 К соответственно). Отношение температур Дебая для борофторидов калия и цезия близко к корню квадратному из

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости CsBF<sub>4</sub> ( $C_p$ , Дж/(моль К))

T, К	$C_p$	T, К	$C_p$	T, К	$C_p$	T, К	$C_p$
11.14	4.133	72.08	64.84	143.13	85.06	218.44	102.4
12.17	5.116	74.77	65.66	146.08	85.84	222.77	103.3
13.16	6.208	77.49	66.73	148.89	86.43	226.75	104.1
15.18	9.698	79.01	66.90	151.68	87.13	230.70	105.3
16.38	11.42	81.25	67.71	154.54	87.87	234.75	105.8
17.78	13.60	83.89	68.54	157.44	88.58	238.96	106.7
19.30	16.00	86.54	69.81	160.35	89.18	243.57	107.5
21.09	18.83	89.33	70.54	163.28	89.82	248.44	108.5
23.05	21.82	91.83	71.11	166.38	91.02	253.05	109.5
26.04	26.40	94.52	71.95	169.47	91.29	257.41	110.6
28.88	30.39	97.19	73.15	172.44	92.09	261.88	111.4
31.61	34.13	99.86	73.52	175.41	92.69	265.77	112.2
34.36	37.54	102.59	74.35	178.38	93.40	269.65	113.0
37.10	40.76	105.72	75.26	181.37	94.29	273.53	113.7
40.14	43.95	111.30	76.81	181.21	94.48	278.48	114.5
43.28	47.01	114.14	77.55	184.13	94.94	283.45	115.6
46.38	49.62	116.93	78.52	187.04	95.60	287.46	116.4
49.26	52.04	120.02	79.12	190.12	96.25	291.47	117.0
51.97	54.27	123.13	80.01	193.20	96.95	295.59	117.8
54.94	56.51	125.96	80.70	196.08	97.47	300.46	118.7
57.82	57.95	128.72	81.45	199.03	98.15	305.60	119.7
60.60	59.35	131.54	82.26	202.40	99.00	310.57	120.7
63.66	61.15	134.38	82.89	206.21	99.82	312.52	121.1
66.68	62.34	137.27	83.28	210.42	100.5	317.09	122.2
69.39	63.61	140.20	84.77	214.21	101.5	321.95	122.8

обратного отношения молекулярных масс этих соединений:

$$\Theta_D(\text{KBF}_4)/\Theta_D(\text{CsBF}_4) = 1.39,$$

$$[M(\text{CsBF}_4)/M(\text{KBF}_4)]^{1/2} = 1.32.$$

Интересно, на наш взгляд, также сравнить вид температурных зависимостей теплоемкости бо-

рофторида и борогидрида цезия [9] для того, чтобы установить, как влияет на поведение тетраэдрического аниона замена водорода на фтор. На рис. 2 показан вид кривых теплоемкости обоих соединений. Видно, что ниже 25 К, когда борогидрид цезия претерпевает фазовый переход, теплоемкости обоих соединений близки, поскольку

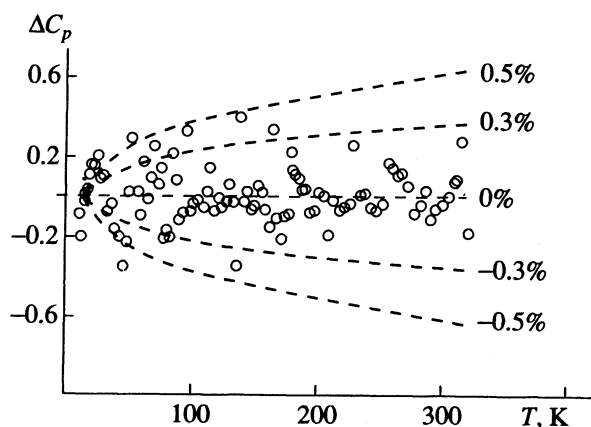


Рис. 1. Отклонение экспериментальных значений теплоемкости CsBF<sub>4</sub> ( $\Delta C_p$ , Дж/(моль К)) от сглаженных.

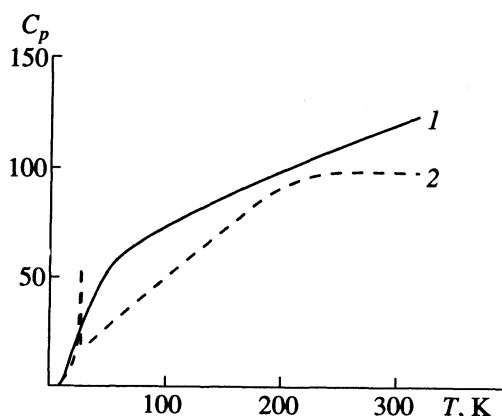


Рис. 2. Вид температурных зависимостей теплоемкости ( $C_p$ , Дж/(моль К)) борофторида (1) и борогидрида (2) цезия.

Таблица 2. Термодинамические свойства ( $C_p^\circ(T)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $-(G^\circ(T) - H^\circ(0))/T$ , Дж/(моль К);  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , Дж/моль) борофторида цезия CsBF<sub>4</sub>

T, К	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$-(G^\circ(T) - H^\circ(0))/T$	T, К	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$-(G^\circ(T) - H^\circ(0))/T$
13	6.614	2.205	21.50	0.5512	160	89.17	120.9	9364	62.33
15	9.412	3.343	37.50	0.8436	170	91.54	126.3	10270	65.93
20	16.97	7.073	103.3	1.910	180	93.88	131.6	11190	69.43
25	24.64	11.69	207.4	3.392	190	96.19	136.8	12150	72.84
30	31.86	16.83	348.9	5.197	200	98.45	141.8	13120	76.16
35	38.33	22.23	524.7	7.242	210	100.7	146.6	14110	79.40
40	43.97	27.73	730.8	9.460	220	102.8	151.3	15130	82.56
45	48.78	33.19	963.0	11.79	230	104.9	156.0	16170	85.66
50	52.83	38.55	1217	14.20	240	106.9	160.5	17230	88.68
60	59.13	48.77	1779	19.12	250	108.9	164.9	18310	91.64
70	63.76	58.25	2394	24.04	260	110.9	169.2	19410	94.54
80	67.46	67.01	3051	28.87	270	113.0	173.4	20530	97.38
90	70.67	75.15	3742	33.57	273.15	113.6	174.7	20890	98.22
100	73.65	82.75	4464	38.11	280	115.0	177.6	21670	100.2
110	76.48	89.90	5214	42.50	290	116.9	181.6	22830	102.5
120	79.19	96.67	5993	46.73	298.15	118.4	184.9	23780	105.1
130	81.81	103.1	6798	50.82	300	118.7	185.6	24000	105.6
140	84.33	109.3	7629	54.78	310	120.5	189.5	25200	108.2
150	86.77	115.2	8484	58.61	320	122.6	193.4	26410	110.8

в этом диапазоне температур вклад в теплоемкость вносят только трансляционные колебания решетки. Выше, когда начинают сказываться крутильные, а затем и внутрионные колебания, теплоемкость различается весьма значительно. Это связано с тем, что частоты внутрионных колебаний борогидридного аниона много выше, чем борофторидного. Масса атомов фтора, расположенных в вершинах тетраэдров, многократно превышает массу водорода, а длина связи B-F (1.39 Å [10]) больше, чем B-H (1.26 Å [11]), что сказывается на увеличении момента инерции иона при крутильных колебаниях его как целого. На основании анализа теплоемкости по аддитивной схеме можно предположить, что, в отличие от  $\text{BH}_4^-$ -аниона, который заторможено вращается в кристаллической решетке  $\text{CsBH}_4$  выше температуры фазового перехода,  $\text{BF}_4^-$  испытывает крутильные колебания относительно осей симметрии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cantor S., McDermott D.P., Gilpatrick L.O. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 9. P. 4600.
2. Dworkin A.S., Bredig M.A. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. № 4. P. 505.
3. Huettner D.J., Ragle J.L., Sherk L. et al. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 4. P. 1739.
4. Callanan J.E., Granville N.W., Green N.H. // Ibid. 1981. V. 74. № 3. P. 1911.
5. Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Топрова Г.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 2. С. 217 - 219.
6. Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Голушина Л.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 219.
7. Горбунов В.Е., Гуревич В.М., Гавричев К.С. // Там же. 1982. Т. 56. № 1. С. 235.
8. Гуревич В.М., Хлюстов Д.Г. // Геохимия. 1979. № 6. С. 829.
9. Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Топрова Г.А., Бакум С.И. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 496.
10. Brunton G. // Acta Cryst. 1968. V. B24. P. 1703.
11. Stockmayer W.H., Stephenson C.C. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1311.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.8

**РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ДЛЯ ЭНТАЛЬПИЙНОЙ  
ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОЛИТ-ВОДА**

© 1994 г. С. В. Караван\*, К. Ю. Червоненко\*\*

\*Инженерный Центр "Водоканал", Санкт-Петербург

\*\*Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 22.06.93 г.

Выведены уравнения для расчета энтальпии образования кристаллогидратов солей из параметров насыщенного раствора, а также параметров образования чистых компонентов и образования ионов в растворе.

Для построения термодинамических диаграмм в системе отсчета, единой для индивидуальных веществ [1] и двухкомпонентных систем [2], необходимо перевести термодинамические параметры раствора из несимметричной (гипотетический одномолярный раствор) в симметричную (чистые компоненты) систему отсчета [3].

Цель данной работы – расчет энтальпии твердой фазы системы электролит–вода и проверка согласованности параметров жидкой и твердой фазы энтальпийной диаграммы на линии кристаллизации и при бесконечном разбавлении, рассчитанных разными методами.

Расчет параметров твердой фазы системы электролит–вода в диаграммах энтальпия–концентрация для систем со значительным взаимодействием между компонентами: электролит  $K_v A_v$  (к) и  $H_2O$ (ж), в результате которого образуются кристаллогидраты различного состава  $K_v A_v \cdot nH_2O$ , сложен, так как кристаллогидраты, как правило, при низких и высоких температурах малоизучены, или данные для них отсутствуют.

Рассмотрим несколько методов расчета параметров твердой фазы энтальпийной диаграммы на примере системы  $LiCl-H_2O$ , в которой возможно образование кристаллогидратов следующих составов [4]:  $LiCl \cdot H_2O$ ;  $LiCl \cdot 2H_2O$ ;  $LiCl \cdot 3H_2O$  и  $LiCl \cdot 5H_2O$ .

Наиболее грубым является метод термодинамического подобия, суть которого заключается в следующем: из значений параметров для безводной соли и кристаллогидратов оценивается вклад добавления одного моля воды ( $\Delta_f H$ ) в величину параметра  $\Delta_f H$ . Так, для большинства солей при

стандартных условиях ( $p = 101.325$  кПа и  $T = 298.15$  К):

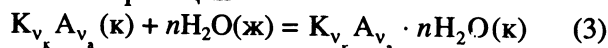
$$\begin{aligned} \Delta(\Delta_f H^\circ) &\approx [\Delta_f H^\circ(K_v A_v \cdot nH_2O; к) - \\ &\quad - \Delta_f H^\circ(K_v A_v; к)] / n \approx \\ &\approx [\Delta_f H^\circ(K_v A_v \cdot nH_2O; к) - \\ &\quad - \Delta_f H^\circ(K_v A_v \cdot hH_2O; к)] / (n - h), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $n$  и  $h$  – число молекул воды в молекуле кристаллогидрата,  $\Delta_f H^\circ$  – изменение энтальпии при образовании вещества, указанного в скобках, из соответствующих простых веществ (верхним индексом ° отмечены параметры при стандартных условиях; символы к и ж относятся к кристаллическому и жидкому состоянию).

Более точный расчет при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  может быть осуществлен из уравнения [3]

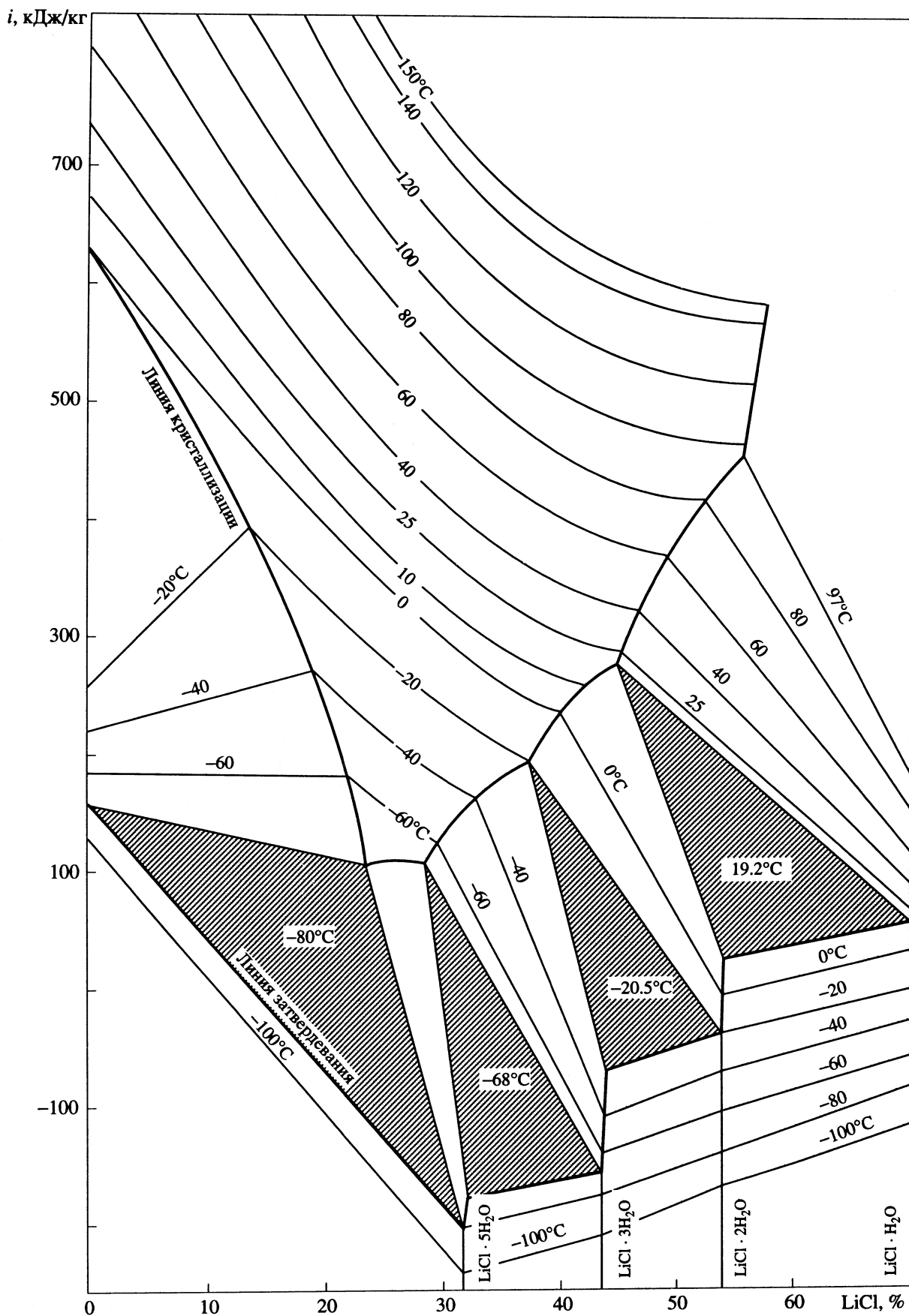
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}} H(\infty H_2O) &= \\ &= \Delta_r H(K_v A_v \cdot nH_2O; к) + \Delta_{\text{dil}} H^*(\infty H_2O), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\Delta_{\text{sol}} H(\infty H_2O)$  – изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора из компонентов, отнесенное к одному молю электролита;  $\Delta_{\text{dil}} H^*(\infty H_2O)$  – изменение энтальпии при разведении насыщенного раствора до бесконечного разбавления, отнесенное к одному молю электролита (звездочкой отмечены параметры насыщенного раствора);  $\Delta_r H(K_v A_v \cdot nH_2O; к)$  – изменение энтальпии при образовании кристаллогидрата  $K_v A_v \cdot nH_2O$  из компонентов, отнесенное к одному молю кристаллогидрата, которое рассчитывается из реакции



по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_r H(K_v A_v \cdot nH_2O; к) &= \Delta_f H(K_v A_v \cdot nH_2O; к) - \\ &\quad - \Delta_f H(K_v A_v; к) - n\Delta_f H(H_2O; ж). \end{aligned} \quad (4)$$

Энтальпийная диаграмма системы LiCl-H<sub>2</sub>O (жидкая и твердая фазы).

Из уравнений (2) и (4) получаем

$$\Delta_f H(K_{v_k} A_{v_a} \cdot nH_2O; \kappa) = \Delta_{sol} H(\infty H_2O) + \Delta_f H(K_{v_k} A_{v_a}; \kappa) + n\Delta_f H(H_2O; \zeta) - \Delta_{dil} H^*(\infty H_2O). \quad (5)$$

Учитывая уравнение Фаянса, можно получить известное уравнение [5]

$$\Delta_{sol} H(\infty H_2O) = v_k \Delta_f H(K_{v_k}^{v^+}, \infty H_2O) + v_a \Delta_f H(A_{v_a}^{v^-}, \infty H_2O) - \Delta_f H(K_{v_k} A_{v_a}; \kappa), \quad (6)$$

где  $v_k + v_a = v$  – число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита;  $\Delta_f H(K_{v_k}^{v^+}, \infty H_2O)$  и  $\Delta_f H(A_{v_a}^{v^-}, \infty H_2O)$  – изменение энтальпии при образовании катиона и аниона соответственно в растворе. Из (5) и (6) получаем

$$\begin{aligned} \Delta_f H(K_{v_k} A_{v_a} \cdot nH_2O; \kappa) &= \\ &= v_k \Delta_f H(K_{v_k}^{v^+}, \infty H_2O) + v_a \Delta_f H(A_{v_a}^{v^-}, \infty H_2O) + \\ &+ n\Delta_f H(H_2O; \zeta) - \Delta_{dil} H^*(\infty H_2O). \end{aligned} \quad (7)$$

С другой стороны,

$$\Delta_{sol} H^* = \Delta_{sol} H(\infty H_2O) - \Delta_{dil} H^*(\infty H_2O), \quad (8)$$

где  $\Delta_{sol} H^*$  – изменение энтальпии при образовании насыщенного раствора из компонентов, отнесенное к молю соли. Подставляя (8) в уравнение (5), получаем

$$\begin{aligned} \Delta_f H(K_{v_k} A_{v_a} \cdot nH_2O; \zeta) &= \\ &= \Delta_{sol} H^* + \Delta_f H(K_{v_k} A_{v_a}; \kappa) + n\Delta_f H(H_2O; \kappa). \end{aligned} \quad (9)$$

Полученные уравнения (7) и (9) позволяют производить расчет величин  $\Delta_f H(K_{v_k} A_{v_a} \cdot nH_2O; \kappa)$ , которые практически экспериментально измерить очень сложно. Следует также подчеркнуть, что величины  $\Delta_{dil} H^*(\infty H_2O)$  могут быть определены как из калориметрических, так и из тензиметрических данных [3, 6, 7].

Для расчета параметров кристаллогидратов, существующих при высоких или низких температурах, необходимо построение энтальпийной диаграммы жидкой фазы. На рисунке приведена энтальпийная диаграмма системы  $LiCl-H_2O$ , рассчитанная по данным [1, 2, 4, 8, 9] в первом приближении (без учета изменения теплоемкости раствора с температурой). Из диаграммы определяются параметры растворения или разбавления при соответствующей температуре, которые затем известным методом [6, 7] приводятся к стандартным условиям.

Рассчитанные по уравнениям (1), (7) и (9) энтальпии образования кристаллогидратов  $LiCl \cdot nH_2O$  приведены в таблице. Как видно из таблицы, для кристаллогидратов с большим содержанием воды расхождения в значениях параметров, рассчитанных по предложенным уравнениям, сравнительно

Энтальпии образования кристаллогидратов ( $\Delta_f H^\circ (LiCl \cdot nH_2O; \kappa)$ , кДж/моль), известные из литературы (I) и рассчитанные по уравнениям (1), (7), (9)

n	I	(1)	(7)	(9)
0	-408.4 [2]	-	-	-
1	-711.7 [2]	-710.3	-713.8	-713.8
2	-1011.7 [9]	(-1012.3)	(-1006.3)	(-1004.6)
3	-1314.2 [9]	(-1314.1)	(-1299.3)	(-1299.1)
5	-	(-1917.9)	(-1888.1)	(-1889.8)

Примечание. В скобках указаны энтальпии образования кристаллогидратов при температурах ниже 25°C.

невелики и зависят в основном от точности определения параметров ионов в растворе и параметров безводного кристалла соли. Расхождения с данными [2], возможно, связаны с указанным выше допущением при расчетах.

Полученные данные для кристаллогидратов  $LiCl \cdot nH_2O$  позволили построить энтальпийную диаграмму для твердой фазы и гетерогенной области в том же приближении (рисунки).

Таким образом, предложенный метод расчета энтальпий образования кристаллогидратов позволяет, с одной стороны, рассчитывать эти величины из калориметрических или из тензиметрических данных для насыщенных растворов и из параметров чистых компонентов или ионов в растворе, что гарантирует надежность их определения, а с другой стороны – проверить согласованность данных термодинамических диаграмм для жидкой и твердой фаз на линии кристаллизации и при бесконечном разбавлении.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978 - 1982. Т. I - IV.
2. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965 - 1982. Вып. I - X.
3. Караван С.В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2352; 1989. Т. 63. № 11. С. 3367.
4. Kesis J. // Bull. Soc. chem. France. 1961. P. 1503.
5. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. С. 272.
6. Lewis G., Rendall M. Thermodynamic. N.Y.: McGraw-Hill, 1961. 723 p.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. С. 320.
8. Parker V.B. Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes. 1965. W. Ed.: NSKDS-NBS 2 (Category S). 66 p.
9. Handbook of Chemistry and Physics. 1971 - 1972. 53 Edition.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7+577.3+575.8.001.57+536.7.072

### ПРИБЛИЖЕННОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

© 1994 г. Г. П. Гладышев\*, Д. П. Гладышев\*\*

\* Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

\*\* Академия творчества, Институт экологической биофизической химии, Москва

Поступила в редакцию 26.07.93 г.

Предложено и обосновано приближенное уравнение, связывающее изменение функции Гиббса при неравновесных фазовых переходах веществ с температурами их плавления и кипения. Установлено, что уравнение и выявленные соответствующие корреляции хорошо выполняются в сравнительно широких температурных интервалах для веществ с близкими значениями изменений энтропии при плавлении и испарении. Показано, что уравнение авторов по форме соответствует уравнению Гиббса–Гельмгольца и в предельном случае преобразуется в него. На основании рассмотренного в работе подхода показана возможность применить термодинамику к открытым иерархическим гетерогенным биологическим системам, предсказывая термодинамическую направленность и степень протекания процессов.

Применение методов равновесной термодинамики (термостатики) и термодинамики систем, близких к состоянию равновесия, для описания поведения и эволюции открытых биологических и других природных систем сталкивается, как иногда кажется, с непреодолимыми трудностями. Разрабатываемый в последнее время макротермодинамический подход, приложимый к открытым иерархическим системам, хотя и является приближенным, дает возможность строить модели поведения и эволюции природных систем [1 - 5].

Данная работа посвящена обоснованию использования аналога уравнения Гиббса–Гельмгольца для установления термодинамической направленности эволюции биосистем.

Очевидно, что для выявления термодинамической направленности процессов построения надмолекулярной, клеточной и надклеточной структур организмов необходимо выбрать физические макропараметры, изменение которых характеризует эту направленность. Было постулировано [1], что одним из таких параметров является температура плавления  $T_m$  надмолекулярных (надклеточных) структур биоткани. При этом полагалось, что тенденция изменения величин  $T_m$  биоструктур открытых систем (состав которых не постоянен) в онтогенезе и филогенезе может быть качественно предсказано из уравнения, по форме совпадающего с уравнением Гиббса–Гельмгольца.

Уравнение Гиббса–Гельмгольца справедливо для индивидуальных процессов, протекающих в простых закрытых системах

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = \Delta H, \quad (1)$$

где  $\Delta G$  и  $\Delta H$  – изменение функции Гиббса и энтальпии при процессе,  $T$  и  $p$  – температура и давление.

Если принять, что  $\Delta H$  в определенном температурном интервале не зависит от температуры, то, например, для неравновесного фазового перехода – самосборки индивидуального вещества – при температуре  $T$  справедливо

$$\begin{aligned} \Delta G^{im} &= (\Delta H_m/T_m) (T_m - T) = \\ &= (\Delta H_m/T_m) \Delta T = \Delta S_m \Delta T, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\Delta G^{im}$  – функция Гиббса кристаллизации (самосборки) исследуемого вещества из переохлажденного состояния при  $T = T_m - \Delta T$ ,  $\Delta S_m$  – энтропия перехода (изменение энтропии при фазовом переходе).

В работах [1, 3] предложено использовать уравнение (2) для открытых систем, состав и значения  $T_m$  которых меняются незначительно. В дальнейшем возможность применения этого уравнения была продемонстрирована для разнообразных химических соединений, плавящихся при  $T_m < 100^\circ\text{C}$  и конденсирующихся при постоянной стандартной температуре  $T = T_0$  ( $25^\circ\text{C}$ ) [4, 5]. При более строгом подходе для этих случаев уравнение (2) следовало бы записать в виде

$$\Delta G_i^{im} = (\Delta H_{m_i}/T_{m_i}) (T_{m_i} - T_0) = \Delta S_{m_i} \Delta T, \quad (3)$$

где индекс  $i = 1, 2, \dots, n$  относится к различным веществам. Уравнение (3) по форме является аналогом соотношения (2). В то же самое время эти уравнения принципиально отличаются следующим.

В уравнении (2)  $\Delta G^{im}$  – переменная величина, характеризующая неравновесный переход индивидуального вещества при любой температуре



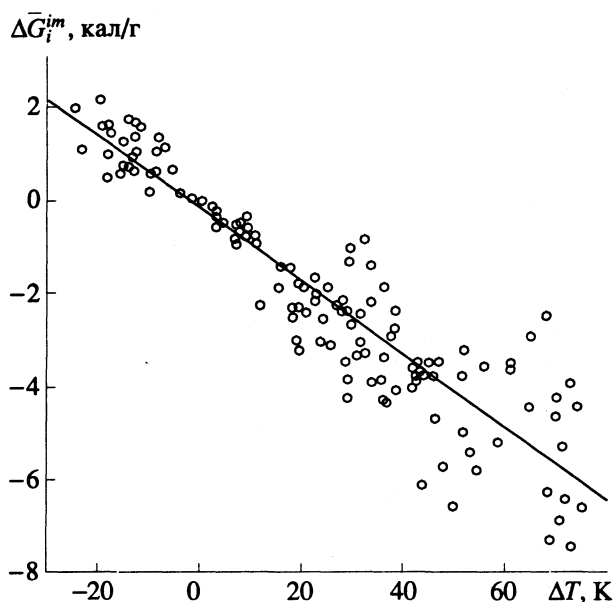


Рис. 1. Зависимость удельной (на единицу массы) функции Гиббса неравновесного фазового перехода “переохлажденная жидкость  $\rightarrow$  твердое тело” (при 298.15 К)  $\Delta \bar{G}_i^{im}$  (удельная функция Гиббса образования структуры) от  $\Delta T$  ( $T_{m_i} = 298.15$  К) для широкого круга органических соединений с  $T_{m_i}$  в интервале 273 - 373 К. Расчет выполнен по уравнению (3) с использованием справочных данных [6].

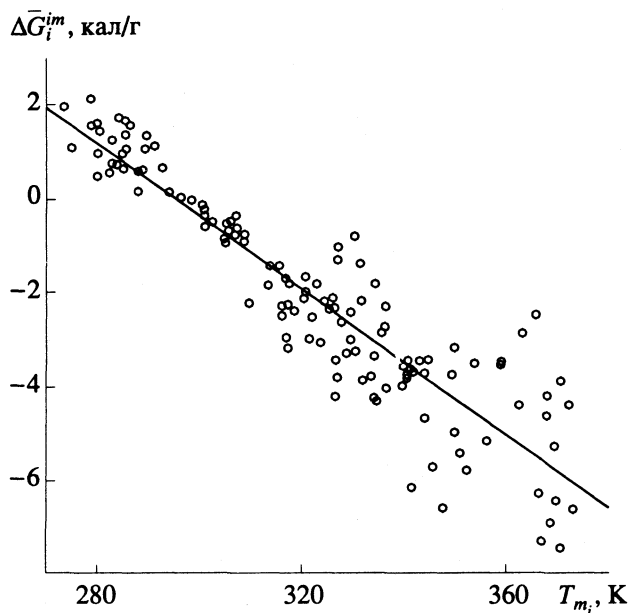


Рис. 2. Зависимость удельной (на единицу массы) функции Гиббса неравновесного фазового перехода “переохлажденная жидкость  $\rightarrow$  твердое тело” (при 298.15 К),  $\Delta \bar{G}_i^{im}$  (удельная функция Гиббса образования структуры) от  $T_{m_i}$  для широкого круга органических соединений с  $T_{m_i}$  в интервале 273 - 373 К. Расчет выполнен по уравнению (3) с использованием справочных данных [6].

$T < T_m$ ; значения  $\Delta H_m, \Delta S_m, T_m$  относятся к этому индивидуальному веществу и являются постоянными величинами. В целом же уравнение (2) представляет функциональную зависимость  $\Delta G^{im} = f(T)$ .

В уравнении (3)  $\Delta G^{im}$  – переменная величина, относящаяся к неравновесным переходам при стандартной (постоянной) температуре  $T_0$  различных соединений с разными температурами плавления  $T_{m_i}$ . В этом случае уравнение (3) представляет функцию  $\Delta G_i^{im} = f(T_{m_i})$ .

Возникает вопрос: при каких допущениях уравнение Гиббса–Гельмгольца (2) и наше уравнение можно считать аналогами? Эти допущения сводятся к следующему: 1)  $\Delta S_{m_i}$  в уравнении (3) с заданным приближением можно принять постоянной величиной, что практически эквивалентно постоянству  $\Delta H_{m_i}$  ( $\Delta S_m$  в уравнении (2) – постоянна); 2)  $T_0$  и  $T_m$  близки, так что  $\Delta G^{im} = f(T)$  практически совпадает с  $\Delta G_i^{im} = f(T_{m_i})$ . Очевидно, что первое условие может сравнительно строго выполняться для однотипных веществ (с близкими значениями  $\Delta H_{m_i}$  и  $T_{m_i}$ ). Второе условие также выполняется при малом значении  $\Delta T$ , когда  $T_m$  сравнительно близко к  $T_0(T)$ .

Из проведенного анализа следует, что сделанные ранее выводы о разумности использования уравнения (2), а фактически – (3), для предсказания термодинамической направленности эволюции биосистем в онтогенезе по изменению величин  $T_m$  хроматина и других биоструктур вполне оправданы [1, 3].

Что же касается применения уравнения (3) к неравновесным фазовым переходам соединений различных классов, то, как и следовало ожидать, оно с определенным приближением также справедливо для большого числа веществ, плавящихся при температуре  $T_m < 100^\circ\text{C}$ , когда допущения о примерном постоянстве  $\Delta S_{m_i}$  разумны, а  $T_m$  не очень существенно отличается от  $T_0$ .

На рис. 1 приведена одна из ранее выявленных корреляций между величинами  $\Delta G_i^{im}$  и  $\Delta T$ . Видно, что с увеличением  $\Delta T = T_{m_i} - T_0$  наблюдается более заметный разброс точек. Этот разброс прежде всего является следствием вида функции  $\Delta G_i^{im} = f(T_{m_i})$  и приближенного характера уравнения (3). Введение поправок в значения  $\Delta H_i^{im}$  на изменения теплоемкостей от температуры мало меняет параметры корреляции. Корреляция, изображенная на рис. 1, полностью соответствует

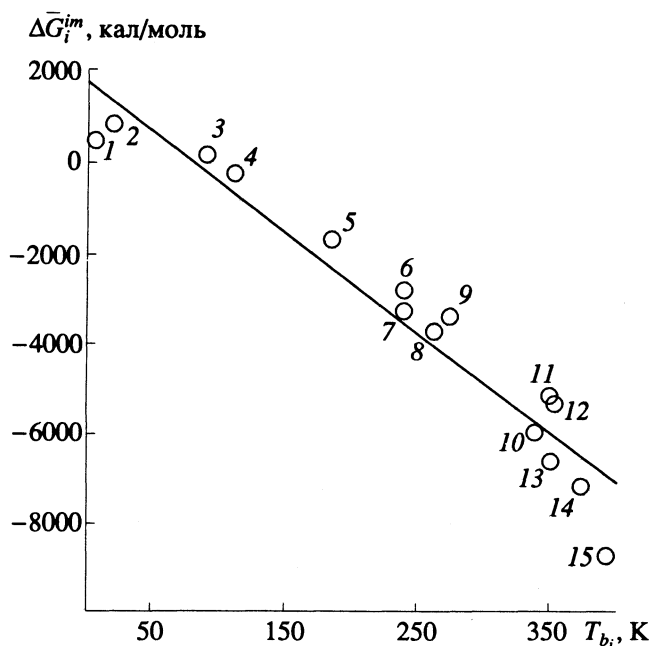


Рис. 3. Зависимость удельной (на моль вещества) функции Гиббса неравновесного фазового перехода "переохлажденный газ  $\rightarrow$  жидкость" (при 100 К),

$\Delta G_i^{im}$  (удельная функция Гиббса образования структуры) от температуры кипения  $T_{b_i}$  для следующих веществ: 1 – He; 2 – H<sub>2</sub>; 3 – O<sub>2</sub>; 4 – CH<sub>4</sub>; 5 – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; 6 – Cl<sub>2</sub>; 7 – NH<sub>3</sub>; 8 – SO<sub>2</sub>; 9 – C<sub>4</sub>O<sub>10</sub>; 10 – CH<sub>3</sub>OH; 11 – CCl<sub>4</sub>; 12 – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; 13 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 14 – H<sub>2</sub>O; 15 – CH<sub>3</sub>COOH. Расчет выполнен по уравнению типа (3). Значение изменения энтропии при испарении, найденное из корреляции, как и следовало ожидать, соответствует правилу Трутона. Корреляция удовлетворительно сохраняется при пересчете на единицу массы.

корреляции  $\Delta G_i^{im}$  и  $T_{m_i}$  (рис. 2), что подтверждает выводы, сделанные в настоящей работе.

Заметим, что предложенное уравнение может быть записано для изменения функции Гиббса при конденсации веществ из переохлажденной газовой фазы. Отдельные результаты, относящиеся к этому случаю и подтверждающие существование соответствующей корреляции, представлены на рис. 3.

Таким образом, представленное нами уравнение для неравновесных фазовых переходов, являющееся по форме аналогом уравнения Гиббса–Гельмгольца, применимо с известным приближением для количественного предсказания термодинамической направленности процессов фазообразования (или химических реакций) в гомогенных или гетерогенных системах, близких к равновесию в сравнительно узких температурных интервалах. Уравнение (3), являясь приближенным, все же применимо к сложным гетерогенным системам; в простом предельном случае оно переходит в точное уравнение Гиббса–Гельмгольца (1). Наши результаты согласуются с данными П. Флори, полученными из его термодинамической модели, относящейся к полимерным системам переменного состава [7, 8], а также известными результатами в области термодинамики белков и нуклеиновых кислот [9].

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке Института экологической биофизической химии Академии творчества и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 93-03-12127).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988. 290 с.
2. Gladyshev G.P. // J. Theor. Biol. 1978. V. 75. P. 425.
3. Gladyshev G.P. // J. Biol. Systems. 1993. V. 1. № 2. P. 115.
4. Гладышев Г.П., Гладышев Д.П. // Журн. физ. химии. В печати.
5. Гладышев Г.П., Гладышев Д.П. О физико-химической теории биологической эволюции. М.: Олимп, 1993. 24 с.
6. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by R.C. Weast. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1989 - 1990.
7. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca. N.Y.: Cornell University Press, 1953.
8. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966. 336 с.
9. Кантор Ч., Шиммель П. Биофизическая химия. М.: Мир, 1984. Т. 1. 336 с.; Т. 2. 493 с.; Т. 3. 353 с.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 532.6

### ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ПЛЕНКАХ РОДИЯ

© 1994 г. Н. М. Мефёд, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 14.07.93 г.

Исследован процесс гидрогенизации монооксида углерода на островковых пленках родия, продуктами которого при 523 - 623 К являются метан, этан и этилен; процесс идет через гидрогенизацию адсорбированного активного углерода. Показано, что окислительная обработка дезактивированного катализатора регенерирует каталитические центры и обеспечивает образование новых центров образования  $C_2H_4$ . По данным термодесорбции в интервале 533 - 723 К установлена одна форма прочной адсорбции водорода с энергией активации десорбции 80 кДж/моль и две формы адсорбции CO (33 и 250 кДж/моль) на исходной поверхности родия, которые не регистрируются после ее модифицирования продуктами взаимодействия CO и  $H_2$  при 673 К. Обнаружено, что обработка поверхности смесью CO +  $H_2$  при 673 К блокирует центры адсорбции атомарного водорода и монооксида углерода. Кондуктометрическим методом определены энергии активации электропроводности пленок родия. По изменению этих величин при адсорбции газов установлено, что в условиях, близких к катализу, на исходной поверхности родия преобладают прочноадсорбированные формы  $CO^{\delta-}$  и  $H^{\delta+}$  (и  $H^{\delta-}$  в приповерхностном объеме металла), а на поверхности, модифицированной продуктами реакции, —  $CO^{\delta+}$  и  $H^{\delta+}$ .

Известно, что введение редкоземельных элементов (РЗЭ) или их оксидов в катализаторы платиновой группы изменяет адсорбционные характеристики этих систем и увеличивает их каталитическую активность в реакции Фишера-Тропша [1, 2]. Представляется важным выяснение механизма промотирующего действия этих добавок.

Ранее каталитическая гидрогенизация монооксида углерода и адсорбция реагентов (CO и  $H_2$ ) изучались преимущественно на чернях, массивных образцах и нанесенных катализаторах [3, 4], использование которых по ряду причин менее удобно для решения поставленной задачи, чем применение пленочных катализаторов, получаемых напылением в вакууме на стеклянные подложки.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки родия получали сублимацией металла (99.8% Rh) в вакууме  $\sim 1.33 \times 10^{-4}$  Па на стенки стеклянной ячейки с последующей стабилизацией структуры пленки отжигом в вакууме при 623 К в течение 40 мин. Видимая поверхность пленок составляла  $1.2 \times 10^{-2}$  м<sup>2</sup>. Пленка, используемая в каталитических опытах, имела сплошное строение (толщина  $\sim 0.5$  мкм). После получения и термостабилизации пленку переносили в атмосфере инертного газа в проточно-каталитическую установку (газ-носитель — гелий), где проводили хроматографический анализ продуктов реакции. Каталитическую активность в реакции гидрогенизации CO изучали при объемном соотношении  $H_2/CO$ ,

равном 2.3, скорость подачи смеси составляла 10 мл/мин в интервале температур 523 - 623 К.

В работе определяли каталитическую активность свеженанесенной пленки родия (Rh 1), активность той же пленки после ее длительного контакта с реакционной средой (Rh 2), а также активность пленки родия после ее окисления воздухом при 623 К в течение 1.5 ч (Rh 3). Кроме того, для анализа реакционной способности поверхностного углерода, образовавшегося в ходе реакции, определяли активность образца Rh 2 при подаче в реактор только  $H_2$ ; этот случай обозначен Rh 2a. В условиях опытов конверсия CO не превышала 5%.

Были установлены зависимости энергии активации электропроводности пленки  $\phi$ , определяемой из линейной формы уравнения

$$r = AT^{-1} \exp(\phi/kT), \quad (1)$$

от давления смеси  $H_2$  и CO в присутствии газа и после его откачки. Величина  $\phi$  линейно связана с работой выхода электрона, и по ее изменению можно судить о характере поляризации молекул адсорбата [5].

Скорость десорбции определяли после выдерживания пленки Rh в течение 10 мин в атмосфере газа при давлении  $\sim 0.1$  мм рт. ст. и температуре 298 К и последующей откачке до давления  $1.3 \times 10^{-4}$  Па.

По зависимости количества десорбированного газа от времени десорбции (до 10 мин) при постоянной температуре рассчитывали скорость десорбции  $W$  и константу скорости десорбции

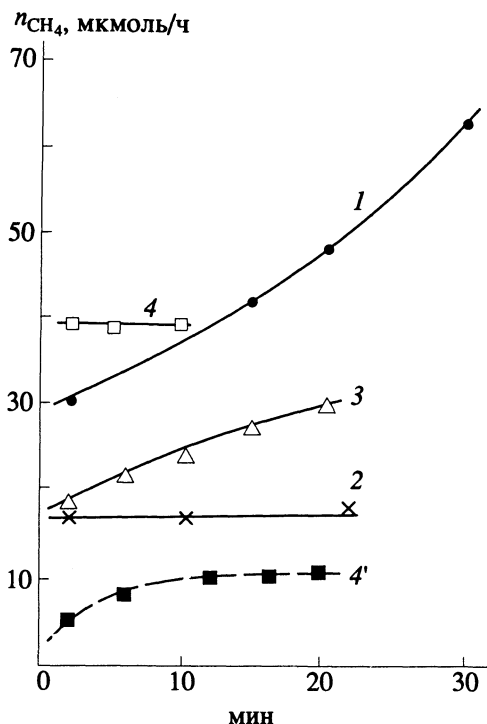


Рис. 1. Зависимости выхода метана от времени реакции для исходной поверхности родия (1), после серии опытов (2) и после обработки катализатора в кислороде (3) при температурах реакции 523 (1 - 3) и 573 К (4 и 4', при подаче в реактор только  $\text{H}_2$ ).

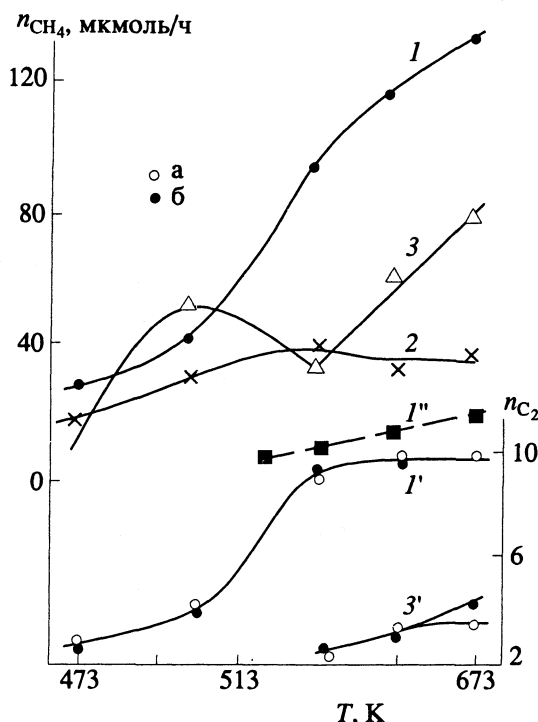


Рис. 2. Зависимости начального выхода метана, этана (а) и этилена (б) от температуры для трех указанных состояний поверхности (1, 2, 3 -  $\text{CH}_4$ ; 1', 3' -  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Пунктир (1'') - выход  $\text{CH}_4$  при подаче в реактор только  $\text{H}_2$ .

$k = W/f(\theta)$ , где  $f(\theta) = \theta^2$  в случае десорбции  $\text{H}_2$  и  $f(\theta) = \theta$  в случае десорбции  $\text{CO}$ .

Адсорбцию и десорбцию  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  изучали на пленке родия островковой структуры со средним размером частиц  $\sim 50$  нм (данные ПЭМ) в вакуумной установке, в статических условиях, с одновременным измерением в узких интервалах температур электросопротивления образца  $r$ .

Методика кондуктометрических и десорбционных измерений подробно описана в [5].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На свежеприготовленной поверхности пленки родия (Rh 1) образуются метан (85 - 87%), этан (6 - 8%) и этилен (6 - 9%). Выход продуктов при постоянной температуре увеличивается с течением времени, что связано с активацией катализатора под действием реакционной среды. Из зависимостей выхода продуктов от времени при различных температурах получены зависимости "выход-температура" для одних и тех же интервалов времени от начала подачи смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$  (или  $\text{H}_2$ ) в реактор, построенные по вертикальным срезам зависимостей "выход-время". На рис. 1 и 2 приведены некоторые из указанных зависимостей для различных состояний поверхности родия.

На поверхности Rh 2 образуются только метан и небольшие количества  $\text{CO}_2$  (0.02%), после окислительной обработки (Rh 3) образуются метан ( $\sim 90\%$ ),  $\text{CO}_2$  ( $\sim 5\%$ ), а начиная с температуры 583 К, этан (5%) и этилен (4%), при снижении доли  $\text{CO}_2$  до 0.2%.

Выход метана на катализаторе Rh 2 в несколько раз ниже, чем на катализаторе Rh 1, как это видно из рис. 1, 2 (кривые 1 и 2), практически не зависит от времени (рис. 1) и от температуры (рис. 2). После окисления "отработанной" поверхности выход продуктов (за исключением  $\text{CO}_2$ ) увеличивается во времени и с ростом температуры.

Увеличение каталитической активности при контакте образцов Rh 1 и Rh 3 с реакционной средой согласуется с данными работы [6] и обусловлено образованием за счет диссоциации  $\text{CO}$  на поверхности металла активного углерода в форме  $\text{C}_\alpha$ , который непосредственно участвует в образовании углеводородов. Накопление этой формы углерода приводит к увеличению выхода продуктов во времени (преимущественно метана, по брутто-реакции  $\text{C}_\alpha + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ ).

Реакционную способность отложений активного углерода иллюстрируют данные по "титрованию" формы  $\text{C}_\alpha$  водородом в реакции образования метана без подачи  $\text{CO}$  в реактор.

Соответствующие зависимости показаны кривыми 4' на рис. 1 и 1'' на рис. 2 (пунктирная линия).

С увеличением температуры и длительности работы катализатора форма  $C_\alpha$  переходит в неактивную форму  $C_\beta$  [4]. Форма углерода  $C_\beta$  блокирует активные центры, и выход продуктов на поверхности Rh 2 резко снижается.

Повышение активности после окислительной термообработки (состояние Rh 3) может быть связано с удалением неактивного углерода в результате реакции  $C_\beta + O_2 \rightarrow CO_2$ . Кроме того, в атмосфере кислорода при высокой температуре, согласно [7], возможно образование на поверхности молекулярно-диспергированного оксида родия, каталитическая активность которого ниже активности металлического родия. Однако в восстановительной атмосфере смеси CO и  $H_2$  из оксидной формы могут образовываться агрегаты металлического родия – кластеры  $Rh_x^\circ$  [8], что приводит к увеличению общей каталитической активности, появлению в продуктах реакции  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$  и объясняет появление максимума на зависимости начального выхода  $CH_4$  от температуры (кривая 3 на рис. 2). Для времени контакта  $\tau \geq 2$  мин эта зависимость плавная.

Сопоставим выход метана и других продуктов в реакции  $CO + H_2$  для трех состояний родия и в реакции  $C_\alpha + H_2$ . Из зависимостей “выход–время” и зависимостей начального (время реакции – 2 мин) выхода от температуры, приведенных на рис. 2, видно, что наибольшей активностью обладает свежеприготовленная поверхность. Выход  $CH_4$  резко увеличивается при  $T > 473$  К, а выходы  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$  практически не зависят от температуры в области 583 - 673 К. Выход  $CH_4$ , образующегося по реакции  $C_\alpha + H_2$ , составляет ~23% от количества  $CH_4$ , образующегося в тех же условиях в смеси  $CO + H_2$ . Выход  $CH_4$  при гидрировании поверхностного углерода также увеличивается во времени и с температурой до  $T = 673$  К. При этой температуре выход  $CH_4$  наибольший (13 мкмоль/ч) и в течение 20 мин сохраняется постоянным, однако это количество  $CH_4$  меньше того, которое образуется в смеси  $CO + H_2$ .

В условиях нестационарного состояния поверхности катализатора температурную зависимость выходов продуктов следует определять из их сопоставления для одних и тех же моментов времени от начала подачи смеси  $CO + H_2$  (или  $H_2$ ) в реактор.

Поскольку степени превращения CO невелики, скорость реакции пропорциональна выходу метана, что дает основания для оценки кажущейся энергии активации ( $E_a$ ), рассчитанной по уравнению Аррениуса на основании зависимости

Таблица 1

$\tau$ , мин	$E_a$ , кДж/моль			$k_0$ , мин <sup>-1</sup>		
	$CH_4$	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$CH_4$	$C_2H_4$	$C_2H_6$
2	37	130	46	0.1	$3 \times 10^5$	0.02
5	30	136	70	0.03	$2 \times 10^5$	2
10	30	120	60	0.03	$7 \times 10^5$	0.4
15	32	80	36	0.04	30	$5 \times 10^{-3}$
20	30	75	31	0.03	13	$1.5 \times 10^{-3}$

выхода продукта от температуры [9]. Энергия активации реакции представляет собой сложную величину, которая включает в себя энергию активации лимитирующей стадии и другие величины (например, теплоты адсорбции компонентов и энергии активации других стадий). Однако величины  $E_a$  и предэкспоненты  $k_0$  включают соответствующие характеристики лимитирующей стадии, и поэтому постоянство величины  $E_a$  свидетельствует о сохранении определенного механизма реакции. Предэкспоненциальный множитель ( $k_0$ ) связан с числом активных мест поверхности, а также величиной сумм по состояниям реагентов и активированного комплекса в лимитирующей стадии, и можно предположить, что состояние поверхности, характеризуемое изменением величины  $k_0$ , будет в основном связано с изменением числа каталитически активных центров.

В случае образца Rh 1 значения энергии активации ( $E_a$ ) образования в начальный момент времени ( $\tau = 2$  мин) метана, этана и этилена близки и составляют 39 - 44 кДж/моль (среднеквадратическая ошибка определения  $E_a \sim 6$  кДж/моль), а значения предэкспоненциального множителя  $k_0$  (мин<sup>-1</sup>) равны 0.69 ( $CH_4$ ), 0.053 ( $C_2H_4$ ) и 0.022 ( $C_2H_6$ ).

В случае образца Rh 2 энергии активации образования  $CH_4$  в интервале температур 473 - 603 К составляют 19 кДж/моль, т.е. в два раза ниже, чем для образца Rh 1, и не зависят от длительности контакта поверхности с реакционной средой. Значения  $k_0$  уменьшаются во времени и изменяются, например, от  $1 \times 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup> (2 мин) до  $3.7 \times 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup> (10 мин).

На окисленной поверхности – Rh 3, как видно из табл. 1, значения  $E_a$  образования  $CH_4$  и  $C_2H_6$  близки к значениям, полученным для Rh 1, но величина  $E_a$  образования  $C_2H_4$  возрастает примерно в 3 раза по сравнению со свеженапыленной поверхностью. Кроме того, значительно увеличивается число активных центров (значение  $k_0$ ), на которых идет образование  $C_2H_4$ . Со временем (15 - 20 мин) число таких центров уменьшается, а

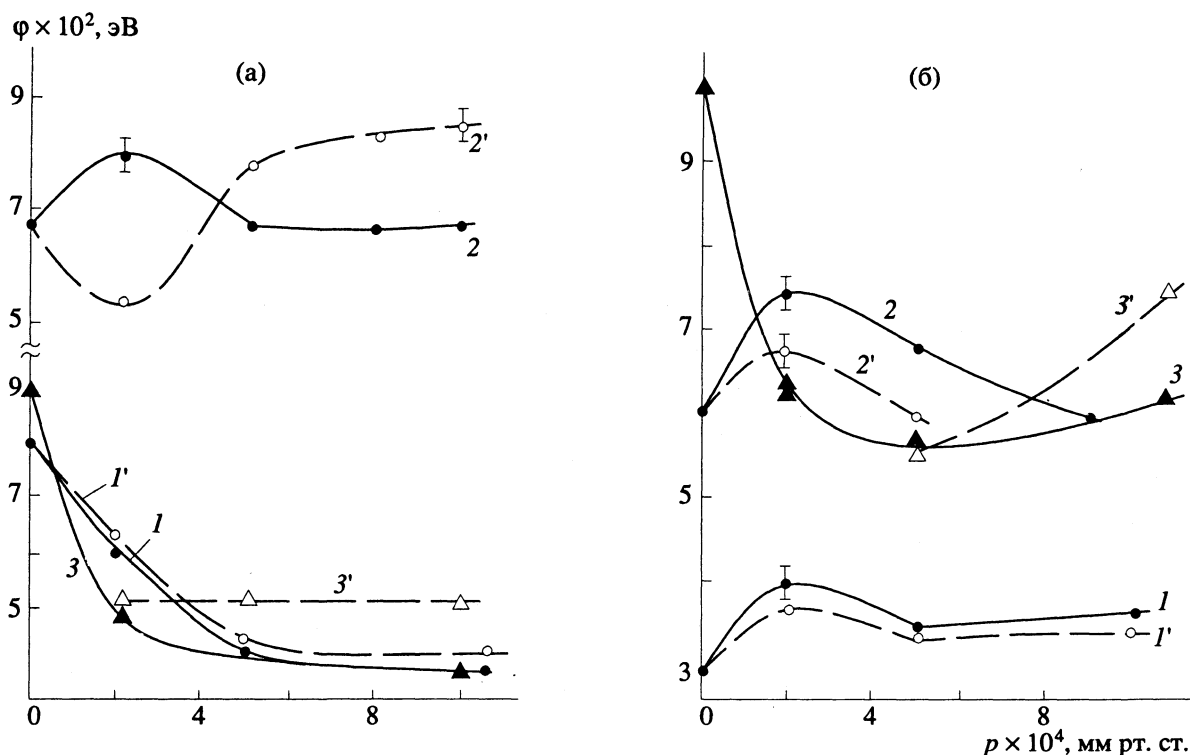


Рис. 3. Зависимости энергии активации электропроводности пленки родия от давления  $H_2$  (а) и  $CO$  (б) при температурах 448 (1 и 1'), 533 К (2, 2' и 3, 3') для образца до (1, 1', 2, 2') и после модифицирования продуктами реакции (3, 3'). Пунктирные линии (1' - 3') – зависимости после откачки газа.

их реакционная способность увеличивается (снижение  $E_a$ ).

Значения  $E_a$  реакции образования  $CH_4$  на поверхности Rh 1 и Rh 3 близки к значениям  $E_a$ , полученным для нанесенных родиевых катализаторов и в 2 раза ниже значений, приведенных для Rh-фольги [10].

В реакции  $C_\alpha + 2H_2 \rightarrow CH_4$  для начального момента времени значение  $E_a$  составляет  $\sim 50$  кДж/моль ( $k_0 = 0.23$ ), через 10 мин от начала реакции в связи с расходом формы  $C_\alpha$  значения  $E_a$  и  $k_0$  уменьшаются до  $\sim 15$  кДж/моль ( $k_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ ) и затем остаются постоянными. Изменение значения  $E_a$  во времени указывает на адсорбционно-энергетическую неоднородность активной формы углерода  $C_\alpha$ . Близость начальных значений  $E_a$  образования  $CH_4$  по реакциям  $CO + H_2$  и  $C_\alpha + H_2$  указывает на то, что образование углеводородов протекает по механизму Будаара.

В результате окислительной термообработки не только частично регенерируются центры гидрирования  $CO$  до  $CH_4$  и  $C_2H_6$ , но и формируются новые центры ( $Rh_x^\circ$ ), отличающиеся от центров исходной поверхности родия и ответственные за образование  $C_2H_4$ .

Для однозначного суждения о формах частиц, участвующих в реакции  $CO + H_2$ , представлялось целесообразным исследовать характер поляризации адсорбированных молекул  $CO$  и  $H_2$  (по изменению величины  $\phi$ ) на поверхности родия в условиях, близких к условиям катализа. На рис. 3 показаны зависимости величины  $\phi$  пленки Rh от давления водорода (а) и монооксида углерода (б). Пунктирной линией показаны зависимости, полученные при откачке газовой фазы и характеризующие влияние прочной адсорбции на величину  $\phi$ . Уменьшение величины  $\phi$  при 448 К с ростом давления водорода свидетельствует о накоплении на поверхности, в основном, прочно связанной атомарной формы  $H_s^{\delta+}$ , поскольку вид зависимости, полученной при откачке  $H_2$ , не изменяется (рис. 3а, кривые 1 и 1').

При повышении температуры до 533 К подвижность адатомов водорода увеличивается и это, вероятно, приводит к тому, что в области низких давлений (кривые 2 и 2') образуется преимущественно форма водорода, локализованного в приповерхностном объеме  $H_{sub}^{\delta+}$ , или (и) форма  $H_s^{\delta-}$  (значение  $\phi$  увеличивается), которые, однако, удаляются откачкой. С увеличением давления соотношение форм  $H_s^{\delta+}$ ,  $H_{2s}^{\delta+}$ ,  $H_{sub}^{\delta+}$ ,  $H_s^{\delta-}$

выравнивается, а при откачке поверхностные формы (в основном  $\text{H}_{2s}^{\delta+}$ ) удаляются, что приводит к увеличению значения  $\phi$ .

После проведения каталитической обработки образца смесью  $\text{CO} + \text{H}_2$  ( $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ ) при 673 К в течение 1 ч и последующей откачки в течение 1 ч значение  $\phi^{\circ}$  ( $p_{\text{H}_2} = 0$ ) увеличивается на  $0.02 \pm 0.002$  эВ, следовательно, продукты реакции и диссоциации  $\text{CO}$  имеют преимущественно отрицательный заряд, например  $\text{C}_s^{\delta-}$ ,  $\text{CH}_x^{\delta-}$ ,  $\text{O}_s^{\delta-}$ . Наличие таких частиц изменяет соотношение форм адсорбции  $\text{H}_2$  при 553 К в пользу прочноадсорбированной, неудаляемой откачкой формы  $\text{H}_s^{\delta+}$ . Зависимость  $\phi = f(p_{\text{H}_2})$  аналогична зависимости, полученной на немодифицированной продуктами катализа поверхности при температуре адсорбции 448 К.

В случае адсорбции  $\text{CO}$  (рис. 3б) при температурах 448 (кривые 1 и 1') и 553 К (кривые 2 и 2') зависимость  $\phi = f(p_{\text{CO}})$  проходит через максимум. Увеличение  $\phi$  свидетельствует об образовании формы  $\text{CO}^{\delta-}$  (преимущественное донирование электронов металла на  $2\pi^*$ -разрыхляющие молекулярные орбитали (МО) молекулы  $\text{CO}$ ) с участием электронодонорных центров поверхности родия. Число таких центров невелико, и с ростом давления газа адсорбция происходит на центрах, на которых реализуется прямой и обратный перенос электронов при адсорбции  $\text{CO}$  с участием  $3\sigma$ -,  $2\pi^*$ -МО монооксида углерода и  $4d$ -орбиталей родия [11], что обеспечивает эффективный заряд адсорбированной молекулы, близкий к нулю. Обратимо адсорбированные молекулы  $\text{CO}$  в большей степени влияют на величину  $\phi$  при 663 К, чем при 448 К и заряжены отрицательно. Отметим, что на величину поверхностного заряда при контакте  $\text{CO}$  с металлами VIII группы могут влиять продукты диссоциации  $\text{CO}$ , однако на родии диссоциация  $\text{CO}$  с образованием  $\text{CO}_2$  фактически не происходит до 973 К [11] и в нашем случае не была обнаружена.

На поверхности, модифицированной продуктами реакции гидрогенизации  $\text{CO}$ , преобладает  $\text{CO}^{\delta+}$ -форма адсорбции (ср. кривые 3 и 3' с кривыми 2 и 2' на рис. 3).

Результаты изучения кинетики десорбции  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , одновременно с определением величины  $\phi$  в ходе десорбции, представлены в табл. 2. Значения скорости десорбции ( $W_{\text{дес}}$ ) рассчитаны из кинетических зависимостей, близких к линейным, при постоянной температуре десорбции. Относительная ошибка определения величин  $W_{\text{дес}}$  не превышала 3%. Величины  $\phi$  определены для интервала температур со средним значением  $T$ , меньшим на

Таблица 2

№	$T_{\text{дес}}, \text{K}$	$\text{H}_2$		$\text{CO}$	
		$W_{\text{дес}} \times 10^9, \text{ моль/мин}$	$\frac{\phi_T^{\text{дес}}}{\phi_T^{\circ}}$	$W_{\text{дес}} \times 10^9, \text{ моль/мин}$	$\frac{\phi_T^{\text{дес}}}{\phi_T^{\circ}}$
1	433	2.8	1.00	1.11	1.00
2	473	2.8	0.80	0.38	0.40
3	533	0.6	1.00	0.34	1.00
4	583	0.6	1.22	0.49	1.33
5	663	1.4	1.10	1.15	1.73
6	723	3.7	—	2.76	—
$E_a^{\text{дес}}, \text{ кДж/моль}$		$80 \pm 8 (433 - 723 \text{ K})$		$33 \pm 4 (433 - 633 \text{ K})$ $250 (633 - 723 \text{ K})$	

20 К значения  $T_{\text{дес}}, \phi_T^{\circ}$  — значение энергии активации электропроводности исходной пленки (без адсорбата).

Скорость десорбции  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  сначала уменьшается с ростом температуры, что отвечает десорбции слабосвязанных форм  $\text{H}_{\text{sub}}^{\delta+}$ ,  $\text{CO}^{\delta-}$ , так как сопровождается уменьшением поверхностного отрицательного заряда ( $\phi_T^{\text{дес}}/\phi_T^{\circ} < 1$ ). При  $T > 553 \text{ K}$  наблюдается увеличение скорости десорбции вследствие того, что в процессе участвуют частицы с положительной поляризацией ( $\text{H}_s^{\delta+}$  и  $\text{CO}^{\delta+}$ ).

Большая адсорбционная способность родия в отношении водорода подтверждается данными сопоставления общего количества десорбированного газа с ростом температуры. Так, при  $T < 473 \text{ K}$  количество десорбированного водорода в 2 раза превышает количество десорбированного при тех же температурах  $\text{CO}$ , а при  $T > 473 \text{ K}$  — в 1.5 раза.

Значение  $E_a(\text{H}_2)$  атомарной ( $\gamma$ -формы) адсорбции водорода согласуется с данными, приведенными для Rh-черни при  $\theta \geq 0.2$  в [12] и значениями изостерической теплоты адсорбции для Rh-черни и образцов Rh/SiO<sub>2</sub> при  $\theta \sim 0.1 - 0.2$  [13]. При десорбции  $\text{CO}$  при  $T < 633 \text{ K}$  значение  $E_a(\text{CO}) = 33 \pm 4 \text{ кДж/моль}$ , а при  $T > 633 \text{ K}$  значение  $E_a(\text{CO}) \sim 250 \text{ кДж/моль}$ . Высокотемпературной десорбции  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  с поверхности, модифицированной продуктами реакции  $\text{CO} + \text{H}_2$ , зарегистрировано не было, что свидетельствует о блокировании центров прочной адсорбции. При отсутствии десорбции в этих условиях не наблюдалось и изменения величины  $\phi$  ( $\phi_T^{\text{дес}}/\phi_T^{\circ} = 1$ ) с ростом температуры, которое, как было показано выше, связано с десорбционным процессом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Underwood R.P., Bell A.T.* // J. Catal. 1988. V. 111. № 2. P. 325.
2. *Underwood R.P., Bell A.T.* // Ibid. 1988. V. 109. № 1. P. 61.
3. *Seebauer E.G., Kong A.C.F., Schmidt L.D.* // Appl. Surface Sci. 1988. V. 31. № 1. P. 163.
4. *Efstathion A.M., Bennett C.O.* // J. Catal. 1989. V. 120. № 1. P. 118.
5. *Михаленко И.И., Ягодовский В.Д., Прокопов В.М.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 5. С. 1115.
6. *Sachtler W.M.H., Ichikawa M.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 20. P. 4752.
7. *Fukushima Takakazu* // КЕК Progr. Rept. 1989. № 3. P. 67.
8. *Johnston P., Joyner R.W., Pudney P.D.A.* // J. Phys. Condens. Mater. 1989. V. 1. Suppl. B. P. 171.
9. *Киперман С.Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. С. 551 - 560.
10. *Watson P.R., Somorjai G.A.* // J. Catal. 1981. V. 72. № 2. P. 343.
11. *Хенрице-Оливэ Х., Оливэ С.* Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир, 1987. С. 44 - 54.
12. *Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А.* Адсорбция и взаимодействие простых газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1979. С. 122.
13. *Zaven M.N., Crucq A., Degols L. et al.* // Catalysis Today. 1989. № 5. P. 237.



## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 532.6

### ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ПЛЕНКАХ РОДИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 1994 г. Н. М. Мефёд, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский

*Российский университет дружбы народов, Москва*

Поступила в редакцию 14.07.93 г.

Обнаружено, что введение редкоземельных металлов (РЗМ) в пленки родия, нанесенные на  $\text{SiO}_2$ , повышает каталитическую активность в реакции  $\text{CO} + \text{H}_2$  при 523 - 623 К, особенно после окислительной обработки пленки. Промотирующее действие РЗМ объяснено изменением состояния реакционноспособного поверхностного углерода. Термодесорбционным методом установлены две формы адсорбции  $\text{H}_2$  на пленке  $\text{Rh-Gd(Tb)}$  до (состояние I) и после (состояние II) ее контакта со смесью  $\text{CO} + \text{H}_2$  при 673 К, одну форму прочной адсорбции  $\text{CO}$  для состояния I и две формы адсорбции  $\text{CO}$  для состояния II. Путем сопоставления результатов кондуктометрических измерений для пленок  $\text{Rh-Gd(Tb)}$  и  $\text{Rh}$  показано, что на первой после контакта с реакционной смесью  $\text{CO} + \text{H}_2$  образуются отрицательно заряженные слабосвязанные формы  $\text{CO}^{\delta-}$ .

В последнее время большое внимание уделяется модифицированию традиционных катализаторов реакций с участием  $\text{CO}$  - металлов VIII группы - редкоземельными элементами с целью увеличения их каталитической активности, улучшения эксплуатационных характеристик и получения более широкого спектра продуктов [1 - 3]. Так, например, добавки  $\text{La}$  к нанесенному на  $\text{SiO}_2$  родиевому катализатору ( $\text{La/Rh}_s = 0.1 - 10.0$ ) в реакции  $\text{CO} + \text{H}_2$  повышает селективность по  $\text{C}_1$ -,  $\text{C}_2$ -кислородосодержащим соединениям, углеводородам  $\text{C}_2 - \text{C}_4$  и увеличивает энергию активации образования всех продуктов [4]. В работе [5] приводятся сведения о том, что на поверхности промотированного лантаном родиевого катализатора образуется новая форма адсорбции  $\text{CO}$ : атом углерода в молекуле  $\text{CO}$  связан с атомами  $\text{Rh}$ , а атом кислорода - с атомами  $\text{La}$ . В этом случае прочность связи  $\text{C-O}$  уменьшается, и поэтому облегчена реакция гидрогенизации. Аналогичные данные были получены в ходе гидрогенизации  $\text{CO}$  на катализаторе 0.5 - 5%  $\text{Ce}/5\% \text{Rh}/\text{SiO}_2$  в работе [6], причем было найдено, что указанной форме адсорбции  $\text{CO}$  соответствует новая полоса поглощения  $1725 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре.

В работе [7] рассмотрены каталитические свойства  $\text{CeO}_2$  и приведены данные о том, что при взаимодействии хемосорбированного  $\text{CO}$  с  $\text{H}_2$  при 423 К образуются углеводороды  $\text{C}_1 - \text{C}_6$  и начальная скорость гидрирования  $\text{CO}$  увеличивается с увеличением степени восстановления  $\text{CeO}_2$ . При повышении температуры до 773 К заметно увеличивается доля высших углеводородов (до 71%), а доля  $\text{C}_2\text{H}_4$  падает (до 1%). Предполагается, что в необратимой адсорбции  $\text{CO}$  и его гидрировании

важную роль играет ион  $\text{Ce}^{3+}$  и/или кислородные вакансии в восстановленном  $\text{CeO}_2$ .

Цель данной работы - изучение влияния  $\text{Gd}$ , а также композиции лантаниды-торий на каталитическую активность пленок родия в реакции  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки  $\text{Rh-Gd-Tb}$  (образец I) и  $\text{Rh-Ln-Th}$ , где  $\text{Ln}$  - металлы подгруппы лантана (образец II), получали последовательным испарением родия и редкоземельного металла в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па на стенки стеклянного реактора. Время распыления родия - 5 мин; редкоземельного металла (РЗМ) - 1 мин (I), 3 мин (II). Видимая поверхность образцов -  $1.2 \times 10^{-2} \text{ м}^2$ . Толщина пленок  $\sim 5 \text{ мкм}$ . Полученные пленки подвергали термостабилизации в вакууме при 623 К в течение 40 мин. Качественный и количественный поверхностный состав пленок определяли методом РФЭС (спектрометр XSAM-800 с  $\text{Al}$ -анодом). Для образца I соотношение элементов  $\text{Gd} : \text{Tb} : \text{Rh} = 1.0 : 0.3 : 0.2$ ; для образца II -  $\text{Th} : \text{Ln} (\text{Gd}; \text{La}; (\text{Er}; \text{Tb})) : \text{Rh} = 1.0 : 1.6 (0.7; 0.4; (0.5)) : 0.1$ .

Активность катализаторов I и II в реакции гидрогенизации  $\text{CO}$  изучали в условиях, аналогичных описанным в работе [8] для родиевого катализатора.

Изучали каталитические свойства: а) свежеприготовленной пленки  $\text{Rh-PЗМ}$ ; б) пленки  $\text{Rh-PЗМ}$ , которая после серии каталитических опытов была восстановлена в токе  $\text{H}_2$  при 623 К в течение 1 ч и затем окислена воздухом при 623 К в течение 1 ч, т.е. для состояния поверхности, аналогичного состоянию  $\text{Rh 3}$  в работе [8]. Перед

Таблица 1

T, K	$\tau = 2$ мин	$\tau = 12$ мин	$\tau = 25$ мин
а			
523	1 : 0.9 : 0.8	1 : 1 : 0.4	1 : 0.8 : 0.3
623	1 : 3.6 : 0.5	1 : 3.1 : 0.4	—
б			
583	1 : 2.9 : 0.9	1 : 3.3 : 1	1 : 3.6 : 1
623	1 : 4.7 : 1.9	1 : 5.6 : 2.3	1 : 6.4 : 2.5

опытами поверхность пленок Rh–PЗМ выдерживали в токе He при 623 К в течение 30 мин.

По данным анализа поверхности катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии значения энергии связи  $E_{cb}$  (линия Rh  $3d_{5/2}$ ) для катализаторов Rh; Rh–PЗМ I; Rh–PЗМ II составляют соответственно 307.8; 307.3; 307.3 эВ. По данным [9], значения  $E_{cb}$  (Rh  $3d_{5/2}$ ) равны 307.25 и 308.25 эВ для Rh<sup>0</sup> и Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно, следовательно, частично окисленное состояние родия в реакционной смеси CO + H<sub>2</sub> в присутствии PЗМ не сохраняется, и в модифицированном редкоземельными металлами образце родий присутствует в виде Rh<sup>0</sup>.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выход метана для образцов I и II увеличивается с ростом температуры, а также во времени при постоянной температуре, что свидетельствует, как и в случае Rh-пленки, об активировании катализатора под действием реакционной среды. В табл. 1 результаты каталитических опытов представлены в виде соотношения числа молей метана  $n$ , образующегося в единицу времени на катализаторах Rh, Rh–PЗМ I и Rh–PЗМ II ( $n(\text{Rh}) : n(\text{Rh–PЗМ I}) : n(\text{Rh–PЗМ II})$ ) в исходном (а) и регенерированном (б) состояниях. За единицу принята активность непрототированного родиевого катализатора ( $\tau$  – время реакции).

Видно, что при 623 К наибольшей каталитической активностью (КА) в реакции метанообразования обладает образец Rh–PЗМ I. При более низких температурах наличие PЗМ не влияет на активность катализатора (образец Rh–PЗМ I) и даже уменьшает ее, как в случае Rh–PЗМ II.

Окислительно-восстановительная обработка приводит к увеличению КА образцов, содержащих PЗМ, по сравнению с родиевым катализатором. Увеличение каталитической активности при модифицировании Rh редкоземельными металлами может быть обусловлено изменением состояния поверхностного углерода, поэтому для проверки этого предположения в случае образца Rh–PЗМ I изучалась зависимость количества CH<sub>4</sub>, образующегося из поверхностных углеродных соединений в потоке H<sub>2</sub> (без подачи CO в реактор)

от времени и от температуры. Характер временной зависимости для пленок Rh и Rh–PЗМ I различен: для образца Rh–PЗМ I выход метана при 623 К не достигает предельного значения, как в случае пленки Rh, а продолжает увеличиваться. При этой температуре выход CH<sub>4</sub> на модифицированном катализаторе в 3.6 раза больше, чем на исходном, тогда как при более низких температурах (523 К) они сравнимы.

Энергия активации образования CH<sub>4</sub> из активного поверхностного углерода (форма C<sub>α</sub>) и H<sub>2</sub> в начальный момент времени составила 77.5 кДж/моль и по мере расходования углерода и CH<sub>x</sub>-фрагментов уменьшилась до 56.2 кДж/моль в случае образца Rh–PЗМ I (для чистого родия эти величины составляют 51.0 и 10.0 кДж/моль соответственно). Полученные данные свидетельствуют о том, что, как и в случае Rh, образование метана на образце Rh–PЗМ I протекает по карбидному механизму. Однако на модифицированной поверхности концентрация и реакционная способность поверхностного активного углерода C<sub>α</sub> выше, чем на немодифицированной.

Рост активности углерода C<sub>α</sub> можно объяснить тем, что адатомы или кластеры PЗМ (гадолиния и др.) имеют более низкий потенциал ионизации, чем у родия, и на границе раздела PЗМ–родий электронная плотность на родии повышается; поэтому, согласно [10], в этой области возрастает адсорбционный потенциал, что способствует увеличению концентрации центров, на которых адсорбируются молекулы CO. Кроме того, в соответствии с [5], атом кислорода в молекуле CO притягивается к атому PЗМ, что облегчает диссоциацию молекулы CO с образованием атома углерода. За счет указанных эффектов увеличивается число центров адсорбции активного углерода C<sub>α</sub>, что и обуславливает увеличение активности в отношении реакции C<sub>α</sub> + H<sub>2</sub> введением редкоземельного промотора.

В специальном опыте исследование каталитической активности напыленной в тех же условиях на SiO<sub>2</sub> пленки гадолиния (с примесью Tb) в исходной и окисленной формах показало, что в результате реакции образуется только CH<sub>4</sub>. Реакция на исходной поверхности Gd начинается при 423 К, с повышением температуры каталитическая активность увеличивается. При 633 К выход метана максимален и в течение 3 ч сохраняется постоянным, после чего резко уменьшается (с  $1.22 \times 10^{-4}$  до  $0.05 \times 10^{-4}$  моль/ч). Соотношения между начальными выходами CH<sub>4</sub> при 623 К для исходного состояния катализаторов равны Rh : Gd : Rh–PЗМ I = 1 : 0.8 : 3.6. Окисление поверхности гадолиния существенно не влияет на выход метана, и соотношение начальных выходов CH<sub>4</sub> для окисленных поверхностей равно Rh<sub>ox</sub> : Gd<sub>ox</sub> : Rh–PЗМ I<sub>ox</sub> = 1 : 0.3 : 4.7. Однако максимальное значение выхода CH<sub>4</sub> ( $1.24 \times 10^{-4}$  моль/ч) при 633 К достигается лишь через два часа после

начала реакции. Из вышесказанного можно сделать вывод, что КА собственно гадолиния в реакции  $\text{CO} + \text{H}_2$  существенно ниже КА родиевого катализатора и, особенно, модифицированного гадолинием Rh-катализатора.

Образование  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  на исходной поверхности пленки Rh-РЗМ I начинается уже при 523 К, и с повышением температуры их выход увеличивается (рис. 1). Выход  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  составляет ~3 - 3.5% от общего количества образующихся продуктов реакции. При 623 К количество этилена плавно возрастает с течением времени, выход этана при этой температуре сложным образом зависит от времени реакции.

Окисление поверхности повышает каталитическую активность образца Rh-РЗМ I в отношении образования  $\text{C}_2$ -углеводородов, причем, как видно из рис. 1,  $n(\text{C}_2\text{H}_6) \approx n(\text{C}_2\text{H}_4)$  в интервале температур 523 - 603 К, а при 623 К значение  $n(\text{C}_2\text{H}_4) > n(\text{C}_2\text{H}_6)$ . С течением времени выход этана и этилена возрастает для всех температур проведения реакции. Кроме того, при 603 и 623 К на окисленной поверхности пленки Rh-РЗМ I наблюдалось образование пропана (селективность 5%).

На исходной поверхности образца Rh-РЗМ II наблюдалось образование только  $\text{C}_2\text{H}_6$  (3%). Выход этана на данном образце в 10 раз меньше, чем на образце Rh-РЗМ I, а температура начала образования этана более высокая (583 К), чем для образца Rh-РЗМ I (523 К). С повышением температуры выход  $\text{C}_2\text{H}_6$  увеличивается, но не превышает значений, полученных в тех же условиях для образца Rh-РЗМ I.

Окисление поверхности образца Rh-РЗМ II приводит к увеличению в 3 раза, по сравнению с исходной поверхностью, выхода этана. При 583 и 603 К образуется этилен, но его количество уменьшается с течением времени.

Каталитическая активность образца Rh-РЗМ I в отношении образования  $\text{C}_2$ -углеводородов выше активности родиевого катализатора. Образование  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  на окисленной поверхности образца Rh-РЗМ I начинается при более низкой температуре и при сохранении соотношения  $n(\text{C}_2\text{H}_6) < n(\text{C}_2\text{H}_4)$ , абсолютное количество образовавшихся  $\text{C}_2$ -углеводородов в 10 раз больше, чем на окисленном Rh-катализаторе.

После восстановительно-окислительной обработки поверхности родия активность по  $\text{C}_2$ -углеводородам остается ниже, чем у исходной поверхности Rh 1 (см. [8]), тогда как для модифицированного образца Rh-РЗМ I она выше, что видно из рис. 1.

В табл. 2 приведены значения кажущейся энергии активации  $E_a$  образования углеводородов через 2 и 25 мин от начала реакции. Из табл. 2 видно, что центры образования  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  на Rh и Rh-РЗМ I имеют различную природу. Так, начальные значения  $E_a$  ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) для

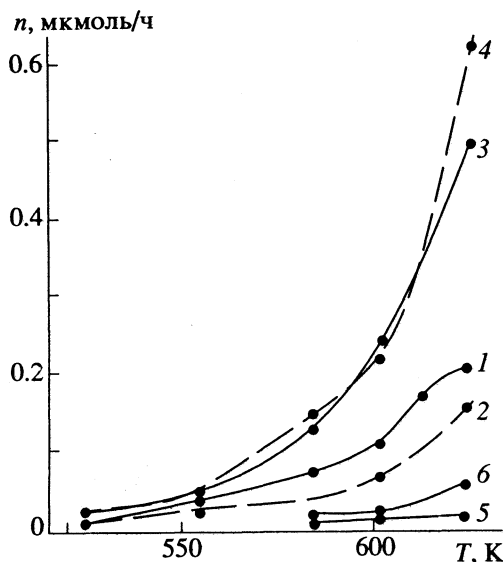


Рис. 1. Зависимости выхода  $\text{C}_2$ -углеводородов ( $\text{C}_2\text{H}_6$  — сплошные линии,  $\text{C}_2\text{H}_4$  — пунктирные линии) от температуры реакции  $\text{CO} + \text{H}_2$  для образцов Rh-РЗМ I (кривые 1, 2, 3, 4) и Rh-РЗМ II (кривые 5, 6) в исходном состоянии (1, 2, 5) и после восстановительно-окислительной обработки (3, 4, 6).

Rh-РЗМ I почти в 2 раза выше значений  $E_a$  родиевого катализатора. Принимая во внимание известные адсорбционные механизмы реакции  $\text{CO} + \text{H}_2$  [11], увеличение  $E_a$  можно связать с уменьшением энергии связи в молекуле  $\text{CO}$  [5] и с увеличением энергии связи  $\text{CO}$  и, возможно,  $\text{H}_2$  с поверхностью модифицированного РЗМ родия.

Величина предэкспоненциального множителя  $k_0$  для Rh-РЗМ I намного больше значения  $k_0$  для чистого Rh, например, в начальный момент времени  $k_0(\text{CH}_4)$  составлял  $1.4 \times 10^3$  и  $0.7 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_0(\text{C}_2\text{H}_4) - 3.4$  и  $5.0 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_0(\text{C}_2\text{H}_6) - 1.1 \times 10^3$  и  $2.0 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$  для Rh-РЗМ I и Rh соответственно. Это также свидетельствует об увеличении числа каталитически активных центров в случае Rh-РЗМ I. Значения  $E_a$  образования метана для образцов Rh и Rh-РЗМ II близки.

Таблица 2. Значения кажущейся энергии активации образования углеводородов ( $E_a \pm 6$ , кДж/моль)

Катализатор	$\tau = 2 \text{ мин}$			$\tau = 25 \text{ мин}$		
	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$
Rh (a)	44	39	44	—	—	—
Rh (б)	38	46	130	30	31	75
Rh-РЗМ I (a)	78	94	67	68	78	57
Rh-РЗМ I (б)	81	128	86	79	137	99
Rh-РЗМ II (a)	30	не обр.	не обр.	39	112	не обр.
Rh-РЗМ II (б)	116	132	не обр.	101	88	не обр.

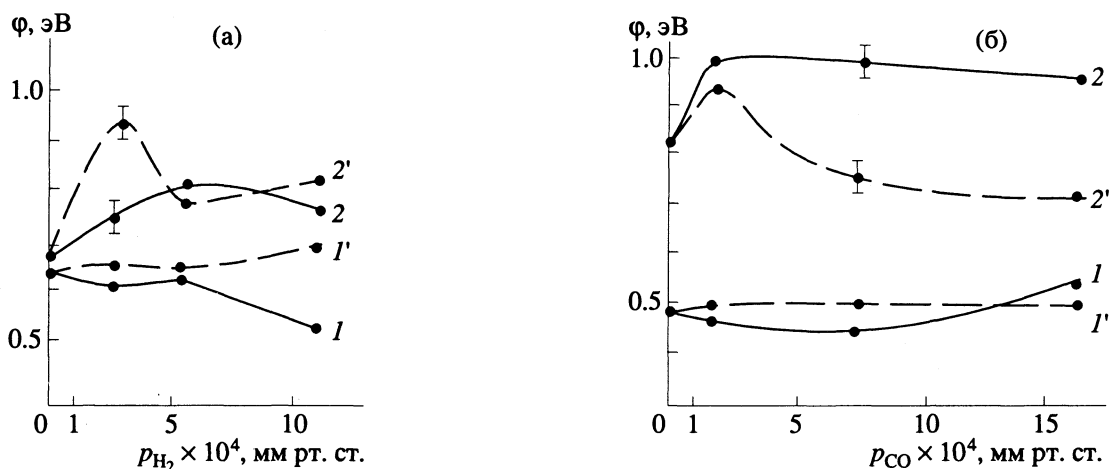


Рис. 2. Зависимости энергии активации электропроводности  $\phi$  от давления водорода (а) и монооксида углерода (б) при 533 К в присутствии (1, 2) и в отсутствие (1', 2') газовой фазы для исходной поверхности Rh-Gd (1, 1') и после контакта поверхности с реакционной средой CO + H<sub>2</sub> (2, 2').

Восстановительно-окислительная обработка образца Rh-РЗМ I практически не изменяет значения  $E_a$  образования метана и увеличивает  $E_a$  образования C<sub>2</sub>-углеводородов (особенно C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), при этом существенно возрастает и значение  $k_0$ . Эти результаты свидетельствуют о формировании центров, в состав которых входит ион Gd<sup>3+</sup> (например, поверхностная фаза Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), обладающих наиболее высокой каталитической активностью в отношении гидрирования CO до C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Значения  $E_a$  реакции на модифицированных образцах практически не изменяются по ходу реакции, следовательно, механизм реакции (природа центров) сохраняется, исключение составляет лишь образование C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> на образце Rh-РЗМ II (б).

Для образца Rh-РЗМ II трех-четырекратное увеличение значения  $E_a$  образования C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> после восстановительно-окислительной обработки можно объяснить той же причиной – образованием оксидной формы РЗМ, однако в этом случае значение  $k_0$  не возрастает, и КА образца Rh-РЗМ II меньше КА образца Rh-РЗМ I.

Для более однозначного суждения о роли каталитических модификаторов родия было кондуктометрическим методом изучено электронное состояние поверхности островковой пленки родия, модифицированной гадолинием, и влияние адсорбции CO и H<sub>2</sub> на это состояние. Гадолиний наносили обработкой свеженапыленной поверхности раствором Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> из расчета 20% покрытия поверхности Rh гадолинием с последующим разложением и восстановлением в H<sub>2</sub> при 483 - 533 К в течение 1.5 ч.

Значение энергии активации электропроводности  $\phi$  модифицированной поверхности больше, чем исходной, сохраняется постоянным во всем интервале температур и составляет 0.5 эВ, что на порядок выше значения  $\phi$  пленки родия (0.07 эВ).

Следовательно, при модифицировании поверхность покрывается слоем оксида, за счет которого возрастает величина  $\phi$  и электросопротивление  $r$  (ср.  $0.15 \times 10^5$  Ом для Rh и  $0.13 \times 10^8$  Ом для Rh-Gd при 298 К). Как и в случае родиевой поверхности [8], по изменению  $\phi$  при контакте с H<sub>2</sub> и CO определяли поляризацию адсорбата для исходной пленки Rh-Gd и той же пленки после обработки смесью H<sub>2</sub> + CO при 673 К и соотношении H<sub>2</sub>/CO = 3.

На исходной поверхности Rh-Gd адсорбция H<sub>2</sub> при 533 К и при низких давлениях ( $p_{H_2} \sim 10^{-3}$  мм рт. ст.) не влияет на величину  $\phi$ , а уменьшение  $\phi$  при  $p_{H_2} = 1 \times 10^{-2}$  мм рт. ст. может указывать на присутствие формы H<sub>2</sub><sup>δ+</sup>, удаляемой откачкой. После контакта поверхности пленки Rh-Gd с реакционной средой при адсорбции H<sub>2</sub> на поверхности преобладают формы H<sub>5nb</sub><sup>δ+</sup> и (или) H<sub>s</sub><sup>δ-</sup>, относительное содержание которых уменьшается с ростом давления водорода. Как и в случае Rh-пленки, модифицирование продуктами реакции CO + H<sub>2</sub> приводит к увеличению  $\phi$  вследствие образования отрицательно заряженных частиц CH<sub>x</sub><sup>δ-</sup> ( $x = 0 - 2$ ) и O<sub>s</sub><sup>δ-</sup>.

Адсорбция CO не влияет на электронное состояние исходной поверхности Rh-Gd. Для модифицированной катализом поверхности обратимо адсорбированные формы CO имеют отрицательный заряд (кривая 2 на рис. 2б), а прочно адсорбированные формы – CO<sup>δ-</sup> в области низких давлений CO и CO<sup>δ+</sup> при  $p_{CO} = (7 - 15) \times 10^{-3}$  мм рт. ст., что качественно согласуется с результатами кондуктометрического изучения адсорбции CO на немодифицированной катализом Rh-пленке (см. [8], рис. 2б, кривые 2 и 2'). Таким образом,

под воздействием реакционной среды  $\text{CO} + \text{H}_2$  на поверхность родия, модифицированного гадолинием, возникают центры, на которых адсорбция идет с поляризацией. Прочно адсорбированные формы имеют противоположный по знаку заряд по сравнению с формами, найденными для модифицированного продуктами катализа родия, не содержащего модификатора – гадолиния, т.е.  $\text{H}^{\delta+}$ ,  $\text{CO}^{\delta+}(\text{Rh}/\text{CO} + \text{H}_2)$  и  $\text{H}^{\delta-}$ ,  $\text{CO}^{\delta-}(\text{Rh-Gd}/\text{CO} + \text{H}_2)$ .

Характеристики десорбции  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  с поверхности катализатора Rh-Gd ( $W_{\text{дес}}$ , моль/мин) и изменение величины  $\phi$  в процессе десорбции приведены в табл. 3. В табл. 4 приведены значения  $E_a^{\text{дес}}$  и  $k_0$ . Относительная ошибка определения  $E_a^{\text{дес}}$  не превышала 10 - 20%.

Введение РЗМ на поверхность Rh приводит к образованию слабосвязанной формы адсорбции  $\text{H}_2$  ( $E_{\text{дес}} = 9$  кДж/моль), уменьшению  $E_{\text{дес}}(\text{H}_2)$  прочносвязанной формы с 80 до 60 кДж/моль и уменьшению  $E_{\text{дес}}$  монооксида углерода. Из сопоставления значений  $k_0$  следует, что при десорбции прочносвязанных форм в случае  $\text{H}_2$  величина  $k_0$  уменьшается, а в случае  $\text{CO}$  – увеличивается (ср. для родия  $k_0(\text{H}_2) = 2 \times 10^{-2}$  мин $^{-1}$  и  $k_0(\text{CO}) = 1 \times 10^{-4}$  мин $^{-1}$ ).

Десорбция  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  наблюдалась как для исходной, так и для модифицированной катализом поверхностей (напомним, что для модифицированной катализом Rh-поверхности десорбция  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  не наблюдалась). Значения скорости десорбции  $\text{H}_2$  с исходной поверхности выше, чем с модифицированной, а также выше значений скорости десорбции  $\text{CO}$ . Количество десорбированного  $\text{H}_2$  с поверхности Rh-РЗМ до ее контакта с реакционной смесью  $\text{CO} + \text{H}_2$  в 2.5 раза больше количества десорбированного  $\text{CO}$ . При наличии на поверхности Rh-РЗМ продуктов реакции  $\text{CO} + \text{H}_2$  и диссоциации  $\text{CO}$  количества десорбированных  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  сопоставимы по величине.

Для обоих состояний десорбция  $\text{H}_2$  сопровождается ростом  $\phi$  ( $\phi_T/\phi_T^0$ , где  $\phi_T^0$  – величина  $\phi$  в отсутствие адсорбата), что свидетельствует о десорбции частиц  $\text{H}_{2\text{алс}}^{\delta+}$  ( $T < 580$  К) и  $\text{H}_{\text{алс}}^{\delta+}$  ( $T \geq 580$  К). Десорбция  $\text{CO}$  в интервале 380 - 673 К связана с процессом  $\text{CO}^{\delta+} + \delta e^- \rightarrow \text{CO}\uparrow$ .

На зависимости  $\ln K_{\text{дес}}(\text{H}_2) - 1/T$ , где  $K_{\text{дес}} f(\theta) = W_{\text{дес}}$ , имеется излом при  $T = 580$  К. Ниже 580 К происходит десорбция слабосвязанных формы  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  (в случае поверхности Rh-Gd до ее контакта с реакционной средой десорбции слабосвязанных частиц  $\text{CO}$  не наблюдалось). При  $T \geq 580$  К рост скорости десорбции указывает на десорбцию прочносвязанных с поверхностью частиц адсорбата с энергиями активации десорбции  $E_a(\text{H}_2) = 60$

Таблица 3

$T_{\text{дес}}, \text{K}$	$W_{\text{дес}}(\text{H}_2) \times 10^9$		$\frac{\phi_T(\text{H}_2)}{\phi_T^0}$		$W_{\text{дес}}(\text{CO}) \times 10^9$		$\frac{\phi_T(\text{CO})}{\phi_T^0}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2
380	4.78	0.72	0.75	0.96	–	0.15	0.88	0.60
475	4.68	0.82	0.93	1.25	–	0.15	1.50	0.90
580	4.70	0.71	1.50	1.04	0.04	0.07	1.60	1.00
673	5.64	0.83	1.33	1.28	0.38	0.11	0.65	1.15
725	8.25	1.30	1.69	1.54	2.12	1.19	1.00	0.85

Примечание. 1 – данные для исходной поверхности пленки Rh-Gd; 2 – данные для поверхности пленки Rh-Gd, обработанной смесью  $\text{CO} + \text{H}_2$  при 673 К (модифицированной катализом).

Таблица 4. Значения  $E_a^{\text{дес}}$  (кДж/моль) и  $k_0$  (мин $^{-1}$ )

$\Delta T, \text{K}$	$E_a^{\text{дес}}(\text{H}_2)$		$E_a^{\text{дес}}(\text{CO})$	
	1	2	1	2
380 - 580	9.0	6.3	–	17.0
580 - 725	60.0	128.0	100.0	184.0
580 - 725	$k_0(\text{H}_2)$		$k_0(\text{CO})$	
	$4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-3}$

Примечание. 1, 2 – см. примечание к табл. 3.

и  $E_a(\text{CO}) = 100$  кДж/моль, значения которых увеличиваются в  $\sim 2$  раза после модифицирования поверхности реакционной смесью  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

Таким образом, влияние гадолиния проявляется в образовании отрицательно заряженных слабосвязанных форм  $\text{CO}^{\delta-}$  в присутствии на поверхности образца Rh-Gd продуктов реакции  $\text{CO} + \text{H}_2$  и диссоциации  $\text{CO}$ .

Сопоставление свойств исходного и промотированного редкоземельными металлами (Gd, Tb) катализаторов позволяет сделать следующее заключение.

Увеличение энергии активации образования углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) в присутствии РЗМ, а также резкое увеличение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса свидетельствует о формировании новых каталитических центров, на которых энергия связи молекул монооксида углерода и водорода меньше, чем на исходной поверхности родия. Это согласуется с результатом изучения термодесорбции  $\text{CO}$  и водорода.

При введении модификатора изменяется состояние активного углерода и возрастает его поверхностная концентрация, что проявляется в увеличении энергии активации гидрирования активной формы углерода.

Кондуктометрическое определение заряда адсорбированных и десорбирующихся молекул СО и водорода показало, что после модифицирования поверхности РЗМ они обладают малыми зарядами. Наблюдаемые эффекты обусловлены изменением электронного состояния поверхности родия после введения РЗМ.

Повышение каталитической активности после окисления РЗМ-содержащего родиевого катализатора по сравнению с исходным неокисленным катализатором обусловлено уменьшением степени окисления родия вследствие конкурирующего активного взаимодействия кислорода с редкоземельным металлом. При этом происходит изменение природы и числа активных центров, на которых образуются  $C_2$ -углеводороды и появляется пропан.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент 4868148 США, МКИ В 01 J 23/10.
2. Eur. Pat. Appl. EP 287, 217 (Cl. В 01 D 53/36).

3. Ma Futai, Sunley Glenn J., Saer Isabel M., Maitlis Peter M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. № 18. P. 1279.
4. Underwood R.P., Bell A.T. // J. Catal. 1988. V. 111. № 2. P. 325.
5. Underwood R.P., Bell A.T. // Ibid. 1988. V. 109. № 1. P. 61.
6. Kiennemann A., Breault R., Hinderman J.P., Laurin M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. № 7. P. 2119.
7. Arai T., Maruya Kenichi, Domen K., Onishi T. // Chem. Lett. 1989. № 1. P. 47.
8. МефЭд Н.М., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 793.
9. Нефедов В.И. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия химических соединений (справочник). М.: Химия, 1984. С. 255.
10. Jang N.D., Kohn W. // Phys. Rev. 1977. V. 19. B. 15. № 4. P. 1769.
11. Хенрице-ОливЭ Х., ОливЭ С. Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир, 1987.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 543.51:54-183

КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ТОНКИХ СЕРЕБРЯНЫХ МЕМБРАН

III. ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА  
НА СЕРЕБРЯНОМ МЕМБРАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 1994 г. А. Б. Паллегедара, С. Г. Гульянова, В. И. Ведерников,  
В. М. Грязнов, Н. И. Старковский

*Российский университет дружбы народов, Москва*

Поступила в редакцию 01.10.93 г.

Обнаружено увеличение кислородопроницаемости серебра при взаимодействии аммиака с диффундирующим через мембрану кислородом. Установлено, что продукты окисления аммиака образуются в результате взаимодействия молекулы аммиака с локализованной формой атомарно адсорбированного на серебре кислорода. При окислении аммиака кислородом, поступающим через мембранный катализатор, образуются азот и его монооксид, а при взаимодействии с поверхностью серебра смеси аммиака и кислорода – преимущественно азот. Скорость его образования выше, чем при диффузии кислорода через серебро вследствие изменения соотношения концентраций различных форм адсорбции аммиака, обусловленного понижением количества прочно адсорбированного кислорода. Прочно связанная с поверхностью форма адсорбированного аммиака участвует в мягком окислении, а обратимая – в глубоком.

Из данных [1 - 5] следует, что лимитирующей стадией переноса кислорода через тонкие серебряные мембраны является переход атомарных частиц кислорода из решетки металла на поверхность сначала в состоянии локализованной, а затем нелокализованной адсорбции.

Подвижная (I) и локализованная (II) формы адсорбции кислорода сосуществуют с очень прочно адсорбированной формой (III), которая удаляется с поверхности только под действием электронного удара и не участвует в переносе кислорода через объем металла в газовую фазу.

Перечисленные формы адсорбированного кислорода обнаружены и при его адсорбции из газовой фазы на той же поверхности, однако соотношение их количеств отличается от наблюдаемого при диффузии кислорода через серебро в тех же условиях. В последнем случае на поверхности преобладает локализованная форма адсорбированного кислорода, а при адсорбции из газовой фазы – подвижная. Участие локализованной формы адсорбированного кислорода в лимитирующей стадии селективного окисления метилового и этилового спиртов и глубокого окисления олефинов делает предпочтительным применение серебряных мембранных катализаторов при проведении этих реакций.

В данном сообщении представлены результаты изучения по методике, описанной в работах [1 - 5], окисления аммиака на серебряных фольгах при подаче кислорода к рабочей поверхности диффузией через объем металла и в смеси с аммиаком.

Продуктами окисления аммиака кислородом, диффундирующим через серебряный мембранный катализатор, были молекулярный азот, его монооксид и незначительные количества закиси азота. При взаимодействии смеси аммиака и кислорода с той же поверхностью серебра монооксид азота не был найден, а скорость образования азота оказалась в несколько раз выше, чем при окислении аммиака диффундирующим через серебро кислородом. В продуктах превращения смеси аммиака и кислорода было значительное количество закиси азота, но скорость его образования всегда была ниже скорости образования азота.

Линейная зависимость скоростей образования продуктов взаимодействия аммиака с диффундирующим кислородом от квадратного корня из давления последнего у входной поверхности серебряного мембранного катализатора указывала на участие атомарных частиц адсорбированного кислорода как в глубоком, так и в мягком окислении аммиака.

При окислении аммиака диффундирующим кислородом последний появлялся в газовой фазе у выходной поверхности мембранного катализатора при температурах выше 593 К независимо от давления аммиака. Ниже этой температуры скорость поступления кислорода через серебряный мембранный катализатор ( $v$ ) при окислении аммиака, которая рассчитывалась в стационарном состоянии как сумма количеств непрореагировавшего молекулярного кислорода, десорбированного с поверхности катализатора в единицу времени в газовую фазу, и кислорода, вступившего

**Таблица 1.** Температурная зависимость отношения  $v/q$ 

$T, K$	$v/q$	$T, K$	$v/q$	$T, K$	$v/q$
523	7.50	593	1.26	655	1.08
557	2.00	619	1.14		

**Таблица 2.** Температурные зависимости отношения интенсивностей пиков с массовыми числами 32 и 16, полученные при диффузии кислорода в вакуум до (I) и после (II) окисления аммиака на выходной поверхности серебряного мембранного катализатора

$T, K$	I	II	$T, K$	I	II
525	2.9	12.1	581	11.1	13.6
548	5.0	12.5	591	11.9	13.4
559	7.8	13.6	613	14.2	13.4
570	9.4	13.3	634	15.8	14.2

в реакцию с аммиаком, всегда превосходила значение кислородопроницаемости серебра ( $q$ ) при диффузии кислорода в вакуум в таких же условиях (табл. 1).

Кислородопроницаемость серебряного мембранного катализатора до и после взаимодействия с его выходной поверхностью аммиака оставалась постоянной, что указывало на обратимость адсорбции аммиака и продуктов его окисления на тех же центрах серебра, которые участвуют в процессах выхода диффундирующего кислорода

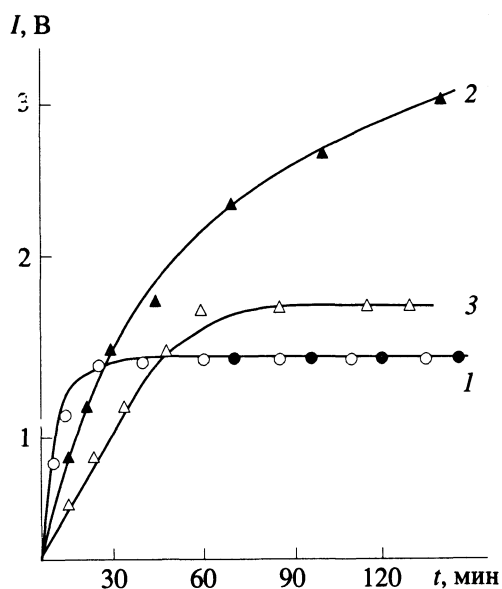
из решетки металла на поверхность и десорбцию его в газовую фазу. Однако при взаимодействии с аммиаком поверхность серебра модифицируется, что изменяет отношение интенсивностей молекулярного и осколочного пиков масс-спектра кислорода, измеренных в газовой фазе в непосредственной близости от выходной поверхности серебряной мембраны до и после окисления аммиака диффундирующим через мембрану кислородом. До контакта аммиака с выходной поверхностью серебряной мембраны снижение температуры приводит к росту интенсивности пика кислорода с массовым числом 16 по отношению к молекулярному пику кислорода, что видно из табл. 2. В работе [4] указано, что при диффузии кислорода в вакуум через тонкие серебряные мембраны переход кислорода из решетки в нелокализованное состояние на поверхности возможен через десорбцию локализованного кислорода в вакуум и последующую адсорбцию в форме I.

После контакта выходной поверхности серебряной мембраны с аммиаком выходящие из решетки на поверхность атомарные частицы кислорода удерживаются в ней и в результате поверхностной диффузии могут рекомбинировать в молекулы, которые десорбируются в вакуум.

Модификация выходной поверхности серебряной мембраны аммиаком не изменила, как видно из кривой 1 рис. 1, длительность установления стационарной интенсивности молекулярного пика кислорода в газовой фазе, контактирующей с выходной поверхностью серебряной мембраны.

Стационарная интенсивность пика атомарного кислорода, определенного методом ЭСИД, была достигнута (кривая 2, рис. 1) почти через два часа после начала напуска кислорода к входной поверхности серебряной мембраны, выходная поверхность которой контактировала с аммиаком, в то время как до взаимодействия с аммиаком для этого потребовался 1 ч (кривая 3, рис. 1). Отсюда следует, что прочная адсорбция аммиака на центрах серебра, свободных от кислорода, адсорбированных в формах I и II, облегчает переход адсорбированных атомарных частиц из состояния II в состояние I, а также увеличивает количество очень прочно адсорбированного кислорода в форме III.

Методом ЭСИД было также исследовано взаимодействие с аммиаком наружной поверхности серебряной трубки, свободной от кислорода. Зарегистрированный при этом масс-спектр соответствовал масс-спектру аммиака. На рис. 2 кривыми 1 и 2 представлены интенсивности пиков с массовыми числами 16 и 17, которые с повышением температуры проходят через максимум с сохранением соотношения между ними, равного табличному значению, что дает основание предположить наличие прочной адсорбции аммиака в молекулярной форме на свободной от кислорода поверхности серебра.



**Рис. 1.** Зависимость интенсивностей пиков  $O_2^+$  (кривая 1, полученная при анализе газовой фазы) и  $O^+$  (кривые 2 и 3, полученные методом ЭСИД) от длительности подачи кислорода к выходной поверхности серебряной мембраны при 623 К. Светлые обозначения – до, темные – после контакта аммиака с выходной поверхностью серебряной мембраны.



В этих опытах парциальное давление аммиака оставалось всегда постоянным, что видно из рис. 2, где кривыми 3 и 4 представлены интенсивности пиков с массовыми числами 16 и 17, зарегистрированные масс-спектрометрически в газовой фазе.

Данные рис. 2 подтверждаются опытами, в которых адсорбция аммиака на серебряных пленках изучалась методом натекания через капилляр. Прочная адсорбция аммиака наблюдалась во всем изученном интервале температур и имела активированный характер. При температурах ниже 333 К, кроме прочной адсорбции аммиака на серебре, была зарегистрирована обратимая адсорбция аммиака, как и при совместном натекании аммиака и кислорода. В этих условиях кислород адсорбировался обратимо и не влиял на величину прочной адсорбции аммиака, а в присутствии прочно адсорбированного кислорода прочная адсорбция аммиака уменьшалась.

Данные кондуктометрических исследований адсорбции аммиака на гранулярных пленках серебра показывают, что обратимо адсорбированный аммиак сообщает поверхности отрицательный заряд: присутствие в адсорбционной ячейке аммиака увеличивает энергию активации электропроводности (кривая 1, рис. 3). Прочно адсорбированные частицы аммиака, остающиеся на поверхности пленки после откачки ячейки, имеют положительный заряд, что снижает энергию активации электропроводности (кривая 2, рис. 3).

Это может быть связано с тем, что аммиак прочно адсорбируется в молекулярной форме с переносом заряда неподеленной электронной пары азота к поверхности серебра. Напротив, обратимая адсорбция аммиака является электроноакцепторной.

Сопоставление данных об адсорбции и каталитических превращениях аммиака на серебре позволяют сделать некоторые выводы о механизме окисления аммиака. Мягкое его окисление до азота, вероятно, идет через промежуточные комплексы, в которых молекула аммиака прочно связана с серебром атомом азота (схема I). На участие атомарного кислорода в мягком окислении аммиака указывает линейная зависимость скорости образования азота от квадратного корня из давления кислорода у входной поверхности серебряного мембранного катализатора.

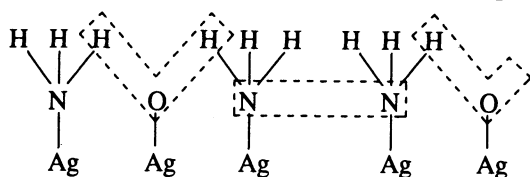


Схема I

Если же кислород поступает в реакционную зону в смеси с аммиаком, то прочная адсорбция кислорода затруднена и взаимодействие по схеме I становится еще более вероятным. Из смеси

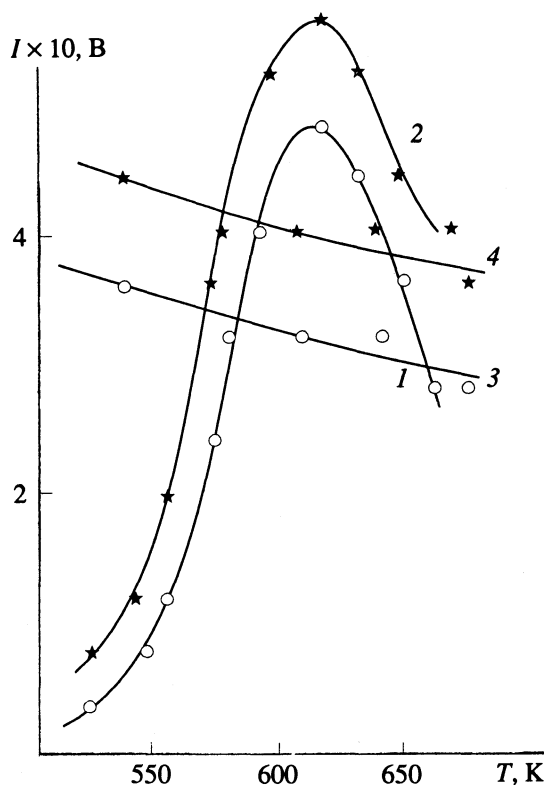


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей пиков с массовыми числами 16 (кривые 1, 3) и 17 (кривые 2, 4) при взаимодействии аммиака с серебряной трубкой. Кривые 1 и 2 получены методом ЭСИД, кривые 3 и 4 – результаты рутинного масс-спектрометрического анализа газовой фазы.

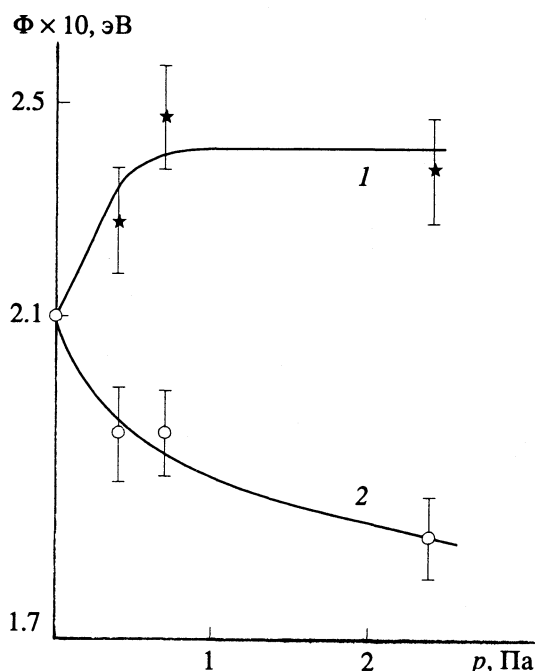


Рис. 3. Влияние равновесного давления аммиака на энергию активации электропроводности гранулярной пленки серебра, измеренную в диапазоне температур 349 - 385 К, в присутствии аммиака (кривая 1), и после его откачки (кривая 2).

аммиака и кислорода не образуется монооксид азота, который был зарегистрирован при окислении аммиака диффундирующим через серебро кислородом. В последнем случае аммиак поступает к поверхности, на которой уже адсорбирован кислород, и взаимодействие, вероятно, происходит по следующей схеме:

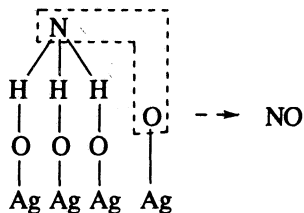


Схема II

Таким образом, введение кислорода в зону окисления аммиака диффузией через серебряный

мембранный катализатор предпочтительно для образования монооксида азота, а при подаче смеси аммиака с кислородом основным продуктом окисления является азот.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гульянова С.Г., Ведерников В.И., Грязнов В.М. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 1. С. 179.
2. Грязнов В.М., Ведерников В.И., Гульянова С.Г. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 1. С. 142.
3. Грязнов В.М., Гульянова С.Г., Колосов Е.Н., Старковский Н.И. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 4. С. 872.
4. Колосов Е.Н., Старковский Н.И., Гульянова С.Г., Грязнов В.М. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1309.
5. Гульянова С.Г., Колосов Е.Н., Старковский Н.И. и др. // Там же. 1989. Т. 63. № 10. С. 2682.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 621.384.6:66.097.3

### МИКРОТВЕРДОСТЬ ОКСИДНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

© 1994 г. Ю. И. Соловецкий\*, И. Н. Воронов\*, В. В. Луниин\*\*

\* НПО "Экорт, Лтд. Ко", Белгород

\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет  
Поступила в редакцию 04.10.93 г.

Для исходных и закоксованных сферических алюмооксидных катализаторов процесса Клауса исследовано распределение по глубине гранулы микротвердости по Виккерсу после радиационно-термической регенерации в пучке ускоренных электронов с энергией 1.2 МэВ. Отмечена основная причина снижения прочности – термический нагрев на стадии прокаливания исходных систем. Экспериментально показано, что при интенсивном радиолизе в порах на глубине максимального тепловыделения (1.5 - 2.5 мм от поверхности сфер) микротвердость по Виккерсу не претерпевает существенного снижения. На основании этого определены области доз и температур регенерации, при которых на локальных участках гранул площадью  $50 \times 10^{-5} \text{ мм}^2$  полностью сохраняется микротвердость.

Наиболее важным показателем для промышленных катализаторов, используемых в высокотемпературных процессах, является механическая прочность, снижение которой при регенерации может привести к возрастанию газодинамического сопротивления реактора вследствие дробления сфер.

Регенерация закоксованных катализаторов гидрообессеривания и катализаторов процесса прямого окисления сероводорода в серу в условиях радиационно-термической обработки (РТО) мощным пучком ускоренных электронов [1, 2] оказалась эффективным способом удаления продуктов уплотнения [3]. В ряде случаев для катализаторов на основе высокопористых оксидов Al и Ti применение РТО приводит к рекристаллизации [4, 5], сопровождающейся локальными перегревами [6], снижающими прочностные свойства оксидных систем. В работе [7] была впервые исследована механическая прочность сфер и экструдатов катализаторов процесса Клауса после регенерации с использованием РТО (пучок ускоренных электронов с энергией 1.2 МэВ).

Несмотря на определенные в [7] области доз и температур регенерации, при которых полностью сохраняется механическая прочность сфер, при промышленных испытаниях радиационно-термической технологии наблюдалось частичное (до 3 мас. %) отслаивание материала контактов. Исследование причин этого явления и отсутствие в настоящее время представления о механизме влияния РТО на микротвердость пористых оксидных систем стало целью данной работы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для характеристики регенерированных при облучении катализаторов сферической формы использовали метод измерения микротвердости по Виккерсу. Нагрузку на индентор (0.010 кг) подбирали с учетом ожидаемого изменения микротвердости – интегральной характеристики материала в локальной области катализатора, затрагивающей участок гранулы площадью  $50 \times 10^{-5} \text{ мм}^2$ . Приводимые числовые данные соответствуют HV<sub>0.01</sub> ГОСТ 9450-60.

В качестве объектов исследования влияния облучения пучком ускоренных электронов на микротвердость оксидных систем был выбран исходный и отработанный катализатор CSR-2 (Япония) одной промышленной партии.

Микротвердость алюмооксидного катализатора процесса Клауса определяли после РТО в пучке ускоренных электронов с энергией 1.2 МэВ. Испытания проводили с помощью микротвердомера ПМТ-3. Гранулы шаровидной формы диаметром 4 - 5 мм размещали в кассете с полимером холодного отверждения. Уровень покрытия фиксирующей смолой ниже максимального диаметра на 1.0 мм. Все образцы срезались алмазным инструментом на уровне максимального диаметра. Поры в зоне воздействия индентора (пирамиды) для повышения оптической контрастности отпечатка заполняли графитом. Число опытов 15 - 17, число измерений от 50 до 2000, статистическая обработка для доверительной вероятности 0.95. На всех образцах измерения начинали на расстоянии  $R \pm 0.05 \text{ мм}$  от геометрической поверхности сферы и вели в направлении ее центра. Микротвердость

Распределение по размерам (%) фракций сферических катализаторов, прошедших РТО, до (I) и после (II) отсева через сито с диаметром ячейки 3 мм

Фракция, мм	I	II
свыше 5	61.6	78.0
от 1 до 5	34.1	21.7
от 0.5 до 1	0.638	-
от 0.25 до 0.5	0.7	0.021
от 0.1 до 0.25	0.461	0.059
от 0.063 до 0.1	0.38	0.09
менее 0.063	2.18	0.13

середины определяли в 6-8 точках каждого направления с шагом 0.5 мм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что появление газообразных продуктов радиолиза [7, 8] приводит к большому перепаду давлений внутри пор и появлению микротрещин, перерождающихся в трещины разрушения [9]. Авторами [7] отмечено снижение механической прочности сфер до 35% при интенсивном радиолизе в порах. В случае радиационно-термической регенерации закоксованных систем это явление может привести к разрушению приповерхностных (до 1.0 мм) слоев материала катализаторов. Причин такого отслаивания может быть несколько:

1) наибольшее выделение тепла при торможении электронного пучка наблюдается на глубине 0.1 - 0.2 мм [10];

2) в области до глубины 1.0 мм у большинства дезактивированных коксованием систем отмечается наибольшая концентрация кокса и практически максимальное заполнение им пор;

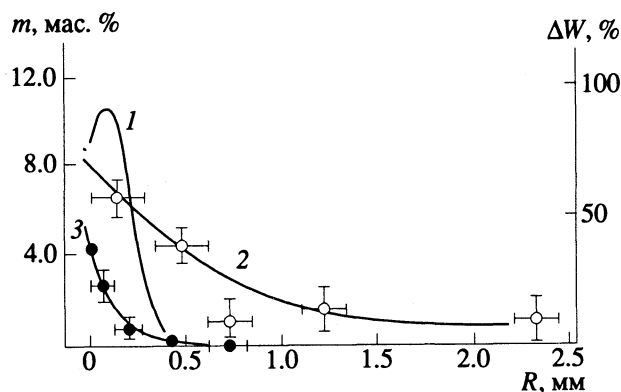


Рис. 1. Расчетное распределение потерь энергии электрона (1) и экспериментальное распределение углерода (2) и железа (3) по глубине гранулы закоксованного катализатора CSR-2.

3) в поверхностных слоях по сравнению с внутренними областями гранулы диффузионные препятствия для транспорта кислорода минимальны, и следовательно, в этой области протекает наиболее интенсивное окисление углерода с образованием газообразных продуктов радиолиза.

Таким образом, в случае разрушения сфер, причиной которой могут быть процессы, протекающие во время радиационно-термической обработки, следует ожидать появления осколков частиц с размерами 0.4 - 0.5 мм. Отметим, что фракции именно с таким размером частиц в основной массе обнаруживались в регенерированном катализаторе: согласно данным ситового анализа (таблица), материал содержит около 3.0% пылевой фракции, размер частиц которой не превышает 0.5 мм.

Для обработки пористых оксидных систем энергетически наиболее выгодным является использование пучка ускоренных электронов с энергией, лежащей в пределах 0.9 - 1.8 МэВ. Расчет средних значений коэффициентов поглощения в слоях материала катализатора проведен при помощи компьютерной программы "Доза" [11], математическая модель которой позволяет строить возможные траектории движения электронов в веществе по методу Монте-Карло. Исследовалась модель сферы закоксованного катализатора, состоящая из  $n$ -слоев оксида алюминия с плотностью 2.8 г/см<sup>3</sup>, чередующихся со слоями газа состава 80% CO<sub>2</sub>, 15% N<sub>2</sub> и 5% O<sub>2</sub>. Толщина слоев оксида алюминия выбиралась равной 30 - 40 нм, что соответствует типичным размерам вторичных частиц материала гранул. Толщина газовых слоев была выбрана с учетом распределения пор по данным ртутной порометрии. Наиболее типичный размер пор 50 - 60 нм.

Таким образом, моделировались условия, возникающие в порах сферы закоксованного катализатора через некоторый промежуток времени облучения электронным пучком в  $E = 1.2$  МэВ. Ввиду малой плотности материала газового слоя изменением соотношения кислород-углекислый газ-азот пренебрегали. Распределение потерь энергии падающего электрона по глубине представлено на рис. 1 (кривая 1) вместе с результатами элементного анализа содержания углерода (кривая 2) и железа (кривая 3) в закоксованном катализаторе CSR-2 после трех лет промышленной эксплуатации.

Для большинства исследованных нами закоксованных сферических катализаторов процесса Клауса на основе оксидов алюминия основная масса кокса была сосредоточена непосредственно в пределах 0.0 - 1.0 мм от геометрической поверхности. Видно, что область максимального выделения тепла при термализации электронов в матрице пористого оксида алюминия практически совпадает с областью гранулы, содержащей

70 - 80 мас. % углерода. Очевидно, что эта область сферы будет дополнительно нагреваться в результате протекающего процесса окисления и радиолиза кокса.

Прежде всего было получено распределение микротвердости по радиусу сферы чистого катализатора, оказавшееся практически линейным (рис. 2, кривая 1). Для оценки влияния температуры на локальную микротвердость материала нами изучены характеристики прокаленных при 973 К в течение 2 ч сфер исходного катализатора (рис. 2, кривая 2). Потеря влаги, основная масса которой десорбируется из систем данного типа при температурах ниже 870 К, приводит к общему снижению микротвердости без изменения формы кривой. Равномерный ход кривых локальной микротвердости характерен для материалов, сохраняющих при прокаливании регулярную микроструктуру с отсутствием трещин разрушения и соответственно с малым изменением исходной механической прочности [7].

Основные изменения микротвердости образцов катализаторов, как следует из результатов, представленных на рис. 2, наблюдаются на стадиях процессов дезактивации (кривая 3). На всей глубине сфер отмечено увеличение среднего значения микротвердости, что связано с заполнением пор продуктами уплотнения. Подъем кривой на глубине до 0.05 мм объясняется наличием в этой области в порах помимо кокса еще и частиц оксидов железа, расположенных в устьях. Длительная работа катализатора в реакции приводит к взаимопроникновению ионов на границе соприкосновения оксидов алюминия и железа и образованию твердого раствора переменного состава, что также способствует увеличению микротвердости приповерхностных слоев (как следствие устойчивости к истиранию): нами не обнаружено отслаивания частиц близкого размера, основная масса которых содержала бы оксид железа. Некоторое снижение среднего значения микротвердости ("провал" в области 0.5 на кривой 3 рис. 2), возможно, связано с различием в плотности слоев, содержащих и не содержащих железо, в условиях, когда поры заполнены коксом и продуктами сульфатирования.

Зависимость микротвердости для гранул регенерированных образцов диаметром 4 - 5 мм после облучения в пучке ускоренных электронов с энергией 1.2 МэВ представлена на рис. 2 (кривая 4). Видно, что РТО приводит к снижению микротвердости и выравниванию хода кривой с увеличением на 25 - 27% исходной микротвердости. Это связано с радиолизом и десорбцией коксовых отложений и образованием большего, по сравнению с дезактивированными образцами, количества твердого раствора. Подъем температуры РТО до 1070 К без резкого повышения мощности пучка электронов и не вызывающий образования

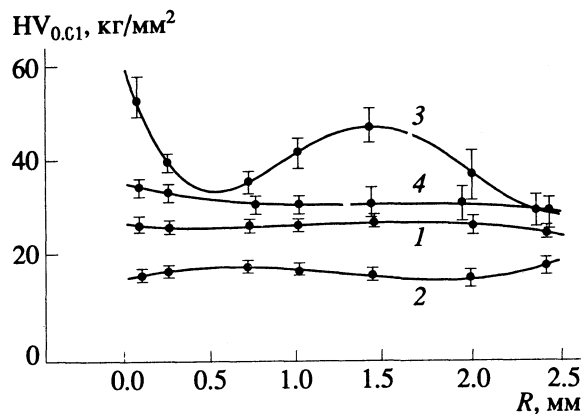


Рис. 2. Распределение микротвердости по глубине сферы катализатора CSR-2: 1 - исходный чистый; 2 - отожженный при 973 К в течение 2 ч; 3 - закоксованный; 4 - регенерированный в пучке ускоренных электронов с  $E = 1.2$  МэВ при 973 К в течение 0.5 ч.

корунда, не изменяет также и прочности системы. Заведомо "жесткие" условия облучения при температурах выше 1070 К разрушают гранулы и не позволяют проводить измерения вследствие резкого снижения микротвердости по всему радиусу.

Отметим, что для образцов катализатора, подвергнутых воздействию пучка ускоренных электронов с энергией 1.2 МэВ при радиационно-термической обработке в течение 30 мин в интервале температур до 970 К, было сделано около 2000 измерений микротвердости на глубине 0.1 - 0.4 мм. Эти данные были получены с целью обнаружить "всплеск" среднего значения микротвердости (полярность не рассматривалась) в области максимального поглощения электронов с энергией 1.2 МэВ и, таким образом, оценить влияние РТО на механические показатели каталитических систем, регенерированных при облучении. Несмотря на достаточно высокое число опытов, мы не заметили изменения среднего значения микротвердости в исследованной области.

Таким образом, проведенные испытания микротвердости сферических гранул алюмооксидных систем в условиях облучения мощными пучками ускоренных электронов с энергией до 2.0 МэВ позволяют утверждать:

стадий, при которой наблюдается снижение начальной микротвердости исходных систем, является обычный термический отжиг;

в процессе промышленного использования катализаторов меняется характер распределения микротвердости по радиусу сферы, наблюдаются участки повышенной микротвердости при общем увеличении ее среднего значения;

при радиационно-термической регенерации в пучке ускоренных электронов с энергией 1.2 МэВ полностью сохраняется среднее значение микротвердости при выравнивании кривой

распределения по радиусу гранулы, что положительно сказывается на механической прочности объектов.

Авторы выражают признательность Е.В. Бративник за помощь в проведении измерений микротвердости и С.В. Жаберову за оценку распределения сфер катализаторов по размерам частиц.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аджиев А.Ю., Адигамов Б.Я., Лунин В.В. и др. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 434.
2. Адигамов Б.Я., Луний В.В., Мирошниченко И.И. и др. // Там же. 1990. Т. 31. № 3. С. 666.
3. Adigamov B.Ya., Lunin V.V., Miroschnichenko I.I., Solovetsky Y.I. // J. Radiation Phys. and Chem. 1990. V. 35. № 4 - 6. P. 473.
4. Воронин А.П., Неронов В.А., Мелехова Т.Ф. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 6. С. 1393.
5. Воронин А.П., Неронов В.А., Болдырев В.В. и др. // Порошковая металлургия. 1982. № 8. С. 38.
6. Неронов В.А., Мелехова Т.Ф., Татаринцева М.И. и др. // Там же. 1988. № 2. С. 25.
7. Лунин В.В., Рябченко П.В., Соловецкий Ю.И. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 444.
8. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газом и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
9. Prescott T.W.L., Webb F.S. // Trans. Inst. Chem. Eng. 1972. V. 50. P. 21.
10. Болдырев В.В., Воронин А.П., Ляхов Н.З., Канюков Б.К. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1990. Т. 35. № 5. С. 540.
11. Горбачева И.И., Девяткин В.С., Лысенко С.Л., Шульга С.А. Описание математической модели расчета и работы компьютерной программы "Доза" // НПП "Инверсия". Владимир, 1992. С. 1 - 14.

УДК 541.123,537.311.33

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

© 1994 г. С. А. Лынин, П. П. Москвин, Е. В. Пшеничнов, И. В. Саенко

Научно-исследовательский институт "Домен", Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 06.07.92 г.

Получены дифференциальные уравнения баланса вещества, описывающие процесс кристаллизации твердых растворов марганец-цинковых шпинелей вертикальным методом Бриджмена с подпиткой. Граничными условиями для формулировки краевой задачи служили уравнения фазового равновесия кристалл-расплав-газ, полученные в приближении теории ассоциированных растворов с учетом комплексов сложного состава в жидкой фазе. Разработан алгоритм решения системы уравнений баланса вещества в расплаве.

Монокристаллы марганец-цинковых ферритов используются в промышленном производстве активных сред магнитных головок, работающих на различных частотах. Производительность установок и выход годного твердого раствора во многом определяется выбором режима кристаллизации материала. Первым приближением в описании процесса кристаллизации служат данные о фазовых равновесиях в ростовой системе. Такого рода информация получена нами в работах [1 - 3] в приближении теории ассоциированных растворов. Однако этих данных оказывается недостаточно для построения более точной модели кристаллизации многокомпонентного кристалла. Действительно, даже незначительное отклонение системы от равновесного состояния, приводящего к кристаллизации материала, может значительно изменить как состав выращиваемого твердого раствора, так и параметры последующего изделия. Поэтому совокупность уравнений фазового равновесия необходимо дополнить кинетическими представлениями о процессе кристаллизации. Такого рода моделирование позволит эффективно управлять режимом работы подпитывающего устройства, скоростью выращивания материала, учитывать количество летучего компонента, перешедшего в газовую фазу и т.д.

Типичная конструкция ростового узла, в котором выращивают монокристаллы марганец-цинкового феррита, приведена на рис. 1 [4]. Кристаллизация твердого раствора осуществляется при перемещении тигля в низкотемпературную зону реактора в поле градиента температуры. В верхнюю часть расплава из подпитывающего устройства поступают определенным образом дозированные расплавленные основные компоненты. Процесс протекает в проточной воздушной либо кислородной атмосфере.

Типичная высота столба жидкости при выращивании материала вертикальным методом Бриджмена находится на уровне 40 мм. Оценка критического числа Релея показывает, что при отмеченных условиях кристаллизации в основном объеме расплава должна возникать свободная конвекция. Действительно, расчеты по выражению [5]:

$$Ra = \frac{g}{\nu} L^3 \left[ \sum_{i=1}^4 \Phi_i \frac{\Delta x_i}{D_i} + \beta \frac{GL}{a} \right],$$

где  $L = 40$  мм,  $\nu = 1.3 \times 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_i = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с – высота расплава, кинематическая вязкость и коэффициент диффузии;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\Phi_i, \beta$  – концентрационный и температурный коэффициенты объемного расширения;  $G = 10$  град/см – градиент температуры в зоне кристаллизации;  $\Delta x_i$  – разность концентраций компонентов между верхней частью расплава и на межфазной границе кристалл-расплав;  $a$  – коэффициент температуропроводности, показывают существенное превышение критического значения, находящегося на уровне ~1100. При этом основной вклад в рассчитываемую величину составила вторая компонента выражения, ответственная за термоконвекцию. При отсутствии достоверной информации о термодинамических свойствах расплава марганец-цинкового феррита при оценке числа Релея использовались справочные данные для материалов того же гомологического ряда [6].

Исходя из полученного результата, можно сформулировать следующий подход к решению задачи массопереноса в ростовой системе. Предполагается, что в основном объеме расплава происходит полное перемешивание компонентов, тогда как скорость роста материала ограничена диффузией основных составляющих через пограничный слой, образующийся вблизи границы

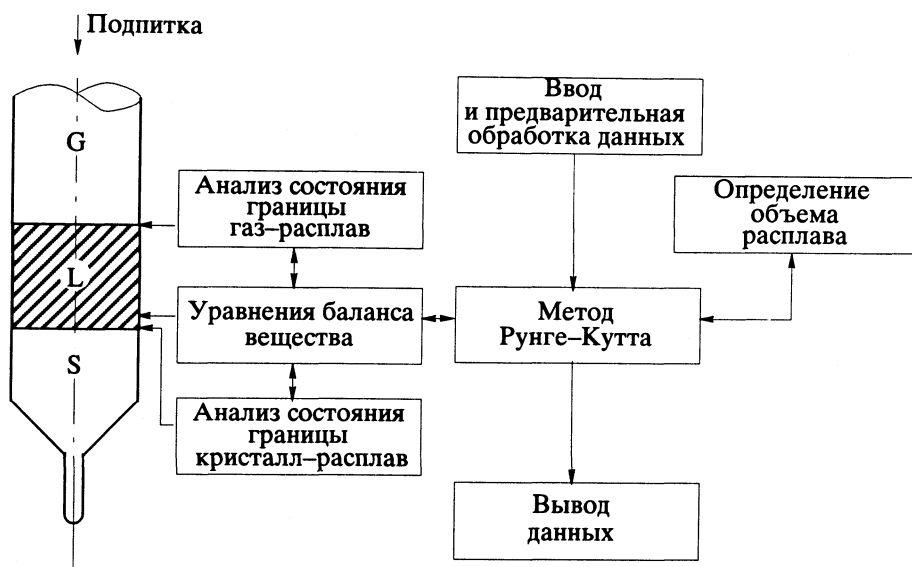


Рис. 1. Схема выращивания кристаллов вертикальным методом Бриджмена с подпиткой и блок-схема работы моделирующей программы; S, L, G – твердая, жидкая и газовая фазы соответственно.

раздела кристалл–расплав. Иными словами, для расчетов распределения компонентов вблизи границы раздела расплав–кристалл использовалось приближение Бартона–Прима–Слихтера, а массообмен в основном объеме расплава подчиняется условию полного перемешивания.

Такая модель предполагает возможность распространения приближения независимой диффузии, справедливой для разбавленных сред, на случай концентрированных растворов. По-видимому, в настоящее время это единственный подход, позволяющий описать диффузию в случае, когда нельзя явно выделить маточную среду массопереноса. Тогда в приведенных выражениях коэффициенты диффузии следует рассматривать как параметры взаимодиффузии. Условие сохранения массы компонента при его переносе через межфазную границу накладывает следующую

взаимосвязь между равновесными концентрациями и скоростью массопереноса:

$$\frac{c_s}{c} (x_{si} - x_{oi}) = (x_{oi} - x_{\delta i}) \left[ \exp\left(-\frac{R\delta}{D}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (1)$$

где  $x_{\delta i}$  и  $x_{oi}$  – концентрации компонента  $i$  в объеме жидкой фазы и равновесная на межфазной границе;  $\delta$  – толщина пограничного слоя;  $R$  – скорость роста твердого раствора;  $c_s/c$  – отношение плотностей расплава и кристалла. В выражениях (1) предполагается, что все коэффициенты диффузии одинаковы и в используемом на практике температурном интервале кристаллизации твердого раствора (1600 – 1650°C) постоянны и их значение составляет  $\sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Это типичное значение скорости диффузионного массопереноса в жидкой фазе для целого ряда систем в тепловых условиях их эффективного выращивания.

Состав основного объема жидкой фазы изменяется за счет расхода основных компонентов на процесс кристаллизации, поступления вещества из подпитывающего устройства, а также из-за испарения летучих составляющих (рис. 1). В рассматриваемом случае наиболее интенсивно с газовой фазой взаимодействуют кислород и цинк. Оценка изменения концентрации компонентов в расплаве со временем за счет испарения производилась на дериватографе Q1500-D по стандартной методике.

Дериватограмма плавления и кристаллизации образца марганец-цинкового феррита приведена на рис. 2. На линии ДТА отчетливо наблюдаются два пика при  $\sim 1880$  и  $\sim 1875$  К, отвечающие точкам плавления и затвердевания твердого раствора. Некоторое различие в полученных значениях характеристических температур связано не только с кинетическими эффектами при нагреве

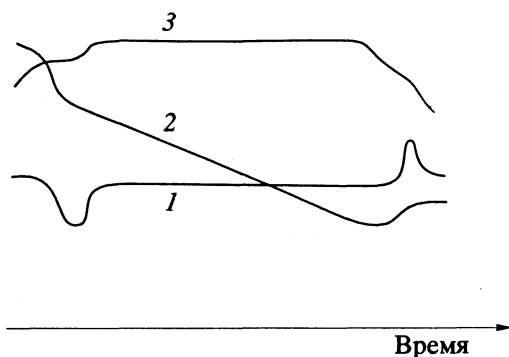


Рис. 2. Дериватограмма нагрева и охлаждения образца марганец-цинкового феррита на воздухе: 1 – линия ДТА, 2 – масса образца, 3 – изменение температуры в системе (скорость нагрева и охлаждения – 15 К/ч).



и охлаждении образца с достаточно высокими скоростями, но и с изменением состава расплава после высокотемпературной выдержки. Действительно, необратимое испарение цинка, а также массообмен объема расплава и газовой среды по кислороду смещает фигуративную точку кристаллизации по диаграмме состояния от исходной. Сказанное подтверждается графиком изменения массы образца в процессе эксперимента (рис. 2). Резкое изменение массы образца за малые промежутки времени при плавлении и кристаллизации объясняется интенсивным испарением или поглощением избыточного или недостающего кислорода по сравнению с его равновесной концентрацией. Монотонное уменьшение массы расплава после плавления естественно связать не только с потерей расплавом кислорода, но и с испарением сильно летучего цинка.

Таким образом, строго говоря, описание процесса массообмена в жидкой фазе должно основываться на представлениях термодинамики открытых систем. В то же время наши оценки изменения состава расплава при его контакте с газовой фазой показывают, что вариации содержания компонентов не превышают 5 отн. %. Поэтому с указанной точностью ростовую систему можно рассматривать как консервативную и использовать это приближение для составления уравнения сохранения вещества в объеме жидкой фазы.

Содержание компонента  $i$  ( $i = \text{Zn, Mn, Fe, O}$ ) в текущий момент времени равно  $x_i = n_i/n$ , где  $n_i$  —

число молей компонента  $i$ ;  $n = \sum_{i=1}^4 n_i$  — общее число молей в расплаве. В течение процесса за время  $\Delta t$  состав расплава изменяется в соответствии с выражением

$$x_i(t + \Delta t) = \frac{x_i n - \Delta n_i^k + \Delta n_i^n - \Delta n_i^h}{n + \sum_{i=1}^4 (\Delta n_i^n - \Delta n_i^k - \Delta n_i^h)}$$

где  $\Delta n_i^n = \nu m x_{si}^n / A$  — количество компонента  $i$ , падающее в расплав из подпитывающего устройства;  $\nu, m$  — частота подачи гранул в подпитывающий тигель ( $\text{ч}^{-1}$ ), и масса подпитывающих гранул;  $x_{si}^n$  — содержание компонента  $i$  в подпитке;  $\Delta n_i^k = RS \Delta t_i d^s x_{si} / A$  — число молей компонента, ушедшего на кристаллизацию;  $R$  — скорость роста;  $S$  — сечение тигля;  $x_{si}$  — содержание компонента  $i$  в растущей твердой фазе;  $\Delta n_i^h = \mu_i S n_i \Delta t$  — число молей компонента  $i$ , испарившегося из расплава;  $\mu_i$  — константа испарения;  $A$  — атомная масса,  $d^s$  — плотность твердой фазы.

Рассматривая последующее и предыдущее состояния расплава и переходя к пределу при

$\Delta t \rightarrow 0$ , получаем следующее дифференциальное уравнение баланса вещества:

$$\dot{x}_i = \frac{\nu m}{V_i c} (x_{si}^n - x_i) - \frac{c^s RS}{c V_i} (x_{si} - x_i) - \mu_i S x_i V_i \quad (2)$$

В каждый текущий момент времени кристаллизации объем и высота расплава вычисляются в соответствии с условием баланса вещества в жидкой фазе по выражению

$$\dot{V}_i^+ = V_i + \int_0^t \left( \frac{\nu m}{c} - \frac{R S c^s}{c} - \mu_i S x_i V_i \right) dt.$$

Неизвестными в уравнениях (2) параметрами являются константы испарения цинка и кислорода. Достаточно быстрое изменение массы образца при плавлении и кристаллизации позволяет предположить, что по кислороду в расплаве достигается состояние, близкое к термодинамически равновесному. Поэтому его концентрацию можно определить по закону Рауля–Генри и, следовательно, исключить из рассмотрения кинетический параметр, определяющий скорость испарения кислорода. Косвенным обоснованием высказанного предположения служит и то обстоятельство, что концентрация кислорода в расплаве существенно превышает содержание цинка (соответственно  $\sim 0.5689$  и  $\sim 0.045$  ат. доли [2, 3]). Отметим, что поток вещества и, следовательно, скорости массообмена между средами во многом определяются растворимостью компонента.

Скорость испарения цинка является сложной функцией газодинамических условий обтекания тигля потоком газовой смеси. Применить для поиска этой величины данные дериватографических измерений практически невозможно из-за существенного различия состояния газовой фазы в камере дериватографа и в ростовой системе. Поэтому значение этой величины оценивалось путем сопоставления данных, рассчитанных в соответствии с уравнениями (2), с экспериментальными результатами по изменению состава твердого раствора вдоль оси слитка [4], закристаллизованного в известных условиях. Наилучшее совпадение между экспериментальными и расчетными данными достигалось при  $\mu_{\text{Zn}} = 0.001 \text{ ч}^{-1} \text{ см}^{-2}$ . В то же время описать экспериментальные результаты [7] оказалось возможным, лишь увеличивая  $\mu_{\text{Zn}}$  до 0.002. Подобный результат объясняется различием в состоянии газовой среды в сопоставляемых экспериментах.

Дифференциальные уравнения (2) совместно с пограничными условиями (1) и выражениями для поиска концентраций компонентов на межфазных поверхностях из работы [3] решались численными методами. При этом интегрирование дифференциальных уравнений осуществлялось методом Рунге–Кутты, а поиск корней трансцендентных уравнений баланса вещества и концентраций

компонентов на межфазных границах – методом Брауна.

В качестве исходной информации для расчета служили параметры процесса роста, т.е. температура на межфазных границах, давление кислорода, состав исходной жидкой фазы и подпитки, частота подачи подпитки, скорость опускания тигля и т.д. В результате расчета получали распределение состава вдоль оси кристалла, состав расплава, его объем, высоту, размер выращенного кристалла.

Схема функционирования вычислительной программы приведена на рис. 1. После ввода начальной информации и ее предварительной обработки начинается интегрирование дифференциальных уравнений. Это, в свою очередь, требует обращения к блокам определения концентраций компонентов на межфазных границах, а также вычисления объема жидкой фазы.

Разработанные представления позволяют выявить основные закономерности процесса выращивания твердого раствора методом Бриджмена

с подпиткой. Результаты расчетов и анализ тенденций в поведении системы приведены во второй части работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лынин С.А., Москвин Г.П., Пшеничников Е.В., Саенко И.В.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1179.
2. *Лынин С.А., Москвин П.П., Пшеничников Е.В., Саенко И.В.* // Там же. 1991. Т. 65. № 5. С. 1184.
3. *Лынин С.А., Москвин П.П., Пшеничников Е.В., Саенко И.В.* // Там же. В печати.
4. *Москвин П.П., Саенко И.В.* // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по термодинамике и технологии ферритов. Ивано-Франковск, 1988. С. 55.
5. *Small M.B., Crossley I.* // J. Crystal Growth. 1974. V. 27. P. 35.
6. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
7. *Berben Th.Y., Perduijn O.Y.* // Proceeding Intern. Conference. Japan, 1980.

УДК 541.123,537.311.33

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

© 1994 г. С. А. Лынин, П. П. Москвин, Е. В. Пшеничнов, И. В. Саенко

Научно-исследовательский институт "Домен", Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 06.07.92 г.

На основе представлений о диффузионном массопереносе через пограничный слой кристалл-расплав в условиях полного перемешивания компонентов в основном объеме жидкой фазы, а также с учетом наличия термодинамического равновесия на межфазных границах проанализированы основные тенденции в термодинамическом поведении системы при росте марганец-цинкового феррита. Выработаны рекомендации по оптимизации технологических режимов получения материала. С помощью применения разработанных программ в цикле управления процессом выращивания получен высокооднородный материал с заданными свойствами длиной до 500 мм при диаметре 80 мм с точностью поддержания состава не хуже 0.005 ат. доли.

В первой части работы предложена термодинамическая модель и получены математические выражения, описывающие кристаллизацию твердых растворов марганец-цинковых ферритов вертикальным методом Бриджмена с подпиткой. Разработанный пакет вычислительных программ позволяет моделировать всевозможные условия выращивания твердого раствора. Рассмотрим основные тенденции в поведении ростовой системы.

На рис. 1 представлено распределение компонентов в расплаве при росте кристалла состава  $Zn_{0.35}Mn_{0.51}Fe_{2.14}O_4$ . Как следует из рисунка, диффузионные профили основных компонентов достаточно пологие. Это является следствием высокой скорости массопереноса компонентов в жидкой фазе и незначительного отличия коэффициентов распределения макрокомпонентов от единицы. Поэтому даже при достаточно высокой скорости кристаллизации  $\sim 2$  мм/ч эффективные коэффициенты распределения незначительно отличаются от равновесных. Это находит свое подтверждение в неплохом соответствии расчета фазовых равновесий с экспериментальными данными. В то же время влияние скорости роста кристалла на его состав и температуру кристаллизации отчетливо видно на рис. 2, где приведена взаимосвязь между температурой фазового перехода, скоростью роста и составом жидкой фазы, обеспечивающих получение твердого раствора  $Zn_{0.35}Mn_{0.51}Fe_{2.14}O_4$ . Возможность получения твердого раствора одного и того же состава из расплава с разным содержанием компонентов не противоречит фазовой диаграмме, где существует однозначная связь между содержанием вещества в сосуществующих фазах, а лишь отражает кинетический эффект трансформации равновесных коэффициентов распределения в эффективные.

В литературе приведены данные по распределению компонентов твердого раствора вдоль оси слитка, выращенного нормальной кристаллизацией [1], и при выращивании с подпиткой [2]. Эти данные использованы как для подтверждения применимости разработанной модели к описанию процесса роста, так и для определения константы испарения цинка. К сожалению, в работе [1] авторы не указывают точное значение скорости кристаллизации, а лишь только оговаривают диапазон ее значений от 1 до 2 мм/ч. Варьируя одновременно скорость роста и константу испарения цинка, можно добиться хорошего соответствия

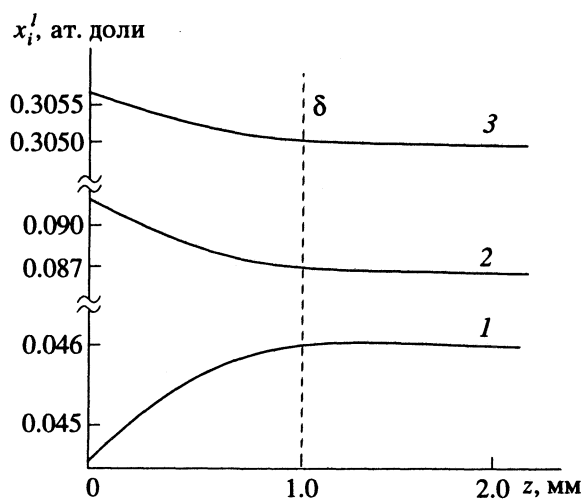


Рис. 1. Распределение основных компонентов (1 - Zn, 2 - Mn, 3 - Fe) в области межфазной границы расплав-кристалл при выращивании твердого раствора  $Zn_{0.35}Mn_{0.51}Fe_{2.14}O_4$  при  $R = 2$  мм/ч,  $p_{O_2} = 1$  атм; состав исходной жидкой фазы  $x_{\delta,Zn} = 0.046$ ,  $x_{\delta,Mn} = 0.0875$ ,  $x_{\delta,Fe} = 0.3055$  ат. доли;  $z$  - координата, направленная в объем расплава,  $\delta$  - толщина пограничного слоя.

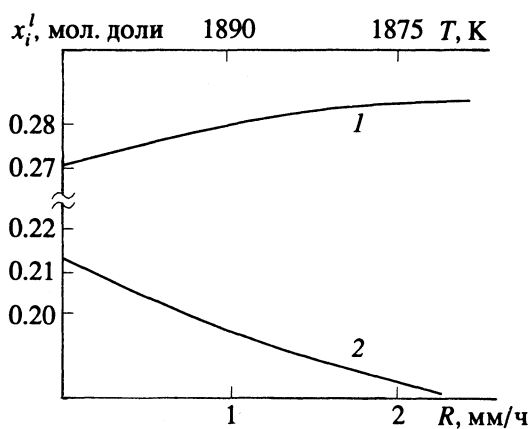


Рис. 2. Зависимости состава твердого раствора марганец-цинкового феррита и его температуры плавления от скорости кристаллизации из жидкой фазы с  $x_{\text{ZnO}} = 0.17$  и  $x_{\text{MnO}} = 0.325$  мол. доли; 1 – MnO, 2 – ZnO.

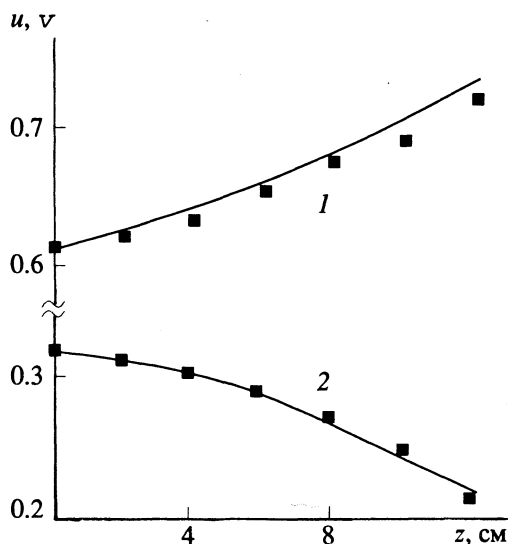


Рис. 3. Распределение компонентов вдоль оси выращенного твердого раствора  $\text{Zn}_u\text{Mn}_v\text{Fe}_{3-u-v}\text{O}_4$  при скорости роста 2 мм/ч и константе испарения цинка  $\mu_{\text{Zn}} = 0.0005 \text{ см}^{-2} \text{ ч}^{-1}$  (давление кислорода в системе 0.21 атм): точки – экспериментальные данные [1], 1 – v, 2 – u.

расчетов с экспериментами (рис. 3). Само же значение константы испарения при такой оценке следует рассматривать как приближенное с точностью до порядка.

Более полная информация о взаимосвязи свойств кристалла с параметрами его получения представлена в работе [2]. Результаты расчетов и экспериментальные данные по распределению компонентов вдоль оси слитка приведены на рис. 4. В этом случае состав твердой фазы выражен через мольные доли исходных оксидов. В технологических расчетах довольно часто состав твердого раствора выражают таким образом из-за более легкого сравнения параметров

монокристалла с его поликристаллическим аналогом, спеченным из оксидов ZnO, MnO и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Как следует из рис. 4, при величине  $\mu_{\text{Zn}} = 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ ч}^{-1}$  наблюдается вполне удовлетворительное соответствие расчетов и экспериментов как по тенденции изменения, так и в количественном отношении. Полученные результаты подтверждают применимость предложенной модели и позволяют использовать ее следствия для прогнозирования условий получения материала заданного состава.

Представляется полезным провести анализ решения уравнения баланса вещества в простейшем случае, когда константа испарения, коэффициент распределения, скорость роста и высота слоя расплава постоянны. Тогда решение уравнения (2) из первой части работы для одного компонента представляется в виде:

$$x(t) = x^{\text{кон}} + (x^{\text{нач}} - x^{\text{кон}}) \exp(-t/\tau),$$

$$\tau = \left[ A + \frac{c_s R}{c L} (K - 1) + \mu S \right]^{-1}, \quad (1)$$

$$x^{\text{кон}} = A x_s^n \tau, \quad A = \frac{v m}{c L S},$$

где  $x^{\text{нач}}$ ,  $x^{\text{кон}}$  – исходная и конечная концентрации компонента,  $\tau$  – время релаксации состава расплава. Как следует из формулы (1), изменение состава жидкой фазы происходит в интервале от своего начального значения до концентрации, определяемой подпиткой. При этом изменение концентрации происходит по экспоненциальному закону. Такое поведение системы означает, что расплав с течением времени как бы “забывает” свое исходное состояние и переходит в состояние, определяемое составом подпитки.

Полезно оценить время такого переходного процесса. Для типичных условий выращивания расчеты по формуле (1) дают  $\tau \approx 10$  мин, т.е. переходный процесс проходит достаточно быстро. Такой результат позволял бы надеяться на высокую эффективность в управлении составом растущего кристалла. Однако более точная оценка, выполненная численными методами с учетом взаимосвязи поверхностных концентраций, нестабильности высоты расплава из-за изменения тепловых условий роста по мере перемещения тигля в рабочей зоне нагревателя и т.д., показала, что переходный процесс продолжается несколько десятков часов в зависимости от степени возмущения, вносимого в систему. На практике это означает, что в случае неточного выбора состава исходной жидкой фазы или сильного отклонения режима роста от оптимального вернуть систему в заданный интервал кристаллизации может оказаться достаточно сложной задачей. При этом даже ее успешное решение приведет к существенному снижению выхода материала заданного состава.

Отмеченный эффект накладывает достаточно жесткие ограничения на выбор состава исходной

жидкой фазы на начальной стадии кристаллизации, когда осуществляется процесс затравливания кристалла с выходом на рост твердого раствора заданного состава. На практике режим затравливания осуществляется смачиванием затравки исходным расплавом с последующей его кристаллизацией без подпитки вдоль конической части тигля. Подпитка начинается в тот момент времени, когда состав нормально кристаллизующего вещества выходит на заданный. Точное определение времени включения подпитки, а также состава исходного расплава и подпитки сведет к минимуму длительность переходного процесса. Такого рода информация была получена при помощи разработанной модели. Расчетная взаимосвязь между составами исходной жидкой фазы, подпиткой и содержанием компонентов в растущем кристалле для практически важных составов твердого раствора приведена на рис. 5. Концентрации компонентов в фазах выражены через составы соответствующих оксидов.

Приведенные данные используются нами при выращивании твердых растворов и позволяют использовать практически весь цилиндрический объем получаемого слитка для изготовления изделий.

Полезно оценить степень влияния параметров технологического процесса на устойчивость получения однородного материала при воздействии на ростовую систему возмущающих факторов. Так, расчеты показывают, что вариации скорости роста и высоты расплава вызывают примерно одинаковое по величине изменение состава растущей фазы. Следовательно, корректировать состав кристалла возможно, не только изменяя темп и состав подпитки, но и меняя скорость кристаллизации. В то же время степень влияния флуктуаций высоты расплава существенно зависит от ее абсолютного значения. При этом с ростом объема жидкой фазы процесс становится более устойчивым. Однако чрезмерное увеличение высоты расплава нецелесообразно вследствие возрастания времени установления квазистационарного концентрационного режима в расплаве после действия внешнего возмущения. Учитывая практически ограниченный диапазон в управлении скоростью роста, следует признать, что корректировка режима работы подпитывающего устройства должна быть более эффективным способом воздействия на процесс роста.

Проведенный численный анализ позволил проанализировать влияние различных технологических факторов на состав и свойства выращиваемого материала. Применение вычислительных программ в цикле управления установками метода Бриджмена позволило выращивать твердые растворы марганец-цинкового феррита длиной до 500 мм с отклонением состава не более 0.005 ат. доли. Полученные результаты доказывают, что термодинамическая модель диффузионно-ограниченной кристаллизации может с

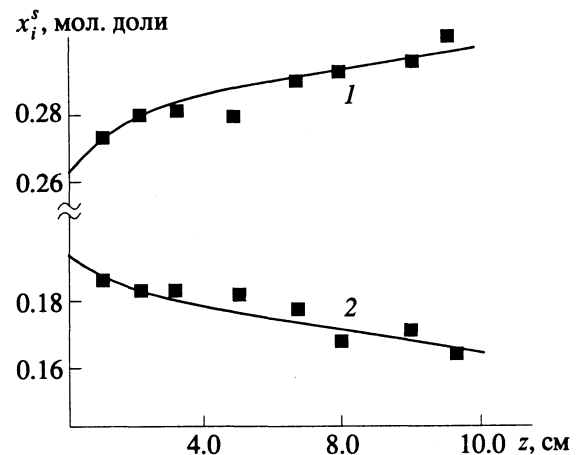


Рис. 4. Распределение компонентов вдоль оси слитка твердого раствора, полученного при скорости роста 2 мм/ч, давлении кислорода 1 атм,  $x_{ZnO} = 0.1756$  мол. доли,  $x_{MnO} = 0.2986$  мол. доли,  $L = 5$  см; частота подачи гранул  $v = 27 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\mu_{Zn} = 0.001 \text{ см}^{-2} \text{ ч}^{-1}$ ; точки – экспериментальные данные [2], 1 – MnO, 2 – ZnO.

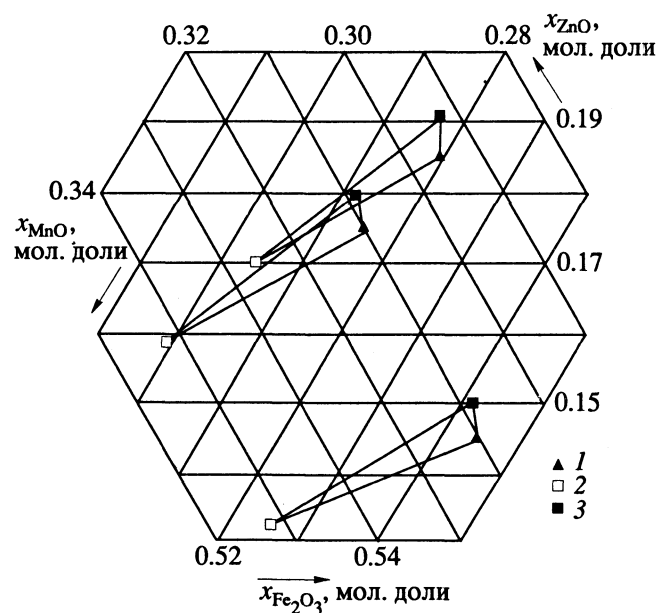


Рис. 5. Взаимосвязь составов исходной жидкой фазы и состава подпитки с содержанием компонентов в растущем кристалле, обеспечивающая получение наиболее широко используемых марганец-цинковых ферритов: 1, 2, 3 – составы кристалла, исходной жидкой фазы и подпитки.

успехом применяться к описанию процесса роста магнитных растворов со структурой шпинели.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berben Th.Y., Perduijn O.Y. // Proceeding Intern. Conference. Japan, 1980.
2. Москвин П.П., Саенко И.В. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по термодинамике и технологии ферритов. Ивано-Франковск, 1988. С. 55.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 541.124.2+541.15+541.18.041+546.98

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ Pd<sup>2+</sup>  
И КОАГУЛЯЦИЯ МЕТАЛЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 1994 г. Б. Г. Ершов, Н. Л. Сухов, Д. А. Троицкий

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 22.07.93 г.

Показано, что ионы Pd<sup>2+</sup> восстанавливаются до металла в водных растворах хлорной кислоты, содержащих добавки спирта или муравьиной кислоты. Методом импульсного радиолиза установлено, что ион Pd<sup>+</sup> образуется при восстановлении Pd<sup>2+</sup> радикалом R через стадию возникновения промежуточного комплекса PdR<sup>2+</sup>, где R – H, COOH, CH<sub>2</sub>OH и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH. Выявлены промежуточные этапы образования коллоидов различных размеров, спектры поглощения которых находятся в хорошем согласии с расчетами оптического поглощения по теории Ми. Изучена кинетика коагуляции металла и показано, что время индукции появления коллоидов и время полупревращения уменьшаются с увеличением поглощенной дозы.

Действие ионизирующего излучения ( $\gamma$ -кванты, ускоренные электроны и др.) на водные растворы, содержащие добавки органических соединений (спирты, кислоты и др.), приводит к образованию короткоживущих химически очень активных частиц радикальной природы, обладающих высоким восстановительным потенциалом – гидратированного электрона ( $e_{aq}^-$ ), атома водорода и органических радикалов. Эти частицы способны восстановить ионы многих металлов, если таковые присутствуют в растворе. Первыми продуктами восстановления являются атомы или ионы металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления, которые участвуют в последующих реакциях восстановления, диспропорционирования, образования кластеров и, наконец, нуклеации с возникновением металла в коллоидной форме [1]. При отсутствии в растворе соединений, стабилизирующих коллоиды, процесс восстановления чаще всего завершается выделением осадка металла. Радиационно-химическое восстановление ионов двухвалентного палладия до металла происходит через промежуточную стадию образования Pd(I) как в слабощелочном [2], так и в кислом водных растворах. В слабощелочном растворе использовалась соль Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и уже спустя 160 мкс после действия импульса ускоренных электронов наблюдалось широкое бесструктурное поглощение во всей УФ- и видимой областях, принадлежащее коллоидному палладию [2]. Раствор приобретал темную окраску, и за короткое время выделялся черный осадок.

По нашему мнению, быстрая коагуляция палладия в этих условиях обусловлена, в первую очередь, присутствием ионов OH<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup>, которые обладают способностью хемосорбироваться на золях металла. Нейтрализация положительного заряда

золя изменяет структуру двойного электрического слоя и резко снижает его устойчивость. Так, присутствие подобных ионов в малой концентрации (10<sup>-5</sup> моль/л) сокращает время коагуляции серебра с десятков минут до нескольких миллисекунд [3, 4]. В кислых растворах использовались HClO<sub>4</sub> и соль Pd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Индифферентные ионы ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> оказывали ускоряющее влияние на коагуляцию металла только вследствие увеличения ионной силы раствора. Этот эффект существенно менее выражен, и поэтому процесс агломерации был значительно более длительным.

Цель данной работы – изучение радиационно-химического восстановления ионов Pd<sup>2+</sup> и коагуляция металла в кислых водных растворах с использованием метода импульсного радиолиза.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на установке импульсного радиолиза на базе ускорителя У-12 (энергия электронов 5 МэВ,  $\tau_{имп} = 2.3$  мкс, доза за импульс до 50 Гр) с автоматизированной системой регистрации короткоживущих продуктов СКРИБ-177 (временное разрешение от 2 мкс до 500 с) с использованием миниЭВМ “Искра-226” [5]. Концентрированный раствор Pd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в хлорной кислоте готовили из трижды переосажденного оксида палладия, полученного после растворения металла в царской водке. Разбавление до требуемой концентрации Pd<sup>2+</sup> проводили 1 М хлорной кислотой. Использовали химически чистые (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH. Для удаления кислорода растворы барботировали аргоном в течение 1 ч.

Аквакомплекс Pd<sup>2+</sup> обладает собственным интенсивным поглощением в УФ-области, поэтому

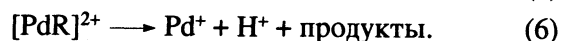
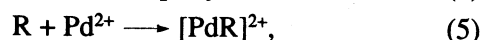
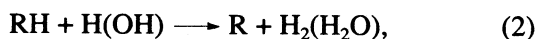
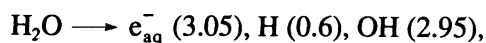
максимальная концентрация Pd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, используемая нами, составляла  $3 \times 10^{-4}$  моль/л.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Восстановление ионов Pd<sup>2+</sup>

В согласии с полученными нами экспериментальными данными, после действия электронного импульса на деаэрированные  $5 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-4}$  моль/л растворы Pd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в 0.1 - 1.0 моль/л HClO<sub>4</sub>, содержащие в качестве акцепторов радикалов (Н изопропиловый, метиловый спирты или HCOOH, спустя ~100 мкс формируется полоса оптического поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 290$  нм, принадлежащая иону Pd<sup>+</sup> (рис. 1). Результаты настоящего исследования позволяют уточнить механизм его образования, а также определить значения констант скорости соответствующих реакций и коэффициент экстинкции Pd<sup>+</sup>. На рис. 2 точками показана типичная экспериментальная кинетическая кривая изменения оптической плотности при 290 нм. Видно, что по завершении импульса происходит быстрое просветление раствора, которое спустя 30 - 50 мкс сменяется медленным нарастанием оптического поглощения. Указанная особенность изменения поглощения во времени является общей для изопропилового, метилового спиртов и HCOOH. Она объясняется сложным механизмом восстановления ионов Pd<sup>2+</sup>, включающим на первом этапе взаимодействие иона Pd<sup>2+</sup> с органическим радикалом R с образованием комплекса [PdR]<sup>2+</sup> и на втором - распад комплекса с образованием иона Pd<sup>+</sup>. Быстрое начальное снижение оптической плотности вызвано связыванием радикалами R ионов Pd<sup>2+</sup>, поглощающих при этих длинах волн ( $\epsilon_{290}(\text{Pd}^{2+}) = 3 \times 10^3$  л/(моль см)), в комплекс [PdR]<sup>2+</sup>, который, по-видимому, поглощает в глубокой УФ-области и дает незначительный вклад в поглощение при 290 нм. Последующий распад комплекса сопровождается образованием ионов Pd<sup>+</sup>, имеющих интенсивное поглощение с максимумом при 290 нм.

Нами был проведен компьютерный расчет кинетики образования ионов Pd<sup>2+</sup>. Использовалась следующая схема реакций:



Здесь RH - органическое соединение и R - образующийся радикал ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH для изопропилового

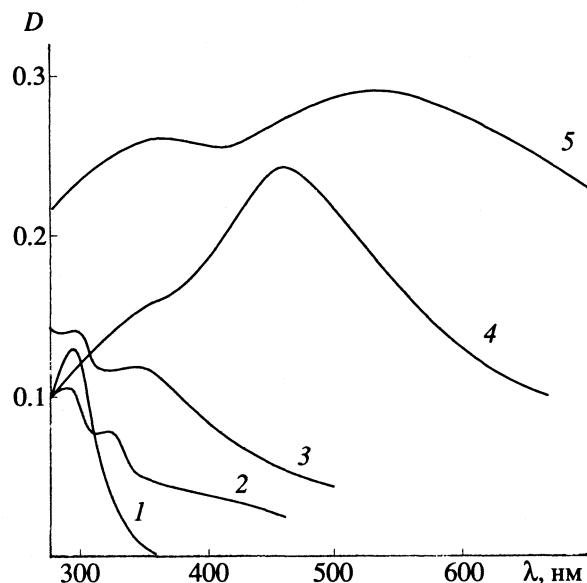


Рис. 1. Спектры оптического поглощения деаэрированного  $3 \times 10^{-4}$  моль/л раствора Pd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в 1 моль/л HClO<sub>4</sub>, содержащего 0.1 моль/л (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, при различных временах после действия электронного импульса: 1 - 200 мкс, 2 - 4 мс, 3 - 400 мс, 4 - 5 с, 5 - 100 с. Длина оптического пути 3 см (доза за импульс 45 Гр).

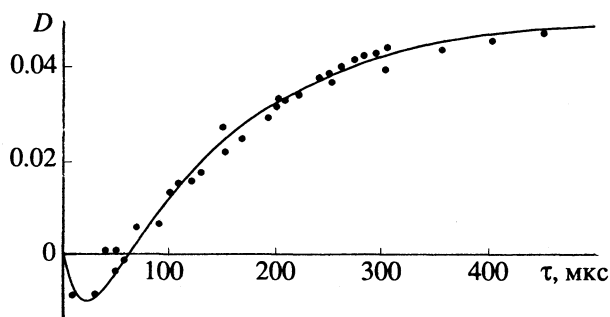


Рис. 2. Кинетическая кривая изменения оптического поглощения при 290 нм для деаэрированного  $1 \times 10^{-4}$  моль/л раствора Pd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в 1 моль/л HClO<sub>4</sub>, содержащего 0.1 моль/л изопропилового спирта, после действия электронного импульса (доза 48 Гр). Точки - экспериментальные данные, кривая - расчет.

спирта, CH<sub>2</sub>OH для метилового спирта и COOH для муравьиной кислоты), в скобках указаны радиационно-химические выходы. Для реакций (1) - (4) использовались известные значения констант скорости [6, 7]. Наилучшее согласие результатов расчетов и опытов было достигнуто при  $\epsilon_{290}(\text{Pd}^+) = (5.7 \pm 0.3) \times 10^3$  л/(моль см) и при значениях констант скорости реакций, представленных в таблице. На рис. 2 показано соответствие расчетной кинетической кривой экспериментальным данным для случая изопропилового спирта. В таблице также приведены значения констант скорости образования комплекса при взаимодействии иона Pd<sup>2+</sup> с атомом H и его распада для водного

Константы скорости реакций образования ( $k$ , л/(моль с)) и гибели ( $k_r$ , с<sup>-1</sup>) комплексов палладия

Комплекс	$k \times 10^7$	$k_r \times 10^{-4}$
$\text{PdH}^{2+}$	$80 \pm 30$	$0.5 \pm 0.1$
$\text{PdCO}_2\text{H}^{2+}$	$4.0 \pm 0.3$	$4.1 \pm 0.5$
$\text{PdCH}_2\text{OH}^{2+}$	$3.5 \pm 0.2$	$3.2 \pm 0.4$
$\text{Pd}(\text{CH}_3)_2\text{CONH}^{2+}$	$1.4 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.3$

деаэрированного раствора  $\text{Pd}^{2+}$  в отсутствие органических добавок. В схему расчетов в этом случае были включены реакции рекомбинации Н и ОН, а также взаимодействия ОН с  $\text{Pd}^{2+}$  ( $k = 4 \times 10^9$  л/(моль с)), рекомбинации  $\text{Pd}^{3+}$  ( $k = 5 \times 10^7$  л/(моль с)) и  $\text{Pd}^{3+}$  с  $\text{PdH}^{2+}$  ( $k = 10^9$  л/(моль с)). Кроме того, предполагалось, что  $\epsilon_{290}(\text{Pd}^{3+}) = 3.3 \times 10^3$  л/(моль см). Отметим, что формально можно предложить и иную интерпретацию наблюдаемых экспериментальных данных, а именно, образование в реакции (4) непосредственно иона  $(\text{Pd}^+)^*$  с неравновесным окружением лигандов и в реакции (5) их релаксацию до устойчивого  $\text{Pd}^+$ . Однако такое объяснение представляется нам менее удовлетворительным. Приходится предполагать существенное различие в поглощении  $(\text{Pd}^+)^*$  и  $\text{Pd}^+$ , а также слишком длительное время перестройки молекул воды в координационной сфере комплекса. Кроме того, проводился расчет в предположении, что в реакции (5) сразу возникает ион  $\text{Pd}^+$ , а полоса 290 нм связана с продуктом, возникающим при взаимодействии их друг с другом или

радикалом R. Удовлетворительного согласия с экспериментальными данными при этом не удалось достичь.

#### Образование коллоидного металла

Незначительное снижение интенсивности полосы 290 нм происходит в течение нескольких десятков миллисекунд. При этом появляется новая полоса при 320 нм и возрастает поглощение в УФ-области (рис. 1). Происходящие изменения вызваны рекомбинацией или диспропорционированием ионов  $\text{Pd}^+$ , а также последовательным образованием все более сложных кластеров, поглощающих при 350 нм. Полоса 320 нм, по нашему мнению, обусловлена кластером палладия неметаллической природы, включающим ~10 атомов и являющимся предшественником зольей металла. В работе [2] частица со сходными оптическими характеристиками обнаружена в водных растворах, содержащих полиэтиленмин. В этих условиях она оказывалась очень устойчивой и ее исчезновение в течение нескольких дней сопровождалось образованием коллоидного палладия. В условиях наших экспериментов в отсутствие стабилизирующих добавок кластер, поглощающий при 320 нм, оказывается неустойчивым. Последующие изменения оптического поглощения показаны на рис. 1. Происходят общее нарастание интенсивности поглощения и его сдвиг в видимую область. В течение нескольких секунд формируется поглощение с выраженным максимумом при 450 нм и плечом при 350 нм, а спустя 100 с оно трансформируется в размытое поглощение, простирающееся во всей УФ- и видимой областях со слабо выраженными максимумами при 340 и 500 нм. Наблюдаемые изменения поглощения отражают образование коллоидного палладия и его коагуляцию. Процесс коагуляции завершается спустя несколько десятков минут выделением черного осадка металла.

#### Расчеты спектров поглощения коллоидного палладия

На рис. 3 и 4 показаны спектры поглощения частиц металлического палладия в воде, рассчитанные по теории Ми из зависимости комплексного коэффициента преломления ( $m$ ) от длины волны детектирующего света [8]. Значения  $m$  были взяты из [9]. При определении коэффициента экстинкции мы исходили из плотной упаковки атомов палладия в коллоидной частице, а удельная масса и размер атома соответствовали их значениям для металла (плотность 12 г/см<sup>3</sup> [10]).

На рис. 3 приведены оптические спектры сферических частиц палладия разного размера. Отметим, что вплоть до радиуса 10 нм спектры частиц практически одинаковы ( $\lambda_{\text{max}} = 220$  нм), а коэффициент экстинкции, рассчитанный на один атом

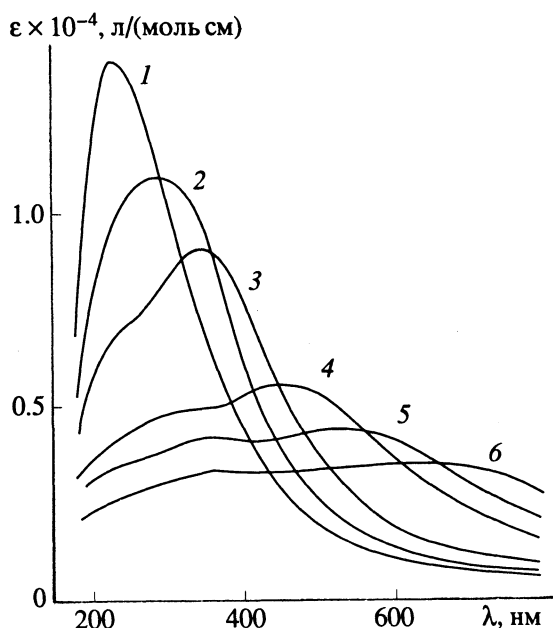


Рис. 3. Расчетные спектры оптического поглощения для сферических частиц палладия радиусом  $r = 5$  (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4), 60 (5) и 75 нм (6).



палладия, уменьшается всего от  $1.6 \times 10^4$  (для частицы с  $r = 5$  нм) до  $1.4 \times 10^4$  л/(моль см) ( $r = 10$  нм). Параметры поглощения находятся в хорошем согласии с расчетами, выполненными для сферических частиц палладия с  $r = 10$  нм в воде [11]. Из рис. 3 видно, что при увеличении размера коллоидов происходит сдвиг полосы поглощения в видимую область, ее уширение и уменьшение коэффициента экстинкции. Для крупных частиц обнаруживается наличие двух размытых максимумов поглощения.

На рис. 4 приведены спектры поглощения частиц, имеющих форму эллипсоидов вращения с различным аксиальным отношением  $\alpha = r_y/r_z$  и постоянным эквивалентным радиусом 5 нм. Для частиц указанной формы характерны наличие узкой полосы поглощения при 220 нм, которая сдвигается на 10 - 20 нм в УФ-область при уменьшении  $\alpha$ , а также появление дополнительного широкого плеча со стороны длинных волн, которое, напротив, при этом плавно и существенно смещается в видимую область.

Сопоставление экспериментальных и теоретических спектров поглощения (ср. рис. 1 и рис. 3, 4) показывает их хорошее совпадение для частиц палладия, имеющих сферическую форму. В процессе последовательного исчезновения иона Pd<sup>+</sup> и трансформации кластеров различной сложности формируются золи металла, имеющие поглощение при ~250 нм. Их быстрая коалесценция приводит к образованию более крупных коллоидов, поглощающих в области  $\lambda > 300$  нм. В процессе агломерации металла с увеличением размеров образующихся частиц их поглощение смещается в видимую область. Качественная оценка и сравнение спектров, представленных на рис. 1 и 3, позволяют заключить, что через 0, 4, 5 и 100 с формируются преимущественно сферические коллоиды с радиусами 20 - 30, 40 - 50 и свыше 50 нм соответственно. Интенсивность оптического поглощения, как видно из рис. 1, возрастает во времени, достигая примерно постоянного значения спустя 100 с после действия импульса электронов. В то же время коэффициент экстинкции, рассчитанный на атом металла, с увеличением размера агрегата уменьшается (рис. 3). Это обстоятельство указывает на то, что значительная доля восстановленного металла находится в виде кластеров и золь, поглощающих в недоступной вследствие собственного поглощения ионов Pd<sup>2+</sup> УФ-области. Их коагуляция является важным источником образования более крупных агрегатов, поглощающих при более длинных волнах. Учитывая долю восстановленных ионов Pd<sup>2+</sup> и предполагая, что через 50 - 100 с процесс коагуляции золь завершится образованием агрегатов с радиусом 40 - 50 нм, мы получаем коэффициент экстинкции для последних  $(4 - 6) \times 10^3$  л/(моль см), что находится в хорошем согласии с результатами теоретических расчетов.

### Коагуляция коллоидного палладия

На рис. 5 показана кинетика появления оптического поглощения, обусловленного коллоидным палладием, при различных длинах волн. Существует период индукции ( $\tau_{\text{инд}}$ ) возникновения поглощения, длительность которого увеличивается с ростом длины волны детектирующего света, т.е. появлению более крупных коллоидных частиц металла, поглощающих при больших длинах волн, соответствует более длительный период формирования его предшественников - частиц меньших размеров. Кинетика роста оптического поглощения при различных длинах волн достаточно хорошо описывается экспоненциальным законом. Рассчитанное время полупревращения  $\tau_{1/2}$  (а также значения  $\tau_{\text{инд}}$ ) для одной и той же длины волны уменьшается с ростом поглощенной дозы в импульсе (рис. 6). При постоянной дозе значение  $\tau_{1/2}$ , так же, как и  $\tau_{\text{инд}}$ , увеличивается с ростом длины волны детектирующего света.

Коагуляция палладия сопровождается увеличением интенсивности рассеянного света. Установлено, что после действия импульса ускоренных

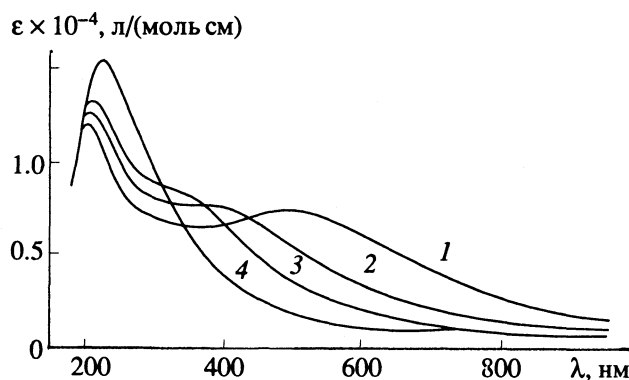


Рис. 4. Расчетные спектры оптического поглощения частиц палладия, имеющих форму эллипсоидов вращения ( $\alpha = r_y/r_z$ ) (эквивалентный радиус сферической частицы  $r = 5$  нм);  $\alpha = 0.3$  (1), 0.4 (2), 0.5 (3) и 1 (4).

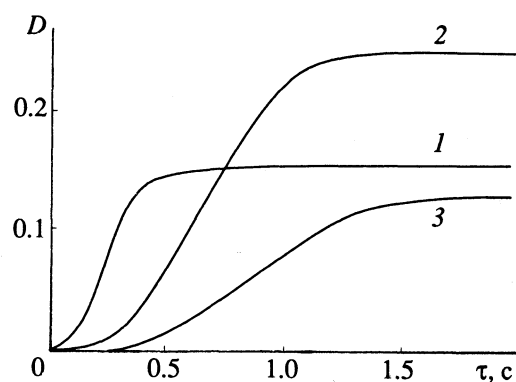


Рис. 5. Кинетические кривые роста оптического поглощения коллоидного палладия при различных длинах волн: 1 - 350, 2 - 450, 3 - 700 нм. Состав раствора и условия облучения см. рис. 1.

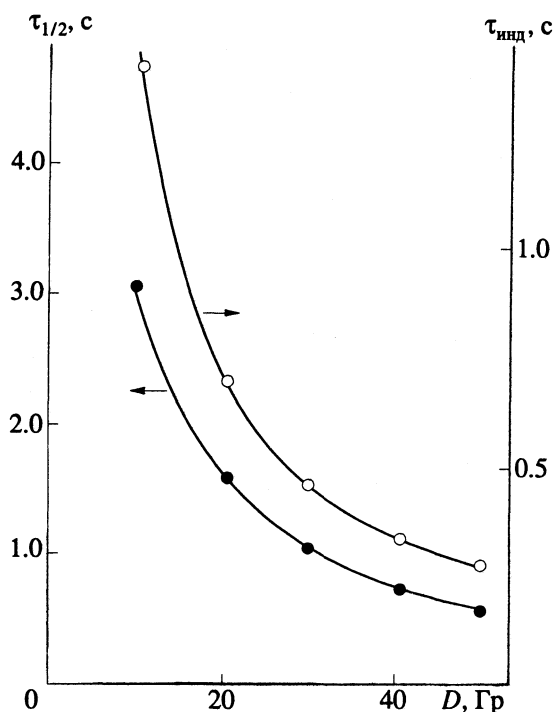


Рис. 6. Зависимости времен полупревращения ( $\tau_{1/2}$ ) и индукции ( $\tau_{инд}$ ) от поглощенной дозы за импульс при  $\lambda_{max} = 450$  нм. Состав раствора и условия облучения см. рис. 1.

электронов на  $3 \times 10^{-4}$  моль/л раствор  $Pd(ClO_4)_2$  в 1 моль/л  $HClO_4$ , содержащий изопропиловый спирт, при поглощенной дозе 40 Гр появление рассеянного света фиксируется спустя ~40 с. Это соответствует образованию агрегатов металла, имеющих размер ~100 нм, т.е. уже соизмеримых с длиной волны детектирующего света. Согласно теоретическим расчетам, вклад рассеяния в общее поглощение для частиц таких размеров

приближается к 50%, а для частиц с диаметром более 100 нм – превышает истинное поглощение.

Таким образом, радиационно-химическое восстановление ионов  $Pd^{2+}$  в водных растворах некомплексирующей хлорной кислоты носит сложный характер и включает промежуточные стадии образования комплекса  $Pd^{2+}$  с органическим радикалом и иона необычной валентности  $Pd^+$ , кластеров и далее золь металла. Коагуляция золь приводит к укрупнению агрегатов металла, имеющих преимущественно сферическую форму.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов Б.Г. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 12. С. 2137.
2. Michaelis M., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 11. P. 4719.
3. Ершов Б.Г., Троицкий Д.А., Сухов Н.Л. // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 2. С. 114.
4. Ershov B.G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 2. P. 339.
5. Некрасов И.П., Менькин В.Б., Макаров И.Е., Непомнящий О.Н. // Приборы и техника эксперимента. 1989. № 2. С. 225.
6. Baxton A.B., Neta P. Rate Constants for Reactions of Aliphatic Carbon-Centered Radicals in Aqueous Solutions. National bureau of Standarts. NSRDS – NBS 70. 1982.
7. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Date. 1988. V. 17. № 2. P. 513.
8. Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 536 с.
9. Fachinformationszentrum. Karlsruhe, 1981. V. 1, 2.
10. Кей Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962.
11. Creighton J.A., Eadon D.G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1991. V. 87. № 24. P. 3881.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42+541.7

### СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 1994 г. И. Л. Белайц, В. Б. Дистанов, Р. Н. Нурмухаметов, И. И. Пономарев, Л. И. Семенова

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 02.06.93 г.

Изучены спектры поглощения и флуоресценции ряда нафтоиленимидазолов в растворах и порошках. Рассмотрены особенности формирования обобщенной  $\pi$ -системы этих соединений в зависимости от способа объединения нафталимидной и имидазольной структур. Показана принципиальная возможность расширения цветовой гаммы флуоресценции красителей данного класса практически на всю видимую область спектра.

Органические люминофоры находят все более широкое применение и как флуоресцирующие красители (или пигменты), технологически совместимые с вошедшими в практику и новыми полимерными материалами, и как индикаторные агенты различного рода излучений [1]. Заметное место среди них принадлежит нафталимидам и нафтоиленбензимидазолам (НБИ) [2 - 5]. Окрашенные этими красителями волокна имеют привлекательный вид, отличаясь яркостью и чистотой цвета. Но в то же время красители данной группы не обладают достаточно многообразной цветовой гаммой флуоресцентного свечения, которая ограничена в основном голубым и зеленым цветами.

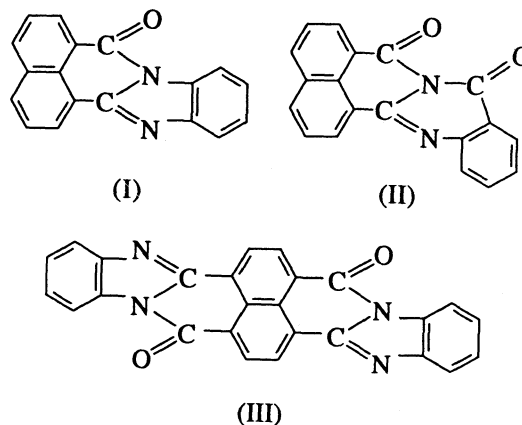
Создание на основе НБИ красителя, флуоресцирующего в красной области спектра, потребовало присоединения весьма сложной самостоятельно флуоресцирующей группировки 3-арилпиразолина, при которой НБИ уже играет подчиненную роль заместителя [6, 7].

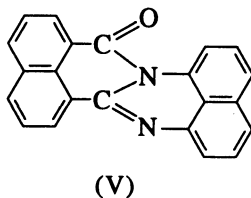
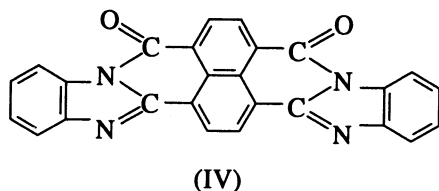
Прогнозирование молекулярных структур с заданными флуоресцентными свойствами в рамках одной определенной группы родственных соединений может оказаться надежным только при условии, что будут установлены четкие закономерности связи между спектрально-люминесцентными свойствами и строением молекул данного класса. В отношении НБИ предпринимались отдельные попытки обнаружения такой связи. Влияние заместителей на положение полос поглощения и флуоресценции рассматривалось для замещенных нафталимида [2, 3] и НБИ [4, 5]. Однако это рассмотрение носит в основном описательный характер, данные же об относительном расположении синглетных и триплетных  $\pi\pi^*$ - и  $n\pi^*$ -уровней как о ключевом факторе, определяющем спектрально-люминесцентные свойства вещества, в указанных работах отсутствуют.

Цель настоящей работы – выяснение роли структурных особенностей молекул ряда НБИ в формировании их спектров поглощения и флуоресценции. Такое рассмотрение включает в себя, в первую очередь, определение уровней энергии синглетных и триплетных  $\pi\pi^*$ - и  $n\pi^*$ -состояний и затем выявление закономерностей изменения их положения относительно  $\pi$ -системы молекул. При рассмотрении  $\pi$ -системы наше внимание сосредоточено на таких факторах, как ее величина (длина цепи  $\pi$ -сопряжения), особенности пространственной конфигурации, возможное проявление “автономности” отдельных частей, на которых локализуется энергия возбуждения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы следующие соединения: 1,8-нафтоилен-1,2-бензимидазол (I), нафтоиленхинозолин (II), *транс*- (III) и *цис*- (IV) изомеры нафтоилен-бис-бензимидазола, 1,8-нафтоиленпиримидин (V), структурные формулы которых представлены ниже:





Соединения I - V синтезированы по известным методикам [1, 8]; их физико-химические константы соответствуют литературным. Спектры поглощения растворов в бензоле, толуоле, диметилформамиде и N-метилпирролидоне (N-МП) измерены при комнатной температуре на спектрофотометре фирмы "Перкин-Эльмер", модель 554. Спектры флуоресценции в растворах и порошках измерены на спектрофлуориметре MPF-44 и приведены на рисунке без корректировки на спектральную чувствительность приемно-регистрирующего блока прибора. Спектры представлены в

Таблица 1. Флуоресцентные характеристики соединений I - V в растворах (Р) и в порошке (П)

Соединение	Цвет флуоресценции		$\lambda_{\text{max}}^{\text{ф.л}}$ , нм	
	Р	П	Р	П
I	голубовато-зеленый (бирюза)	зеленый	490	500
II	зеленовато-голубой	желтовато-зеленый	470	530
III	желто-зеленый	оранжевый	535	570
IV	оранжево-красный	—	608	—
V	красный	—	620	—

Примечание. Растворы I, II и V — в бензоле, III и IV — в N-МП. Соединение V в бензоле флуоресцирует слабо.

Таблица 2

Соединение	Растворитель	$E(S_1^*)$ , см <sup>-1</sup>	$E(T_1)$ , см <sup>-1</sup>
N-Метилнафталимид	этанол	28 100	18 500
I	бензол	22 930	13 300
II	бензол	23 400	13 800
III (транс-)	N-МП	19 700	10 100
IV (цис-)	N-МП	18 400	8 800
V	бензол	18 000	8 400

относительных единицах оптической плотности и интенсивности флуоресценции в условной шкале от 0 до 1.00.

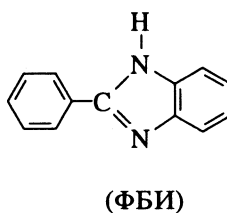
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все исследованные соединения в растворах обладают флуоресценцией. В кристаллическом состоянии хорошо флуоресцируют только I, II и III. Данные о флуоресценции исследованных веществ содержатся в табл. 1. Спектры поглощения и флуоресценции растворов изображены на рисунке.

Спектры поглощения, измеренные в разных растворителях, мало отличаются друг от друга. Вследствие низкой растворимости этих соединений (обычно ниже  $10^{-5}$  моль/л) коэффициент экстинкции определен не во всех случаях. В литературе опубликованы спектры поглощения и флуоресценции для незамещенного НБИ (I) [1]. Наши измерения хорошо согласуются с этими данными. В цели настоящей работы не входил анализ точно измеренных значений  $\epsilon$ , поэтому отметим лишь, что все значения  $\epsilon$  в максимуме длинноволновой полосы поглощения группируются в интервале от  $1.2 \times 10^4$  (V в диметилформамиде) до  $1.65 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (I в диметилформамиде), т.е. имеют величину, характерную для  $\pi\pi^*$ -полос поглощения.

Спектры флуоресценции кристаллической формы (порошков), зарегистрированные для соединений I, II и III, в разной степени смещены в длинноволновую сторону по сравнению с их растворами (табл. 1).

Задача данной работы — классификация исследуемых соединений по типам относительного расположения синглетных и триплетных  $\pi\pi^*$ - и  $n\pi^*$ -уровней. Уже само по себе наличие флуоресценции у исследованных соединений в растворах должно свидетельствовать о том, что все они принадлежат к одному и тому же (пятому) спектрально-люминесцентному типу молекул, когда  $T_{\pi\pi^*}$ -уровень расположен выше уровня  $S_{\pi\pi^*}$  [9]. Однако не будет излишним подкрепить такую классификацию независимыми доводами, основанными на относительном расположении  $\pi\pi^*$ - и  $n\pi^*$ -уровней модельных соединений — фенилбензимидазола (ФБИ) и N-метилнафталимиде, в структуру которых, как и у НБИ, входят группы  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{N}$ —

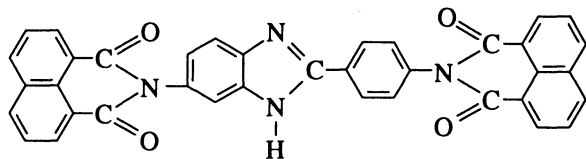


Положение  $T_{\pi\pi^*}$ -уровня, связанного с возбуждением  $n$  электронов атома азота группы  $\text{C}=\text{N}$  для флуоресцирующей молекулы ФБИ оценивается выше флуоресцентного  $S_1^*$ -уровня, т.е. не ниже  $31000\text{ см}^{-1}$  (соответственно  $\lambda < 320\text{ нм}$ ) [10]. Аналогичным образом, для N-метилнафталимида положение  $T_{\pi\pi^*}$ -уровня карбонильной группы оценено не ниже  $29800\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda < 335\text{ нм}$ ) [11, 12].

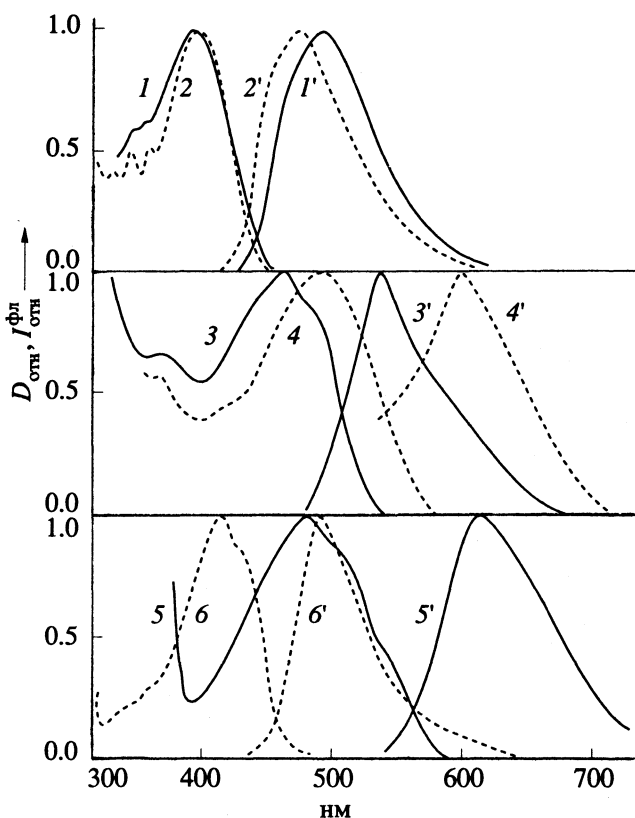
Соединения I - IV объединяют в себе структуры и ФБИ, и N-метилнафталимида. Поэтому разумно полагать, что  $T_{\pi\pi^*}$ -уровни нафтоиленбензимидазолов расположены также не ниже  $29800\text{ см}^{-1}$ , тогда как  $S_1^*$ -уровень флуоресцентного состояния всех исследованных НБИ расположен ниже  $25000\text{ см}^{-1}$  (табл. 2). Таким образом,  $\pi\pi^*$ -уровни соединений I - V расположены более чем на  $5000\text{ см}^{-1}$  выше флуоресцентного  $S_1^*$ -уровня и не могут заметным образом влиять на процессы его дезактивации.

В табл. 2 приведены значения энергий флуоресцентного и низшего триплетного  $T_1$ -состояний молекул I - V. Энергия  $S_1^*$ -состояния определена по пересечению спектров поглощения и флуоресценции (рис. 1), а энергия  $T_1$ -состояния рассчитана в предположении, что энергетический зазор  $\Delta E(S_1^*, T_1)$  у этих молекул такой же, как у N-метилнафталимида, значения энергий состояний которого взяты из работы [11].

Как видно из табл. 2, присоединение к нафталимиду бензимидазольного фрагмента вызывает снижение уровня  $S_1^*$ -состояния более чем на  $5000\text{ см}^{-1}$ . С другой стороны, в [11] показано, что  $S_1^*$ -состояние N,N'-динафталиимид-5-амино-2-( $n$ -аминофенил)бензимидазола, молекула которого состоит из двух нафталимидных концевых групп

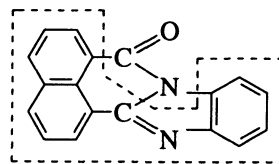


и фенилбензимидазола, имеет практически ту же энергию, что и молекула нафталимида. Этот факт объяснен тем, что через мостик  $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-$  не передается  $\pi$ -сопряжение, и указанные группы в молекуле сохраняются как самостоятельные хромофоры.



Спектры поглощения (1 - 6) и флуоресценции (1' - 6') соединений I, II, V и 4-морфолинонафтоиленбензимидазола в бензоле (1, 1'; 2, 2'; 5, 5'; 6, 6') и соединений III и IV в N-МП (3, 3'; 4, 4').

С учетом изложенного в молекуле соединения I можно выделить систему сопряженных связей, помеченную схематически пунктиром:



Мостик же  $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-$  оказывает лишь небольшое влияние, аналогичное влиянию заместителей в замещенных ароматических соединениях [9]. Подтверждением этому служат данные для соединения II, полосы поглощения и флуоресценции которого мало отличаются от полос соединения I.

У молекул соединений III и IV более длинная система  $\pi$ -связей. Однако в первом случае имеет место нелинейное удлинение  $\pi$ -системы (группы  $\text{C}=\text{N}$  связаны с разными кольцами нафталинового ядра). Поэтому снижение энергии  $S_1^*$ -состояния у него такое же, как при переходе от нафталина к фенантрону [9]. Напротив, в молекуле *цис*-изомера III имеет место линейное увеличение

$\pi$ -системы по сравнению с молекулой соединения I. В этом случае энергия  $S_1^*$ -состояния снижена на  $5000 \text{ см}^{-1}$ , т.е. в той же мере, что и при линейном аннелировании бензольных колец (нафталин–антрацен–нафтацен...). То же самое справедливо и для соединения V, у которого вместо бензольного ядра в имидазольной части содержится нафталиновое ядро.

Соединения I - IV обладают яркой флуоресценцией (IV – в меньшей степени), тогда как N-метилнафталимид флуоресцирует слабо. Последнее связано с тем, что эта молекула характеризуется малым энергетическим зазором  $\Delta E(T_{\pi\pi^*}, S_{\pi\pi^*})$ . В углеводородных растворителях он близок к нулю: выход флуоресценции в гексане составляет 0.005. Повышение уровня  $T_{\pi\pi^*}$ -состояния в этаноле сопровождается увеличением выхода до 0.22. В молекулах I - V этот зазор существенно больше. В случае соединения I выход флуоресценции равен 0.56 [5].

Отсутствие флуоресценции в большинстве растворителей (или ее низкая интенсивность в бензоле) для соединения V, вероятно, может быть связано с тем обстоятельством, что у этого соединения сохраняется автономия каждой из двух составляющих  $\pi$ -систем, близких по строению к  $\pi$ -системе нафталимида, триплетный уровень которой ( $18500 \text{ см}^{-1}$ ) попадает почти "в резонанс" с  $S_{\pi\pi^*}$ -уровнем объединенной молекулы. В этом случае указанный триплетный уровень может сыграть роль фактора, подавляющего флуоресценцию.

Таким образом, увеличение  $\pi$ -системы молекулы путем комбинирования нафталимидной и бензимидазольной структур позволяет значи-

тельно снизить энергию  $S_1^* - S_0$ -перехода и соответственно сместить полосы поглощения и флуоресценции в область больших длин волн. При этом удается достичь смещения полос более значительного, чем при введении электронодонорного заместителя, даже такого как морфолиновая группа (рисунок, кривые б и б').

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.: Химия, 1976.
2. Викторова Е.Н., Переяслова Д.Г., Юшко Э.Г. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 1738.
3. Pardo A., Martin E., Poyato J.M.L. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. Chemistry. 1987. V. 41. P. 69.
4. Красовицкий Б.М., Левченко Н.Ф., Шевченко Э.А., Переяслова Д.Г. // Тр. Междунар. конф. по люминесценции, 1966. Будапешт, 1968. С. 618.
5. Красовицкий Б.М., Шевченко Э.А., Переяслова Д.Г. // Журн. прикл. спектроскопии. 1969. Т. 10. № 6. С. 999.
6. Красовицкий Б.М., Шевченко Э.А. А. с. 179324 СССР // Б. И. 1966. № 5.
7. Красовицкий Б.М., Шевченко Э.А. // Химия гетероциклич. соединений. 1968. № 4. С. 756.
8. Пономарев И.И., Виноградова Ц.В., Русанов А.Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 11. С. 2609.
9. Нурмухаматов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
10. Некрасова Л.П., Нурмухаматов Р.Н., Шапиро И.О. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 1. С. 88.
11. Нурмухаматов Р.Н., Семенова Л.И., Королькова Н.В. и др. // Там же. 1990. Т. 64. № 11. С. 2972.
12. Королькова Н.В., Валькова Г.А., Шигорин Д.Н. и др. // Там же. 1990. Т. 64. № 2. С. 393.

УДК 541.64:532.72:592.5

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КОЛЛАПСА  
КООПЕРАТИВНЫХ СТРУКТУР В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ  
С ПОМОЩЬЮ ЛОКАЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ  
БЛИЖНЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

## II. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ

© 1994 г. Е. П. Агеев, А. В. Вершубский

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 28.06.93 г.

Рассмотрены частные случаи локальной модели ближнего взаимодействия, позволяющие получить аналитические решения. Для случая фиксированной границы области цилиндрической симметрии рассчитана величина относительного сжатия поры в зависимости от ее начального радиуса. Получена величина относительной пористости в зависимости от фактора взаимодействия пор. Рассмотрена общая задача двухсвязной области и выявлено влияние запасенных внутренних напряжений на смещение межфазных границ. Для частного случая уединенной поры исследовано влияние релаксационных (неупругих) эффектов. Обсуждена взаимосвязь совокупности моделей, данных эксперимента и свойств системы при описании нестационарного переноса вещества.

В предыдущей работе [1] на базе локальной модели стационарной поры (МСП), разработанной и исследованной ранее [2], обсуждена и обоснована локальная модель ближнего взаимодействия, описывающая коллапс кооперативных структур в мембране. К сожалению, как оказалось, в общем случае получить аналитические решения не представляется возможным, поэтому в данной работе рассмотрим некоторые упрощающие положения, позволяющие получить в результате формулы в явном виде.

СЛУЧАЙ ФИКСИРОВАННОЙ ГРАНИЦЫ  
ОБЛАСТИ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ  
СИММЕТРИИ

Далее весь ход математических рассуждений, приведенный в МСП [2] и в предыдущей работе [1], остается справедливым и в этом случае, следовательно, условие смещения элемента межфазной границы (стенки поры начального радиуса  $R_{\max}$ ) в цилиндрических координатах  $r, \varphi$  будет иметь вид

$$\rho R_{\max} dr d\varphi \ddot{u} = w_{rr} R_{\max} d\varphi + \sum_i F_i(R) R_{\max} d\varphi, \quad (1)$$

где  $u$  – вектор смещения точек упругой среды,  $w_{rr}$  – радиальная компонента тензора напряжений,  $\sum F_i(R)$  – сумма потенциальных сил, действующих на выбранный элемент со стороны жидкой фазы. Опуская аналогичные математические

преобразования, которые были изложены в [2], придем к следующей записи граничного условия:

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial u(R_{\max})}{\partial (R_{\max})} + \lambda \frac{u(R_{\max})}{(R_{\max})} + \sum_i F_i(R) = 0, \quad (2)$$

где  $\lambda, \mu$  – коэффициенты Ламэ. Из (2) путем ряда аналитических преобразований, расшифровывая действующую со стороны жидкой фазы сумму физико-химических сил  $\sum F_i(R)$  [2, 3], можно получить формулу для искомого коэффициента  $a_2$  в явном виде

$$a_2 = \frac{R_{\max}^2}{2(q^2 - 1)} \times \left[ 1 - \left( 1 + \frac{(4\sigma_{sv} - 2\sigma_{sl})(q^2 - 1)^{1/2}}{[(\lambda + \mu)q^2 + \mu]R_{\max}} \right) \right], \quad (3)$$

где  $\sigma_{sv}, \sigma_{sl}$  – поверхностная энергия на границе полимер–воздух и полимер–раствор соответственно. Здесь  $q = R_{\max}/r_s$  фактически является параметром, определяющим взаимодействие соседних пор. (Подробнее об условиях введения области цилиндрической симметрии радиусом  $r_s$  см. в предыдущей работе [1].) Используя условие критического сжатия области цилиндрической симметрии

$$u(R_{\max}, r_s^*) = \frac{a_2}{R_{\max} r_s^{*2}} (r_s^{*2} - R_{\max}^2) = R_{\max}, \quad (4)$$

можно получить окончательное выражение для установившегося радиуса каждой из пор.

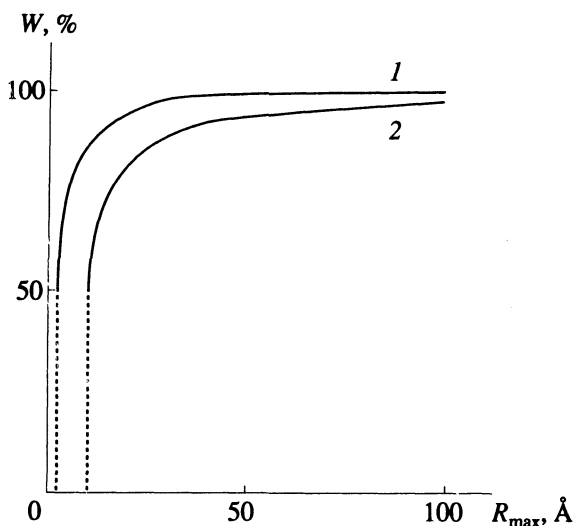


Рис. 1. Зависимости величины относительного сжатия поры  $W$  от ее начального радиуса  $R_{\max}$  (пунктирная часть кривых соответствует области коллапса пор): 1 – изопропанол (10 об. %)–вода, 2 – изопропанол (70 об. %)–вода.

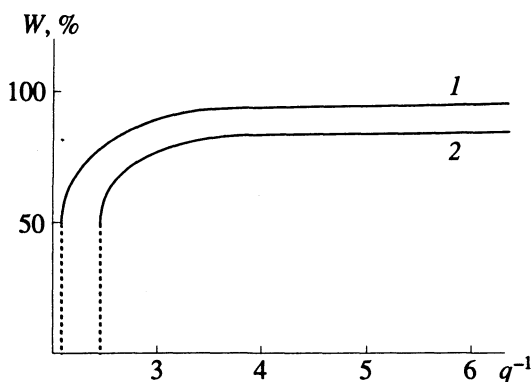


Рис. 2. Зависимости величины относительного сжатия поры  $W$  от фактора взаимодействия  $q^{-1}$  (пунктирная часть кривых соответствует области коллапса пор): 1, 2 – см. рис. 1.

Для практических расчетов, однако, представляет интерес не абсолютное значение радиуса микропоры, которое жестко связано с начальным радиусом межфазной границы  $R_{\max}$ , а величина относительного сжатия поры  $W = R/R_{\max}$ , которая наглядно характеризует как индивидуальный фактор схлопывания поры (при  $q \rightarrow 0$ ), так и кооперативный фактор схлопывания, определяемый величиной  $q$ . При этом, используя выражения (3) и (4), окончательно получим формулу относительного сжатия произвольной микропоры

$$W = 0.5 \left[ 1 + \left( 1 + \frac{(\sigma_{sv} - \sigma_{sl}/2)(4q^2 - 4)}{\mu R_{\max} (1 - 4q^2)} \right)^{1/2} \right] \quad (5)$$

В формулу (5) входит коэффициент Ламэ  $\mu$ , кото-

с помощью таких общеизвестных физических характеристик, как модуль Юнга  $E$ , плотность полимера  $\rho$ , скорость распространения упругих возмущений в полимере  $c$ , используя известные соотношения  $E = 9k\mu/(3k + \mu)$ ;  $c = (\lambda + 2\mu)^{1/2}/\rho$ . Тогда в (5) вместо  $\mu$  надо подставлять выражение

$$\mu = 0.125 [3\rho c^2 + E \pm (9\rho^2 c^4 + E^2 - 10\rho c^2 E)^{1/2}] \quad (6)$$

Введение параметра взаимодействия  $q$  в формулу для размеров микропор играет кардинальную роль. Как видно из выражения (5), действительное значение корня получается не при любых значениях параметров. На физическом уровне это отражает области устойчивого существования пор и области их неустойчивого существования, приводящие к коллапсу последних. Таким образом, хотя данная модель создана строго в рамках квазиравновесного подхода и поэтому в принципе не может считаться динамической, она, как и глобальная динамическая модель кинетических режимов, дает условие для коллапса пор. Исходя из (5), это условие имеет вид

$$q^2 \geq 1 - \frac{0.75\mu R_{\max}}{\mu R_{\max} + \sigma_{sv} - 0.5\sigma_{sl}} \quad (7)$$

Из этого же условия ясно, что устойчивое сжатие пор может происходить лишь в интервале  $1 > W > 0.5$ . Такой результат также эквивалентен следствию динамической модели кинетических режимов [4], в основу которой были заложены совершенно другие исходные положения.

Перейдем к численному исследованию и обсуждению результатов представленной модели. Для расчетов брали следующие значения параметров, характерные для исследуемых мембран из ПВТМС:  $\rho = 850 \text{ кг/м}^3$ ,  $c = 2500 \text{ м/с}$ ,  $E = 10^8 \text{ Н/м}^2$ ,  $\sigma_{sv} = 0.03 \text{ Н/м}$ . Значение  $\sigma_{sl}$  определяли экспериментально для конкретного модифицирующего раствора [5].

На рис. 1 показано, как зависит величина относительного сжатия поры  $W$  от ее начального радиуса  $R_{\max}$ . При этом кооперативный фактор взаимодействия  $q$  полагался равным нулю. Из рисунка видно, что если образовались достаточно большие поры, то пропускание через них модифицирующего раствора не приводит к схлопыванию этих пор. Напротив, слишком малые поры могут существовать только в сухой мембране. Эти данные согласуются с физической картиной процесса, поскольку с уменьшением радиуса пор увеличивается действие сил когезии и капиллярного давления, стремящегося к дальнейшему уменьшению радиуса этих пор.

На рис. 2 показана зависимость величины  $W$  от фактора взаимодействия  $q$  при фиксированном начальном радиусе пор  $R_{\max} = 50 \text{ Å}$ . Как можно заметить, при уменьшении расстояния



между порами последние при пропускании модифицирующих растворов сжимаются в большей степени. Этот факт характеризует взаимовлияние пор и возможный механизм синхронизации их коллапса. Он, по всей видимости, объясняется не влиянием модифицирующего раствора, а топологией распределения растягивающих и сжимающих внутренних напряжений в мембране. Дело в том, что поры возникают на месте растягивающих внутренних напряжений, следовательно, сжимающие напряжения расположены в области сплошного полимера между порами. При уменьшении расстояния между порами (с учетом того, что зафиксированы остальные параметры) эти сжимающие напряжения концентрируются в меньших областях вокруг пор, т.е. фактически потенцируется их действие.

На рис. 3 изображена зависимость величины пористости от фактора взаимодействия пор  $q$ . Прежде чем обсуждать ход кривых, необходимо пояснить алгоритм расчета пористости, поскольку в рамках модели многих взаимодействующих пор такой расчет не является тривиальным. Как уже сообщали выше, в модели полагалось, что поры расположены в узлах квадратной решетки с периодом  $l$ . В такой решетке всегда можно выбрать элементарную ячейку, в которой находится единственная пора. Очевидно, что отношение площади выбранной поры к площади элементарной ячейки в силу неразличимости пор будет определять усредненную пористость по всей решетке. При таком подходе пористость определяется формулой:  $p = \pi k_s (Wq)^2$ , где  $k_s$  – плотность упаковки областей цилиндрической симметрии. Поскольку множитель  $k_s$  определяется как  $k_s = (r_s/l)^2$ , то ясно, что интервал изменения этой величины  $0 \leq k_s \leq 0.25$ . Для расчета на рис. 3 было выбрано наибольшее значение  $k_s$ . Из рисунка видно, что вначале при увеличении фактора взаимодействия  $q$  пористость растет в связи с тем, что при фиксированной плотности упаковки областей цилиндрической симметрии поры занимают относительно большую площадь. Однако при дальнейшем увеличении  $q$  кривые пористости проходят через максимум и начинают резко спадать, так как в этой области начинает превалировать другой процесс, а именно, резкое уменьшение величины относительного сжатия пор  $W$ , и, в связи с протеканием раствора поверхностно-активных веществ (ПАВ), начинает быть задействован механизм коллапса пор. В работе [6] на основе интерпретации экспериментальных данных было показано, что максимум значения пористости для исследованных систем соответствует величине  $\approx 0.5\%$ . Это значит,

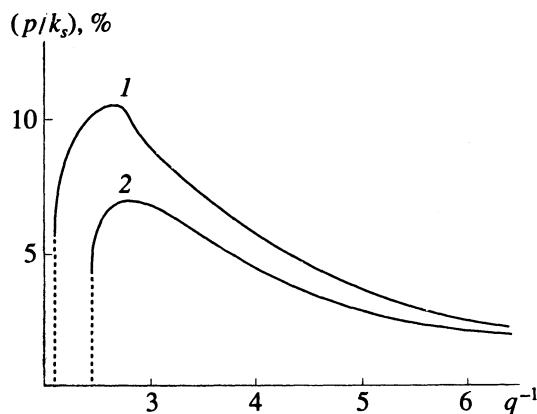


Рис. 3. Зависимости величины относительной пористости  $p/k_s$  от фактора взаимодействия  $q^{-1}$  (пунктирная часть кривых соответствует области коллапса пор): 1, 2 – см. рис. 1.

что более реальные значения плотности упаковки областей цилиндрической симметрии лежат в пределах  $1/80$ , т.е.  $k_s \approx 10^{-2}$ .

Локальная модель ближнего взаимодействия, построенная таким образом, в силу граничного условия смещения точек упругой среды  $u(r_s) = a_1 r_s + a_2 r_s^{-1} = 0$  [1], фиксирует размеры области цилиндрической симметрии вне зависимости от изменения внутренней межфазной границы (стенки поры). Такое допущение, по-видимому, является оптимальным, поскольку позволяет в относительно простой математической форме проиллюстрировать влияние кооперативного фактора схлопывания пор.

### ОБЩАЯ ЗАДАЧА ДВУХСВЯЗНОЙ ОБЛАСТИ

На базе предложенного математического аппарата существует и другой подход к формулировке задачи, который, усложняя взаимодействие индивидуального и кооперативного факторов схлопывания пор, позволяет оценить эволюцию самого упругого континуума (сплошной полимерной среды). Суть его заключается в том, что область цилиндрической симметрии  $r_s$  не фиксирована значением ее радиуса, как было описано выше, а задается некоторой величиной постоянных напряжений  $P_s$  на ее переменной границе. Таким образом, область цилиндрической симметрии перестает быть статичной, а становится способной к сжатию или расширению в процессе схлопывания поры. Это позволяет также учесть обратное взаимодействие, т.е. реакцию самого упругого континуума на эволюцию микропористой кооперативной структуры.

В этой задаче уже не правомерно налагать связь на коэффициенты  $a_1$ ,  $a_2$ , а необходимо решать общую задачу двухсвязной области, т.е.

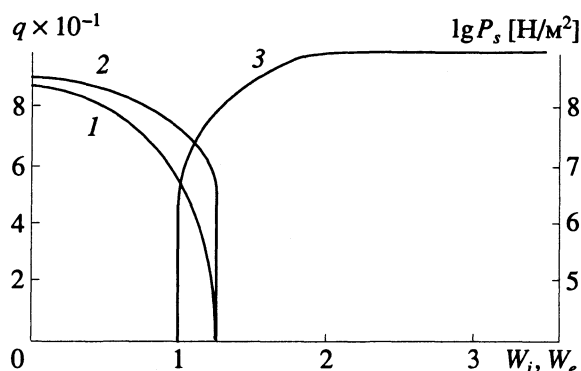


Рис. 4. Влияние величины  $q$  (1, 2) и величины  $P_s$  (3) на смещение внутренней и внешней межфазных границ  $W_i, W_e$ . Кривая 1 относится к внутренней межфазной границе, кривая 2 – к внешней, кривая 3 относится к обеим межфазным границам.

подставлять решение  $u(r) = a_1 r + a_2/r$  [1] как в граничное условие для элемента межфазной границы (стенки поры) (2), так и в граничное условие, записанное для области цилиндрической симметрии

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial u(r_s)}{\partial (r_s)} + \lambda \frac{u(r_s)}{(r_s)} + P_s = 0. \quad (8)$$

Из сказанного следует, что для коэффициентов  $a_1, a_2$  получается следующая система нелинейных уравнений:

$$\begin{aligned} (\lambda + \mu) a_1 - \mu \frac{a_2}{R_{\max}^2} - \\ - \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}/2}{(1 - a_1) R_{\max} - a_2/R_{\max}} = 0, \quad (9) \\ 2(\lambda + \mu) a_1 - 2\mu \frac{a_2}{R_{\max}^2} + P_s = 0. \end{aligned}$$

Из (9) путем громоздких математических преобразований, выполненных по схеме, аналогичной вышеописанному случаю, получим формулу для сжатия размеров произвольной микропоры

$$W_i = 1 + \frac{P_s}{2(\lambda + \mu)} - \frac{P_s Y}{2} T_q \left[ 1 + \left( 1 + \frac{z_1}{z_2} \right)^{1/2} \right], \quad (10)$$

а также выражение, позволяющее определить смещение границы области цилиндрической симметрии

$$W_e = 1 + \frac{P_s}{2(\lambda + \mu)} - \frac{q^2 P_s Y}{2} T_q \left[ 1 + \left( 1 + \frac{z_1}{z_2} \right)^{1/2} \right]. \quad (11)$$

В соотношениях (10), (11) параметры  $Y, T_q, z_1, z_2$  определяются как

$$\begin{aligned} Y &= 0.5 (\lambda + \mu)^{-1} T_q^{-1} + P_s^{-1} T_q^{-1} + 0.5 \mu^{-1} (1 - q^2)^{-1}, \\ z_1 &= 4 [0.5 P_s R_{\max} (\lambda + \mu)^{-1} - \\ &\quad - (2\sigma_{sv} - \sigma_{sl}) P_s^{-1} + R_{\max}], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_2 &= R_{\max} \left\{ 2\mu (q^2 - 1) \left[ 1 + \frac{P_s}{2(\lambda + \mu)} \right]^2 P_s^{-1} T_q^{-1} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \left[ 1 + \frac{P_s}{2(\lambda + \mu)} \right] + \frac{R_{\max} P_s T_q}{2\mu (q^2 - 1)} \right\}, \end{aligned}$$

$$T_q = \left( 1 + \frac{q^2}{1 + \lambda/\mu} \right).$$

В отличие от предыдущего случая, в формулах (10), (11) появились два члена: положительный – характеризует влияние границы области цилиндрической симметрии (влияние растягивающих внутренних напряжений), и отрицательный – характеризует влияние внутренней межфазной границы. В данной модели, как и в описанной выше, влияние физико-химических сил жидкой фазы мало, поскольку выражение под корнем мало отличается от единицы ( $z_1 \ll z_2$ ). Таким образом, индивидуальный фактор схлопывания здесь практически не играет роли.

Хотя полученные выражения (10), (11) математически кажутся почти одинаковыми, они имеют принципиальные различия. Дело в том, что напряжения на внешней границе области цилиндрической симметрии влияют одинаково как на саму эту область, так и на степень сжатия поры. Напротив, внутренняя межфазная граница влияет на область цилиндрической симметрии лишь через фактор взаимодействия  $q$ , и при малых значениях  $q$  (что как раз соответствует реальным значениям пористости в поливинилтриметилсилане (ПВТМС) [6]) вторым членом в формуле (11) вообще можно пренебречь. На физическом уровне это означает, что процесс сжатия микропор практически не влияет на перераспределение напряжений и деформаций в сплошном полимере, кроме областей, непосредственно примыкающих к межфазной границе.

Обсудим теперь влияние величины  $P_s$  на смещение межфазных границ, представленных на рис. 4. Прежде всего отметим, что никакого парадокса в синхронном изменении параметров  $W_i, W_e$ , относящихся к различным границам, нет. Дело в том, что  $W_i, W_e$  – это величины относительного сжатия–расширения, тогда как абсолютные величины изменения радиусов границ, конечно, имеют разный порядок. Из рис. 4 видно, что при  $P_s \ll \lambda, \mu$

растяжение мало и уравнивается малым сжатием за счет физико-химических сил. Лишь при  $P_s \approx \lambda, \mu$ , а тем более в области  $P_s > \lambda, \mu$ , растяжение начинает давать определяющий вклад.

Заметим, однако, что модель создавалась на базе математического аппарата теории упругости для сред, подчиняющихся закону Гука. Следовательно, эта модель адекватно применима лишь при условии действия небольших величин деформации и напряжений (не достигается предел текучести, отсутствуют пластические деформации, напряжения не изменяют структуру и макроскопические характеристики полимера). По всей вероятности, в области  $P_s \approx \lambda, \mu$  для рассматриваемого полимера эти условия в полной мере не выполняются, а при значениях  $P_s > \lambda, \mu$ , по-видимому, состояние полимера относится к области механики разрушения, поэтому применимость предложенного математического подхода в этих случаях становится проблематичной и требует дополнительного исследования, выходящего за рамки данной статьи.

Как и в случае, описанном выше, основной интерес представляет влияние кооперативного фактора схлопывания пор, определяемого параметром  $q$ . Однако здесь не действует условие критического сжатия области цилиндрической симметрии, поэтому фактор  $q$  может изменяться во всем интервале от 0 до 1. Для соответствия области применимости закона Гука напряжения  $P_s$  полагались на порядок ниже коэффициентов Ламэ, следовательно, положительный растягивающий член в выражениях для  $W_i, W_e: P_s/2(\lambda + \mu) \approx 0.025 \ll 1$ .

Из рис. 4 видно, что внутренняя межфазная граница  $W_i$  более чувствительна к фактору взаимодействия  $q$  и при увеличении  $q$  начинает сжиматься раньше и в большей степени, чем граница области цилиндрической симметрии  $W_e$ . Таким образом, в отличие от случая увеличения напряжений  $P_s$ , здесь относительное сжатие границ происходит асинхронно. С математической точки зрения это наглядно иллюстрирует влияние фактора взаимодействия в отрицательном члене выражения (11), а также демонстрирует поочередное преимущественное влияние второго и третьего членов параметра  $Y$ . На уровне физической модели трактовка такого поведения кривых на рис. 4 является сложной и неоднозначной задачей.

В качестве одного из вариантов мы предлагаем следующую интерпретацию. Согласно механизму процесса образования микропор в активном слое мембран из ПВТМС [7], в мембране существуют как области с локализацией растягивающих внутренних напряжений, так и области со сжимающими внутренними напряжениями. В модели мы рассматриваем лишь области цилиндрической симметрии, где осуществляются только

растягивающие напряжения. Площадь этих областей определяется как  $S = \pi r_s^2(1 - q^2)$ , таким образом, с ростом  $q$  она нелинейно уменьшается. Это, в свою очередь, неявно увеличивает области со сжимающими внутренними напряжениями, последние к тому же продвигаются ближе к внутренней межфазной границе. Они, по-видимому, потенцируют действие схлопывающих физико-химических сил со стороны жидкой фазы, пора сжимается, что еще больше уменьшает область цилиндрической симметрии и т.д. Таким образом, процесс носит автоакселеративный характер, приводящий в конце концов к полному коллапсу поры (при этом, естественно, исчезает и сама область цилиндрической симметрии).

Другой вариант интерпретации может состоять в том, что внешняя граница области цилиндрической симметрии является условной, т.е. реально существует лишь внутренняя межфазная граница. Вблизи нее, по всей вероятности, локализованы наибольшие деформации, а следовательно, локальные напряжения могут превышать  $P_s$ . Увеличивая параметр  $q$ , мы искусственно приближаем значение  $P_s$  к стенке поры, тем самым нарушая баланс сил, что приводит к схлопыванию поры.

#### УЧЕТ ВЯЗКОСТНОЙ КОМПОНЕНТЫ ТЕНЗОРА НАПРЯЖЕНИЙ

До сих пор мы пренебрегали релаксационными (неупругими) эффектами при эволюции и коллапсе микрогетерогенной дефектной структуры, полагая вязкостную компоненту тензора напряжений равной нулю. Покажем, к чему привел бы строгий учет таких свойств, считая полимерную среду телом типа Фойхта. В этом случае уравнение для смещения точек упругой среды приобретает вид

$$\left[ \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} \right) \left( 1 + \gamma \frac{\partial}{\partial t} \right) \right] u(r, t) = 0, \quad (12)$$

где константа  $\gamma = (\zeta + 4\eta/3)/(\lambda + 2\mu)$ ,  $\eta, \zeta$  – коэффициенты вязкости. Решение будем искать в виде, аналогичном предыдущему случаю [1], с той лишь разницей, что коэффициенты  $a_1, a_2$  являются теперь функциями времени, т.е.

$$u(r, t) = a_1(t)r + a_2(t)/r. \quad (13)$$

Очевидно, что поскольку  $\partial u/\partial r = a_1 - a_2 r^{-2}$ ;  $\partial^2 u/\partial r^2 = 2a_2 r^{-3}$ , то это решение удовлетворяет уравнению (12) тождественно.

При таком подходе необходимо учесть как упругую, так и вязкую компоненту тензора напряжений [2]

$$w_{ij} = ku_{ij}\delta_{ij} + 2\mu \left( u_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}u_{ll} \right) + \zeta \dot{u}_{ll}\delta_{ij} + 2\eta \left( \dot{u}_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\dot{u}_{ll} \right). \quad (14)$$

Здесь  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера,  $k = \lambda + 2/3\mu$  – модуль всестороннего сжатия,  $\dot{u} = \partial u / \partial t$ ,  $u_{ll} = \text{Sp}(u_{ij})$ .

В этом случае граничное условие, записанное для элемента межфазной границы, также усложняется и вместо (2) приобретает вид

$$\left( \lambda + \zeta \frac{\partial}{\partial t} \right) \frac{\partial u}{\partial r} + \left( \lambda + \zeta \frac{\partial}{\partial t} \right) \frac{u}{r} + 2 \left( \mu + \eta \frac{\partial}{\partial t} \right) \frac{\partial u}{\partial r} + \sum_i F_i(R) = 0. \quad (15)$$

Подставляя в граничное условие (15) решение (13), после преобразований и расшифровки действующих на элементы межфазных границ сил получим систему дифференциальных уравнений для определения неизвестных коэффициентов  $a_1$ ,  $a_2$ , аналогичную системе (9) работы [1]

$$\begin{aligned} & \left[ (\lambda + \mu) + (\zeta + \eta) \frac{\partial}{\partial t} \right] a_1 - R_{\max}^{-2} \left( \mu + \eta \frac{\partial}{\partial t} \right) a_2 + \\ & + \frac{(\sigma_{sv} - \sigma_{sl}/2) R_{\max}}{(a_1 - 1) R_{\max}^2 + a_2} = 0, \\ & \left[ (\lambda + \mu) + (\zeta + \eta) \frac{\partial}{\partial t} \right] a_1 - \\ & - r_s^{-2} \left( \mu + \eta \frac{\partial}{\partial t} \right) a_2 + 0.5P_s = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Проблема нахождения решения системы (16) в общем случае выходит за рамки данной статьи, поскольку представляет определенные трудности, а математические вычисления представляются неоправданно громоздкими. В данном сообщении в качестве иллюстрации ограничимся лишь рассмотрением частного случая уединенной поры  $r_s \rightarrow \infty$ ,  $q \rightarrow 0$ , который с математической точки зрения является простейшим.

Тогда смещение на бесконечности будет равным нулю  $u(\infty, t) \rightarrow 0$ , следовательно, как и в МСП, полагаем  $a_1(t) \rightarrow 0$  и вместо общей системы (16) будем иметь единственное дифференциальное уравнение в упрощенном виде для определения коэффициента  $a(t) = a_2(t)$

$$\left( \mu + \eta \frac{\partial}{\partial t} \right) \frac{a}{R_{\max}^2} - \frac{(\sigma_{sv} - \sigma_{sl}/2)}{R_{\max} - a/R_{\max}} = 0. \quad (17)$$

Полагая, что в начальный момент времени среда не деформирована, т.е.  $u(r, 0) \rightarrow 0$ , интегрируем это уравнение аналитически и, опуская промежуточные преобразования, получим формулу для определения единственного коэффициента

$$t = \frac{\eta}{2\mu} \left[ \frac{\ln T - \ln T_0}{Q_t} - \ln \left( \frac{a\mu (aR_{\max}^{-2} + 1)}{R_{\max} (\sigma_{sv} - \sigma_{sl}/2)} + 1 \right) \right], \quad (18)$$

где

$$T = \frac{R_{\max}^{-2} a + 0.5 - Q_t}{R_{\max}^{-2} a + 0.5 + Q_t}, \quad T_0 = \frac{0.5 - Q_t}{0.5 + Q_t}, \\ Q_t = [1 + 4(\sigma_{sv} - \sigma_{sl}/2) / (\mu R_{\max}^{-1})]^{1/2}.$$

Обсудим полученные результаты. В принципе, зная коэффициенты  $\eta$ ,  $\mu$ , по формуле (18) можно рассчитать эволюцию динамики микропористой структуры при изменении физико-химических параметров (как с течением времени поры эволюционируют от одного устойчивого состояния к другому). Однако для исследуемой системы асимметричная мембрана из ПВМС – бинарные растворы ПАВ, как было показано в работе [6], внутренняя динамика микропор не определяет характера осцилляций и, в пренебрежении флуктуационными эффектами, вообще не играет роли. Иными словами, для квазиравновесного процесса бессмысленно моделировать динамические характеристики. Учитывая вязкостную компоненту тензора напряжений в данном случае, мы значительно усложняем математический аппарат модели, а полученные дополнительные результаты практически не представляют ценности для сравнения с экспериментом. Сказанное, однако, не умаляет важности учета в общем случае как упругих, так и вязкостных свойств полимерной среды, поскольку при исследовании других систем, возможно, это будет играть кардинальную роль.

### ВЗАИМОСВЯЗЬ СОВОКУПНОСТИ МОДЕЛЕЙ, ДАННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТА И СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ПРИ ОПИСАНИИ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА

В заключение рассмотрим общую структуру проведенных экспериментальных и теоретических исследований. Представленная на рис. 5 схема позволит лучше понять место и роль обсуждаемой в данной работе и в [1] локальной модели ближнего взаимодействия. Из рис. 5 видно, что после того, как был обнаружен эффект осциллирующего трансмембранного массопереноса, был предложен механизм этого явления. Экспериментальная проверка механизма и вытекающих из

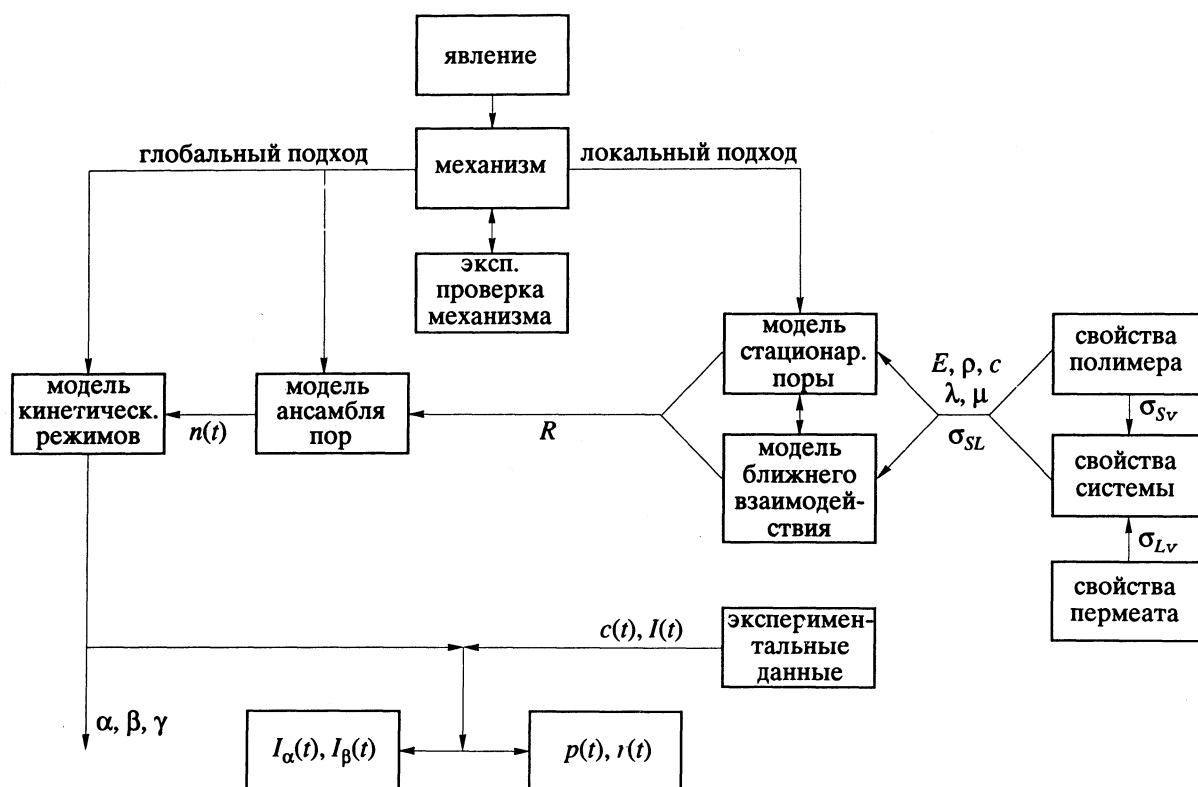


Рис. 5. Структура экспериментальных и теоретических исследований явления переноса вещества через структурно-неустойчивые полимерные мембраны. Стрелками на схеме показаны каналы взаимодействия моделей, данных эксперимента и свойств системы;  $R$  – средний радиус микропоры [2],  $n(t)$  – динамика числа микропор [6],  $I(t)$ ,  $c(t)$  – экспериментально измеряемые значения кинетики общего потока, выходящего из мембраны, и концентрации ПАВ в этом потоке [7],  $I_\alpha(t)$ ,  $I_\beta(t)$  – рассчитанные кинетики потоков по структурно-неоднородным областям полимерной мембраны [6],  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – единичные потоки по порам, непористой структуре и единичный сорбционный поток соответственно, параметры модели кинетических режимов [4].

него следствий<sup>8</sup> подтвердила адекватность предложенной физической картины наблюдаемым экспериментальным фактам [7, 8].

Далее, возникла задача теоретического описания изучаемого эффекта, конечным результатом которой являлось бы получение динамики радиуса микропор  $r(t)$ , а также расчет осциллирующей и стационарной пористости  $p(t)$  в реальных физических единицах. Исходя из предложенного механизма можно было бы идти двумя путями: построить одну математическую модель, максимально углубляя и усложняя ее в процессе разработки, или создать комплекс относительно простых в исследовании ограниченных моделей, однако не изолированных, а взаимосвязанных с помощью обмена параметрами и выходными данными. Авторами был принят за основу второй путь.

Как уже было сказано выше [1], существуют два подхода к построению моделей – глобальный и локальный. Модели, построенные для решения данной задачи, в рамках этих подходов оказались взаимодополняющими. Глобальные модели в сочетании с экспериментальными данными, описывающими процесс в целом, давали лишь каче-

ственные характеристики и не могли количественно описать интересующую нас внутреннюю динамику процесса. Из схемы 5 также видно, что глобальные модели непосредственно не связаны через параметры со свойствами полимера и проникающего раствора, а получают исходные данные для количественной калибровки своих результатов через локальные модели.

Напротив, с помощью локальных моделей, используя имеющиеся опытные данные, можно получить количественные локальные параметры (например, средний радиус микропоры, среднее расстояние между микропорами). Однако эти модели принципиально не могут охватить весь процесс. Таким образом, необходима совокупность локальных и глобальных моделей, в которых прослеживается определенная иерархия, чтобы на основе имеющихся экспериментальных данных получить новые количественные результаты. Эти новые результаты фактически представляют собой расшифровку опытных данных, т.е. разложение последних на глобальные или локальные составляющие, которые не может дать непосредственно имеющийся эксперимент.

Авторы выражают благодарность А.В. Борову за помощь в построении математического аппарата модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта: 93-03-4558).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агеев Е.П., Вершубский А.В.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 649.
2. *Агеев Е.П., Вершубский А.В.* // Коллоид. журн. 1991. Т. 53. № 4. С. 595.
3. *Агеев Е.П., Вершубский А.В.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2493.
4. *Агеев Е.П., Вершубский А.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. № 5. С. 600.
5. *Агеев Е.П., Смирнов В.С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1090.
6. *Агеев Е.П., Вершубский А.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 5. С. 662.
7. *Ageev E.P., Vershoubский A.V., Smirnov V.S.* // J. Membrane Sci. 1991. V. 60. P. 1.
8. *Ageev E.P., Vershoubский A.V., Smirnov V.S.* // Proc. of 5th Int. Conf. on Pervaporation Process in Chemical Industry. Bakish Materials Corp. Englewood. N.Y., 1991. P. 123.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.7:532.133:536.563

### СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД-ХЛОРБЕНЗОЛ

© 1994 г. Е. Г. Атовмян, Т. Н. Федотова

Российская академия наук, Институт химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 26.07.93 г.

Измерены вязкости, теплоты и объемы смешения бинарной жидкости диметилацетамид (ДМАА)-хлорбензол (ХБ) при 303 К во всем интервале составов. Показано, что при содержании ХБ от 0 до примерно 0.8 мол. доли система может быть описана моделью бинарной жидкости Долезалека, в которой гетероассоциаты состава 1 : 1 образуются за счет взаимодействия локальных диполей  $^+C-Cl^-$  молекулы ХБ и  $^+C=O^-$  молекулы ДМАА, а не диполей молекул как целого.

Очевидно, не следует в очередной раз говорить о том, насколько важно исследование бинарных жидкостей, которые могут быть сложными растворителями в химическом процессе, раствором реагента или смесью двух реагентов. Исследованию физико-химических свойств жидких систем посвящено большое количество публикаций. Анализ их показывает, что теория сложных жидкостей еще далека от завершения, и пока только эксперимент позволяет получать достоверные сведения об их физико-химических свойствах, в частности об их структуре, о типах межмолекулярных взаимодействий (ММВ) и их энергетике. Ясно также, что новые данные, полученные для одной конкретной системы, при сопоставлении с другими данными расширяют возможности для обобщений и установления новых эмпирических закономерностей.

В работах [1, 2] были представлены результаты исследования смесей протонодоноров с протооакцепторами, где в качестве протонодоноров выступали нормальные алифатические спирты, а в качестве протооакцепторов – замещенные амиды, кетоны, простые эфиры, третичные амины. Во всех этих системах природа специфических ММВ была, в принципе, ясна: это – водородные связи. Задача сводилась лишь к тому, чтобы попытаться установить структуру образующихся в системе гетероассоциатов, соотношение между гетероассоциатами и исходными молекулами, понять, какой вклад вносят свойства гетероассоциатов в изменение физико-химических свойств бинарной жидкости при изменении ее состава.

В определенной степени эту задачу удалось решить сочетанием различных физико-химических методов (в основном, ИКС, микрокалориметрия, вискозиметрия). Было установлено, что исследованные смеси почти во всем интервале составов могут быть представлены моделью бинарной жидкости Долезалека [3], а именно, трехкомпонентной смесью, состоящей из самоассоциатов

исходных компонентов и гетероассоциатов состава 1 : 1. Как было установлено, в области большого избытка одного из компонентов структура смеси может меняться, как, например, при малом содержании нормального бутилового спирта в триэтиламине [2].

Для систем такой структуры была найдена эмпирическая зависимость между вязкостью, вернее, текучестью смеси и вязкостями (текучестью) исходных компонентов

$$V/\eta = x_1^2 V_1/\eta_1 + x_2^2 V_2/\eta_2 + 2x_1 x_2 (1 - \alpha x_1) V_{12}/\eta_{12}, \quad (1)$$

где  $V_i$  – мольные объемы,  $\eta_i$  – вязкости,  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли исходных компонентов; подстрочные индексы “12” обозначают соответствующие свойства гетероассоциатов,  $\alpha$  – эмпирический коэффициент.

В данной работе приводятся результаты исследования бинарной системы, компонентами которой являются диметилацетамид (ДМАА) и хлорбензол (ХБ) – полярные апротонные жидкости, взаимодействие между молекулами которых должно определяться, в основном, дисперсионными и электростатическими силами (диполь-дипольное взаимодействие). Некоторые физико-химические характеристики ДМАА и ХБ представлены в таблице.

Анализ литературных данных показывает, что смеси двух полярных жидкостей изучены мало как с точки зрения их термодинамических свойств, вернее, теплот смешения, так и с точки зрения их вязкости. Например, из более чем тысячи систем, описанных в [7], только 38 относятся к указанному типу. При исследовании вязкостных свойств бинарных жидкостей смеси двух полярных апротонных жидкостей априори относят к так называемым “невзаимодействующим”, полагая, видимо, что в этих системах не могут возникать не только прочные аддукты определенного состава (как,

Таблица

Вещество	$\epsilon^a$	$V, \text{см}^3/\text{моль}^b$	$\eta, \text{сП}^b$	$\Delta H, \text{кДж/моль}^{b, в}$		
				А	Б	В
ХБ	5.621 [4]	102.734	0.710	7.70	4.26	-2.82
ДМАА	37.78 [5]	93.428	0.878	20.08	10.70	5.10

Примечание. <sup>a</sup> $\epsilon$  – 298 К, остальные данные – 303 К. <sup>б</sup>Данная работа. <sup>в</sup>Предельные теплоты растворения: веществ в декане (А), декана в веществах (Б), одного вещества в другом (В). Эти величины были использованы для расчета относительной энтальпии взаимодействия ХБ с ДМАА и ДМАА с ХБ по методу, предложенному в [6].

например, в смесях органических кислот или фенолов с пиридинами и т.п.), но и более слабые ассоциаты, сопоставимые по энергии с водородными связями [8].

До некоторой степени это отнесение, по-видимому, верно, поскольку максимум теплоты смешения большинства из 38 систем в [7] не превышает по абсолютной величине 200 Дж/моль раствора. Исключением, пожалуй, являются смеси тетрагидрофурана с замещенными бензолами, отрицательная энтальпия смешения которых больше 400 Дж/моль. Здесь уже вряд ли можно говорить об отсутствии взаимодействия между компонентами, и, естественно, возникает вопрос, какие процессы обуславливают достаточно высокий экзотермический эффект смешения.

Для системы ДМАА–ХБ мы определили теплоты и объемы смешения, а также вязкости при 303 К и атмосферном давлении во всем интервале составов, причем особое внимание было уделено исследованию свойств в области малых концентраций каждого из компонентов.

Калориметрические измерения показали (рис. 1, кривая 1), что практически во всем интервале составов компоненты смешиваются экзотермически с минимумом –490 Дж/моль раствора при содержании ХБ, равном 0.49 мол. доли. Исключением является область от 0 до примерно 0.07 мол. доли ДМАА, где смешение эндотермическое. Полученную кривую можно описать полиномом седьмой степени ( $x$  – мол. доли ХБ)

$$\Delta H, \text{кДж/моль} = -0.004 - 2.768x + 14.55x^2 - 80.26x^3 + 252.8x^4 - 412.9x^5 + 335.2x^6 - 106.6x^7$$

с погрешностью 0.006 и среднеквадратичным отклонением 0.0008.

Симбатно с изменением энтальпии смешения меняется и избыточный мольный объем раствора (рис. 1, кривая 2): в области малых содержаний ДМАА наблюдается увеличение объема, а при остальных соотношениях компонентов – сокращение объема относительно аддитивных значений.

Изотерма вязкости представляет собой выпуклую кривую с максимумом в области, богатой ДМАА, а в области малых содержаний ДМАА кривая имеет S-образную форму (рис. 1, кривая 3). Кривая описывается полиномом пятой степени

$$\eta, \text{сП} = 10^{-4} (8672 + 1462x - 4682x^2 + 4901x^3 - 5966x^4 + 2755x^5)$$

с погрешностью  $8 \times 10^{-4}$  и среднеквадратичным отклонением  $2 \times 10^{-4}$ . Полученные данные свидетельствуют о протекании в системе процесса гетероассоциации компонентов. В [5] указывается, что энергия диполь-дипольного взаимодействия превышает энергию теплового движения молекул растворителя только в средах с весьма низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 10 - 2$ ). В нашем случае, в избытке ДМАА ( $\epsilon = 37.78$ ) наблюдается достаточно сильное взаимодействие, причем расчет, проведенный по методу, предложенному в [6], показал, что относительные (относительно декана) энтальпии взаимодействия ХБ с ДМАА при бесконечном разбавлении первого во

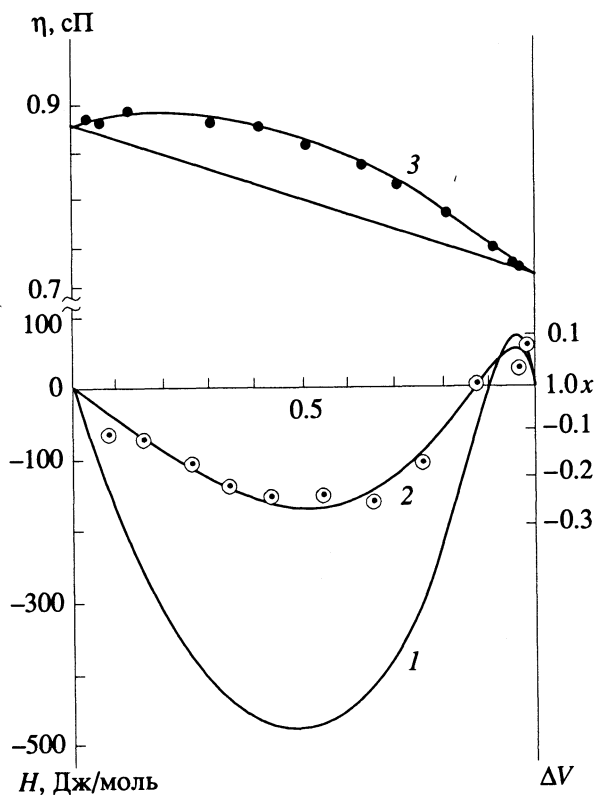


Рис. 1. Интегральные теплоты смешения (1), объемы смешения (2) и изотерма вязкости (3) системы ДМАА–ХБ при 303 К (51 экспериментальная точка на кривой 1 не показана);  $x$  – мол. доли ХБ.



втором и ДМАА с ХБ в аналогичных условиях практически равны и составляют 17.0 кДж/моль. Отсюда можно заключить, что в данной системе наблюдаются взаимодействия, отличные от обычных диполь-дипольных.

В [9] показано, что при кипячении *n*-нитрохлорбензола (ПНХБ) с диметилформамидом (ДМФА) образуется *n*-нитро-диметиланилин. Возможно, что это превращение начинается с атаки положительно заряженного атома углерода карбонильной группы ДМФА отрицательно заряженным атомом хлора ПНХБ с последующим разрывом связей С-Сl в ПНХБ и С<sub>к</sub>-N в ДМФА и образованием связи С<sub>Ar</sub>-N. Мы предположили, что и в нашей системе происходит не образование гетероассоциата, а химическая реакция, подобная описанной выше. На возможность протекания такой реакции указывала кинетика тепловыделения при смешении ДМАА с ХБ: тепловое равновесие устанавливалось примерно через 6 ч, тогда как при исследовании нами других систем время установления равновесия обычно не превышало константу калориметра, равную 200 с. Однако с помощью газохроматографического анализа (проведенного Касумовой Л.Т., за что авторы выражают ей благодарность) в смеси ДМАА с ХБ никаких других веществ, кроме исходных, обнаружено не было. Отсюда был сделан вывод, что в исследуемой системе реакция с перераспределением химических связей не протекает, а, очевидно, образуется лабильный комплекс ДМАА с ХБ за счет взаимодействия локальных диполей <sup>+</sup>С-Сl<sup>-</sup> и <sup>+</sup>С=O<sup>-</sup>, а не диполей молекул как целого.

Для анализа полученной изотермы вязкости было использовано уравнение (1), записанное в форме

$$\frac{V/\eta - [x_1^2 V_1/\eta_1 + x_2^2 V_2/\eta_2]}{2x_1 x_2} = \quad (2)$$

$$= V_{12}/\eta_{12} - \alpha x_1 V_{12}/\eta_{12}.$$

Как отмечалось ранее, это уравнение было выведено в предположении, что во всем интервале составов в системе присутствуют в равновесных концентрациях исходные компоненты и гетероассоциаты состава 1 : 1 со своими значениями  $V_{12}$  и  $\eta_{12}$ . Если структура раствора может быть описана этой моделью, то построенная по экспериментальным данным зависимость будет представлять собой прямую в координатах: левая часть уравнения (2) -  $x_1$ .

Результаты обработки экспериментальных данных по уравнению (2) представлены на рис. 2. Из этого рисунка видно, что линейная зависимость хорошо выполняется в интервале составов от 0 до примерно 0.75 мол. доли ХБ. С помощью МНК найдено, что  $V_{12}/\eta_{12} = 104.6 \pm 0.2$  и  $\alpha V_{12}/\eta_{12} = 3.99 \pm 0.43$ . Отсюда  $\alpha = 0.038$ . Значение  $\alpha$

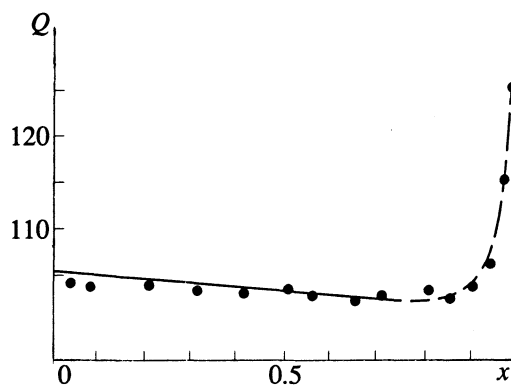


Рис. 2. Результаты обработки вязкостных и объемных данных по уравнению (2),  $x$  - мол. доли ХБ,  $Q$  - левая часть уравнения (2).

позволяет рассчитать состав раствора, при котором мольная доля гетероассоциата ( $x_{12}$ ) максимальна и равна половине мольной доли компонента, находящегося в недостатке, по уравнению [2]

$$x_{12(\max)} = 0.5x_1(1 - x_1)(1 - \alpha x_1),$$

где  $x_1$  - мол. доли ХБ. Зная состав раствора в этой точке, по денсиметрическим данным нетрудно найти  $V_{12}$ , а затем и  $\eta_{12}$  по найденному значению  $V_{12}/\eta_{12}$ . "Вязкость" гетероассоциата (0.927 сП) оказалась выше вязкости более вязкого компонента (ДМАА), что и обусловило появление максимума на экспериментальной изотерме вязкости.

Состав раствора с максимальной величиной  $x_{12}$  совпадает с положением минимума на кривой теплот смешения ДМАА с ХБ. Корреляция термодинамических и вязкостных свойств позволяет полагать, что в интервале содержаний ХБ от 0 до примерно 0.8 мол. доли система может быть описана моделью Долезалека.

Из рис. 2 видно также, что в области малых содержаний ДМАА, т.е. там, где наблюдались аномалии в энтальпии смешения, избыточном мольном объеме и вязкости, модель перестает работать: наблюдается резкое увеличение значений левой части уравнения (2). Из чисто арифметических соображений ясно, что это увеличение обусловлено тем, что из экспериментальной величины  $V/\eta$  вычитается величина, меньшая, чем должна быть для выполнения уравнения. Величину вычитаемого (в скобках) определяет член, характеризующий компонент, находящийся в избытке, т.е. хлорбензол. В этот член входит мольный объем, вязкость и исходная концентрация ХБ. Предположить, что при малых концентрациях ДМАА комплекс не образуется, невозможно, так как вязкость системы больше аддитивных значений. Однако, как уже было отмечено, изотерма вязкости в этой области имеет S-образную форму. Это означает, что в системе происходят два противоположных процесса, которыми, судя по всему, являются: образование комплекса, вязкость которого

больше вязкости исходных компонентов, и разрушение структуры ХБ, не входящего в комплексы, с увеличением его мольного объема и соответствующим уменьшением вязкости. Следовательно, резкое отклонение значений левой части уравнения (2) от прямой обусловлено изменением свойств чистого компонента, которые в предполагаемой модели считались неизменными.

Таким образом, анализ смеси двух полярных жидкостей, которые часто относят к "не взаимодействующим" и используют как стандартный бинарный растворитель, показал, что: 1) в таких системах, кроме обычных диполь-дипольных взаимодействий молекул как целого, возможно электростатическое взаимодействие локальных диполей, приводящее к образованию лабильных комплексов, и 2) изменение физико-химических и термодинамических параметров системы обусловлено не только распределением разнородных молекул по всему объему, но и изменением свойств среды, окружающей эти ассоциаты. Процессы перестройки структуры растворителя хорошо известны для водных и неводных растворов электролитов, для разбавленных водных растворов неэлектролитов, но для смеси полярных апротонных жидкостей это явление не столь широко известно, возможно, по причине недостаточной изученности таких систем, а для тех систем, которые изучены, практически нет данных, характеризующих свойства смесей при малых

концентрациях компонентов, где подобные явления наблюдаются наиболее отчетливо.

На основании изложенного выше можно предложить проводить обработку достаточно полных данных по вязкости бинарных жидкостей по уравнению (2). Графическая форма получающейся зависимости может служить качественным тестом на стабильность (нестабильность) структуры раствора во всем интервале составов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атовмян Е.Г., Федотова Т.Н. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 598.
2. Атовмян Е.Г., Федотова Т.Н. // Там же. 1992. Т. 66. № 7. С. 1714.
3. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн. II. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 709 - 712.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
5. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. С. 14.
6. Соломонов Б.Н., Борисов М.Д., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 1. С. 3.
7. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. 256 с.
8. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
9. Asquith R.S., Lord W.M., Peters A.T., Wallance F. // J. Chem. Soc. С. 1966. № 1. P. 95.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.979.733:541.49

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОРФИРИНОВ  
ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II)

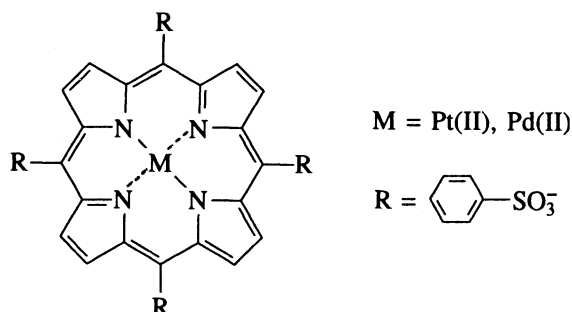
© 1994 г. И. А. Блинова, В. В. Васильев, Г. А. Шагисултанова

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 06.09.93 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплексов Pt(II) и Pd(II) с мезо-тетракис(4-сульфонатофенил)порфирином ( $H_2TSPP^{4-}$ ). Рассчитаны константы скорости процессов излучательной ( $k_n$ ) и безызлучательной ( $k_6$ ) дезактивации триплетного электронно-возбужденного состояния. Установлено, что при переходе от  $PdTSPP^{4-}$  к  $PtTSPP^{4-}$  увеличиваются как  $k_n$ , так и  $k_6$ , вследствие проявления эффекта тяжелого атома. Показано, что при димеризации происходит bathochromный сдвиг полосы фосфоресценции, уменьшаются квантовый выход и время жизни фосфоресценции (в связи с ростом  $k_6$ ). В процессе димеризации величина  $k_n$  для обоих металлопорфиринов остается неизменной ( $220\text{ с}^{-1}$  для  $PtTSPP^{4-}$  и  $45\text{ с}^{-1}$  для  $PdTSPP^{4-}$ ).

Водорастворимые металлопорфирины являются перспективными фотокатализаторами в системах для конверсии солнечной энергии в химическую [1] и электрическую [2, 3]. Наиболее подходящие фотосенсибилизаторы должны иметь относительно долгоживущее низшее триплетное электронно-возбужденное состояние (ЭВС), заселяемое из верхних ЭВС с эффективностью, близкой к единице, а также быть устойчивыми по отношению к реакции деметаллирования в кислых растворах. Таким требованиям удовлетворяют порфириновые комплексы переходных 4d- и 5d-металлов: Pd(II) [4], Rh(III) [5], Au(III) [6]. Недавно [7] мы синтезировали новый комплекс платины(II) с мезо-тетракис(4-сульфонатофенил)порфирином ( $H_2TSPP^{4-}$ ) и установили, что металлопорфирины состава  $MTSPP^{4-}$ :



димеризуются в водных растворах.

Цель настоящей работы – изучение люминесцентных свойств порфиринов Pt(II) и Pd(II) и влияния на эти свойства процесса димеризации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Люминесцентные исследования проводили на установке, собранной на базе универсального спектрально-вычислительного комплекса КСВУ-1.

В качестве источника возбуждающего света использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ( $\lambda_{\text{возб}} = 337\text{ нм}$ ,  $\tau_{\text{имп}} = 10\text{ нс}$ , частота следования импульсов  $50\text{ Гц}$ ). Спектры люминесценции исправляли на спектральную чувствительность регистрирующей системы [8], используя вольфрамовую лампу с известной цветовой температурой ТРШ 2850 - 3000. При измерении времени жизни фосфоресценции сигнал от фотоэлектронного умножителя ФЭУ-100 через катодный повторитель или нагрузочное сопротивление ( $100\text{ Ом}$ ) подавали на осциллограф СГ-70, фотографировали, логарифмировали и обрабатывали по методу наименьших квадратов. Квантовые

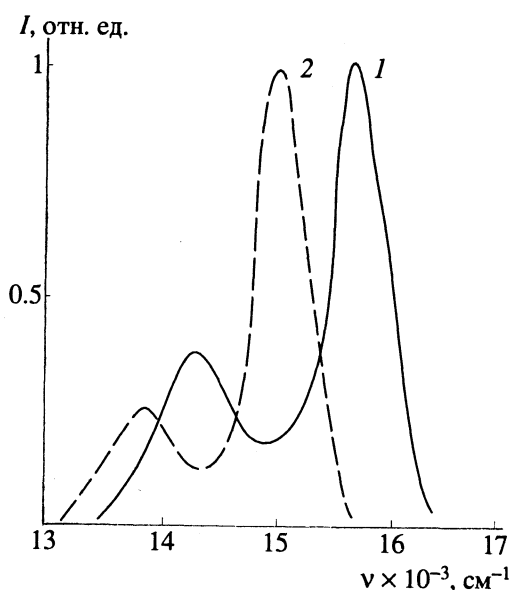


Рис. 1. Спектры фосфоресценции  $PtTSPP^{4-}$  (1) и  $PdTSPP^{4-}$  (2). Этиленгликоль :  $H_2O$  (9 : 1).  $T = 77\text{ К}$ .

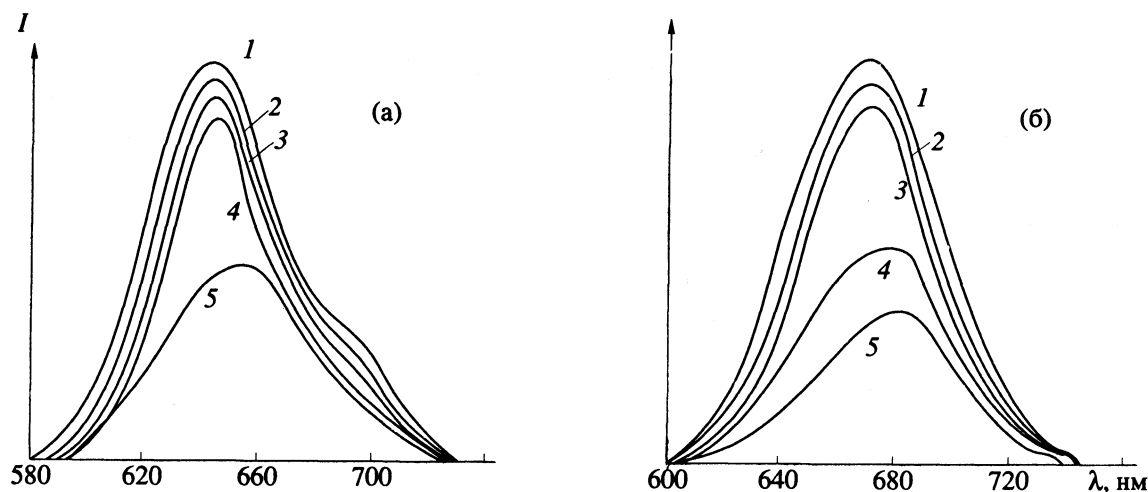


Рис. 2. Изменения в спектрах фосфоресценции (исправленные спектры)  $\text{PtTSPP}^{4-}$  (а) и  $\text{PdTSPP}^{4-}$  (б) при добавлении  $\text{KCl}$ : 1 – 0, 2 – 0.01, 3 – 0.05, 4 – 0.1, 5 – 0.5 моль/л. Исходная концентрация металлопорфирина (как мономера)  $5 \times 10^{-5}$  моль/л; наблюдаемые времена жизни фосфоресценции для спектров а: 1 – 37, 2 – 35, 3 – 32, 4 – 30, 5 – ~15 мкс; б: 1 – 210, 2 – 190, 3 – 160, 4 – ~80, 5 – ~60 мкс.

выходы фосфоресценции определяли по модифицированной методике Паркера [8, 9]. В качестве стандартного вещества с известным квантовым выходом использовали  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2$  (в воздушно-насыщенном водном растворе  $\Phi_{\text{люм}} = 0.028$ , в деаэрированном –  $\Phi_{\text{люм}} = 0.042$  [10]). Ошибка при определении времени жизни фосфоресценции составляла  $\pm 10\%$ , квантового выхода –  $\pm 20\%$ .

Все исследования фосфоресценции при комнатной температуре проводили в деаэрированных условиях в кварцевой 1 см-кювете с краном. Деаэрирование осуществляли, пропуская аргон высокой чистоты через раствор в течение 20 мин непосредственно перед экспериментом. Фосфоресценцию при 77 К изучали в специально изготовленном криостате в кварцевых ампулах.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее [4] для  $\text{PdTSPP}^{4-}$  методом импульсного фотолиза был определен квантовый выход образования триплетного ЭВС  $\Phi_T = 1$ . Такая большая величина обусловлена высокой скоростью интеркомбинационной конверсии, вызванной эффектом тяжелого атома [11]. Для платины константа спин-орбитального взаимодействия значительно выше, чем для палладия [12], поэтому следует ожидать, что и в случае  $\text{PtTSPP}^{4-}$  величина  $\Phi_T = 1$ . Действительно, исследованные порфирины  $\text{Pt}(\text{II})$  и  $\text{Pd}(\text{II})$  лишь фосфоресцируют как при 77 К, так и при комнатной температуре в деаэрированных водных растворах, а флуоресценция очень слаба ( $\Phi_{\text{фл}} < 10^{-4}$ ). Низкотемпературные спектры фосфоресценции представлены на рис. 1.

Установлено [7, 13], что в смеси этиленгликоль :  $\text{H}_2\text{O}$  (9 : 1) металлопорфирины существуют

Люминесцентные характеристики водорастворимых порфиринов  $\text{Pt}(\text{II})$  и  $\text{Pd}(\text{II})$  (Э – этиленгликоль)

Порфирин	T, К	Среда	$\nu_{\text{max}} \times 10^{-3}, \text{cm}^{-1}$	$\Phi_{\text{фос}}$	$\tau_{\text{фос}} \times 10^6, \text{c}$	$k_n, \text{c}^{-1}$	$k_6 \times 10^{-3}, \text{c}^{-1}$
$\text{PtTSPP}^{4-}$	77	Э : $\text{H}_2\text{O}$ (9 : 1)	15.77	0.032	130	246	7.5
$\text{PtTSPP}^{4-}$	298	Э : $\text{H}_2\text{O}$ (9 : 1)	15.50	0.013	60	217	16.5
$(\text{PtTSPP})_2^{8-}$	298	0.1 М $\text{KCl}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	15.10	0.006	30	200	33.1
$\text{PdTSPP}^{4-}$	77	Э : $\text{H}_2\text{O}$ (9 : 1)	15.17	0.057	1200	48	0.8
$\text{PdTSPP}^{4-}$	298	Э : $\text{H}_2\text{O}$ (9 : 1)	14.80	0.022	490	45	2.0
$(\text{PdTSPP})_2^{8-}$	298	0.05 М $\text{KCl}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	14.50	0.007	160	44	6.2
$\text{PdTSPP}^{4-}$ [4]	298	$\text{H}_2\text{O}$ : ДМФ (1 : 1)	14.39	0.007	350	–	–
$\text{PdTSPP}^{4-}$ [14]	298	$\text{H}_2\text{O}$	14.49	–	200	–	–

Примечание. Для  $\text{PtTSPP}^{4-}$  и  $\text{PdTSPP}^{4-}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  при 298 К есть зависимость  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\Phi_{\text{фос}}$  и  $\tau_{\text{фос}}$  от концентрации и ионной силы. Время жизни триплетного ЭВС [4] измерено методом импульсного фотолиза.

в мономерной форме, а в воде димеризуются, причем процесс димеризации стимулируется введением в раствор катионов. Поэтому в водных растворах при увеличении исходной концентрации и ионной силы ( $\mu$ ), т.е. при димеризации происходят bathochromный сдвиг полосы фосфоресценции, уменьшение квантового выхода и наблюдаемого времени жизни фосфоресценции (рис. 2). При исходной концентрации металлопорфирина, равной  $5 \times 10^{-5}$  моль/л, для PtTSP<sup>4-</sup> димеры образуются при  $\mu(\text{KCl}) < 0.1$  моль/л, а для PdTSP<sup>4-</sup> — при  $\mu(\text{KCl}) < 0.05$  моль/л, об этом свидетельствует наличие изобестических точек в спектрах поглощения [7]. Отметим, что фосфоресценция в пределах экспериментальной ошибки затухает по экспоненте, указывая на близость времен жизни фосфоресценции мономера и димера в воде. При дальнейшем увеличении концентрации KCl образуются более сложные агрегаты, что сопровождается (рис. 2) резким уменьшением интенсивности (квантового выхода) фосфоресценции и значительным сокращением наблюдаемого времени жизни, причем сигнал затухания становится неэкспоненциальным.

В таблице представлены основные люминесцентные характеристики исследованных металлопорфиринов: положение максимума полосы фосфоресценции ( $\nu_{\text{max}}$ ), квантовый выход ( $\Phi_{\text{фос}}$ ) и время жизни ( $\tau_{\text{фос}}$ ) фосфоресценции, а также рассчитанные константы скорости процессов излучательной ( $k_{\text{н}} = \Phi_{\text{фос}}/\tau_{\text{фос}}$ ) и безызлучательной ( $k_{\text{б}} = (1 - \Phi_{\text{фос}})/\tau_{\text{фос}}$ ) дезактивации триплетного ЭВС.

В отсутствие кислорода и других тушителей триплетного ЭВС излучательная и безызлучательная дезактивация являются основными путями деградации энергии электронного возбуждения, так как мономолекулярная фотохимическая реакция из триплетного ЭВС не протекает, о чем свидетельствует неизменность квантового выхода фосфоресценции при непрерывном фотовозбуждении.

Анализ полученных значений  $k_{\text{н}}$  и  $k_{\text{б}}$  показывает, что при переходе от PdTSP<sup>4-</sup> к PtTSP<sup>4-</sup> они возрастают в связи, как было отмечено выше,

с усилением эффекта тяжелого атома. Рост спин-орбитального взаимодействия в PtTSP<sup>4-</sup> приводит к большему "примешиванию" синглетного ЭВС к триплетному и, как следствие, увеличивает скорости интеркомбинационных излучательного и безызлучательного переходов из триплетного ЭВС в основное синглетное состояние.

Как видно из таблицы, в процессе димеризации для обоих металлопорфиринов величина  $k_{\text{н}}$  остается практически неизменной, а уменьшение квантового выхода и времени жизни фосфоресценции при образовании димеров и, вероятно, более сложных агрегатов связано в ростом  $k_{\text{б}}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Darwent J.R., Douglas P., Harriman A. et al. // Coord. Chem. Rev. 1982. V. 44. № 1. P. 83.
2. Harriman A., Williams D. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 139. № 3. P. 413.
3. Блинова И.А., Васильев В.В., Морозов В.В., Шагисултанова Г.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по фотоэлектрохимии и фотокатализу. Минск, 1991. С. 115.
4. Kalyanasundaram K., Neumann-Spallart M. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 26. P. 5163.
5. Kalyanasundaram K. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. № 4. P. 357.
6. Abou-Gamra Z., Harriman A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1986. V. 82. № 12. P. 2337.
7. Блинова И.А., Васильев В.В., Шагисултанова Г.А. // Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39. № 2. С. 266.
8. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 237.
9. Demas I.N., Crosby G.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 25. P. 7262.
10. Nakamaru K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. № 9. P. 2697.
11. Harriman A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1981. V. 77. № 7. P. 1281.
12. Crosby G.A., Hipps K.W., Elfring W.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 2. P. 629.
13. White W.I. // The Porphyrins / Ed. by D. Dolphin. N.Y.: Acad. Press, 1978. V. 5. Ch. 7.
14. Schmehl R.H., Whitten D.G. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 23. P. 3473.

---

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**


---

УДК 539.196

**КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ПРЕДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСА Ne...Br<sub>2</sub>(B)****II. КЛАССИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА**

© 1994 г. А. А. Бучаченко, Н. Ф. Степанов

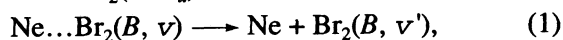
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Поступила в редакцию 14.09.93 г.

Динамика колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсова комплекса Ne...Br<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) при колебательных возбуждениях фрагмента Br<sub>2</sub> (ν = 25 - 30) исследована с помощью метода классических траекторий и приближенного варианта теории транспорта в фазовом пространстве. В расчетах использованы двумерная модель комплекса, исключая из рассмотрения деформационное колебание, и реалистическая эмпирическая потенциальная поверхность. Получено хорошее качественное соответствие классических результатов данным квантового расчета и эксперимента; классические методы, однако, не в состоянии воспроизвести нерегулярную зависимость скорости преддиссоциации от энергии возбуждения. Показано, что приближенная версия теории транспорта, основанная на концепции "узких мест" фазового пространства, обеспечивает удовлетворительное согласие с результатами траекторных расчетов.

**ВВЕДЕНИЕ**

В работе [1] представлены результаты исследования квантовой динамики колебательной преддиссоциации (КП) ван-дер-ваальсова (ВДВ) комплекса Ne...Br<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>):



где ν', ν – начальное и конечное колебательные квантовые числа фрагмента Br<sub>2</sub>. Простые квантовые модели ограниченной размерности (деформационное колебание комплекса заморожено), использующие золотое правило Ферми для определения скоростей КП и корректное приближение отделения внутримолекулярной степени свободы, оказались удобными для качественного изучения динамики распада слабосвязанных комплексов. С помощью модели такого типа в [1] были получены вполне удовлетворительные оценки характеристик процесса (1).

По ряду соображений эти исследования полезно дополнить классическим рассмотрением динамики КП. Основной интерес представляет анализ соответствия результатов квантовых и классических подходов. Тот факт, что метод классических траекторий обеспечивает хорошее согласие с данными квантовых расчетов скоростей КП, уже был продемонстрирован в ряде работ, посвященных комплексам I<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> [2 - 6]. Попытки прямого изучения причин столь близкого соответствия квантовой и классической механики дают основание предполагать, что в обоих формализмах динамика КП контролируется одними и теми же факторами. Анализ классической динамики КП в фазовом пространстве [6 - 14] свидетельствует, что скорость распада определяется специфическими структурами – "узкими местами" фазового

пространства, образующими динамические барьеры для приводящего к распаду комплекса транспорта фазовых точек по стохастической компоненте движения. Выделение узких мест позволяет построить общую модель транспорта, пригодную для практических оценок скоростей КП [8, 9, 13, 14]. Как показало рассмотрение простой модельной системы [5], волновой пакет в квантовом фазовом пространстве также чувствует наличие узких мест, что отражается на его эволюции (вообще говоря, такое проявление классических особенностей системы в квантовой динамике можно считать продолжением хорошо известного соответствия структур волновых функций связанных состояний и периодических орбит классического фазового пространства [15]). Косвенным подтверждением применимости концепции узких мест в квантовой механике можно считать близкое согласие данных наиболее развитого варианта теории транспорта и зависящих и независящих от времени трехмерных квантовых расчетов высокой точности, отмеченное для ряда комплексов благородный газ-галоген [14].

Более того, некоторые результаты указывают, что соответствие квантовых и классических подходов простирается дальше, чем можно предполагать исходя из общих качественных соображений. Ярким примером является эффект закрытия доминирующего канала распада. С ростом начальной возбуждения скорость КП увеличивается. Однако, начиная с некоторого критического значения квантового числа ν\*, колебательный квант двухатомного фрагмента становится меньше энергии диссоциации комплекса за счет ангармоничности. Распад комплекса требует переноса дополнительного кванта колебательной энергии

фрагмента, что приводит к резкому замедлению преддиссоциации. Нет ничего удивительного в том, что этот хорошо охарактеризованный экспериментально эффект воспроизводится в квантовых моделях практически любого уровня [1, 16, 17]. Однако то, что немонокотное поведение скорости КП при возбуждениях, близких к критическому, наблюдалось также в трехмерных расчетах методом классических траекторий [18, 19], где нет никаких ограничений на допустимые "порции" переносимой энергии, достойно дополнительного изучения.

В данной работе представлены результаты исследования классической динамики КП комплекса Ne...Br<sub>2</sub>(B) в рамках двумерной модели методом классических траекторий и с помощью кинетической модели транспорта в фазовом пространстве.

### ДВУМЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Классическая функция Гамильтона двумерной модели комплекса, записанная в координатах Якоби  $r, R$  ( $r$  – межъядерное расстояние в Br<sub>2</sub>,  $R$  – расстояние Ne – центр масс Br<sub>2</sub>), имеет вид

$$H = p^2/2m + P^2/2\mu + U_{\text{mol}}(r) + U_{\text{vdw}}(r, R), \quad (2)$$

где  $m$  и  $\mu$  – приведенные массы,  $p$  и  $P$  – импульсы, канонически сопряженные координатам  $r$  и  $R$  соответственно,  $U_{\text{mol}}$  – потенциальная функция Br<sub>2</sub>, а  $U_{\text{vdw}}(r, R)$  – потенциал межмолекулярного взаимодействия, представленный, как и в [1], в виде суммы атом-атомных потенциалов Морзе  $U_p$ ,

$$U_{\text{vdw}}(r, R) = 2U_p(\mathcal{R}) = 2D \{ \exp[-2\alpha(\mathcal{R} - \bar{\mathcal{R}})] - 2\exp[-\alpha(\mathcal{R} - \bar{\mathcal{R}})] \}. \quad (3)$$

Здесь  $\mathcal{R}$  – расстояние Ne–Br, одно и то же для обоих атомов Br в рассматриваемой T-образной конфигурации комплекса,

$$\mathcal{R}^2 = R^2 + r^2/4, \quad (4)$$

а  $\bar{\mathcal{R}}$  – соответствующее равновесное значение. Параметры потенциала (3) определены в [1]:  $D = 38.5 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha = 1.72 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\bar{\mathcal{R}} = 3.58 \text{ \AA}$ . В классической механике более удобно работать с аналитическими потенциальными функциями, поэтому в отличие от [1] вместо потенциала Риса–Клейна–Ридберга для  $U_{\text{mol}}$  использована функция Морзе с параметрами  $D_r = 3788 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_r = 2.04 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\bar{r} = 2.667 \text{ \AA}$ .

Для применения кинетической модели транспорта в фазовом пространстве удобно привести функцию Гамильтона (1) к виду

$$H \approx H_0 + V, \quad (5)$$

где  $H_0$  – невозмущенная функция с разделенными переменными,

$$H_0 = [p^2/2m + U_{\text{mol}}(r)] + [P^2/2\mu + U_0(R)], \quad (6)$$

а возмущение  $V$  содержит члены, связывающие внутримолекулярную и ВДВ-степени свободы. Разложение потенциала взаимодействия  $U_{\text{vdw}}$  в ряд Тейлора по  $r$  вблизи равновесного значения  $\bar{r}$  определяет  $U_0$  в нулевом [7]

$$U_0(R) = D_R \{ \exp[-2\alpha_R(R - \bar{R})] - 2\exp[-\alpha_R(R - \bar{R})] \}, \quad (7)$$

и  $V$  в первом [13] порядке

$$V(r, R) = -\frac{1}{2}\alpha_R D_R \bar{r} \times (r - \bar{r}) \{ \exp[-2\alpha_R(R - \bar{R})] - \exp[-\alpha_R(R - \bar{R})] \}. \quad (8)$$

Параметры потенциала Морзе (7) связаны с параметрами полного потенциала соотношениями  $D_R = 2D$ ,  $\alpha_R = \alpha\bar{R}/\bar{\mathcal{R}}$ ,  $\bar{R}^2 = \bar{\mathcal{R}}^2 - \bar{r}^2/4$ .

### МЕТОД КЛАССИЧЕСКИХ ТРАЕКТОРИЙ

Для расчета скорости КП комплекса Ne...Br<sub>2</sub>(B) использовалась следующая процедура. Начальные условия, соответствующие состоянию комплекса с колебательным возбуждением двухатомного фрагмента  $v$  и невозбужденным ВДВ-колебанием, выбирались с помощью переменных действие–угол осциллятора Морзе (см., например, [20]) для невозмущенной функции Гамильтона  $H_0$  со случайной генерацией угла. Интегрирование уравнений Гамильтона с функцией (1) осуществлялось методом Адамса–Мултона пятого порядка [21] с шагом  $1.2 \times 10^{-17}$  с, обеспечивающим сохранение полной энергии до  $10^{-7} \text{ см}^{-1}$  и воспроизведение начальных условий при обратном интегрировании траектории до 0.1%. Максимальное время интегрирования ограничивалось  $10^{-11}$  с.

Время жизни комплекса для индивидуальной траектории определялось тремя методами: а) как полное время интегрирования до достижения критической величины расстояния Ne–Br  $R_{\text{cr}} = 10.6 \text{ \AA}$ ; б) как время интегрирования от первой до последней (перед достижением  $R_{\text{cr}}$ ) точки поворота ВДВ-потенциала; в) как время интегрирования до момента, когда энергия ВДВ-колебания, определенная по функции  $H_0$ , становится больше энергии диссоциации комплекса  $D_R$ . Первое определение является стандартным [22], а вариант б, предложенный в [23], позволяет отделить траектории, соответствующие прямой диссоциации комплекса за время, меньшее колебательного периода ВДВ-моды. Оригинальный вариант в, как будет показано ниже, восходит к определению

**Таблица 1.** Полные преддиссоциационные ширины уровней изотопных модификаций ван-дер-ваальсова комплекса  $\text{Ne}\dots\text{Br}_2$  ( $B^3\Pi_u, v$ ),  $\text{см}^{-1}$

$v$	I	II	III	IV	V
$^{79}\text{Br}_2$					
25	$0.849 \pm 0.004$	$0.781 \pm 0.005$	$1.481 \pm 0.007$	1.10	$1.09 \pm 0.2$
26	$1.022 \pm 0.001$	$0.980 \pm 0.004$	$1.92 \pm 0.02$	1.40	$2.38 \pm 0.4$
27	$1.191 \pm 0.002$	$1.292 \pm 0.007$	$2.18 \pm 0.02$	1.80	$3.12 \pm 0.4$
28	$1.273 \pm 0.002$	$1.518 \pm 0.007$	$2.47 \pm 0.02$	0.05	$2.50 \pm 0.4$
29	$1.608 \pm 0.008$	$1.75 \pm 0.02$	$3.61 \pm 0.03$	0.08	$2.88 \pm 0.4$
30	$1.730 \pm 0.005$	$2.13 \pm 0.05$	$4.30 \pm 0.03$	0.12	$1.88 \pm 0.4$
$^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$					
25	$0.884 \pm 0.002$	$0.808 \pm 0.003$	$1.595 \pm 0.006$	1.08	$1.04 \pm 0.2$
$^{81}\text{Br}_2$					
25	$0.828 \pm 0.004$	$0.749 \pm 0.003$	$1.51 \pm 0.01$	1.05	$1.36 \pm 0.2$

Обозначения: I, II и III – варианты *a*, *b* и *c* метода классических траекторий, IV – квантовая модель [1], V – эксперимент [25].

скорости преддиссоциации в кинетической модели транспорта в фазовом пространстве [13].

Число траекторий, не приводящих к диссоциации комплекса за время  $t$  ( $N_{\text{nd}}(t)$ ) или вероятность выживания комплекса, для каждого  $v$  аппроксимировалось экспоненциальной зависимостью [22]

$$\ln(N_{\text{nd}}/N) = -t/\tau_v, \quad (9)$$

где  $N$  – полное число траекторий, а  $\tau_v$  – время жизни комплекса. Для сравнения с данными квантовых моделей использовались величины полных преддиссоциационных ширины  $\Gamma_v = \hbar/\tau_v$ .

Распределения молекулы  $\text{Br}_2(B)$  по колебательным состояниям  $P(v') = N(v')/N$  определялись обычным гистограммным методом (т.е. отношением конечной величины классического

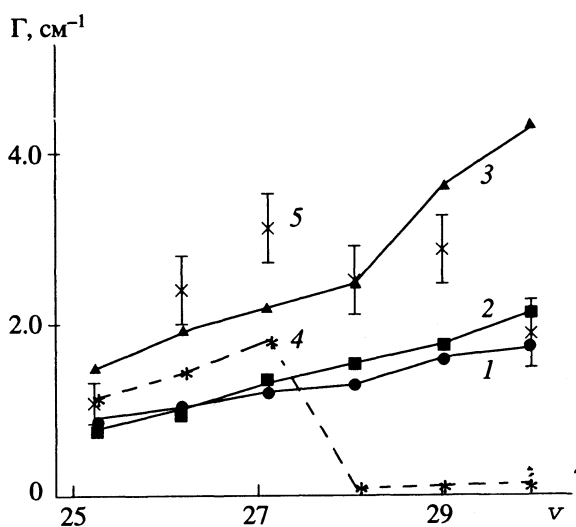
действия осциллятора к ближайшему полуцелому числу) и использовались для расчета парциальных преддиссоциационных ширины  $\Gamma_{vv'} = P(v') \times \Gamma_v$ .

Расчеты характеристик КП проведены для комплекса  $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}_2(B)$  при  $v = 25 - 30$  и его изотопных модификаций  $\text{Ne}\dots^{81}\text{Br}_2(B)$  и  $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}(B)$  при  $v = 25$ . В каждом случае рассматривался ансамбль из 1000 траекторий.

Расчитанные величины преддиссоциационных ширины вместе с данными квантовой модели из [1] представлены в табл. 1. Приведенные погрешности соответствуют стандартным отклонениям аппроксимации (9) и не учитывают статистической ошибки усреднения по ансамблю траекторий. На рис. 1 эти данные сопоставлены с измеренными величинами преддиссоциационных ширины [24, 25].

Очевидно, траекторный расчет ни в одном из вариантов не воспроизводит немонотонную зависимость ширины от начального возбуждения, вызванную закрытием доминирующего канала распада  $\Delta v = v' - v = -1$  при  $v^* = 28$  (о возможных причинах второго максимума, обнаруженного в эксперименте при  $v = 29$  см. [1]). При энергиях возбуждения, меньших критической, лучшее согласие с данными квантового расчета дает вариант *c*.

Более детальную информацию о динамике распада комплекса можно получить из анализа колебательных распределений продукта. Представленные в табл. 2 распределения свидетельствуют, что классическое приближение все же правильно отражает смену доминирующего канала КП с  $\Delta v = -1$  на  $\Delta v = -2$  при  $v^* = 28$ . Действительно, во всех вариантах расчета (распределения в вариантах *a* и *c* одинаковы) максимум заселенности колебательных состояний продуктов  $\text{Br}_2(B)$  при  $v^*$  попадает на  $v' = 26$ . При дальнейшем увеличении  $v$  вклад канала  $\Delta v = -2$  растет вплоть до  $v = 30$ , где начинает доминировать трехквантовый канал распада. Последний результат не



**Рис. 1.** Полные преддиссоциационные ширины уровней комплекса  $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}_2(B, v)$ . Метод классических траекторий: 1, 2 и 3 – варианты *a*, *b* и *c* соответственно, 4 – квантовая модель [1], 5 – эксперимент [24, 25].



**Таблица 2.** Колебательные распределения продукта колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсова комплекса Ne...<sup>79</sup>Br<sub>2</sub> (B<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, v)

-Δv	I	II	III	IV	-Δv	I	II	III	IV
v = 25					2	0.52 ± 0.02	0.48 ± 0.02	0.968	0.45
1	0.43 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.989		3	0.11 ± 0.01	0.14 ± 0.02	0.031	0.27
2	0.35 ± 0.02	0.39 ± 0.02	0.011		4	0.07 ± 0.01	0.09 ± 0.01		0.18
3	0.19 ± 0.02	0.21 ± 0.02			5	<0.01			0.09
4	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01			v = 29				
v = 26					1	0.16 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0	
1	0.61 ± 0.02	0.53 ± 0.02	0.986		2	0.41 ± 0.02	0.35 ± 0.02	0.963	
2	0.15 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.014		3	0.30 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.035	
3	0.18 ± 0.01	0.22 ± 0.01			4	0.06 ± 0.01	0.09 ± 0.01		
4	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.01			5	0.07 ± 0.01	0.09 ± 0.01		
v = 27					v = 30				
1	0.43 ± 0.02	0.35 ± 0.02	0.982	0.26	1	0.14 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0	
2	0.38 ± 0.02	0.41 ± 0.02	0.017	0.37	2	0.31 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.954	
3	0.12 ± 0.01	0.16 ± 0.02		0.22	3	0.37 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.044	
4	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.01		0.11	4	0.10 ± 0.01	0.15 ± 0.01		
5	<0.01			0.04	5	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.01		
v = 28					6	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01		
1	0.28 ± 0.02	0.24 ± 0.02	0	0					

Обозначения: I – метод классических траекторий, варианты a, c; II – вариант b; III – квантовая модель [1]; IV – эксперимент [25].

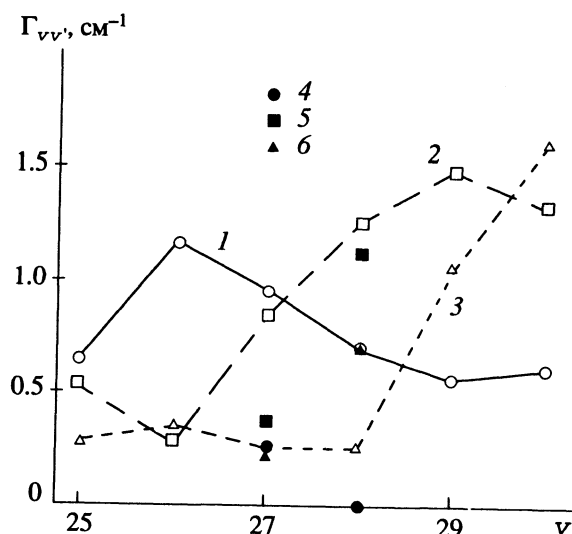
подтверждается квантовой моделью [1], которая, правда, не в состоянии полностью учесть эффекты взаимодействия каналов распада. Соотношение различных каналов преддиссоциации иллюстрируется рис. 2, где представлены зависимости парциальных преддиссоциационных ширин для Δv = -1, -2 и -3, полученные в траекторном расчете (вариант c) и установленные на основании экспериментальных измерений [25]. Колебательные распределения варианта b несколько отличаются от таковых в вариантах a и c в основном увеличением вклада каналов распада с большими Δv за счет уменьшения заселенностей в доминирующем канале при отделении траекторий, соответствующих прямой диссоциации.

Что касается зависимости скорости КП от изотопного состава двухатомного фрагмента, то метод КТ не воспроизводит монотонное уменьшение ширины с увеличением массы Br<sub>2</sub>, предсказываемое квантовой моделью и корреляционными соотношениями (см. [1]). Однако различия в преддиссоциационных ширинах комплексов изотопомеров очень малы и, по-видимому, не превышают статистической ошибки усреднения по ансамблю. Измеренные величины ширин также не согласуются с ожидаемой зависимостью, что обусловлено большой неопределенностью эксперимента низкого разрешения из [24].

### ТЕОРИЯ ТРАНСПОРТА В ФАЗОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

#### Узкие места фазового пространства и теория транспорта

Рассмотренные в предыдущем разделе результаты классических расчетов скорости КП комплекса Ne...Br<sub>2</sub>(B) предоставляют хорошую



**Рис. 2.** Парциальные преддиссоциационные ширины уровней комплекса Ne...<sup>79</sup>Br<sub>2</sub>(B, v); 1-3 – метод классических траекторий, вариант c; 4-6 – эксперимент [25]; Δv = -1 (1, 4), -2 (2, 5) и -3 (3, 6).

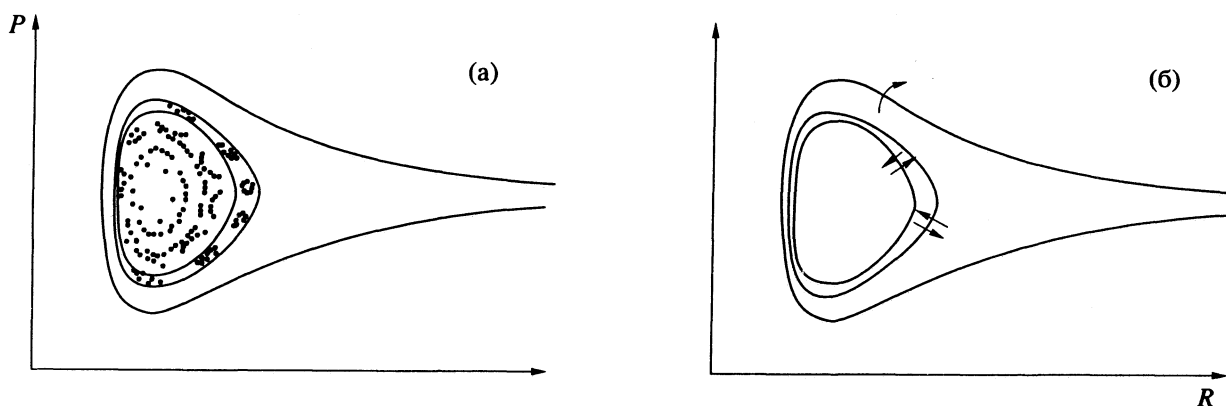


Рис. 3. Сечение Пуанкаре фазового пространства двумерной модели ВДВ-комплекса: резонансные зоны и узкие места (а) и схема кинетической модели транспорта в фазовом пространстве для колебательной преддиссоциации (б). Стрелки обозначают потоки через узкие места.

возможность для проверки кинетической модели транспорта в фазовом пространстве.

В фазовом пространстве процесс колебательной преддиссоциации следует рассматривать как перенос (или транспорт) фазовых точек по стохастической компоненте движения из области, соответствующей колебаниям связанного комплекса, в область, соответствующую рассеянию продуктов. Теория транспорта, основанная на концепции узких мест фазового пространства, позволяет описать этот процесс с помощью кинетических моделей. Обоснование и общие положения теории содержатся в [26, 27], а ее применение к задаче КП обсуждается в [8, 9, 13].

В фазовом пространстве двумерной нелинейной системы выделяются области (окрестности нелинейных резонансов, характеризующиеся

рациональным соотношением частот), где благодаря сильной неустойчивости движения стохастичность оказывается хорошо развитой. Это означает, что в каждой такой области поведение системы можно описать статистически. Лимитирующей скоростью транспорта стадией является перенос фазовых точек между различными стохастическими областями. При этом фазовая точка должна преодолеть динамический барьер, связанный с переходом через разрушенные квазипериодические орбиты. Из множества таких орбит удобно выделить одну, наиболее устойчивую к нелинейным возмущениям и, следовательно, наименее проницаемую для фазовых точек. Определенное таким образом узкое место задает вероятность перехода точки между соседними резонансными областями. Глобальный транспорт описывается с помощью кинетических уравнений, где в качестве переменных фигурируют текущие "заселенности" каждой стохастической области.

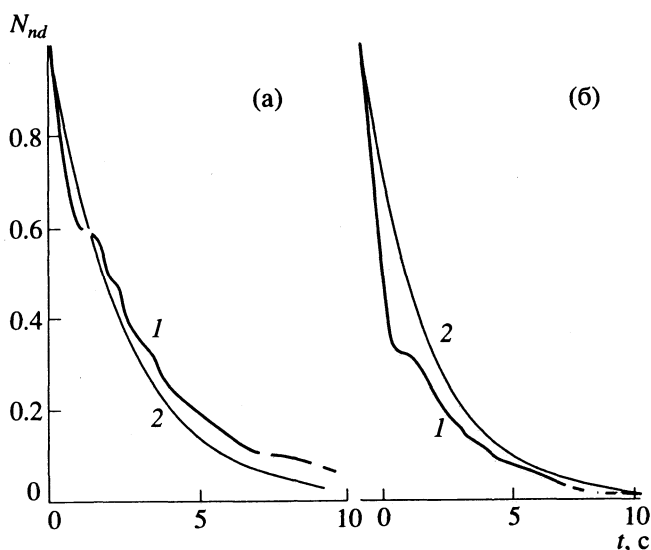


Рис. 4. Вероятности выживания ( $P$ ) комплекса  $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}_2(B, v)$ ; 1 – метод классических траекторий, вариант с; 2 – кинетическая модель;  $v = 26$  (а) и 30 (б).

Следуя [13], проиллюстрируем эти положения качественным рассмотрением структуры фазового пространства двумерной модели ВДВ-комплекса  $\text{Ne}\dots\text{I}_2(B)$ , полностью аналогичной использованной здесь для  $\text{Ne}\dots\text{Br}_2(B)$ . Для этого удобно использовать сечение Пуанкаре, задаваемое плоскостью  $r = \text{const}$  (при условии  $p \geq 0$ ), на которой фазовые траектории отображаются как точки с координатами  $(P, R)$ . На рис. 3а вблизи центра ( $P = 0, R = \bar{R}$ ) видны пять точек, соответствующих устойчивым точкам нелинейного резонанса 5 : 1, и окружающие их квазипериодические орбиты. Нелинейное возмущение слишком мало, чтобы разрушить их, и они остаются инвариантными или полностью непроницаемыми для фазовых траекторий. Изображены также островки нелинейных резонансов (т.е. области регулярного движения вблизи устойчивых точек резонансов) 6 : 1 и 7 : 1 – последовательности из шести и семи островков соответственно. В общем случае первичный

нелинейный резонанс определяется целым соотношением частот движения, в нашей задаче  $\omega_R$  и  $\omega_r$ :

$$\omega_R / \omega_r = 1/N. \quad (10)$$

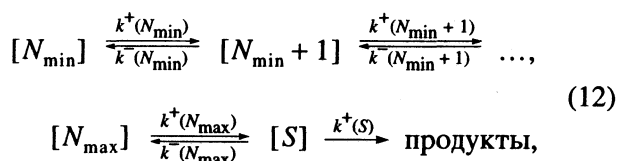
Две замкнутые кривые на рис. 4а соответствуют узким местам – разрушенным квазипериодическим орбитам или кантор-торам, параметризованным “наиболее иррациональным” соотношением частот

$$\omega_R / \omega_r = 1/(N + \gamma - 1), \quad (11)$$

где  $\gamma = (1 + \sqrt{5})/2$  – золотое сечение. Как показывают численные эксперименты [27], такие “золотые” кантор-торы наиболее устойчивы к действию нелинейного возмущения, что дает основание идентифицировать их как узкие места. Золотой кантор-тор с индексом  $N$  разделяет зоны соседних первичных резонансов  $N : 1$  и  $(N + 1) : 1$ , так что легко видеть, что изображенные на рис. 3а узкие места имеют индексы  $N = 6$  и  $7$ .

Кривая  $S$  или сепаратриса диссоциации разделяет области финитного и инфинитного движений и соответствует энергии диссоциации комплекса. Переход фазовой точки через сепаратрису отвечает распаду комплекса, так что естественно включить ее в рассмотрение как “межмолекулярное” узкое место, разделяющее области фазового пространства, относимые к реагенту и продуктам. Золотые кантор-торы будем называть внутримолекулярными узкими местами.

Кинетическая модель транспорта описывает перенос фазовых точек между резонансными областями фазового пространства через узкие места и иллюстрируется на рис. 3б, где стрелками обозначены потоки фазовых точек через сепаратрису и золотые торы, представленные на рис. 3а. Соответствующая кинетическая схема имеет вид [13]



где индекс  $N = N_{\min}, \dots, N_{\max}$  нумерует зоны первичных резонансов  $N : 1$ ,  $S$  обозначает область, примыкающую к сепаратрисе, а  $k^\pm$  суть “элементарные константы скорости” перехода фазовой точки через узкое место или вероятности перехода, отнесенные к характерному времени  $T_r = 2\pi/\omega$ , (периоду колебаний двухатомного фрагмента или периоду отображения Пуанкаре ( $P, R$ )). В марковском приближении [8, 27] вероятность перехода оценивается как отношение потока фазовых точек через узкое место к площади (на сечении Пуанкаре), занимаемой стохастической

компонентой в данной резонансной области. Таким образом,

$$k^+(N) = \frac{F_N}{A_N} T_r^{-1},$$

$$k^-(N) = \frac{F_N}{A_{N+1}} T_r^{-1}, \quad (13)$$

$$k^+(S) = \frac{F_S}{A_S} T_r^{-1},$$

где  $F_N$  и  $F_S$  – потоки через  $N$ -й золотой кантор-тор и сепаратрису, а  $A_N$  и  $A_S$  – площади стохастического движения в  $N$ -й резонансной зоне и области, прилегающей к сепаратрисе. Число внутримолекулярных узких мест, включаемых в модель, можно рассматривать как параметр. При этом, однако, индекс нижнего золотого кантор-тора  $N_{\min}$  не является произвольным, а должен быть определен из анализа устойчивости [13].

Если константы скорости определены и задано начальное распределение фазовых точек, система дифференциальных уравнений, соответствующая схеме (12), может быть решена численно. По вероятности выживания (временной зависимости полного числа фазовых точек в области фазового пространства, ограниченной сепаратрисой) скорость распада комплекса находится с помощью экспоненциальной аппроксимации типа (9) [13].

### Параметры модели

Примененная здесь приближенная версия теории транспорта практически полностью идентична подробно рассмотренной в [13]. Для построения орбит фазового пространства, соответствующих узким местам, использовалось приближение нулевого порядка, задаваемое невозмущенной функцией Гамильтона  $H_0$  (6). Устойчивость золотых кантор-торов анализировалась с помощью критерия перекрытия резонансов. Площади стохастического движения в резонансных областях определялись в рамках модели возмущенного математического маятника.

Анализ устойчивости показывает, что для всех колебательных возбуждений двухатомного фрагмента комплекса в интервале  $\nu = .25 - 30$  низший разрушенный золотой тор разделяет резонансы  $3 : 1$  и  $4 : 1$  ( $N_{\min} = 3$ ). При переходе к  $\nu = 31$  низшим внутримолекулярным узким местом становится кантор-тор с индексом  $N_{\min} = 2$ . Отсутствие качественных изменений структуры фазового пространства комплекса в рассматриваемом диапазоне энергий возбуждения предполагает монотонный рост скорости КП. Таким образом, концепция узких мест фазового пространства не дает оснований ожидать проявлений особенностей зависимости преддиссоциационной ширины от энергии при  $\nu = 27$  или  $29$ .

**Таблица 3.** Потоки через узкие места фазового пространства двумерной модели ван-дер-ваальсова комплекса  $\text{Ne}\dots\text{Br}_2(B)$ , а. е.

Узкое место	I	II	III
$\nu = 26$			
$S$	6.31	2.78	$6.1 \pm 0.4$
$N = 3$		4.28	$3.3 \pm 0.1$
$N = 4$		5.28	$4.23 \pm 0.05$
$N = 5$		5.87	$4.74 \pm 0.04$
$N = 6$		5.28	$4.23 \pm 0.05$
$\nu = 28$			
$S$	7.66	3.09	$6.4 \pm 0.3$
$N = 3$		5.76	$4.5 \pm 0.1$
$\nu = 29$			
$S$	8.47	3.43	$6.7 \pm 0.4$
$N = 3$		6.72	$5.11 \pm 0.05$
$\nu = 30$			
$S$	9.44	3.79	$7.5 \pm 1.0$
$N = 3$		5.76	$5.60 \pm 0.02$

Обозначения:  $S$  – сепаратриса диссоциации,  $N$  –  $N$ -й золотой кантор-тор; методы расчета: I – статистический, II – по теории возмущения, III – точный подход.

Особый интерес для приложений приближенной версии теории транспорта имеет сравнение методов вычисления потоков через невозмущенные узкие места. Для золотых кантор-торов здесь сопоставлены два подхода. Первый, точный [8, 9], основан на численном интегрировании ансамбля траекторий с начальными условиями, соответствующими узкому месту, с полной функцией Гамильтона  $H$  в течение времени  $T$ , с последующим численным определением потока по разности начального и конечного образов узкого места на сечении Пуанкаре. Второй подход, реализованный в [28], использует формулу классической теории возмущений первого порядка для функции возмущения  $V$  (8). Для сепаратрисы в рассмотрении включен также статистический метод, предложенный в [9] при формулировке так называемой альтернативной теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса для КП, базирующейся на подобию концепции узких мест и теории переходного состояния. В этом случае поток определяется как двойной интеграл по переменным  $r, R$  от некоторой функции, выражающейся через полный потенциал  $U$ , возмущение  $V$  и их производные [9, 29].

Величины потоков через некоторые узкие места, вычисленные с помощью этих методов, представлены в табл. 3. Соотношение оценок теории возмущений и точных динамических результатов качественно похоже на полученное в [28] для аналогичной модели комплекса  $\text{Ne}\dots\text{I}_2(B)$ , хотя для сепаратрисы согласие оказывается несколько

худшим. Как следует из строгого рассмотрения [29], статистический метод должен оценивать результат теории возмущений сверху. Хотя для  $\nu = 26$  статистический подход обеспечивает очень хорошее приближение к точному результату, рост величины потока через сепаратрису при увеличении энергии возбуждения оказывается слишком быстрым.

#### Преддиссоциационные ширины

Как показывает исследование чувствительности кинетической модели к параметрам потоков и площадей [13], наиболее сильное влияние на величину скорости КП оказывает поток через сепаратрису. Поэтому в кинетических расчетах КП комплекса  $\text{Ne}\dots\text{Br}_2(B)$  использовалась точная динамическая оценка этого параметра. В комбинации с двумя типами оценок потоков через внутримолекулярные узкие места это дает два набора входных параметров для кинетического моделирования:  $A$  – точные потоки через все узкие места и  $B$  – точный поток через сепаратрису и оценки теории возмущений для потоков через кантор-торы. Начальное распределение фазовых точек считалось равномерным, т.е. начальное число фазовых точек в каждой области полагалось равным соответствующей площади стохастического движения.

Кинетическая модель транспорта в фазовом пространстве применена для оценки скорости КП комплекса  $\text{Ne}\dots\text{Br}_2(B)$  при  $\nu = 26, 28 - 30$ . Полученные результаты можно сопоставить с данными траекторного расчета. При этом вариант метода КТ  $c$ , где диссоциация определяется как приобретение ВДВ-степени свободы энергии, превышающей энергию связи, наилучшим образом согласуется с формулировкой теории транспорта. Действительно, такое определение эквивалентно критерию перехода фазовой точки через сепаратрису диссоциации или межмолекулярное узкое место кинетической модели.

Вероятности выживания, определенные с помощью модели, учитывающей одно внутримолекулярное узкое место и использующей точные значения потоков (вариант  $A$ ) для  $\nu = 26$  и 30 воспроизведены на рис. 4а и 4б соответственно вместе с данными метода КТ (вариант  $c$ ).

Преддиссоциационные ширины, полученные экспоненциальной аппроксимацией кинетических вероятностей выживания на временном интервале от нуля до периода полураспада  $t_{1/2}$ , представлены в табл. 4. Очевидно, использование разных величин потоков через внутримолекулярные узкие места, точных ( $A$ ) или приближенных ( $B$ ), практически не влияет на значение скорости преддиссоциации. Действительно, относительное различие в величинах потока в 1.4 - 1.5 раза (табл. 3) приводит к вариациям ширин в пределах 1%. Этот результат подтверждает малую чувствительность

кинетической модели к параметрам потоков через золотые кантор-торы [13].

Зависимость предсказаний кинетической модели от числа учитываемых внутримолекулярных узких мест проанализирована для  $\nu = 26$ . При увеличении числа узких мест ширина увеличивается (время жизни уменьшается), приближаясь к некоторому конечному пределу. Хотя более детальный анализ, проведенный в [13], указывает на локальный характер этой сходимости, такое поведение выгодно отличает настоящую модель от аналогичных, предсказывающих неограниченный рост характерных времен при учете большего числа узких мест.

Таблица 4 демонстрирует также удовлетворительное соответствие кинетических и траекторных результатов. При  $\nu = 26$  оценка кинетической модели очень хорошо согласуется с траекторной, однако с ростом энергии возбуждения расхождение увеличивается, причем кинетическая модель предсказывает существенно более медленный рост скорости распада. Такое несоответствие может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, недостатками описания узких мест в приближении нулевого порядка. Уточненная трактовка, позволяющая учесть деформацию узких мест в зависимости от внутримолекулярной колебательной энергии [6, 14], должна приводить к более сильной зависимости потоков от  $\nu$ . Во-вторых, несоответствием начальных условий кинетической модели и метода КТ. Если в первом случае принимается равномерное распределение по фазовому пространству, т.е. по величинам действия ВДВ-осциллятора, то во втором используется квазиклассическое распределение, выделяющее единственное значение действия. Согласно [13], совпадение траекторного и кинетического результатов при согласованном выборе начальных условий может быть более полным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования классической динамики колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсова комплекса  $\text{Ne}\dots\text{Br}_2(B^3\Pi_u)$  в рамках двумерной модели для реалистической эмпирической потенциальной поверхности методом классических траекторий и с помощью приближенной версии теории транспорта в фазовом пространстве, представленные здесь, и их сравнение с данными квантовых расчетов и эксперимента позволяют сделать следующие выводы.

В области энергий возбуждения, где доминирует одноквантовый механизм распада комплекса ( $\Delta\nu = -1$ ), данные метода КТ и квантовой модели для полных ширин хорошо согласуются друг с другом и результатами измерений. Заметное расхождение классических и квантовых колебательных распределений продукта следует отнести к недостаткам квантового расчета, не

**Таблица 4.** Полные преддиссоциационные ширины комплекса  $\text{Ne}\dots\text{Br}_2(B)$  по данным кинетической модели транспорта (варианты А и В) и метода КТ (вариант С),  $\text{см}^{-1}$

$\nu$	$N_{\max}$	А	В	Метод КТ
26	3	2.10	2.11	1.92
	4	2.28	2.29	
	5	2.44	2.47	
	6	2.58	2.60	
28	3	2.17	2.17	2.47
29	3	2.26	2.27	3.61
30	3	2.49	2.51	4.30

Примечание. Погрешности аппроксимации в случае кинетической модели не превышают 0.01; для метода КТ – приведены в табл. 1.

учитывающего взаимодействие различных каналов распада комплекса. Сопоставление различных вариантов определения времен жизни комплекса в методе классических траекторий свидетельствует о том, что наилучшим является вариант, использующий критерий пересечения невозмущенной сепаратрисы диссоциации, восходящий к анализу динамики в фазовом пространстве.

Уменьшение полной преддиссоциационной ширины при  $\nu^* = 28$  вследствие закрытия канала распада  $\Delta\nu = -1$  в траекторных расчетах не проявляется. Качественных изменений фазового пространства двумерной модели, которые могли бы привести к нерегулярной зависимости скорости КП от энергии возбуждения, не обнаружено.

Анализ приближенной кинетической модели транспорта в фазовом пространстве в общем подтверждает выводы предыдущих исследований. С учетом некоторого несоответствия в выборе начальных условий в методе КТ и кинетической модели можно заключить, что последняя обеспечивает хорошее приближение к “точному” классическому результату.

Возвращаясь к вопросу о нерегулярных зависимостях скорости КП от энергии возбуждения, следует отметить, что приведенные результаты убедительно демонстрируют невозможность их проявления в двумерных классических моделях. Следовательно, в отличие от квантового случая, проявление этого эффекта для комплексов  $\text{Ne}$  и  $\text{He}$  с  $\text{I}_2(B)$  [18, 19] может быть связано только с особенностями трехмерной классической динамики. Действительно, предварительный анализ результатов трехмерных расчетов динамики КП комплекса  $\text{Ne}\dots\text{Br}_2(B)$ , проводимых в настоящее время, демонстрирует успешное воспроизведение максимума преддиссоциационной ширины при  $\nu = 27$  [30].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-4329).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.А., Байсоголов А.Ю., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 660.
2. Delgado-Barrio G., Villarreal P., Mareca P., Albelda G. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 1. P. 280.
3. Wozny C.E., Gray S.K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1988. B. 92. № 3. S. 236.
4. Gray S.K., Wozny C.E. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 12. P. 7671.
5. Gray S.K. // Ibid. 1987. V. 87. № 4. P. 2051.
6. Zhao M., Rice S.A. // Ibid. 1992. V. 96. № 10. P. 7483.
7. Gray S.K., Rice S.A., Noid D.W. // Ibid. 1986. V. 84. № 7. P. 3745.
8. Davis M.J., Gray S.K. // Ibid. 1986. V. 84. № 10. P. 5389.
9. Gray S.K., Rice S.A., Davis M.J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 16. P. 3470.
10. Gray S.K., Rice S.A. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1986. V. 82. № 3. P. 307.
11. Tersigni S.H., Gaspard P., Rice S.A. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 3. P. 1775.
12. Gillilan R.E., Ezra G.S. // Ibid. 1991. V. 94. № 4. P. 2648.
13. Buchachenko A.A., Stepanov N.F. // Ibid. 1993. V. 98. № 7. P. 5486.
14. Zhao M., Rice S.A. // Ibid. 1992. V. 96. № 9. P. 6654.
15. Павлов-Веровкин В.Б. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 1. С. 3.
16. Aguado M., Villarreal P., Delgado-Barrio G. et al. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 102. № 2/3. P. 227.
17. Roncero O., Campos-Martinez J., Cortina A.M. et al. // Ibid. 1988. V. 148. № 1. P. 62.
18. Beswick J.A., Delgado-Barrio G., Villarreal P., Mareca P. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1982. V. 73. № 3. P. 406.
19. Delgado-Barrio G., Villarreal P., Mareca P., Beswick J.A. // J. Comput. Chem. 1984. V. 5. № 4. P. 322.
20. Shirts R.B. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 9. P. 2258.
21. Pattengill M.D. // Atom-Molecule Collision Theory / Ed. by R.B. Bernstein. N.Y.: Plenum Press, 1979. P. 359.
22. Raff L.M., Thompson D.L. // Theory of Chemical Reaction Dynamics / Ed. by M. Baer. Boca Raton: CRC Press, 1985. V. III. P. 1.
23. Woodruff S.B., Thompson D.L. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 1. P. 376.
24. Swartz B.A., Brinza D.E., Western C.M., Janda K.C. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 25. P. 6272.
25. Cline J.I., Evard D.D., Reid B.P. et al. // Structure and Dynamics of Weakly Bound Complexes / Ed. by A. Weber. Dordrecht: Reidel, 1987. P. 533.
26. MacKay R.S., Meiss J.D., Percival I.C. // Physica D. 1984. V. 13. № 1. P. 55.
27. Bensimon D., Kadanoff L.P. // Ibid. 1984. V. 13. № 1. P. 82.
28. Buchachenko A.A., Stepanov N.F. // J. Phys. B. 1992. V. 24. № 22. P. L545.
29. Бучаченко А.А., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1639.
30. Buchachenko A.A., Stepanov N.F. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. In press.

УДК 539.27

## КОНФОРМАЦИИ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ: НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ 3-СИЛАТИЕТАНА

© 1994 г. В. С. Мاستрюков\*, Л. В. Христенко\*, Л. В. Вилков\*, Ю. А. Пентин\*, Дж. Е. Боггс\*\*

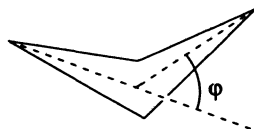
\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

\*\* Техасский университет, Остин, США

Поступила в редакцию 16.09.93 г.

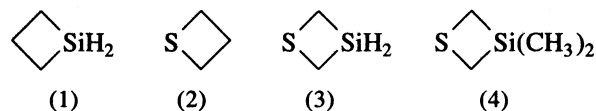
Показано, что переоценка углового напряжения и недооценка торсионного приводят к кажущемуся уплощению четырехчленного цикла 3-силатиетана ( $S(CH_2)_2SiH_2$ ). Сделан вывод, что этим обусловлено противоречие результатов неэмпирических расчетов (базис 6-31G\*), согласно которым указанный цикл является практически плоским, электронографическим данным для диметилового производного, где цикл изогнут на  $20 \pm 2^\circ$ .

Строение четырехчленных циклов привлекало и продолжает привлекать внимание как экспериментаторов, так и теоретиков. Даже неполный обзор литературы за последние 10 лет содержит более 20 работ [1 - 24]. Качественно четырехчленные системы не отличаются конформационным разнообразием: они могут быть плоскими или неплоскими. С количественной точки зрения, все разнообразие заключено в величине двухгранного угла  $\phi$ , который служит мерой неплоскости этих систем.



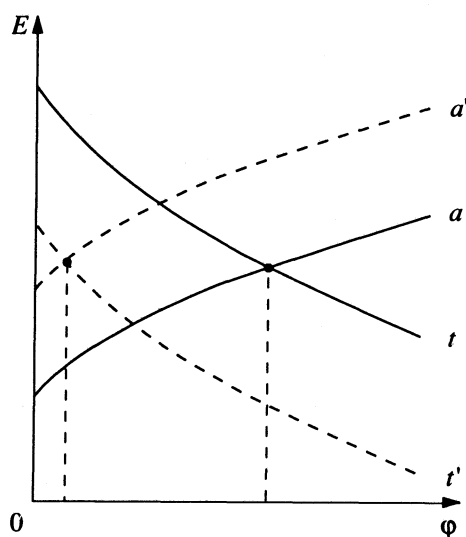
Хорошо известно, что величина двухгранного угла  $\phi$  определяется балансом двух конкурирующих факторов: углового и торсионного напряжений. Угловое напряжение стремится сделать цикл плоским, а торсионное, наоборот, приводит к неплоской конформации [25, 26]. Схематически это явление изображено сплошными линиями на рисунке. Видимо, вследствие указанной особенности теоретическая оценка двухгранного угла сопряжена с большими трудностями. При сопоставлении эксперимента с теорией удается отметить общую особенность таких оценок: они всегда недооценивают двухгранный угол, причем, чем более приближенным является расчет, тем меньше получается результирующий угол. Проиллюстрируем это на примере азетида (( $CH_2$ )<sub>3</sub>NH), для которого были использованы различные базисы. Полученные оценки составляли: 13.9, 14.3, 23.5, 24.9 и  $28^\circ$  (см. [22, 27] и ссылки в них на предыдущие квантовохимические работы); последняя величина соответствует введению поправки на эффект корреляции электронов. Экспериментальное значение угла  $\phi$  определено равным  $29.7 \pm 1.4^\circ$  [2].

В продолжение этих исследований нами были проведены неэмпирические расчеты с базисом 6-31G\* [28] для ряда четырехчленных циклических молекул с одним и двумя гетероатомами.



Цель данной работы состоит в том, чтобы привлечь внимание к ухудшению согласия теории с экспериментом для 3-силатиетана (3) по сравнению с силациклобутаном (1) и тиетаном (2).

Результаты наших расчетов двухгранного угла для указанных систем суммированы в таблице. Сопоставить расчет с экспериментом для самого



Качественное изменение энергии углового ( $a$ ) и торсионного ( $t$ ) напряжений в четырехчленных циклах в зависимости от двухгранного угла  $\phi$ . Сплошные линии – исходное состояние, пунктир – неправильная оценка.

Двухгранные углы ( $\phi$ , град), рассчитанные неэмпирическим методом в базисе 6-31G\* и измеренные экспериментально

Молекула	Расчет	Эксперимент
1	26.8	$33.6 \pm 2.1$ [29]
2	19.1	$26 \pm 2$ [30]
3	1.6	—
4		$20.3 \pm 2$ [6]

Примечание. Для молекулы 4 в работе [9] получено  $\phi = 0^\circ$ .

3-силатетана (3) невозможно, поскольку экспериментально изучено лишь его диметильное производное (4). Однако есть основания полагать, что замена в 3 силильных атомов водорода на метильные группы не влияет на конформацию кольца. Во-первых, двухгранные углы в силациклобутане (1) и в его 1,1-диметильном производном [21] совершенно одинаковы ( $34 \pm 3^\circ$ ). Во-вторых, даже полное метилирование четырехчленного цикла, состоящего из кремния ( $\text{Si}_4(\text{CH}_3)_8$ ), не меняет конформации исходной молекулы  $\text{Si}_4\text{H}_8$ , что можно видеть из сравнения соответствующих результатов:  $\phi = 29 \pm 4^\circ$  (для метильного производного) [20] и  $28.7^\circ$  [8] и  $31.2^\circ$  [9] (для силана). По этой причине можно сравнивать результаты расчета для 3 с экспериментальными данными для 4<sup>1</sup>.

Из данных таблицы видно, что теория систематически на  $\sim 7^\circ$  недооценивает двухгранные углы в силациклобутане (1) и тиетане (2). Такая особенность четырехчленных систем уже отмечалась раньше [3]. Однако появление в цикле второго гетероатома из третьего периода в  $\sim 2.7$  раза ухудшает результат: расчет дает практически плоский цикл, хотя в эксперименте он является отчетливо неплоским.

Получающееся практически плоское строение цикла 3 можно понять, если принять следующую гипотезу, которая сформулирована на основании имеющихся аналогий: неэмпирический расчет *завышает* угловое напряжение в цикле и *занижает* торсионное напряжение. Получающаяся в результате ситуация изображена на рисунке пунктирными линиями  $a'$  и  $t'$ , пересечение которых соответствует практически полному уплощению цикла. Видно, что неправильная оценка любого из двух факторов приводит к отмечавшейся уже недооценке двухгранного угла. Рассмотрим теперь, на основании каких данных можно сформулировать нашу гипотезу.

Недавно нами [31] было отмечено, что расхождение неэмпирического расчета [32] с

экспериментом по валентному углу при атоме кислорода увеличивается в ряду:  $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3 < \text{CH}_3\text{—O—SiH}_3 < \text{SiH}_3\text{—O—SiH}_3$  ( $3.0, 4.4$  и  $26.0^\circ$ ). Другими словами, наличие в молекуле дисилоксана двух атомов третьего периода при прочих равных условиях (базис 6-31G\*) приводит к значительному увеличению угла ( $170.1^\circ$ ) по сравнению с экспериментом ( $144.1^\circ$ ). Таким образом, неэмпирический расчет переоценивает угловое напряжение в подобных системах.

Имеющиеся расчеты барьеров внутреннего вращения в простейших молекулах с участием атомов третьего периода, например в  $\text{CH}_3\text{—SiH}_3$  [28], свидетельствуют о недооценке этих барьеров, т.е. торсионное напряжение должно уменьшаться. Более близкая аналогия с нашим случаем — результаты неэмпирического расчета для циклической молекулы триметиленсульфона  $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2$  [14], в которой рассчитанный барьер для плоской конфигурации меньше экспериментального.

Таким образом, в свете некоторых литературных данных результат нашего расчета для молекулы 3 не кажется неожиданным. Возможной причиной такого несоответствия может быть не качество выбранного базиса (6-31G\*), а неучет корреляции электронов. Действительно, поправка на электронную корреляцию в молекуле  $\text{SiH}_3\text{—O—SiH}_3$  [33] приводит к уменьшению угла Si—O—Si до  $152^\circ$ . С другой стороны, может оказаться удивительным, что на фоне упомянутого несоответствия с экспериментом нашего расчета для тиетана  $(\text{CH}_2)_3\text{S}$  (2), расчеты с худшим базисом (4-21G) для триметиленсульфоксида  $(\text{CH}_2)_3\text{SO}$  [34] и триметиленсульфона  $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2$  [14] дают хорошее согласие с экспериментом. Накопление подобных фактов соответствия и несоответствия теории с экспериментом поможет в будущем понять конформационные закономерности четырехчленных систем.

Авторы благодарны А.В. Немухину за ценные замечания при обсуждении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-03-4410).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аллинджер Н.Л., Мاستрюков В.С. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 3. С. 172.
2. Gunther H., Schram G., Oberhammer H. // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 104. P. 152.
3. Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Дорофеева О.В., Заринов Н.М. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 5. С. 51.
4. Cremer D., Gauss J. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7467.
5. Cyvin B.N., Cyvin S.J., Strelkov S.A. et al. // J. Mol. Struct. 1986. V. 144. P. 385.

<sup>1</sup> На самом деле, расчет для 4 был сделан ранее [10], но на другом уровне с использованием двух полуэмпирических методов квантовой химии (расширенный метод Хюккеля (EH), МПДП (MINDO)). Согласно этим методам, цикл 4 является полностью плоским.



6. *Мастрюков В.С., Стрелков С.А., Голубинский А.В. и др.* // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 5. С. 49.
7. *Egawa T., Fukuyama T., Yamamoto S. et al.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 6018.
8. *Sax A.F.* // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 127. P. 163.
9. *Grev R.S., Schaefer H.F.* (III) // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6569.
10. *Травень В.Ф., Рокицкая В.И., Родин О.Г. и др.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. С. 1160.
11. *Rempfer B., Pfafferoth G., Oberhammer H., Boggs J.E.* // Acta Chem. Scand. 1988. V. A42. P. 352.
12. *Boatz J.A., Gordon M.S., Hilderbrandt R.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 352.
13. *Lopez J.C., Alonso J.L.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 678.
14. *Alonso J.L., Lopez J.C.* // J. Mol. Struct. (Theochem) 1989. V. 183. P. 135.
15. *Bachrach S.M.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 7780.
16. *Durig J.R., Little T.S., Lee M.J.* // J. Raman Spectrosc. 1989. V. 20. P. 757.
17. *Van Zee J.A., Kwiram A.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 5012.
18. *Santasiero B.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3794.
19. *Durig J.R., Lee M.J., Little T.S.* // J. Raman Spectrosc. 1990. V. 21. P. 529.
20. *Mastryukov V.S., Strelkov S.A., Vilkov L.V. et al.* // J. Mol. Struct. 1990. V. 238. P. 433.
21. *Shen Q., Apen P.G., Hilderbrandt R.L.* // Ibid. 1991. V. 246. P. 229.
22. *Mastryukov V.S.* // Ibid. 1991. V. 244. P. 291.
23. *Shen Q., Dorofeeva O.V., Mastryukov V.S., Almenningen A.* // Ibid. 1991. V. 246. P. 237.
24. *Мастрюков В.С., Чен К., Аллинджер Н.Л.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. С. 24.
25. *Мастрюков В.С., Вилков Л.В., Оппенгейм В.А., Тарасенко Н.А.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1973. Т. 7. С. 428.
26. *Legon A.C.* // Chem. Rev. 1980. V. 80. P. 231.
27. *Cremer D., Dorofeeva O.V., Mastryukov V.S.* // J. Mol. Struct. 1981. V. 75. P. 225.
28. *Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R., Pople J.A.* // Ab Initio Molecular Orbital Theory. N.Y.: Wiley, 1986.
29. *Мастрюков В.С., Дорофеева О.В., Вилков Л.В. и др.* // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. С. 473.
30. *Karakida K., Kuchitsu K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. V. 48. P. 1691.
31. *Мастрюков В.С., Русаева О.А., Тимофеева Т.В., Христенко Л.В.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 685.
32. *Shambayati S., Blake J.F., Wierschke S.G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 697.
33. *Koput J.* // Chem. Phys. 1990. V. 148. № 2/3. P. 299.
34. *Skancke P.N., Fogarasi G., Boggs J.E.* // J. Mol. Struct. 1980. V. 62. P. 259.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ СОРБЦИОННЫМ  
ДВУХТЕМПЕРАТУРНЫМ МЕТОДОМ “КАЧАЮЩЕЙСЯ ВОЛНЫ”

© 1994 г. Н. А. Тихонов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

Поступила в редакцию 28.05.93 г.

Предложен новый способ разделения смесей, по которому процесс накопления разделяемых компонентов происходит в некоторых зонах, переносимых по сорбенту потоком раствора в переменных направлениях. Рассмотрены варианты процесса, обсуждены его особенности.

Одним из известных методов разделения смесей растворенных веществ является двухтемпературный метод, использующий зависимость констант равновесия обмена компонентов смеси между двумя фазами от температуры. Метод хорош тем, что при его реализации не требуются вспомогательные реагенты и отсутствуют токсичные отходы. Этот метод в течение нескольких десятилетий [1] широко используется для процессов предварительного концентрирования дейтерия в системе жидкость–газ для получения тяжелой воды, в практике же сорбционной переработки растворенных веществ он применяется мало.

Двухтемпературный сорбционный метод может быть реализован различными способами. Один из них – параметрическое перекачивание, имеющее несколько модификаций [2 - 4]. Этот способ может быть использован для глубокой очистки растворов [5, 6]. Однако нам известны данные лишь о небольших порциях высококачественных веществ, полученных этим методом.

Существуют способы непрерывного двухтемпературного разделения смесей в противоточных ионообменных колоннах [7] и кольцеобразных колоннах с движущейся температурной зоной [8]. Они не нашли широкого применения из-за сложности и больших тепловых затрат.

В данной работе предлагается новый сорбционный двухтемпературный способ разделения смеси веществ в растворах, который может быть назван способом “качающейся волны”. По нашему мнению, этот способ прост в управлении, позволяет осуществлять процесс со значительными потоками раствора и высокой степенью рекуперации тепла. Предлагаются две разновидности способа, одна из которых приспособлена к задаче обогащения растворов целевыми компонентами, а другая – к задаче очистки смеси от загрязняющего компонента.

*Предположения, в которых рассматривается задача.* В процессе переработки смеси

растворенных веществ, с целью отделения какого-либо компонента, получают в качестве продукта два раствора. Один из них обогащен отделяемым компонентом, а другой обеднен им. Обозначим для краткости отделяемый компонент как ОК, его концентрацию в растворе как  $c$ , а его количество на единицу объема слоя сорбента как  $a$ . Пусть в исходном растворе  $c = c_0$ .

Будем различать две постановки задачи. В одной из них задача заключается в том, чтобы увеличить концентрацию ОК в обогащенной части выходящего раствора до заданного уровня  $c_{\max} \geq c_0$ , не придавая значения тому, что происходит в другой (обедненной) части. Такая постановка характерна, например, для задачи обогащения полезными элементами морской воды, с целью их извлечения. Назовем задачу в этой постановке задачей обогащения. При другой постановке важно уменьшить концентрацию ОК в обедненной части выходящего потока до заданного уровня  $c_{\min} \leq c_0$ . Такая постановка характерна для задач глубокой очистки растворов от загрязняющих компонентов. Поэтому будем называть эту постановку задачей очистки.

Пусть имеется сорбент такой, что константа равновесия обмена между сорбированной и жидкой фазами ОК зависит от температуры. Для определенности будем считать, что она убывает с ростом температуры. Пусть скорость переноса температурных фронтов по сорбенту потоком раствора выше, чем скорость переноса концентрационных фронтов. Пусть тепловые эффекты обменной реакции малы по сравнению с общим количеством тепла, используемым в процессе, и ими можно пренебречь. Все указанные предположения выполнены, например, для случая обогащения морской воды бромом с помощью сорбента АВ-17 [9].

В данной работе с целью получения в явном виде всех характеристик процесса рассмотрим его в простейшем случае – в рамках линейной

равновесной сорбции. При этом  $a = \Gamma(T)c$ , где  $T$  – температура. Результаты проведенных исследований процессов в общем случае нелинейной неравновесной сорбции с помощью математического моделирования будут приведены в последующих публикациях.

*Описание простейших вариантов процесса.* Рассмотрим сорбционный фильтр, состоящий из двух одинаковых секций объема  $v$ , длины  $l$ . Процесс протекает при температурах, меняющихся в некотором диапазоне, ограниченном снизу “холодной” температурой  $T_x$ , а “сверху” – “горячей”  $T_r$ . Обозначим  $a_x = \Gamma(T_x)c_0$ ,  $a_r = \Gamma(T_r)c_0$ .

Процесс проводится циклами. Каждый цикл состоит из трех стадий: перераспределения ОК, перераспределения температуры, сорбции ОК из исходного раствора. Последовательность проведения этих стадий внутри цикла различна для процессов обогащения и очистки растворов.

а) Рассмотрим задачу обогащения раствора. В начале работы системы обе секции имеют температуру  $T_x$  и количество ОК, равное  $m_x = (\epsilon c_0 + a_x)v$ , где  $\epsilon$  – порозность слоя сорбента. Затем одну из секций нагревают и начинается циклический процесс. Пусть в начале некоторого  $n$ -го цикла ( $n \geq 1$ ) левая секция имеет температуру  $T_r$  (рис. 1а), а правая  $T_x$ . Горячую область на рисунках будем заштриховывать. Количество ОК в правой секции равно  $m_x$ , а в левой находится некоторое количество ОК, равное  $m \geq m_x$ , которое будем называть накоплением. Это накопление включает как начальное количество ОК в секции фильтра, так и его увеличение во время предыдущих ( $n - 1$ ) циклов. Для простоты иллюстрации концентрация ОК на рис. 1б выбрана постоянной в каждой секции.

Цикл начинается со стадии перераспределения ОК. Для этого создается круговой поток раствора со скоростью  $q$ . При переходе между секциями равные по величине встречные потоки обмениваются теплом в противоточном теплообменнике и проходят через термостат для дополнительного нагрева и охлаждения (рис. 1в). В результате в левую секцию поступает раствор при температуре  $T_r$ , в правую при  $T_x$ . Накопление переносится потоком в правую секцию. По предположению сорбент таков, что  $\Gamma_x = \Gamma(T_x) > \Gamma_r = \Gamma(T_r)$ . Передний фронт накопления движется по холодному сорбенту со скоростью  $V_x = q/(\epsilon + \Gamma_x)$ , а задний по горячему сорбенту со скоростью  $V_r = q/(\epsilon + \Gamma_r) > V_x$ . Следовательно, зона, занимаемая накоплением, сжимается, переходя в правую секцию (рис. 1г).

Вторая стадия цикла – смена температуры секций. Поток раствора продолжает со скоростью  $q$  циркулировать в прежнем направлении, минуя на рассматриваемом этапе теплообменник и термостаты (рис. 1д). По сорбенту со скоростью  $V_r$  проходит волна температурного изменения. Левая

секция охлаждается, правая нагревается. За температурным фронтом концентрации фаз  $a$  и  $c$  меняются (рис. 1е). Когда температурная волна достигнет конца секции, поток раствора прекращается и стадия изменения температуры заканчивается. В конце этой стадии, имеющей продолжительность  $l/V_r$ , накопление целиком должно оказаться в правой секции. Поэтому длительность стадии перераспределения ОК определяется условиями  $l/V_r < t - l/V_r < l/V_x$ .

За два описанных этапа накопления  $m$  полностью переходит в правую секцию, занимая лишь часть ее. Весь собравшийся в этой секции ОК образует новое накопление  $m_1 = m + \Delta m$ . Нетрудно подсчитать, что  $\Delta m = (a_x - a_r)v$ . Соответственно, левая секция обеднена на ту же величину по сравнению с началом цикла.

Последняя третья стадия цикла – сорбция ОК из исходного раствора. Правая секция отключается (рис. 1ж), а через левую пропускают поток  $q_1$  исходного раствора, доводя количество ОК в секции до  $m_x$ .

На этом цикл кончается. Система приведена в состояние, подобное началу цикла, только секции поменялись ролями. При этом величина накопления увеличилась на  $\Delta m$ , а максимальное значение концентрации ОК в зоне накопления возросло по сравнению с началом цикла в  $k$  раз (рис. 1з):  $\bar{c}_m = kc_m$ . В следующем цикле движение раствора по фильтру производится справа налево. Так повторяется периодически. Накопление  $m$ , “качаясь” вместе с температурной волной туда и обратно, все время увеличивается. При достижении требуемой концентрации  $c_{\max}$  производится вывод обогащенного раствора из зоны накопления во время ее перехода из одной секции в другую в точке схемы, отмеченной на рис. 1в. Такая же порция исходного раствора добавляется, чтобы сохранить общее количество раствора в установке.

б) Рассмотрим теперь простейший вариант предлагаемого процесса для случая задачи очистки раствора. В этом случае вначале проводится смена температуры, затем перераспределение ОК, наконец, сорбция ОК из исходного раствора.

В начале цикла левая секция (рис. 2а) имеет температуру  $T_x$ , правая –  $T_r$ . Правая секция “чистая” – в ней общее количество ОК равно  $\delta \leq m_r$ . В левой количество ОК равно  $m \geq m_x$ . На рис. 2б концентрации  $a$  и  $c$  выбраны в начале цикла постоянными в секциях. Стадия изменения температуры осуществляется аналогично предыдущему и отображена на рис. 2в и 2г.

На стадии перераспределения ОК “чистая” зона, с количеством ОК, равным  $\delta$ , потоком раствора переносится по сорбенту, расширяясь (рис. 2д), поскольку ее передний фронт все время движется со скоростью  $V_r$ , а задний со скоростью  $V_x < V_r$ . Когда “чистая” зона дойдет до конца

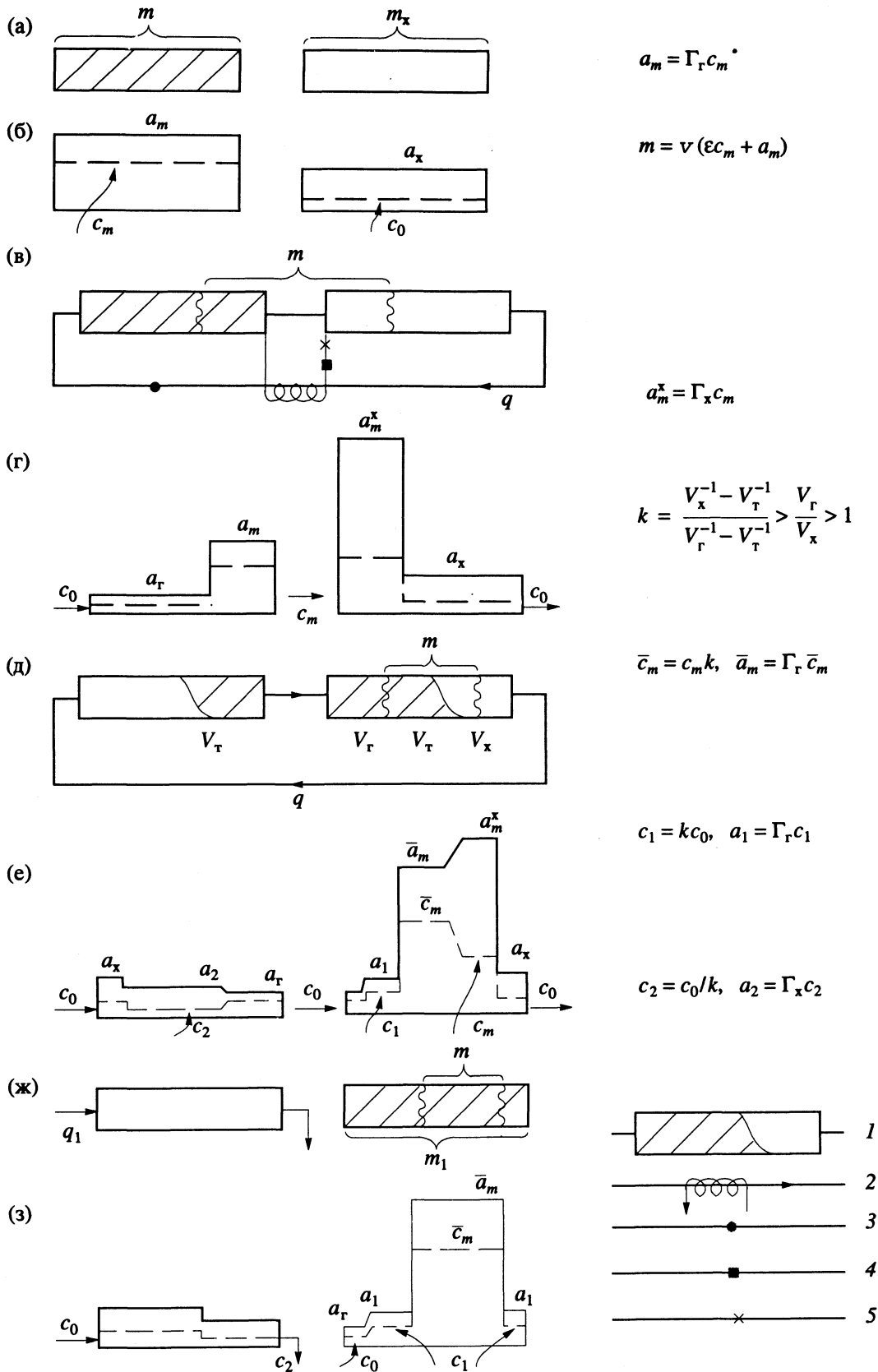


Рис. 1. Состояния системы в различные моменты времени для случая задачи обогащения раствора. а, в, д, ж – соединение элементов схемы и распределение температуры; б, г, е, з – распределение концентраций  $c$  (пунктирные линии) и  $a$  (сплошные линии). Обозначение элементов схемы: 1 – секция сорбционного фильтра, 2 – противоточный теплообменник, 3 – термостат для дополнительного нагрева, 4 – дополнительное охлаждение, 5 – точка вывода обогащенного раствора.

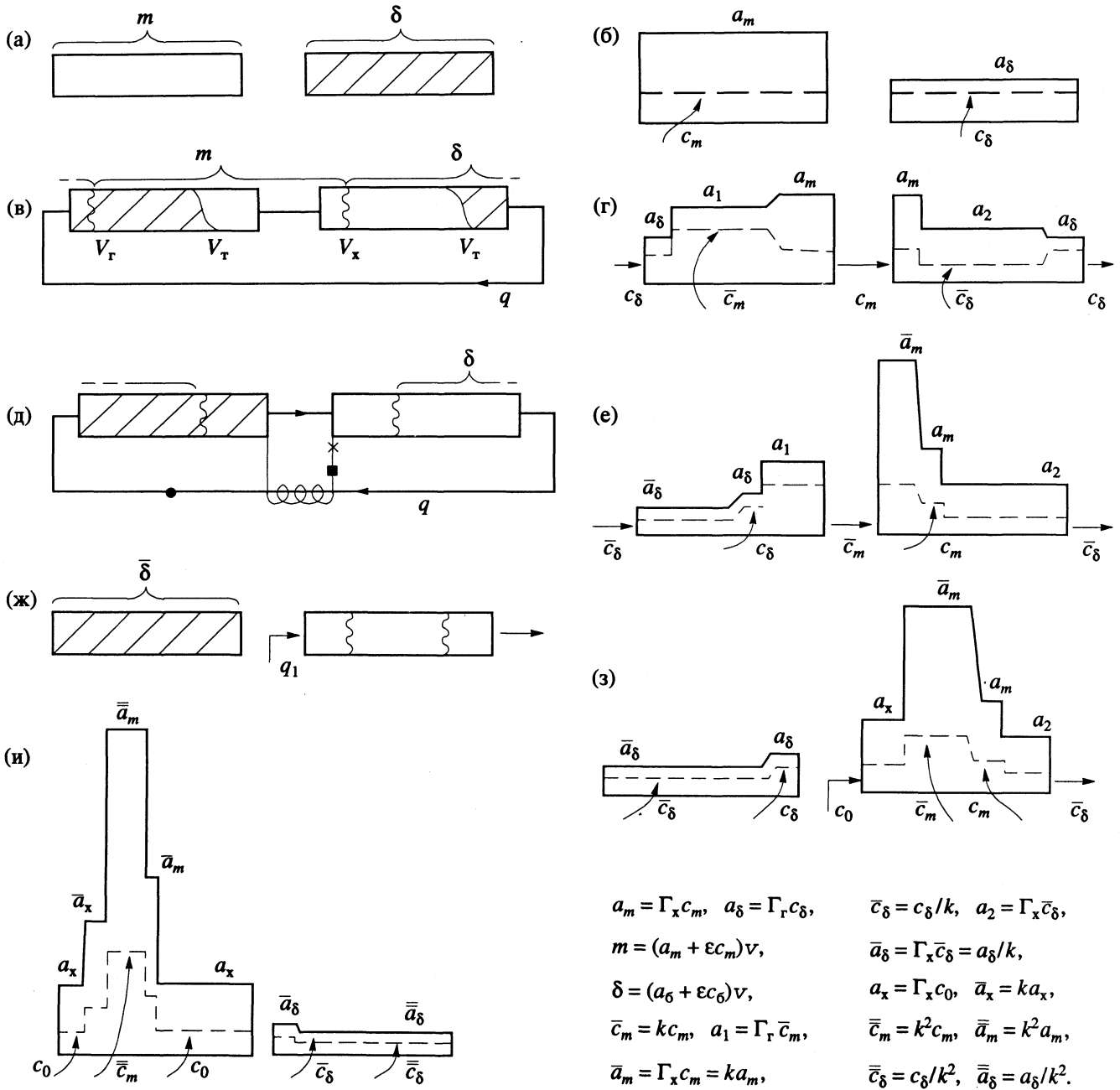


Рис. 2. Состояния системы в различные моменты времени для случая задачи очистки раствора. Обозначения такие же, как на рис. 1.

левой секции, то этап перераспределения ОК заканчивается. При этом правая секция также имеет чистую часть, объем которой равен  $(1 - V_x/V_r)v$ .

Последняя стадия цикла – очистка исходного раствора. Левая секция отсоединяется, а через правую пропускают исходный раствор (рис. 2ж). Благодаря сорбции в “чистой” части секции выходящий раствор имеет концентрацию, равную  $\bar{c}_\delta = c_\delta/k$  (рис. 2з). Цикл заканчивается, когда ОК заполнит “чистую” часть секции.

Таким образом, к концу цикла “чистая” зона стала еще чище ( $\bar{\delta} < \delta$ ), в зоне накопления количество ОК возросло на  $\Delta m$  и секции поменялись ролями. В следующем цикле движение раствора производится в обратном направлении. Распределение ОК в конце этого цикла показано на рис. 2и. Если в начале работы системы сорбент содержал количество ОК, равновесное  $c_0$ , то после  $\log_k(c_0/c_{\min})$  циклов концентрация ОК в выходящем растворе опустится и будет в дальнейшем оставаться ниже  $c_{\min}$ . Вывод концентрата

ОК осуществляется при прохождении зоны накопления через точку, показанную на рис. 2д.

*Обсуждение процесса.* Очевидно, что процесс можно было бы организовать не в форме качающейся волны, а в форме волны, циркулирующей по кругу в одном направлении, если не менять направление потока от цикла к циклу. В рамках линейной равновесной сорбции такие подходы эквивалентны, в общем случае нет. А именно, при проведении процесса в форме качающейся волны, как видно из рис. 2и, области максимальной и минимальной концентрации будут пространственно разделены, при круговой волне – соприкоснутся. Кроме того, в случае нелинейной изотермы сорбции, когда сказывается зависимость скорости переноса пика концентрации ОК от его величины, благодаря качанию волны положение пика в среднем за два цикла удерживается на месте относительно зоны накопления. Таким образом, проводить процесс целесообразно в форме качающейся волны.

В предлагаемом процессе теоретически неизбежные потери тепла (в случае идеального теплообменника и теплоизоляции) определяются только расплыванием температурных фронтов. Действительно, в этом случае раствор с температурой, ниже  $T_r$ , поступает в термостат для дополнительного нагрева только в течение времени, когда температурный фронт пересекает границу секций. Соответственно, подогрев нужен только в течение этого периода времени и тепловые затраты составляют лишь малую часть тепла, используемого в процессе.

Выше мы рассмотрели простейший вариант процесса. Схема процесса, очевидно, допускает различные усовершенствования. Например, может быть организован процесс непрерывной обработки исходного раствора. Для этого достаточно ввести третью секцию. С помощью двух секций, как описано выше, проводить стадии перераспределения ОК и температуры, а на третьей секции в это время проводить стадию сорбции ОК из исходного раствора. После завершения цикла секции переставляются местами.

В случае задачи очистки раствора другое усовершенствование может заключаться в том, чтобы этап очистки исходного раствора проводить не после завершения перераспределения ОК, а в середине его. При этом будет достигаться наибольшая глубина очистки исходного раствора.

В предлагаемом способе новые черты процесса объединены с достоинствами других сорбционных двухтемпературных методов.

1) Обработанный раствор не усредняется по порциям после каждого цикла (в отличие от параметрического насоса). Продукты процесса отбираются из пиков концентраций.

2) Переменное направление переноса ОК определяет стабильность оптимального момента вывода продуктов (в отличие от разделения в кольцеобразной колонне).

3) Может быть получена высокая степень рекуперации тепла.

4) Нет потерь времени на прогрев и охлаждение сорбционных фильтров (в отличие от параметрического насоса). Эффективность процесса не только не уменьшается, но даже несколько увеличивается благодаря тому, что скорость распространения тепла конечна. (Отношение  $\frac{c_\delta}{c_s} = k =$

$$= \frac{V_x^{-1} - V_r^{-1}}{V_r^{-1} - V_r^{-1}} \text{ возрастает с уменьшением } V_r.)$$

5) Глубокая очистка раствора от ОК может сопровождаться одновременным существенным обогащением соответствующей части выходящего раствора.

При описании процесса мы для определенности предположили, что коэффициент сорбции уменьшается с ростом температуры. Это требование не принципиальное. В случае, когда он растет с температурой процесс будет отличаться от описанного выше обратными температурными режимами. Соответственно несколько меняется система рекуперации тепла. Основные же принципы – перенос накопления из секции с малым значением константы равновесия в секцию с большим значением и пропускание исходного раствора через обедневшую секцию до ее восстановления – сохраняются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-012-17).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bier K. // Chem. Ind. Tech. 1956. V. 25. P. 625.
2. Wilhelm R.H., Rice A.W., Bendelins A.R. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1966. V. 5. P. 141.
3. Gregory R.A., Sweed N.H. // Chem. Eng. J. 1972. V. 4. P. 139.
4. Wankat P.C. // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 3. P. 723.
5. Grevillot G., Dodds J., Marques S. // J. Chromat. 1980. V. 201. P. 329.
6. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I. // Reactive Polimers. 1992. V. 7. P. 101.
7. Bailly M., Tondeur D. // J. Chromat. 1980. V. 201. P. 343.
8. Андреев Б.М., Боресков Г.К., Каталников С.Г. // Хим. пром-сть. 1961. № 6. С. 389.
9. Khamisov R.Kh., Fokina O.V., Senyvin M.M. // Abstracts, Lectures and Posters of 6-th Symposium on Ion-Exchange. Balatonfured-Hungary, 1990. P. 140.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 453.022

### ВОЗМОЖНАЯ ПОТЕРЯ ИНФОРМАЦИИ О ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЯХ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ СГЛАЖИВАНИИ РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ

© 1994 г. Э. В. Григорьева, А. М. Панеш

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 04.06.93 г.

Рассмотрен вопрос целесообразности предварительного сглаживания рентгенофотоэлектронных спектров. Показано, что чем больше различие между сглаженным и несглаженным спектрами, тем существеннее различие в решениях соответствующих уравнений свертки. Приведен пример разложения  $2p$ -линии атома кремния для системы  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  методом итераций с предварительным сглаживанием спектра полиномами и без сглаживания. Установлено, что разложение предварительно сглаженного спектра приводит к потере информации о состояниях хемосорбированных атомов на поверхности, характеризующейся отсутствием пика с энергией  $E = 101$  эВ, соответствующего  $\text{SiO}$  – одному из наиболее стабильных оксидов кремния. Наличие  $\text{SiO}$  на поверхности подтверждено экспериментами вторично-ионной масс-спектрометрии и оже-электронной спектроскопии, оно также проявляется в виде интенсивного пика при разложении несглаженного спектра. Показано, что процедура предварительного сглаживания, предназначенная для уменьшения шумов и удаления случайных “выбросов”, является не только опасной, но и нецелесообразной; случайные “выбросы” удаляются либо при быстром преобразовании Фурье, либо на первом шаге итерационных процедур.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является мощным инструментом в руках исследователей для изучения хемосорбированных атомов, радикалов на поверхностях металлов и полупроводников. Сам по себе спектр не дает полной информации об изучаемых состояниях на поверхности по причине конечной разрешающей способности реального физического прибора, а также из-за ошибок измерений.

Расшифровать спектр, выявить его тонкую структуру – одна из важнейших задач исследователей. В настоящее время современные спектрометры, с помощью которых снимают спектр, имеют стандартное математическое обеспечение, применение которого позволяет выделить в процессе обработки спектра следующие этапы: 1) предварительное сглаживание данных, 2) удаление фона, 3) деконволюция, 4) определение интенсивностей. Причем, сглаживание данных осуществляется либо автоматически в спектрометре, либо по инициативе исследователя с целью удаления из спектра случайных “выбросов” и уменьшения шумов.

В данной работе показано, что процедура предварительного сглаживания является не только опасной (появляется возможность потери отдельных состояний), но и ненужной, поскольку случайные “выбросы” удаляются либо при быстром преобразовании Фурье (БПФ), либо на первом шаге итерационных методов. Приводится пример разложения спектра  $2p$ -линии атома  $\text{Si}$  для системы  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  методом итераций с предварительным

сглаживанием полиномами и без сглаживания. В первом случае зафиксирована потеря информации о состоянии  $\text{SiO}$  с энергией  $E = 101$  эВ, наличие последнего подтверждается экспериментами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и оже-электронной спектроскопии. Это состояние проявляется в виде интенсивного пика при разложении несглаженного спектра.

Рентгеновский фотоэлектронный процесс – это излучение электронов из внутренних оболочек атомов. Энергия такого процесса – разница между энергией фотонов и энергией связи внутреннего электрона. Каждое состояние проявляется в спектре в виде линии. Минимальная ширина линии соответствует времени жизни электрона в этом состоянии. Собственно внутренний профиль линии проявляется в виде лорентцевой функции  $L(E)$ . Абсолютная величина энергии связи определяется химическим состоянием атома. В твердом теле наблюдается множество электронных состояний, соответствующих количеству элемента, оксида или других соединений, имеющихся на поверхности, и каждое состояние проявляется в спектре с определенным химическим сдвигом по энергии.

Функция, определяющая индивидуальное состояние, называется химической функцией распределения –  $CDF(E)$ . В первом приближении спектр может быть представлен как свертка  $L(E) \otimes CDF(E)$  функций  $L(E)$  и  $CDF(E)$ . С помощью последовательных сверток моделируют процесс уширения истинного спектра  $L(E)$  до

наблюдаемого в эксперименте  $U(E)$ , не имеющего обычно ярко выраженных максимумов и минимумов, т.е. больших скачков производной  $dU/dE$ . Хемосорбированные состояния на поверхности приводят к множеству механизмов в системе адсорбат-адсорбент, что вызывает наблюдаемое уширение спектра. Одним из уширяющих факторов является электрон-электронное взаимодействие  $EL(E)$ , к нему добавляются инструментальное уширение  $I(E)$  и ошибки измерений  $N(E)$  (шумы). Таким образом, рентгеновский фотоэлектронный спектр (РФЭС) может быть представлен сверткой нескольких функций, несущих информацию о состоянии системы, электронной структуре образца, физических условиях измерений [1]

$$U(E) = CDF(E) \otimes L(E) \otimes EL(E) \otimes I(E) + N(E). \quad (1)$$

Здесь  $Z(E) = CDF(E) \otimes L(E)$  – искомый спектр, а  $K(E) = EL(E) \otimes I(E)$  – аппаратное уширение, вид которого можно установить, следуя [2, 3]. Тогда уравнение (1) переписывается в виде

$$U(E) = K(E) \otimes Z(E) + N(E), \quad (2)$$

а в небольшом энергетическом диапазоне соотношение (2) представляется как интегральное уравнение Фредгольма I рода

$$U(E) = \int_a^b K(E - E') Z(E') dE' + N(E). \quad (3)$$

Рассмотрим основные методы решения уравнения (3).

**Фурье-методы.** Применим фурье-преобразование к обеим частям соотношения (3). Получаем равенство

$$U(\omega) = Z(\omega)K(\omega) + N(\omega), \quad (4)$$

где  $U(\omega)$ ,  $Z(\omega)$ ,  $K(\omega)$ ,  $N(\omega)$  – фурье-образы наблюдаемого спектра, истинного спектра, аппаратной функции и шума. Преобладание ненулевого шума  $N(\omega)$  в высокочастотной области спектра, а  $U(\omega)$  – в низкочастотной части спектра приводит к невозможности поиска решения уравнения (4) в виде  $Z(\omega) = U(\omega)/K(\omega)$ . Обычно решение  $Z(\omega)$  получают как равномерный предел последовательности функций

$$Z_\alpha(\omega) = (U(\omega)/K(\omega))G(\alpha, \omega) \quad (5)$$

при  $\alpha \rightarrow 0$ , где  $G(\alpha, \omega)$  – сглаживающий “фильтр”, подавляющий влияние шумов в высокочастотной области спектра. В действительном пространстве формула (5) имеет вид

$$Z_\alpha(E) = F^{-1}((U(\omega)/K(\omega))G(\alpha, \omega)), \quad (6)$$

здесь  $F^{-1}(\cdot)$  – обратное преобразование Фурье. “Удачное” решение  $Z_\alpha$  определяется по “невязке” [4]. В виде (6) могут быть схематично записаны основные фурье-методы (максимальной энтропии [1, 5] и регуляризации по Тихонову [4]).

**Итерационные методы.** Итерационные процедуры не нуждаются в быстром преобразовании

Фурье и осуществляются в пространстве данных. Наиболее часто используемыми являются следующие:

а) метод разностей [6], схему которого можно записать равенством

$$Z^{(n)}(E) = Z^{(n-1)}(E) + \alpha(U(E) - Z^{(n-1)}(E) \otimes K(E)), \quad (7)$$

где  $Z^{(n)}(E)$  – поправка к решению на  $n$ -ой итерации (здесь  $\alpha = 1$  – простой метод разностей,  $0 < \alpha < 1$  – фильтрующий метод разностей);

б) метод отношений [7], схема которого представляется в виде

$$Z^{(n)}(E) = Z^{(n-1)}(E) \frac{U(E)}{Z^{(n-1)}(E) \otimes K(E)}. \quad (8)$$

Нулевым приближением  $Z^{(0)}(E)$  в обоих алгоритмах обычно является наблюдаемый спектр.

Связь между итерационными и фурье-методами можно наблюдать, если записать результат  $n$ -ой итерации метода разностей в фурье-пространстве

$$Z^{(n)}(\omega) = \frac{U(\omega)}{K(\omega)} [1 - (1 - \alpha K(\omega))^n (1 - K(\omega))], \quad (9)$$

где  $0 < \alpha < 1$ .

Очевидно, что в этом методе величина

$$R_n(\omega) = 1 - (1 - \alpha K(\omega))^n (1 - K(\omega))$$

выступает в роли фильтра, как  $G(\alpha, \omega)$  – в фурье-методах [8].

Несмотря на развитие математических методов, усовершенствование измерительной аппаратуры, на практике исследователи сталкиваются со следующими проблемами – появление “ложных” пиков, непроявление тонкой структуры спектра. Поэтому упускаются важные характеристики хемосорбированных атомов на поверхности. Можно выделить несколько причин.

Во-первых, говоря о математических методах, всегда предполагают модель, например, процесс наблюдения спектра через щель в присутствии шумов описывают уравнением (1). Для удобства расчетов упрощают модель, тем самым вводя дополнительные неточности и так некорректную (в смысле алгоритма решения) исходную задачу.

Во-вторых, необходимо решать уравнение (3) с помощью метода, дающего наибольшее разрешение. Несмотря на внешнюю схожесть фурье- и итерационных алгоритмов, последние могут давать различные разрешения. Поэтому не следует пользоваться для разложения произвольного спектра какой-то “любимой” программой, предварительно не изучив ее особенности на модельных экспериментах. Действительно, зададим серию  $\delta$ -функций (химических состояний) с определенными химическими сдвигами. Следуя модели, например, соотношению (3), “уширим” истинный спектр всевозможными компонентами, добавим шум по Пуассону. После чего решим



уравнение (3) одним из описанных выше методов. Если в результате получается исходный набор функций, то алгоритм дает разрешение, совпадающее с химическими сдвигами исходной модели. Сближая  $\delta$ -функции, уменьшаем химические сдвиги до тех пор, пока возможно разрешение. Эту величину и называют разрешением метода [1, 9]. Данную операцию необходимо произвести для всех методов, чтобы выявить лучший.

В-третьих, многое зависит от первичной обработки спектра, которая включает в себя сглаживание данных для удаления из "сырого" спектра случайных "выбросов" и уменьшения шумов. Предполагается, что реальный спектр – это гладкая кривая. Поэтому задача сглаживания заключается в том, как правильно соединить точки наблюдаемого спектра. В результате такой процедуры игнорируются все точки, не удовлетворяющие некоторому критерию – случайные "выбросы" [10].

Сглаживание данных применительно к спектрам было впервые предложено в работе [11]. Простейшим типом сглаживания является простое усреднение [11], известны также биномиальное [12] и полиномиальное сглаживания [13]. Затем, со сглаженным спектром решается уравнение (3). Известны случаи, когда сглаженный спектр не позволял получить истинный спектр или давал "ложные" состояния [14, 15].

Как уже отмечалось, предварительное сглаживание данных предназначается прежде всего для уничтожения случайных "выбросов". Поэтому выясним их природу и то, каким образом "выбросы" отличить от точек спектра. Любой рентгеновский спектр снимается при конечной разрешающей способности спектрометра (например, 1 эВ), а запись спектра происходит через равные промежутки по энергии (например, 0.1 эВ). При этом отдельно стоящие, удаленные от других, точки спектра действительно являются случайными "выбросами", а не реальными максимумами или минимумами последнего. Показать это легко. Достаточно понять, как аппаратная функция  $K(E)$  воздействует на истинный спектр  $Z(E)$  или что значит наблюдать спектр через конечное разрешение прибора. В модели, описываемой уравнением (3), функция  $K(E)$  "сглаживает" истинный спектр, поэтому исследователь не способен "видеть" большие производные  $dU/dE$  в узком интервале энергии, сравнимым с шириной аппаратной функции. На рис. 1 показан спектр, в котором точка 3 – явно случайный "выброс"; наличие точки 3 в реальном спектре означало бы большие производные  $dU/dE(E_2)$  и  $dU/dE(E_4)$  на участке энергии, сравнимым с шагом по  $E$ , что невозможно при используемой ширине аппаратной щели. Предварительное сглаживание спектра (рис. 1) практически удалило бы случайные "выбросы" (точку 3), но также видоизменило бы и сам спектр  $U(E)$  до  $\tilde{U}(E)$ .

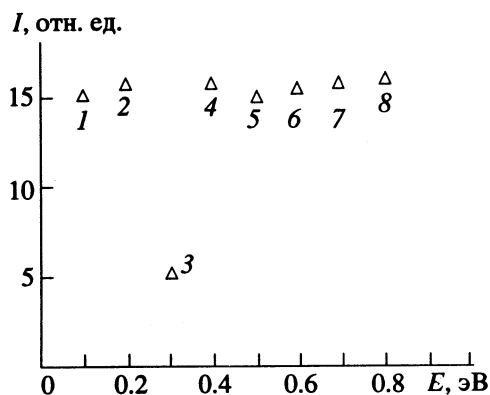


Рис. 1. Иллюстрация случайных "выбросов".

Покажем, что сглаживание спектра  $U(E)$  функциями, не соответствующими его природному уширению, может привести при последующей обработке к ложному решению. Для этого рассмотрим исходный спектр  $U(E)$  и соответствующий ему сглаженный спектр  $\tilde{U}(E)$ . Пусть функции  $U(E)$  и  $\tilde{U}(E)$  отличны друг от друга в том смысле, что абсолютная величина разности их фурье-образов удовлетворяет неравенству

$$\max_{|\omega| \leq \omega_0} |U(\omega) - \tilde{U}(\omega)| \geq \varepsilon_0 \quad (10)$$

для некоторой положительной величины  $\varepsilon_0$ .

Для обработки спектров  $U(E)$  и  $\tilde{U}(E)$  применим метод разностей. На  $i$ -ой итерации имеем следующие формулы:

$$Z^{(i)}(\omega) = \frac{U(\omega)}{K(\omega)} (1 - (1 - K(\omega)) (1 - \alpha K(\omega))^i), \quad (11)$$

$$\tilde{Z}^{(i)}(\omega) = \frac{\tilde{U}(\omega)}{K(\omega)} (1 - (1 - K(\omega)) (1 - \alpha K(\omega))^i), \quad (12)$$

где  $Z^{(i)}(\omega)$  и  $\tilde{Z}^{(i)}(\omega)$  – фурье-образы приближений  $Z^{(i)}(E)$  и  $\tilde{Z}^{(i)}(E)$  на  $i$ -ой итерации к спектрам  $U(E)$  и  $\tilde{U}(E)$  соответственно.

Считаем, что процессы (11) и (12) сходятся для некоторых начальных приближений, т.е. существует число  $M$  такое, что для всех  $i \geq M$  выполняются неравенства

$$\max_{|\omega| \leq \omega_0} \left| Z^{(i)}(\omega) - \frac{U(\omega)}{K(\omega)} \right| < \frac{1}{3} \varepsilon_0, \quad (13)$$

$$\max_{|\omega| \leq \omega_0} \left| \tilde{Z}^{(i)}(\omega) - \frac{\tilde{U}(\omega)}{K(\omega)} \right| < \frac{1}{3} \varepsilon_0. \quad (14)$$

Для  $i \geq M$  оценим абсолютную величину разности фурье-образов приближений  $Z^{(i)}(\omega)$  и  $\tilde{Z}^{(i)}(\omega)$ .

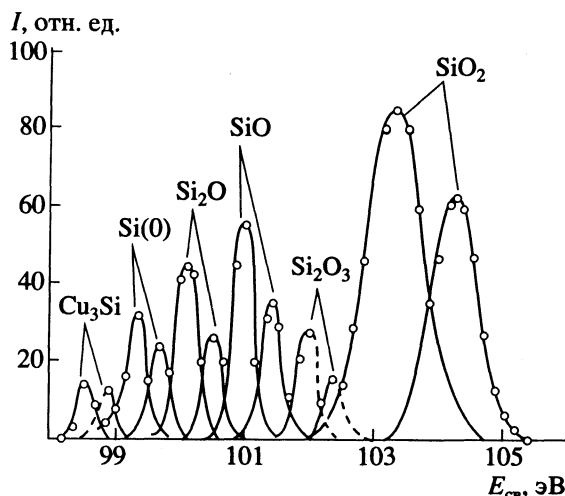


Рис. 2. Деконволюция  $2p$ -уровня атома Si системы Cu/SiO<sub>2</sub> методом итераций без предварительного сглаживания.

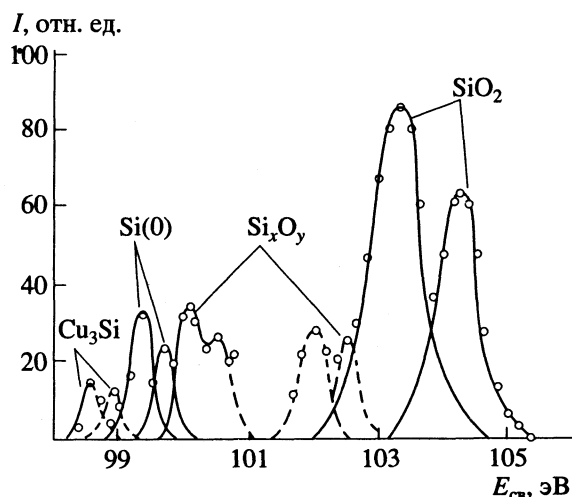


Рис. 3. Деконволюция  $2p$ -уровня атома Si системы Cu/SiO<sub>2</sub> методом итераций с предварительным сглаживанием полиномами.

Выполняя несложные математические преобразования, получаем соотношение

$$\begin{aligned} & \max_{|\omega| \leq \omega_0} |Z^{(i)}(\omega) - \tilde{Z}^{(i)}(\omega)| \geq \\ & \geq [\max_{|\omega| \leq \omega_0} |K(\omega)|]^{-1} \max_{|\omega| \leq \omega_0} |U(\omega) - \tilde{U}(\omega)| - \\ & - \max_{|\omega| \leq \omega_0} |Z^{(i)}(\omega) - \frac{U(\omega)}{K(\omega)}| - \max_{|\omega| \leq \omega_0} |\tilde{Z}^{(i)}(\omega) - \frac{\tilde{U}(\omega)}{K(\omega)}|. \end{aligned} \quad (15)$$

Аппаратная функция  $K(E)$  определяется так, что

$$\max_{|\omega| \leq \omega_0} |K(\omega)| = 1. \quad (16)$$

Учитывая равенство (16) и неравенства (10), (13), (14), видим, что правая часть соотношения (15)

может быть оценена снизу величиной  $\epsilon_0/3$ . Следовательно, справедливо неравенство

$$\max_{|\omega| \leq \omega_0} |Z^{(i)}(\omega) - \tilde{Z}^{(i)}(\omega)| \geq \frac{1}{3} \epsilon_0. \quad (17)$$

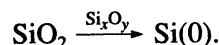
Неравенство (17) означает, что чем больше отличие фурье-образов исходного и сглаженного спектров  $U(\omega)$  и  $\tilde{U}(\omega)$ , тем больше различие в фурье-образах  $Z^{(i)}(\omega)$  и  $\tilde{Z}^{(i)}(\omega)$  спектров, полученных в результате итерационных процессов (11) и (12).

Приведенные выше математические выкладки подтверждаются экспериментальными данными. В работе [16] методами РФЭС, оже-электронной спектроскопии в ВИМС исследовано взаимодействие термически напыленных атомов меди с поверхностью оксида и оксинитрида кремния. Для выделения отдельных состояний кремния на поверхности полученные спектры обрабатывались на ЭВМ. Разложение  $2p$ -линии атома Si для системы Cu/SiO<sub>2</sub> проводилось итерационным методом разностей:

- 1) без предварительного сглаживания спектра;
- 2) с предварительным сглаживанием спектра полиномами.

В первом случае (рис. 2) получено, что наблюдаемую  $2p$ -линию атома Si образуют шесть состояний, что соответствует оксидам кремния Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> от Si(+1) до Si(+4) с известными химическими сдвигами, кремнию Si(0) и поверхностному силициду меди Cu<sub>3</sub>Si. Наиболее интенсивным пиком в “восстановленной” части спектра является дублет SiO, наличие которого подтвердили эксперименты ВИМС и Оже. Одновременное наблюдение ионов SiO<sup>+</sup> и Cu<sub>2</sub>O<sup>+</sup> в ВИМС позволило установить, что на поверхности Cu/SiO<sub>2</sub> происходит восстановление кремния и окисление меди.

Во втором случае, при разложении сглаженного спектра получается искаженная информация о состоянии хемосорбированных атомов на поверхности, и можно говорить только о существовании промежуточных окисленных форм кремния для системы Cu/SiO<sub>2</sub>



При этом пик, соответствующий одному из наиболее стабильных соединений кремния – SiO с энергией  $E = 101$  эВ, не проявляется (рис. 3). Разрешение алгоритма было предварительно проверено на модельных расчетах и составляло 0.2 эВ при данном соотношении сигнал/шум.

В действительности процедура предварительного сглаживания не только опасна, но и нецелесообразна. Все так называемые случайные “выбросы” удаляются сами собой после применения преобразования Фурье к наблюдаемому спектру, поскольку их вклады в интегралы свертки равны нулю. В методе разностей сглаживание

происходит на первой итерации (см. (7)). В этот же момент удаляются все случайные "выбросы".

Итак, исследователю при получении спектров (РФЭС, УФЭС) не обязательно проводить сглаживание при первичной обработке во избежание ложного решения, так как при такой процедуре может исчезнуть информация о некоторых состояниях хемосорбированных атомов на поверхности. Для вторичной обработки спектров необходимо применять алгоритмы, дающие наибольшее разрешение при соответствующих условиях эксперимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vasquez R.P., Klein J.D., Barton J.J., Grunthaler F.G.* // J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 1981. V. 23. P. 63.
2. *Betham N., Orchard A.F.* // Ibid. 1976. V. 9. P. 129.
3. *Koenig M.F., Grant J.T.* // Ibid. 1984. V. 33. P. 9.
4. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
5. *Giannakis G.B., Mendel M.J.* // Geophysics. 1987. V. 52. № 12. P. 1621.
6. *Hawn D.D., DeKoven B.M.* // Surf. Interface Anal. 1987. V. 10. P. 63.
7. *Evans S., Hiorns A.G.* // Ibid. 1986. V. 8. P. 71.
8. *Garley A.F., Joyner R.W.* // J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 1979. V. 16. P. 1.
9. *Kosarev E.L., Potos E.* // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983. V. 16. P. 537.
10. *Sech M.P., Dench W.A.* // J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 1989. V. 48. P. 43.
11. *Savitzky A., Golay M.G.E.* // Anal. Chemistry. 1964. V. 36. № 8. P. 1627.
12. *Delamar M.* // J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 1990. V. 53. № 3. P. 1.
13. *Losev A.* // Ibid. 1990. V. 50. P. 19.
14. *Whitaker S.* // Anal. Chemistry. 1972. V. 44. № 1. P. 1906.
15. *Бриггс Д., Сух М.* Анализ поверхности методами оже и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987.
16. *Григорьева Э.В., Корилов П.П., Панеш А.М.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1365.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+539.192

### ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМОВ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ

© 1994 г. В. И. Лыгин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 23.06.93 г.

Проведено спектральное и квантово-химическое исследование поверхностных соединений, образующихся при реакции молекул би- и трифункциональных реагентов со свободными силанольными группами поверхности аэросила. Установлено, что большая часть силанольных групп попарно взаимодействует с молекулами реагента; это происходит благодаря перестройке при реакции структуры кремнезема, сопровождающейся разворотом поверхностных кремний-кислородных тетраэдров. Такое изменение структуры объяснено безбарьерным изменением в пределах  $120^\circ - 180^\circ$  угла связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  кремний-кислородного каркаса кремнеземов.

Химическое модифицирование кремнезема путем синтеза на его поверхности новых соединений является основным методом получения эффективных и селективных адсорбентов и катализаторов, носителей в хроматографии, а также используется для иммобилизации ферментов [1 - 3]. При этом основное внимание уделяется, в соответствии с практическими потребностями, исследованию строения и свойств возникающих при модифицировании поверхностных соединений. Многочисленные работы в этой области посвящены изучению методов модифицирования и механизма прохождения химических реакций на поверхности. Исследованию роли поверхности кремнезема в процессах модифицирования уделяется меньше внимания, хотя и считается общепринятым, что возможность ковалентной прививки различных органических соединений обусловлена наличием на поверхности силанольных групп. Принимается также, что силанольные группы жестко фиксированы на поверхности, и различие в полноте их замещения определяется только их типом (терминальные, геминальные и вицинальные группы) и концентрацией. Однако следует отметить, что предполагаемая жесткость фиксации силанольных групп и неизменность структуры несущих их участков поверхности при формировании модифицирующего слоя является отнюдь не очевидной. Так, в [4, 5] установлено изменение структуры поверхностного слоя кремнезема при его термической обработке.

Возможность установления факта перестройки поверхности позволила бы разрешить достаточно многочисленные расхождения в интерпретации данных по участию отдельных свободных силанольных групп в реакциях с би- и трифункциональными реагентами (литературу см. в [3]). Наконец, изучение изменения структуры поверхностного кремний-кислородного слоя кремнеземов

при прохождении химических реакций важно для оптимизации условий получения наиболее плотного модифицирующего слоя и для повышения устойчивости (в том числе и гидролитической) привитых соединений. В связи с этим в данной работе изучена возможность изменения структуры поверхностного кремний-кислородного слоя при реакции силанольных групп с молекулами би- и трифункциональных реагентов.

В качестве методов исследования применены методы колебательной спектроскопии [1] и квантово-химического расчета кластерных моделей [6], нашедших в последнее время самое широкое использование в изучении свойств и строения поверхностных структур.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исследовали реакцию галогенных соединений бора и молекул алкоксидных производных три-*n*-бутилбора с поверхностью аэросила ( $s_{уд} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$ ), обработанного в вакууме при  $600^\circ\text{C}$ . Обработка аэросила при такой температуре оставляет свободные и удаляет все связанные друг с другом водородной связью силанольные группы [1]. Для спектрального исследования аэросил спрессовывали в таблетки с навеской  $20 \text{ мг}/\text{см}^2$ .

Трудности в установлении участия молекул би- и трифункциональных реагентов в реакции с одной или двумя свободными силанольными группами связаны в основном со значительными ошибками в количественном анализе образующихся поверхностных соединений и продуктов реакции. В связи с этим в работе применяли два спектральных метода установления соответствия между числом вступивших в реакцию поверхностных силанольных групп и молекул реагентов. В первом случае производили спектральное исследование

изменения в реакции концентрации силанольных групп и одновременное определение привеса на весах Мак-Бена-Бакра исследуемой таблетки аэросила. Методика и кювета для одновременного спектрального и гравиметрического изучения реакции описаны в [7]. В качестве галогенного производного бора, обеспечивающего большое изменение веса таблетки аэросила при реакции с поверхностными силанольными группами, использовали  $\text{BBr}_3$ .

Во втором случае исследовали реакцию силанольных групп с молекулами трибутоксидбора, дибутоксибутилбора и бутоксидибутилбора. Сопоставление соотношения интенсивности полос поглощения (п. п.) колебаний связи  $\text{CH}$  в поверхностных соединениях, образующихся при реакции с этими молекулами, а также гидролиз поверхностных соединений характеризуют участие в реакции двух или одной силанольных групп.

При квантово-химическом расчете поверхностных соединений использовали кластерный подход [6, 8]. Кластеры рассчитывали полуэмпирическим методом MNDO с оптимизацией геометрии. Кластерные модели поверхностных структур кремнезема с силанольными группами включали от трех до шести кремний-кислородных тетраэдров. Разорванные связи кластеров замыкались на псевдоатомы [8].

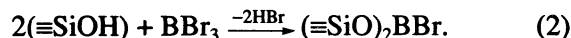
В расчетах учитывалось встроенное положение кластеров в структуре кремнезема. В соответствии с этим, оптимизировалась геометрия гидроксилсодержащих структур. Геометрия образующихся борсодержащих соединений (БСС) при реакции оптимизировалась при жесткой фиксации положения атомов кремния в первоначальных структурах. Поскольку в случае аморфных кремнеземов не могут использоваться обычные структурные методы, то такой подход является по существу единственным методом анализа структуры поверхностных соединений. Так как для расчетов используются полуэмпирические квантово-химические методы и простые кластерные модели, то имеет смысл говорить лишь о тенденции в реализации структуры определенного типа. Однако то, что в основе интерпретации как колебательного спектра, так и квантово-химического расчета лежат структурные модели, сближает оба подхода.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Спектральное исследование поверхностных соединений*

Известно, что поверхностные силанольные группы реагируют с молекулами галогенных соединений бора при  $25^\circ\text{C}$  [1]. При совместном спектральном и гравиметрическом исследовании установлено, что все силанольные группы аэросила, откачанного при  $600^\circ\text{C}$ , вступают в реакцию

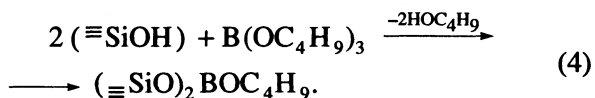
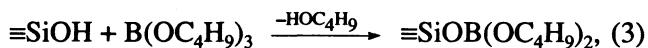
с  $\text{BBr}_3$  при  $25^\circ\text{C}$  и при этом привес составляет  $0.255 \pm 0.05 \text{ мг/м}^2$ . Молекулы  $\text{BBr}_3$  могут реагировать с одной (схема (1)), с двумя (схема (2)) и с гораздо меньшей вероятностью с тремя силанольными группами



В случае реакции по схеме (1) привес должен в 3.76 раза превышать привес при реакции по схеме (2). Известно [9], что после откачки аэросила при  $600^\circ\text{C}$  на поверхности остается  $2.6 \text{ мкмоль/м}^2$  силанольных групп. Если бы реакция проходила по схеме (1), то привес должен был бы составить  $0.445 \text{ мг/м}^2$ , т.е. значительно больше экспериментально определенной величины. Сопоставление всех приведенных значений позволяет сделать вывод, что ~60% поверхностных силанольных групп аэросила, откачанного при  $600^\circ\text{C}$ , реагируют по схеме (2).

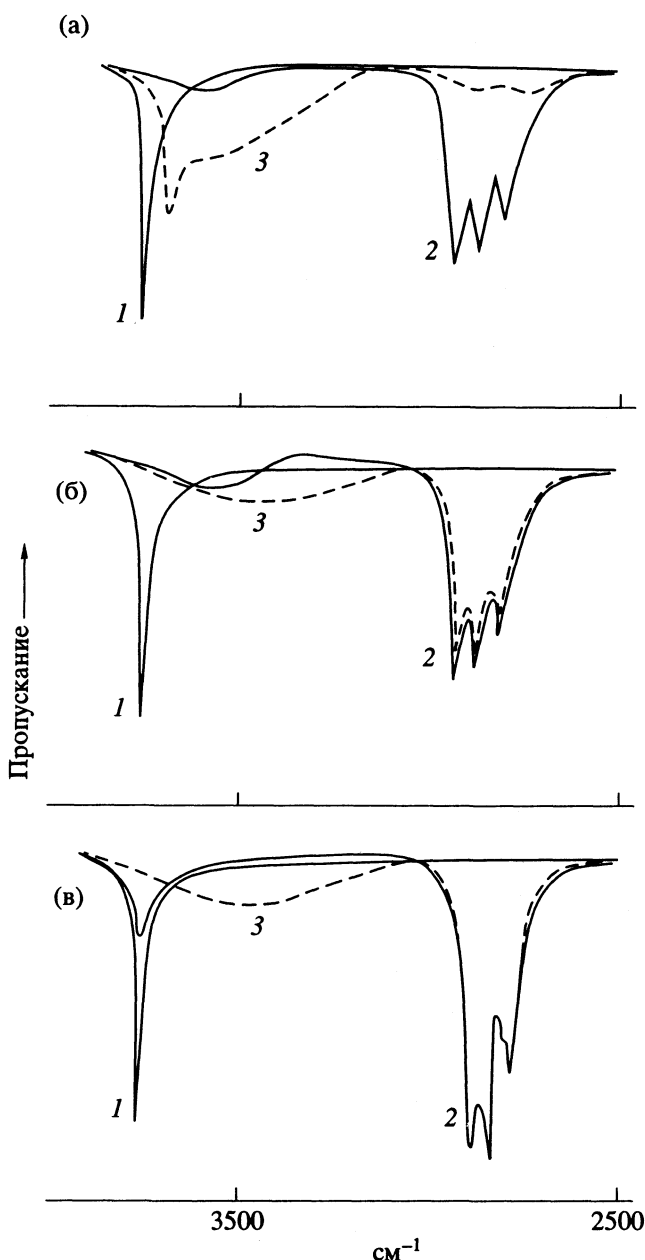
Таким образом, эти результаты свидетельствуют о том, что на поверхности значительная часть силанольных групп реагирует попарно с одной молекулой  $\text{BBr}_3$ .

Сходная картина наблюдается и при реакции бутоксипроизводных трибутилбора с поверхностными силанольными группами. В этом случае, например, молекулы трибутоксидбора могут реагировать или с одной, или с двумя, или, что менее вероятно, с тремя поверхностными группами



На рис. 1 показано изменение спектра при реакции свободных силанольных групп аэросила с молекулами трибутоксидбора (а), дибутоксибутилбора (б), бутоксидибутилбора (в). Как следует из спектров, при реакции с первыми двумя молекулами (а и б) полностью исчезает п. п. свободных силанольных групп и появляется п. п. валентных колебаний  $\text{CH}$  ( $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ ) образовавшихся поверхностных соединений одинаковой интенсивности.

Гидролиз образовавшихся поверхностных соединений в парах воды приводит к полному исчезновению п. п. групп  $\text{CH}$  в спектре (а) и не изменяет эти п. п. в спектре (б). При этом в спектре (а) (кривая 3) появляется п. п. групп  $=\text{VOH}$  в области  $3700 \text{ см}^{-1}$ . Эти результаты свидетельствуют об участии в реакции двух свободных силанольных групп кремнезема с двумя бутокси группами молекул, хотя эти молекулы могли бы реагировать и с одной силанольной группой. В случае реакции с бутоксидибутилбором (рис. 1в), молекулы которого могут реагировать только с одной силанольной группой, не все свободные силанольные группы



ИК-спектры аэросила, откачанного в вакууме при 600°C (1), после реакции (2) с трибутоксидбором (а), дибутоксидбутилбором (б) и бутоксидибутилбором (в), после гидролиза в паре воды (3).

участвуют в реакции. Интенсивность п. п. колебаний СН в образующемся соединении выше интенсивности этих п. п. в спектрах (а) и (б). Образовавшиеся поверхностные соединения не гидролизуются (рисунок в, кривая 3).

Из приведенных результатов следует, что в случае молекул бутоксидибутилбора, реагирующих только с одной силанольной группой, вследствие возможных стерических препятствий вступают в реакцию не все силанольные группы. Наибольшее же замещение происходит в случае, если

в реакции участвуют пары силанольных групп (рисунок а и б).

#### Квантово-химический анализ поверхностных структур

Анализовалась энергетика образования при реакции молекулы  $\text{BCl}_3$  как с одной, так и одновременно с двумя свободными силанольными группами. Рассчитывались кластеры кремнезема, моделирующие поверхностные структуры, несущие соответственно свободные терминальные  $(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{SiOH}$ , геминальные  $(\text{H}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  и вицинальные  $(\text{H}_3\text{SiO})_2\text{HOSiOSiOH}(\text{OSiH}_3)_2$  силанольные группы. Граничные связи этих кластеров замыкались на атомы водорода ( $R_{\text{Si-H}} = 1.44 \text{ \AA}$ , углы  $\angle \text{HSiH} = 109.5^\circ$ ). Для сопоставления рассчитывалась молекулярная структура, образующаяся при конденсации двух свободных терминальных силанольных групп. В такой модели атомы кремния граничных связей кластера не фиксировались, и следовательно, препятствия со стороны кремний-кислородного каркаса отсутствуют.

В [10] установлено, что образование борсодержащих соединений  $(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{SiOBCl}_2$  при реакции с изолированными терминальными силанольными группами не затруднено. В то же время прохождение реакции по двумя силанольным группам геминальной структуры требует больших затрат энергии и сопровождается образованием сильно на-

пряженной циклической структуры  $=\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{BCl}$ .

Образование БСС при реакции  $\text{BCl}_3$  с двумя свободными вицинальными силанольными группами

$(\text{H}_3\text{SiO})_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Si}(\text{OSiH}_3)_2$ , так же как и образование БСС с двумя свободными терминаль-

ными группами  $(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Si}-\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Si}(\text{OSiH}_3)_3$  не требует больших затрат энергии [10]. Близки и геометрические параметры борсодержащих фрагментов этих структур. Эти результаты соответствуют уже рассмотренным экспериментальным данным, указывающим на полную замену силанольных групп в результате реакции при комнатной температуре.

Изменение структуры поверхности кремнезема при реакциях химического модифицирования. Таким образом, результаты спектрального исследования реакций с молекулами три- и бифункциональных реагентов свидетельствуют о

преимущественном участии в реакции двух поверхностных силанольных групп. Объяснение этого факта на основании имеющихся представлений о жесткой фиксации и равномерном распределении силанольных групп на поверхности кремнезема [3] встречает значительные трудности. Действительно, свободное расположение силанольных групп на поверхности вследствие отсутствия водородной связи между ними (при откачке аэросила при температуре выше 600°C) [1] указывает на то, что расстояние между ними должно быть больше 3 Å. В свою очередь, исходя из данных о концентрации и экспериментально установленного факта равномерности их распределения по поверхности, в [3] сделан вывод о расстоянии между ними в 7 Å. Из геометрических же параметров изученных молекул следует, что они могут реагировать только в случае, если гидроксильные группы расположены на расстоянии ~3 Å.

Как уже отмечалось, геминальные силанольные группы также не могут участвовать в реакции. Можно объяснить факт участия в реакции двух силанольных групп, принимая во внимание результаты проведенного квантово-химического расчета кластерных моделей поверхностных БСС. Эти результаты указывают, что такая реакция возможна вследствие перестройки структуры каркаса кремнезема, окружающего поверхностные силанольные группы. При этом релаксация в окружающей БСС структуре кремнезема происходит в основном благодаря развороту кремнекислородных тетраэдров вследствие изменения углов  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  [5].

Действительно, квантово-химические расчеты показывают, что изменение угла связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  в интервале 120° - 180° практически не связано с затратой энергии [11]. По существу, такое объяснение естественно, поскольку в случае обычных реакций всегда происходит изменение геометрических параметров фрагментов реагирующих молекул. По-видимому, это явление носит общий характер и релаксацию структуры поверхности

необходимо учитывать при объяснении многих других процессов на поверхности кремнезема. Так, в [4, 12] установлена существенная роль релаксации в уменьшении напряженности силоксановых связей, образующихся на поверхности при термическом дегидроксилировании кремнезема.

Таким образом, многие трудности в объяснении механизма химического модифицирования поверхности молекулами би- и трифункциональных реагентов можно объяснить, исходя из представлений о перестройке структуры поверхности кремнезема при реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина М.: Химия, 1986. 248 с.
3. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наук. думка, 1991. 261 с.
4. Lygin V.I., Chertihina O.I. // *Colloids and Surfaces*. 1992. V. 63. P. 93.
5. Лыгин В.И. // Кинетика и катализ. В печати.
6. Дункен Х., Лыгин В.И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980.
7. Киселев А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л. // *Журн. физ. химии*. 1985. Т. 59. № 6. С. 1521.
8. Лыгин В.И., Лыгина И.А. // Там же. 1985. Т. 59. № 5. С. 1180.
9. Zhuravlev L.T. // *Langmuir*. 1987. V. 3. P. 316.
10. Лыгин В.И., Серазетдинов А.Д., Гладышев П.П., Чертихина О.И. // *Жур. физ. химии*. 1992. Т. 66. № 3. С. 791.
11. Gibbs G.V. // *Amer. Minner*. 1982. V. 67. № 1. P. 421.
12. Лыгин В.И., Серазетдинов А.Д., Чертихина О.И. // *Журн. физ. химии*. 1989. Т. 63. № 11. С. 2948.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.13

ТЕОРИЯ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ БИНАРНОГО СПЛАВА  
ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ В ТАФЕЛЕВСКОЙ ОБЛАСТИ

© 1994 г. Ю. А. Попов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 10.09.93 г.

Получена система соотношений для парциальных токов растворения компонентов бинарного сплава. Определены значения концентраций компонентов на поверхности, скорость движения этой поверхности.

Согласно современным представлениям, механизм анодного растворения металлов, обусловленный взаимодействием с раствором электролита, состоит из нескольких стадий. На первой из них молекулы растворителя и анионы  $A^{n-}$  раствора (активирующие) хемосорбируются на металле. Они образуют с его частицами поверхностные комплексы  $MA^{-\rho n + \sigma}$  с некоторым временем  $\tau$  жизни на поверхности ( $\sigma$  – доля электронного заряда, идущая на хемосорбционную связь,  $0 \leq \sigma \leq 1$ ;  $\rho$  – стехиометрическое число). В результате понижаются энергетические барьеры, ослабляется связь этих частиц с собственной решеткой и через время  $\tau$  в составе комплексов они переходят в раствор. Данный процесс назовем ионизацией металла.

В случае бинарного сплава его компоненты  $M_1$  и  $M_2$  растворяются по аналогичной схеме, однако механизм процесса сложнее. Для каждого компонента существуют специфические анионы  $A_1^{n_1-}$ ,  $A_2^{n_2-}$ . Адсорбируясь, они образуют “свои” поверхностные комплексы  $M_1A_1^{-\rho_1 n_1 + \sigma_1}$ ,  $M_2A_2^{-\rho_2 n_2 + \sigma_2}$  со средними временами жизни  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ . В этом смысле компоненты сплава при взаимодействии с раствором проявляют различную реакционную способность, с чем и связана селективность растворения. Компонент с меньшим  $\tau$  более реакционноспособен и его удобно назвать “быстрым”. Скорости адсорбции и ионизации компонентов обозначены соответственно  $K_{a1}(\varphi)$ ,  $K_{a2}(\varphi)$  и  $K_{i1}(\varphi) \sim 1/\tau_1$ ,  $K_{i2}(\varphi) \sim 1/\tau_2$ , причем

$$\begin{aligned} K_{a1}(\varphi) &= k_{a1} c_{A1}^{\rho_1} \exp(\alpha_{a1} \sigma_1 F \varphi / RT), \\ K_{i1}(\varphi) &= k_{i1} \exp[\alpha_{i1} (z_1 - \sigma_1) F \varphi / RT], \end{aligned} \quad (1)$$

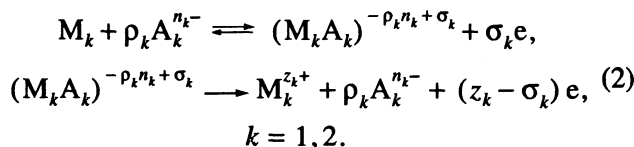
$$l = 1, 2; \quad \rho_l \geq 0.$$

Предэкспоненты  $k_{a1}$ ,  $k_{i1}$  в (1) представляют соответствующие скорости в отсутствие электрического

поля и должны экспоненциально зависеть от энергий  $\epsilon_{a1}$ ,  $\epsilon_{i1}$  активации адсорбции и ионизации

$$\begin{aligned} k_{mi} &= \bar{k}_{mi} \exp(-\epsilon_{mi} / kT), \\ m &= a, i; \quad l = 1, 2. \end{aligned}$$

Таким образом, принципиальная схема растворения  $M_1$  и  $M_2$ , по крайней мере, двухстадийна:



Степени  $\theta_1(\varphi)$ ,  $\theta_2(\varphi)$  адсорбционного заполнения поверхности комплексами определяются уравнениями, адекватными (2):

$$\begin{aligned} \Gamma \partial \theta_1 / \partial t &= (1 - \theta_1 - \theta_2) K_{1a}(\varphi) - \theta_1 K_{1i}(\varphi), \\ \Gamma \partial \theta_2 / \partial t &= (1 - \theta_1 - \theta_2) K_{2a}(\varphi) - \theta_2 K_{2i}(\varphi). \end{aligned} \quad (3)$$

Через  $\theta_1(\varphi)$ ,  $\theta_2(\varphi)$  выражаются парциальные токи  $i_1(\varphi)$ ,  $i_2(\varphi)$  растворения компонентов

$$\begin{aligned} i_1(\varphi) &= c_{1s} \theta_1(\varphi) K_{i1}(\varphi), \\ i_2(\varphi) &= c_{2s} \theta_2(\varphi) K_{i2}(\varphi), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $c_{1s}$ ,  $c_{2s}$  – поверхностные значения их концентраций, отличные от значений  $c_{10}$ ,  $c_{20}$  в объеме сплава.

Формулы (4) отражают общую закономерность, согласно которой, суммарная скорость реакции равна произведению плотности ее возможных центров и вероятности ее элементарного акта. В стационарном режиме величины  $\theta_1(\varphi)$  и  $\theta_2(\varphi)$  легко находятся из (3). Используя (4), имеем

$$\begin{aligned} i_1(\varphi) &= c_{1s} q_1(\varphi), \quad q_1(\varphi) \equiv \frac{K_{i1} K_{a1} c_{A1}^{\rho_1}}{K_{a1} c_{A1}^{\rho_1} + K_{i1}}, \\ i_2(\varphi) &= c_{2s} q_2(\varphi), \quad q_2(\varphi) \equiv \frac{K_{i2} K_{a2} c_{A2}^{\rho_2}}{K_{a2} c_{A2}^{\rho_2} + K_{i2}}. \end{aligned} \quad (5)$$



Если замедлен отрыв ионов металла (т.е. вторые стадии (2)), так что  $K_n(\varphi) < K_a(\varphi)c_A^p$ , то (5) упрощается:

$$\begin{aligned} q_1(\varphi) &\approx K_{n1}(\varphi), & q_2(\varphi) &\approx K_{n2}(\varphi), \\ i_1 &\approx c_{1s}K_{1n}(\varphi), & i_2 &\approx c_{2s}K_{2n}(\varphi). \end{aligned} \quad (6)$$

Соотношения (5), (6) незамкнуты, ибо неизвестны концентрации  $c_{1s}$ ,  $c_{2s}$ , от которых оказываются зависящими и константы скорости  $K_a(\varphi)$ ,  $K_n(\varphi)$ . Отличие  $c_{1s}$ ,  $c_{2s}$  от  $c_{10}$ ,  $c_{20}$  обусловлено неодинаковой реакционной способностью компонентов  $M_1$  и  $M_2$ , переходящих в раствор с разной скоростью. Как следствие в пограничном слое сплава возникают градиенты их концентраций  $c_1(x)$ ,  $c_2(x)$  и взаимная диффузия, обеспечивающая изменение состава слоя (который обедняется быстрым компонентом).

Таким образом, роль диффузии принципиальна. Это новая стадия, специфическая для сплавов по сравнению со случаем чистых металлов. Посредством нее вся система, выведенная после начала растворения из термодинамического равновесия, релаксирует к новому стационарному (но уже неравновесному) состоянию – режиму равномерного растворения [1]. В этом режиме компоненты  $M_1$  и  $M_2$  переходят в раствор в количествах, строго соответствующих соотношению их объемных концентраций  $c_{10}$ ,  $c_{20}$ , т.е.

$$\begin{aligned} i_1(\varphi)/i_2(\varphi) &= z_1 c_{10}/z_2 c_{20}, \\ c_{10} + c_{20} &= c_{1s} + c_{2s} = 1, \end{aligned} \quad (7)$$

и процесс растворения стабилизируется. Из (6) и условия равномерности (7) имеем

$$\frac{z_1 c_{10}}{z_2 c_{20}} = \frac{c_{1s} q_1(\varphi)}{c_{2s} q_2(\varphi)}, \quad (8)$$

т.е. отношение  $c_{1s}/c_{2s}$  в согласии с предыдущим не равно  $c_{10}/c_{20}$ . Оно не зависит от процесса диффузии (ввиду отсутствия в (8) диффузионных параметров) и определяется лишь кинетическим фактором  $q_1(\varphi)/q_2(\varphi)$ . Поэтому принципиальная роль диффузии, определяющей стабильное взаимодействие сплав–раствор, толщину диффузионного слоя, время релаксации и т.д., в стационарном режиме является скрытой. И если ее интенсивность недостаточна, так что условия равномерности (7), (8) не выполняются, то поверхность сплава разрушается, стационарность невозможна. Подробнее задача о диффузии будет исследована позже.

Вторым фактором, определяющим кинетику анодного растворения сплава, служит взаимодействие компонентов в его решетке, которое удобно назвать их взаимным влиянием (ВВ). Оно возникает при смешении металлов и приводит к изменению суммарной энергии связи, приходящейся на каждый атом. В рамках коррозионной

проблемы ВВ проявляется в изменении кинетических свойств растворяющихся компонентов по сравнению с их свойствами в состоянии чистых металлов. Например, существует [1] критический состав, начиная с которого кинетика растворения одного из компонентов (зависимость парциального тока от pH раствора) определяется вторым компонентом; то же относится и к закономерностям пассивации сплавов.

Механизм взаимного влияния определяется несколькими факторами. Во-первых, после смешения металлов А и В для каждого атома А наряду с межчастичными связями типа А–А (т.е. связями свой–свой) появляются связи типа А–В (т.е. связями свой–чужой). Этим парным взаимодействиям соответствуют потенциалы  $\Phi_{AA}$ ,  $\Phi_{AB}$ . Полные энергии связи  $E_A$ ,  $E_B$  атомов А и В в решетке сплава АВ в приближении взаимодействия  $z$  ближайших соседей равны

$$\begin{aligned} E_A &= z(c_A \Phi_{AA} + c_B \Phi_{AB}), \\ E_B &= z(c_A \Phi_{AB} + c_B \Phi_{BB}), \\ c_A + c_B &= 1, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $c_A$  и  $c_B$  – концентрации компонентов А и В.

Во-вторых, при смешении металлов изменяются [2, 3] сами потенциалы  $\Phi_{AA}$ ,  $\Phi_{AB}$ :

$$\begin{cases} \Phi_{AA} = \Phi_{AA}^{\circ} + \Delta\Phi_{AA}, \\ \Phi_{BB} = \Phi_{BB}^{\circ} + \Delta\Phi_{BB}, \end{cases} \quad (10)$$

где  $\Phi_{AA}^{\circ}$  и  $\Phi_{BB}^{\circ}$  – потенциалы соответствующих взаимодействий в чистых металлах А и В,  $\Delta\Phi_{AA}$  и  $\Delta\Phi_{BB}$  – их изменения в сплаве, причем энергии связи на каждый фиксированный атом в металлах А и В составляют

$$E_A^{\circ} = z\Phi_{AA}^{\circ}, \quad E_B^{\circ} = z\Phi_{BB}^{\circ}. \quad (11)$$

Из (9) – (10) находятся полные изменения энергий связи на каждый фиксированный атом А и В:

$$\begin{aligned} \Delta E_A &= z[c_B(\Phi_{AB} - \Phi_{AA}^{\circ}) + c_A \Delta\Phi_{AA}], \\ \Delta E_B &= z[c_A(\Phi_{AB} - \Phi_{BB}^{\circ}) + c_B \Delta\Phi_{BB}]. \end{aligned} \quad (12)$$

В первом приближении можно принять

$$\Delta\Phi_{AA} \approx c_B \Delta\Phi_{AA}^{\circ}, \quad \Delta\Phi_{BB} \approx c_A \Delta\Phi_{BB}^{\circ}, \quad (13)$$

где  $\Delta\Phi_{AA}^{\circ}$  и  $\Delta\Phi_{BB}^{\circ}$  от концентраций компонентов не зависят. Окончательно имеем

$$\begin{aligned} \Delta E_A &= z[c_B(\Phi_{AB} - \Phi_{AA}^{\circ}) + c_A c_B \Delta\Phi_{AA}^{\circ}], \\ \Delta E_B &= z[c_A(\Phi_{AB} - \Phi_{BB}^{\circ}) + c_A c_B \Delta\Phi_{BB}^{\circ}]. \end{aligned} \quad (14)$$

Соотношения (9) - (14) относятся к объему сплава, но их можно трансформировать к условиям на его поверхности. Это позволит учесть взаимное влияние в анодном растворении и перейти к одной из основных задач – вычислению парциальных скоростей  $i_1(\varphi)$ ,  $i_2(\varphi)$  этого процесса как функций различных параметров. При этом существенно учесть, что изменение энергий межчастичных взаимодействий на поверхности растворяющегося сплава должно влиять на ее микропрофиль, т.е. на среднестатистическое количество атомных ступеней, их изломов, микровыступов и т.д.

Рассмотрим практически важный случай (6), когда взаимное влияние максимально. Оно изменяет энергии  $\epsilon_{нА}$ ,  $\epsilon_{нВ}$  ионизации (т.е. энергии отрыва) атомов при их переходе в раствор, а именно

$$\begin{aligned}\epsilon_{нА} &= \epsilon_{нА}^{\circ} + \Delta\epsilon_{нА}, \\ \epsilon_{нВ} &= \epsilon_{нВ}^{\circ} + \Delta\epsilon_{нВ},\end{aligned}\quad (15)$$

где  $\epsilon_{нА}^{\circ}$  и  $\epsilon_{нВ}^{\circ}$  – значения энергии ионизации для чистых металлов А и В,  $\Delta\epsilon_{нА}$  и  $\Delta\epsilon_{нВ}$  – ее изменения за счет ВВ. Для вычисления этих величин необходимо в (14) заменить концентрации в объеме сплава  $c_A \equiv c_{10}$  и  $c_B \equiv c_{20}$  на их поверхностные значения  $c_{1s}$  и  $c_{2s}$ .

Далее примем во внимание, что число  $z$  связей (т.е. ближайших соседей) у атомов на поверхности меньше, чем в объеме сплава. Например, в случае кубической решетки оно колеблется от 1 до 5. Поэтому в (14) следует ввести поправочный множитель  $\omega/2$ , определяемый в дальнейшем на основе опытных данных. Это позволит статистически взвесить различные поверхностные значения  $z$  и отразить тем самым отмеченную выше зависимость микропрофиля поверхности сплава от ВВ.

С учетом изложенного и (14), (15) для искомым  $\Delta\epsilon_{нА}$ ,  $\Delta\epsilon_{нВ}$  имеем (заменив индексы А и В на прежние  $m = 1, 2$ ):

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon_1 &= \frac{z\omega}{2} [c_{2s}(\Phi_{12} - \Phi_{11}^{\circ}) + c_{1s}c_{2s}\Delta\Phi_{11}^{\circ}], \\ \Delta\epsilon_2 &= \frac{z\omega}{2} [c_{1s}(\Phi_{12} - \Phi_{22}^{\circ}) + c_{1s}c_{2s}\Delta\Phi_{22}^{\circ}], \\ \epsilon_{н1} &= \epsilon_{н1}^{\circ} + \Delta\epsilon_1, \quad \epsilon_{н2} = \epsilon_{н2}^{\circ} + \Delta\epsilon_2\end{aligned}\quad (16)$$

и, как видно из (1), (2),

$$\begin{aligned}k_{н1} &= k_{н1}^{\circ}\gamma_1, \quad \gamma_1 = \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_1}{kT}\right), \\ k_{н1}^{\circ} &= \bar{k}_{н1}\exp\left(-\frac{\epsilon_{н1}^{\circ}}{kT}\right), \\ k_{н2} &= k_{н2}^{\circ}\gamma_2, \quad \gamma_2 = \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_2}{kT}\right), \\ k_{н2}^{\circ} &= \bar{k}_{н2}\exp\left(-\frac{\epsilon_{н2}^{\circ}}{kT}\right),\end{aligned}\quad (17)$$

$$K_{н1}(\varphi) = \gamma_1 K_{н1}^{\circ}(\varphi),$$

$$K_{н1}^{\circ}(\varphi) = k_{н1}^{\circ}\exp\left[\alpha_{н1}(z_1 - \sigma_1)\frac{F\varphi}{RT}\right],$$

$$K_{н2}(\varphi) = \gamma_2 K_{н2}^{\circ}(\varphi),$$

$$K_{н2}^{\circ}(\varphi) = k_{н2}^{\circ}\exp\left[\alpha_{н2}(z_2 - \sigma_2)\frac{F\varphi}{RT}\right].$$

Отсюда, используя (6), получаем выражения для парциальных токов анодного растворения компонентов сплава

$$\begin{aligned}i_1(\varphi) &= c_{1s}\gamma_1 q_{10}(\varphi), \quad q_{10}(\varphi) \equiv K_{н1}^{\circ}(\varphi), \\ i_2(\varphi) &= c_{2s}\gamma_2 q_{20}(\varphi), \quad q_{20}(\varphi) \equiv K_{н2}^{\circ}(\varphi), \\ \gamma_1 &= \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_1}{kT}\right), \quad \gamma_2 = \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_2}{kT}\right),\end{aligned}\quad (18)$$

в которых их взаимное влияние учтено посредством коэффициентов  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , зависящих от поверхностных концентраций  $c_{1s}$ ,  $c_{2s}$ , парных потенциалов взаимодействия  $\Phi_{ij}$  и параметра  $\omega$  в соответствии с формулами (16).

Однако уравнения (16) - (18) незамкнуты, поскольку концентрации  $c_{1s}$ ,  $c_{2s}$  еще неизвестны. Поэтому дополним их законом сохранения  $c_{1s} + c_{2s} = 1$  и очевидными соотношениями, связывающими стационарные скорости растворения

$$I_1 = \frac{i_1(\varphi)N}{z_1 F n}, \quad I_2 = \frac{i_2(\varphi)N}{z_2 F n},$$

( $N$  – число Авогадро) со скоростью  $v$  стационарного движения растворяющейся поверхности сплава:

$$I_1 = vc_{10}, \quad I_2 = vc_{20},$$

$n = n_1 + n_2$  – число частиц в  $1 \text{ см}^3$  сплава,  $c_{i0} = n_i/n$ . В итоге в стационарном режиме для пяти

неизвестных величин  $c_{1s}$ ,  $c_{2s}$ ,  $i_1(\varphi)$ ,  $i_2(\varphi)$ ,  $v$  имеем систему пяти уравнений, совместную с (16), (17)

$$c_{1s} = \frac{i_1(\varphi)}{\gamma_1 q_{10}(\varphi)}, \quad c_{2s} = \frac{i_2(\varphi)}{\gamma_2 q_{20}(\varphi)}, \quad (19)$$

$$c_{1s} + c_{2s} = 1,$$

$$I_1 = v c_{10}, \quad I_2 = v c_{20},$$

где

$$I_1 = \frac{i_1(\varphi) N}{z_1 F n}, \quad I_2 = \frac{i_2(\varphi) N}{z_2 F n}, \quad (20)$$

$$n = n_1 + n_2, \quad c_{10} = n_1/n,$$

$$\gamma_1 = \exp(-\Delta \epsilon_1/kT), \quad \gamma_2 = \exp(-\Delta \epsilon_2/kT).$$

В гальваностатическом режиме с поляризующим током  $I_r$  потенциал  $\varphi$  определяется дополнительным условием

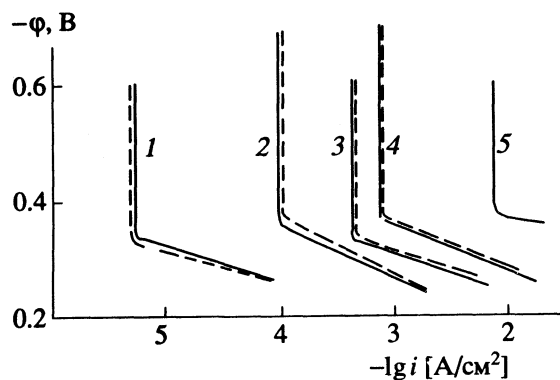
$$i_1(\varphi) + i_2(\varphi) = I_r,$$

факторы  $q_{10} \equiv K_{1n}^\circ(\varphi)$ ,  $q_{20} \equiv K_{2n}^\circ(\varphi)$  равны токам растворения металлов  $M_1$  и  $M_2$ , образующих сплав. Исключив скорость  $v$  и используя (16), получаем окончательные уравнения для  $c_{1s}$ ,  $c_{2s}$ ,  $i_1(\varphi)$ ,  $i_2(\varphi)$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \exp[\omega_0 c_{2s}(\varphi_{12} - \varphi_{11}^\circ + c_{1s} \delta \varphi_{11})] = \frac{i_1(\varphi)}{q_{10}(\varphi) c_{1s}}, \\ \omega_0 = \omega z/2, \\ \exp[\omega_0 c_{1s}(\varphi_{12} - \varphi_{22}^\circ + c_{2s} \delta \varphi_{22})] = \\ = \frac{b i_1(\varphi)}{q_{10}(\varphi) (1 - c_{1s})}, \quad b = \frac{q_{10}(\varphi) z_2 c_{20}}{q_{20}(\varphi) z_1 c_{10}}, \\ c_{1s} + c_{2s} = 1, \quad i_1(\varphi)/i_2(\varphi) = z_1 c_{10}/z_2 c_{20}, \\ \varphi_{ij} = \Phi_{ij}/kT, \quad \delta \varphi_{ii} = \Delta \Phi_{ii}^\circ/kT. \end{array} \right. \quad (21)$$

Из них вычислены парциальные токи  $i_1(\varphi)$ ,  $i_2(\varphi)$  для компонентов сплава FeCr, исследованного в [1]. Соответствующие поляризационные кривые приведены на рисунке (1 – хром, 2 – железо; потенциалы  $\varphi_{11}^\circ = 135$ ,  $\varphi_{22}^\circ = 164$ ,  $\varphi_{12} = 149$ ,  $\delta \varphi_{11} = 18.9$ ,  $\delta \varphi_{22} = 14.4$ ; параметр  $\omega_0 = -0.36$  в области химического растворения и  $\omega_0 = -0.49$  для электрохимической области при  $\varphi = -0.34$  В (н. в. э.); содержанию хрома  $x = 0.85$  и  $x = 13.2$  мас. % соответствуют  $c_{10} = 9.2 \times 10^{-3}$ ,  $c_{1s} = 0.05$  и  $c_{10} = 0.14$ ,  $c_{1s} = 0.627$ ).

Отметим, что уравнения (19), (21) не содержат диффузионных параметров. Следовательно, поверхностные концентрации  $c_{1s}$ ,  $c_{2s}$  и парциальные токи  $i_1(\varphi)$ ,  $i_2(\varphi)$  не зависят от стационарного диффузионного процесса и определяются взаимодействием с электролитом. Это подтверждает предыдущий вывод о принципиальной, но скрытой роли



Парциальные поляризационные кривые для хрома (1, 2) и железа (3, 4), вычисленные в зависимости от состава сплава FeCr в области химического и электрохимического растворения в 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 50°C; содержание хрома: 1, 3 – 0.85; 2, 4 – 13.2, 5 – 100 мас. %. Пунктир – теория.

стационарной диффузии, обеспечивающей необходимую величину  $c_{1s}$ ,  $c_{2s}$ . В противном случае структура пограничного слоя не может сохраняться. Данные закономерности диктуются условием равномерности, ибо в равномерном режиме в раствор обязательно переходят количества компонентов  $v c_{10}$ ,  $v c_{20}$ , ежесекундно поступающие в пограничный слой из объема сплава.

Рассмотрим в заключение задачу о критическом составе сплава и изменении кинетических свойств его компонентов. Представим (19) в более удобной форме:

$$c_{1s} = \frac{i_1(\varphi)}{\gamma_1 q_{10}(\varphi)}, \quad c_{2s} = \frac{i_2(\varphi)}{\gamma_2 q_{20}(\varphi)},$$

$$i_1(\varphi) = \frac{z_1 c_{10}}{\omega_1 + \omega_2}, \quad i_2(\varphi) = \frac{z_2 c_{20}}{\omega_1 + \omega_2}, \quad (22)$$

$$\omega_1 = \frac{z_1 c_{10}}{\gamma_1 q_{10}(\varphi)}, \quad \omega_2 = \frac{z_2 c_{20}}{\gamma_2 q_{20}(\varphi)}.$$

Величины  $\omega_1$  и  $\omega_2$  можно назвать “кинетическими долями” компонентов. Представляют интерес два противоположных предельных случая  $\omega_1 \ll \omega_2$  и  $\omega_1 \gg \omega_2$ . Они разграничены условием  $\omega_1 = \omega_2$  или в явном виде

$$\frac{z_1 c_{10}}{\gamma_1 q_{10}(\varphi)} = \frac{z_2 c_{20}}{\gamma_2 q_{20}(\varphi)}. \quad (23)$$

В первом случае при  $\omega_1 \ll \omega_2$  из (22) находим

$$i_1 \approx \gamma_2 q_{20}(\varphi) z_1 c_{10}/z_2 c_{20}, \quad i_2 \approx \gamma_2 q_{20}(\varphi), \quad (24)$$

$$c_{1s} \approx \omega_1/\omega_2 \ll 1, \quad c_{2s} \approx 1.$$

Согласно (24), при малой величине  $\omega_1$  закономерности растворения первого компонента определяются фактором  $q_{20}(\varphi) \equiv K_{2n}^\circ(\varphi)$ , т.е. они совпадают с кинетикой растворения второго компонента.

Она преобладает на поверхности, поскольку  $c_{2s} \approx 1$ ,  $c_{1s} \ll 1$ .

В противоположном случае ( $\omega_1 \gg \omega_2$ ) из (24) находим

$$\begin{aligned} i_1 &= \gamma_1 q_{10}(\varphi), \quad i_2 = \gamma_2 q_{20}(\varphi) (z_2 c_{20} / z_1 c_{10}), \\ c_{1s} &\approx 1, \quad c_{2s} \approx \omega_2 / \omega_1 \ll 1. \end{aligned} \quad (25)$$

Согласно (25), при малой величине  $\omega_2$  закономерности растворения второго компонента определяются фактором  $q_{10}(\varphi)$ , т.е. они совпадают с кинетикой растворения первого компонента. Теперь уже она преобладает на поверхности, поскольку  $c_{1s} \approx 1$ ,  $c_{2s} \ll 1$ .

Таким образом, возможный механизм кинетического соподчинения компонентов обусловлен изменением состава пограничного слоя, которое согласуется с кинетикой растворения в соответствии с уравнениями (22), (24), (25). Из них также видно, насколько важна роль факторов взаимного влияния  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ . Их величина в случае сплава FeCr, например, изменяется в зависимости от концентраций его компонентов в пределах  $10^{-2}$  -  $10^2$ .

Согласно (22) - (24) от значений  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  существенно зависит соотношение парциальных токов  $i_1(\varphi)$  и  $i_2(\varphi)$ . Может оказаться, что при  $q_{10}(\varphi) > q_{20}(\varphi)$  будет  $i_1(\varphi) < i_2(\varphi)$ . Следовательно, первый компонент, будучи "быстрым" в состоянии индивидуального (чистого) металла, в составе сплава становится "медленным", ибо ВВ тормозит его растворение (это равносильно его сдвигу в ряду напряжений; например, Fe в сплаве FeCr).

Условие (23) определяет критический состав сплава, т.е. значения концентраций  $c_{1к}$ ,  $c_{2к}$ , при отклонении от которых реализуются рассмотренные предельные случаи (24), (25). Согласно (23), имеем

$$\frac{c_{1к}}{c_{2к}} = \frac{z_2 \gamma_1 q_{10}(\varphi)}{z_1 \gamma_2 q_{20}(\varphi)}, \quad c_{1к} + c_{2к} = 1,$$

так что критический состав через факторы  $q_{10}(\varphi)$ ,  $q_{20}(\varphi)$  зависит от внешней среды. Из (22), (23) следует, что при  $\omega_1 = \omega_2$

$$c_{1с} = c_{2с} = 1/2.$$

Таким образом, если например  $c_{1к} \sim 0.13$ , то эффекты кинетического соподчинения в указанном выше смысле начнут проявляться при обогащении поверхностного слоя в  $\sim 4$  - 5 раз.

Изложенную теорию можно уточнить, учитывая различную активность центров растворения не в среднем (т.е. с помощью параметра  $\omega$ ), а более детальным образом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-03-4979).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М., Ширинов Т.И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 1. С. 139.
2. Гуров К.П. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973.
3. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА ГРАНИ (100)  
КРИСТАЛЛА НИКЕЛЯ

© 1994 г. А. В. Артюхов\*, Л. М. Кужель\*, А. А. Лопаткин\*\*, В. Д. Ягодовский\*

\*Российский университет дружбы народов, Москва

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 14.09.93 г.

С помощью модифицированного метода Монте-Карло выполнен численный эксперимент для оценки возможности образования кластеров серебра различных размеров на поверхности грани никеля (100). Показано, что равновесное распределение адатомов Ag устанавливается за время, соответствующее  $4 \times 10^5$  колебаниям атома серебра на поверхности Ni. С использованием значения энергии парного взаимодействия между адатомами серебра, рассчитанного с помощью расширенного метода Хюккеля, показано, что при 673 К преобладают кластеры Ag<sub>2</sub>, доля входящих в них атомов составляет 0.228; доля атомов Ag, входящих во все кластеры от Ag<sub>2</sub> до Ag<sub>8</sub>, равна 0.430. Достоверность полученных оценок подтверждена совпадением общего числа взаимодействующих пар адатомов Ag, рассчитанного в численном эксперименте и с помощью квазихимического приближения для адсорбции на двумерной решетке.

В связи с широким использованием биметаллических систем в качестве катализаторов различных реакций, в том числе имеющих промышленное и экологическое значение, вопрос о возможности образования кластеров одного металла, нанесенного в малом количестве на поверхность другого металла, представляет существенный интерес. С одной стороны, подобные кластеры могут быть активными центрами катализа, с другой стороны, они могут выступать в качестве модификаторов (промоторов), изменяющих электронное состояние основного металла, поскольку ранее было показано, что при малой степени заполнения поверхности металла атомами другого элемента электронное состояние и адсорбционный потенциал поверхности изменяются [1].

Система никель-серебро была выбрана по следующей причине. Ранее экспериментально установлено, что введение серебра на поверхность никеля вызывает изменение адсорбционных и каталитических свойств никеля [2, 3]. Малое количество серебра на поверхности никеля можно рассматривать как модификатор электронного состояния подложки, так как указанные металлы не образуют сплава практически во всей области составов [4].

На основании результатов квантово-химических расчетов с помощью расширенного метода Хюккеля (РМХ) было обнаружено изменение электронного состояния атомов никеля за счет влияния положительно заряженных адатомов серебра, а также двух- и трехатомных кластеров серебра [5]. Использование в расчетах помимо одиночных атомов серебра кластеров Ag<sub>2</sub> и Ag<sub>3</sub> было обусловлено предположением о

кластерообразовании серебра вследствие высокой подвижности его атомов при температуре термообработки образца.

Кроме того, ранее экспериментально было обнаружено изменение работы выхода электрона никелевых пленок при введении на их поверхность различных количеств серебра [5]. Характер этой зависимости позволял сделать предположение об агрегировании адатомов серебра на поверхности пленки никеля после высокотемпературной (673 К) термообработки пленок.

Исследование напыленных в вакууме никель-серебряных пленок с помощью электронного микроскопа ПЭМ-125 [5] позволило сделать вывод об увеличении размеров островков серебра на пленке никеля по мере нанесения серебра на ее поверхность. Следует, однако, подчеркнуть, что обнаружение кластеров малого размера (из двух, трех или более атомов) одного металла на поверхности другого металла экспериментальными методами, по-видимому, невозможно. Поэтому для решения этой задачи следует использовать метод численного эксперимента.

В этой связи целью данной работы была оценка возможности образования двух-, трех- и *n*-атомных кластеров серебра ( $n > 3$ ) на поверхности грани Ni (100) при нанесении серебра на никель с использованием специального варианта метода Монте-Карло [6]. Указанный вариант метода позволяет проследить за движением любого адатома серебра на поверхности никеля. Эта методика разработана для исследования гетерогенно-каталитических процессов. Однако применение ее целесообразно и для данной конкретной задачи, так как позволяет получить, в отличие от классического

метода [7], более точные и надежные оценки параметров системы.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В отличие от традиционного метода Монте-Карло (см., например, [7]), где каждой из адсорбированных частиц приписывается определенная величина – вероятность реализации элементарного акта, например, десорбции или перехода частицы на соседний свободный центр, а также время, через которое реализуется данный акт, настоящая методика включает статистически более обоснованный модельный механизм процесса.

Как и в традиционном варианте, ячейка Монте-Карло представляет собой решетку определенного размера с учетом периодических граничных условий (ПГУ). В настоящей работе рассматривались плоские квадратные решетки, размером  $9 \times 9$  и  $100 \times 100$  адсорбционных центров, представляющие модель грани Ni (100). В связи с высокой энергией связи серебра с поверхностью никеля десорбция адатомов Ag в газовую фазу не учитывалась, поэтому степень заполнения поверхности Ni адатомами Ag в ходе эксперимента не изменялась. Адатомы серебра располагали на адсорбционных центрах так, что каждый адатом Ag находился на одном центре (согласно расчетам по РМХ, наиболее вероятным является расположение центра модельной решетки на равном расстоянии между четырьмя ближайшими атомами Ni), причем адатом Ag мог перемещаться по поверхности. Вероятность перехода адатома на ближайший случайно выбранный соседний адсорбционный центр выражается формулой

$$P = \exp\left(-\frac{Q_M + \Sigma\omega}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $Q_M$  – энергия активации перемещения адатома Ag на соседний центр, равная 6600 кал/моль (эта величина связана с энергией взаимодействия адатома Ag с решеткой Ni и в данном случае была принята равной 15% от общей энергии взаимодействия);  $\omega$  – энергия парного взаимодействия адатомов на ближайших соседних центрах (см. ниже);  $T = 673$  К – температура, совпадающая с экспериментальной температурой термообработки. Знак суммы в данном случае обозначает суммирование энергий связи адатома с ближайшими соседями: максимальное число связей одного адатома с окружающими равно координационному числу решетки  $z$ , в случае отсутствия ближайших соседей энергия взаимодействия Ag–Ag не учитывалась.

В отличие от традиционной методики в данном численном эксперименте возможность реализации перехода рассматривалась для каждого адатома Ag через равные промежутки времени. Данные промежутки времени представляют тот минимальный временной интервал, в течение которого с адатомом на поверхности может

произойти какое-либо событие, например, переход на соседний свободный адсорбционный центр. Минимальный отрезок времени определяется параметрами системы. В рамках данной модели этот отрезок времени был выбран равным периоду колебаний адатома у поверхности  $\tau_0 = 10^{-13}$  с. Для разных систем эта величина различна и колеблется в пределах  $10^{-16}$  -  $10^{-13}$  с [8].

Таким образом, движение адатомов по поверхности представляет собой перемещение адатома с одного адсорбционного центра на ближайший свободный адсорбционный центр за один период колебания адатома у поверхности. Переход возможен, если случайное число, генерируемое датчиком случайных чисел, дает значение вероятности, не превышающее величины, рассчитанной по формуле (1), и случайно выбранный ближайший адсорбционный центр, куда должен перейти адатом, не занят.

Оценивание возможности реализации данного события с адатомом на поверхности за время, равное периоду колебания, имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционной методикой.

1. Уменьшается погрешность, связанная с неудовлетворительными характеристиками датчика случайных чисел, основным требованием к которому в рамках рассматриваемой модели является равномерность распределения генерируемого случайного числа. Влияние периода датчика случайных чисел частично компенсируется введением системного времени  $\tau_0$ , которое в данном случае является своего рода фактором рандомизации процесса.

2. Снимаются ограничения, связанные с размером рассматриваемой системы. Увеличение размеров системы позволяет сократить число рассматриваемых конфигураций поверхности, избежать большого числа сортировок данных, связанных с запоминанием времен событий для каждой частицы, и до минимума снизить влияние границ ячейки при реализации периодических граничных условий (ПГУ). Наличие ПГУ влечет за собой флуктуацию плотности адатомов вблизи границ. Увеличение же размеров ячейки снижает относительную протяженность границ и, соответственно, связанную с ними ошибку.

3. Возможность описания кинетики процесса при наличии надежных критериев позволяет не учитывать конфигурации системы, не являющиеся равновесными (в данном случае выбор конкретных конфигураций объективен и кинетически обоснован). При этом снижается систематическая ошибка метода Монте-Карло, связанная с тем, что в выборку конфигураций для оценивания равновесного параметра системы попадали и неравновесные конфигурации, причем систематическая ошибка метода была тем меньше, чем большее число конфигураций рассматривалось, что значительно увеличивало время расчетов.

В данном случае уже 10 - 15 равновесных конфигураций дают надежную оценку параметра.

Использование модифицированного метода Монте-Карло для исследования системы Ni-Ag позволяет наблюдать эволюцию системы, описывать кинетику поверхностных процессов, а также проследить за установлением в системе равновесия с целью получения более точных по сравнению с классическим вариантом метода Монте-Карло оценок равновесных параметров системы. В данной работе нас интересуют прежде всего эти равновесные оценки. Применяемая методика требует определенных затрат машинного времени для достижения в системе равновесия. Кроме того, оценивание выхода на равновесие уже само по себе является довольно сложной задачей. Поэтому для получения точных оценок равновесных параметров системы необходимо применение надежных критериев выхода системы на равновесие, которые должны быть апробированы на разных модельных данных. В настоящей работе оценивание достижения равновесного распределения адатомов на поверхности основывалось на параллельном проведении численного эксперимента для двух крайних типов начального распределения адатомов на поверхности (рис. 1): I - хаотического, II - в виде одного кластера с минимальным периметром границ.

Исходя из того, что равновесное состояние практически не зависит от выбора начальной конфигурации системы, критериями выхода системы на равновесие считаем:

1) получение одинаковых значений степени кластеризации (доли адатомов, образовавших кластеры любых размеров) для обоих типов начального распределения частиц;

2) наличие одинаковых значений долей пар и числа частиц, сосредоточенных в кластерах одного типа для обоих типов начального распределения.

С течением времени можно проследить за выходом системы на равновесие и дать усредненную по равновесным конфигурациям оценку состояния монослоя адсорбата, опираясь на вышеприведенные критерии. В настоящей работе равновесными конфигурациями считаются состояния монослоя адсорбата, отстоящие друг от друга на промежутки времени, равные 100 000 колебаний адатома у поверхности ( $10^{-8}$  с - время сканирования поверхности). В целях экономии машинного времени и учитывая точность настоящей методики и надежность критериев выхода на равновесие достаточным считалось получение уже 15 равновесных конфигураций системы.

## ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРЕБРО-СЕРЕБРО НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ

В связи с отсутствием специальной теории, описывающей биметаллические системы с широкой зоной несмешиваемости компонентов, а также малой изученностью системы никель-серебро, оценить энергию взаимодействия серебро-серебро  $\omega$  на поверхности никеля представлялось довольно сложной задачей. Величину  $\omega$  оценивали с помощью квантово-химического расчета (PMX) энергии смешанных кластеров, состоящих из 26 атомов никеля и одного и двух атомов серебра [5]. Используемый в PMX кластер моделировал грань Ni (100) и содержал 13 атомов Ni в первом, 12 - во втором и 1 атом - в третьем слое. Адатомы серебра на поверхности никеля находились на расстоянии, равном радиусу атома серебра. Необходимые значения параметров слейтеровских компонент были взяты из [9]. Установлено, что энергия связи атома серебра с поверхностью никеля в кластере  $Ni_{26}Ag_1$  составляет 3.280 эВ, а энергия связи одного атома серебра с поверхностью никеля в кластере  $Ni_{26}Ag_2$  равна 3.300 эВ. Разность между этими двумя величинами, равную -0.02 эВ, можно интерпретировать как энергию притяжения между двумя адатомами серебра. Действительно, по данным PMX введение серебра (одного атома в кластер из 26 атомов никеля) способствует наведению отрицательного заряда на никелевых центрах в среднем на 25 - 30% [5]. Однако при появлении второго атома Ag в кластере  $Ni_{26}Ag_2$  происходит увеличение отрицательного заряда на никелевых центрах лишь на 0.1 - 0.2%; при этом изменение энергии связи никель-серебро составляет -0.02 эВ или 0.6% [5]. Следовательно, разность в 0.02 эВ между энергиями связи Ni-Ag в кластерах  $Ni_{26}Ag_1$  и  $Ni_{26}Ag_2$  соответствует энергии взаимодействия серебро-серебро.

Следует отметить, что полученные с помощью PMX значения энергий связи атомов серебра с поверхностью никеля вполне надежны, поскольку при делении величины 3.280 эВ на 4 связи (координационное число адатома Ag в кластере  $Ni_{26}Ag_1$  равно четырем), на связь атом Ni-атом Ag приходится 0.82 эВ. По Полингу [10] энергия связи никель-серебро, рассчитанная из теплоты сублимации, составляет 0.58 эВ. Расхождение в

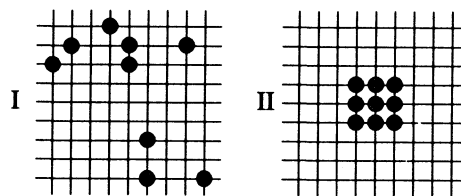


Рис. 1. Начальные конфигурации ячейки Монте-Карло.

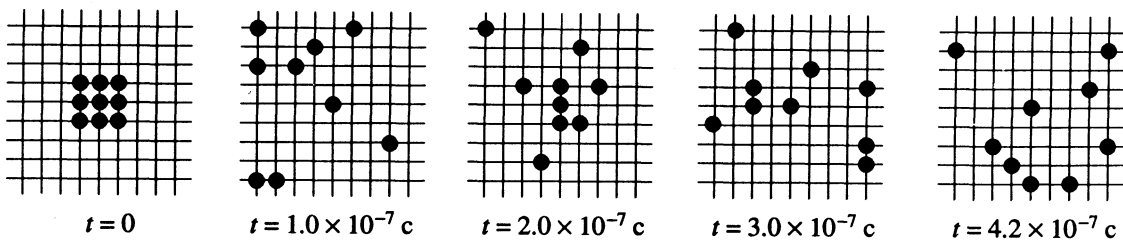


Рис. 2. Конфигурации ячейки Монте-Карло при отсутствии взаимодействия адсорбат–адсорбат ( $\omega = 0$ ).

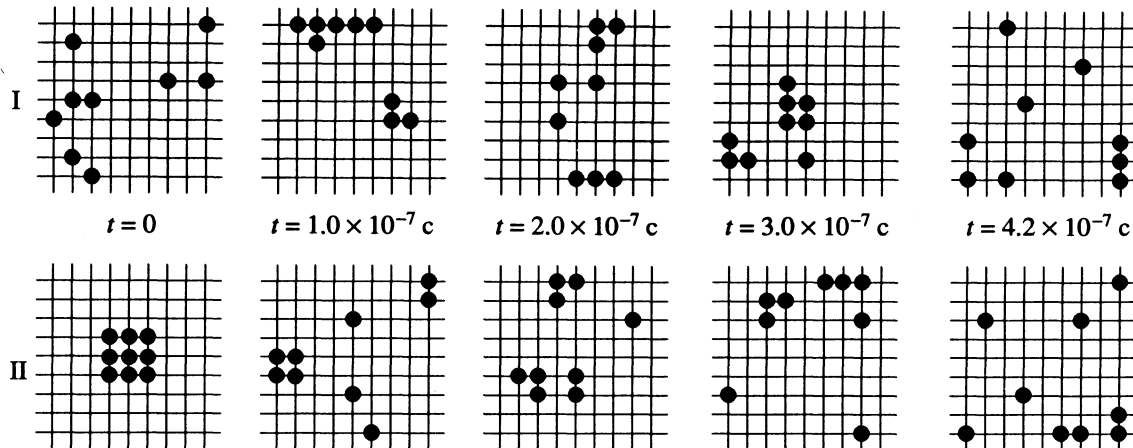


Рис. 3. Конфигурации ячейки Монте-Карло при энергии взаимодействия адсорбат–адсорбат  $\omega = -2200$  кал/моль.

0.24 эВ ( $0.82 - 0.58 = 0.24$ ) обусловлено тем, что в РМХ не учитывается взаимодействие адатомов Ag со всеми остальными атомами никеля. Таким образом, при моделировании системы Ni–Ag методом Монте-Карло в модельные параметры системы включалась величина энергии взаимодействия Ag–Ag на поверхности Ni:  $\omega = -0.02$  эВ или 460 кал/моль.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ МАЛОЙ СИСТЕМЫ (ЯЧЕЙКА $9 \times 9$ )

Тестирование методики оценивания выхода системы на равновесие и точности метода проводилось для ячейки размером  $9 \times 9$  адсорбционных центров с 9 адатомами Ag ( $\theta = 0.11$ ). При этом в широких пределах (от 0 до  $-8800$  кал/моль) варьировалась величина энергии взаимодействия адсорбат–адсорбат.

Для системы невзаимодействующих частиц ( $\omega = 0$ ) при хаотическом начальном распределении адатомов на поверхности (тип I, рис. 1) все конфигурации системы, включая и начальную, являются равнозначными и равновесными. Для II типа начального распределения происходит быстрый распад начального кластера и установление в системе равновесия к следующему шагу сканирования поверхности. На рис. 2 представлен ряд конфигураций, показывающий эволюцию системы во времени, причем все конфигурации, кроме начальной, являются равновесными. В этом

случае кластерообразование носит случайный характер, причем долю частиц адсорбата, образовавших пары на поверхности, можно оценить согласно формуле [11]

$$\left\langle \frac{N_{11}}{N} \right\rangle = \frac{z}{2} \theta, \quad (2)$$

где  $\theta$  – степень заполнения поверхности,  $z$  – координационное число решетки,  $N_{11}$  – число пар адсорбат–адсорбат,  $N$  – общее число частиц адсорбата, скобки  $\langle \rangle$  обозначают усреднение. В данном случае средняя доля пар адсорбат–адсорбат составляет 0.22, что легко проверяется для четырех приведенных на рис. 2 равновесных конфигураций.

Для систем с отличными от нуля значениями  $\omega$  были получены следующие результаты:

$\omega = -2200$  кал/моль. Наступление равновесия ко времени  $1 \times 10^{-7}$  с. В этом случае происходит кластерообразование, причем в системе среднее число частиц в кластерах равно трем (рис. 3).

$\omega = -4400$  кал/моль. Для I типа начального распределения (рис. 4.I) происходит быстрая (за  $10^{-7}$  с) кластеризация частиц адсорбата в один кластер. С учетом ПГУ равновесные конфигурации частиц, представленные на рис. 4.I, являются одним кластером. Для II типа начального распределения (рис. 4.II) наблюдается передвижение начального кластера по поверхности с изменением формы и размеров границ, что связано, вероятно, с недостаточной равномерностью распределения случайных чисел, генерируемых в ходе эксперимента.



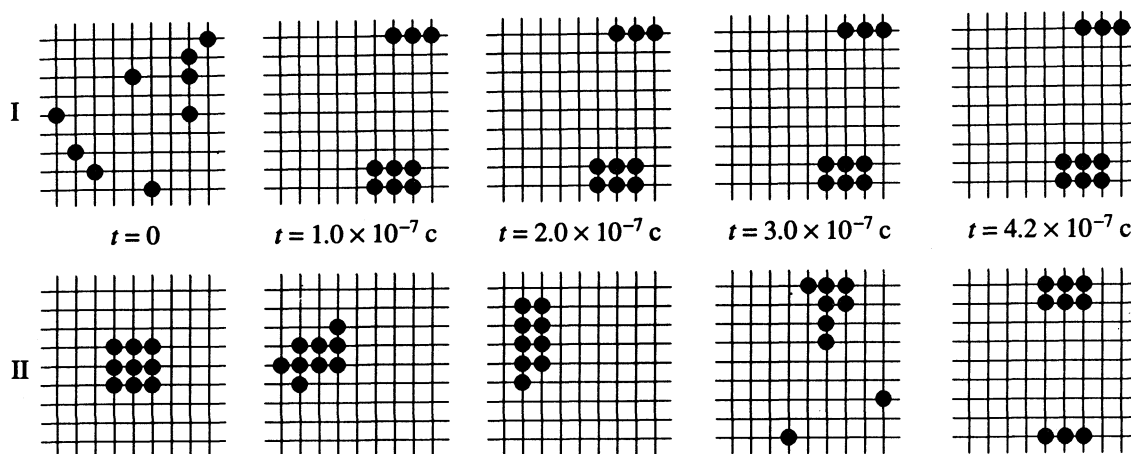


Рис. 4. Конфигурации ячейки Монте-Карло при энергии взаимодействия адсорбат–адсорбат  $\omega = -4400$  кал/моль.

В конце эксперимента наблюдается стабилизация кластеров для обоих типов начальных распределений.

$\omega = -6600$  кал/моль и  $\omega = -8800$  кал/моль. Эти системы характеризуются быстрой кластеризацией и стабилизацией положения кластера и конфигурации его границ для I типа начального распределения подобно системе с  $\omega = -4400$  кал/моль (рис. 4.I). Для II типа распределения с начальным кластером никаких изменений не происходит.

Моделирование системы с расчетным значением бокового взаимодействия  $\omega = -460$  кал/моль ( $-0.02$  эВ) показало, что в системе, как и в случае отсутствия взаимодействий, быстро наступает равновесие. С высокой степенью надежности можно говорить о наступлении равновесия ко времени  $5 \times 10^{-8}$  с. В системе имеет место кластерообразование, причем среднее число частиц в кластерах приблизительно равно двум. Дать более точные количественные характеристики для этой системы не представляется возможным из-за малости системы и, соответственно, из-за наличия большой ошибки, связанной с естественными флуктуациями числа частиц в кластерах, соизмеримыми с этим числом. Поэтому для получения более точных количественных оценок необходимо было перейти к системе большего размера.

МОДЕЛИРОВАНИЕ БОЛЬШОЙ СИСТЕМЫ (ЯЧЕЙКА  $100 \times 100$ )

Рассматривали ячейку размером  $100 \times 100$  центров адсорбции с 1000 атомов Ag в монослое ( $\theta = 0.1$ ). Рассматривались оба типа (I и II) начального распределения атомов в монослое. Время эксперимента составляло  $10^6$  колебаний (10 конфигураций без начальной) для каждого распределения. В ходе эксперимента согласно вышеприведенным критериям выхода на равновесие отмечено, что для I типа начального распределения система вышла на равновесие за  $10^5$  колебаний

( $10^{-8}$  с), для II типа – за  $4 \times 10^5$  колебаний ( $4 \times 10^{-8}$  с). Кроме того, для хаотического начального распределения атомов доля пар адсорбат–адсорбат в начальном монослое составила 0.2, что согласуется с формулой (2) и данными для ячейки  $9 \times 9$  при отсутствии взаимодействий в системе.

На рис. 5а представлен вид зависимостей числа пар Ag–Ag на поверхности от времени. Здесь треугольниками обозначена зависимость для системы с хаотическими начальными распределениями частиц на поверхности, квадратами – для системы со вторым типом начального распределения частиц. Первая точка для начального момента времени в системе с первым типом начального распределения характеризует соотношение  $\langle N_{11}/N \rangle = 0.2$  (200 пар в системе с 1000 атомов). Все остальные точки, приведенные на рис. 5а, характеризуют равновесные конфигурации системы и расположены вдоль одной прямой, параллельной оси абсцисс. Найдено, что все приведенные значения  $N_{11}$  (равно как соответствующие значения степени кластеризации и числа частиц в кластерах одного типа) имеют нормальное распределение, что является дополнительным критерием выхода системы на равновесие. Среднее значение  $\langle N_{11}/N \rangle = 262.9$ , дисперсия  $\sigma^2 = 167.7$ .

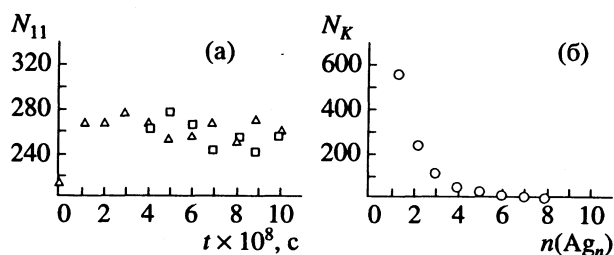


Рис. 5. Равновесные характеристики исследуемой системы: а – изменение общего числа пар Ag–Ag во времени; б – распределение числа частиц по кластерам размера  $n$ ;  $\omega = -460$  кал/моль.

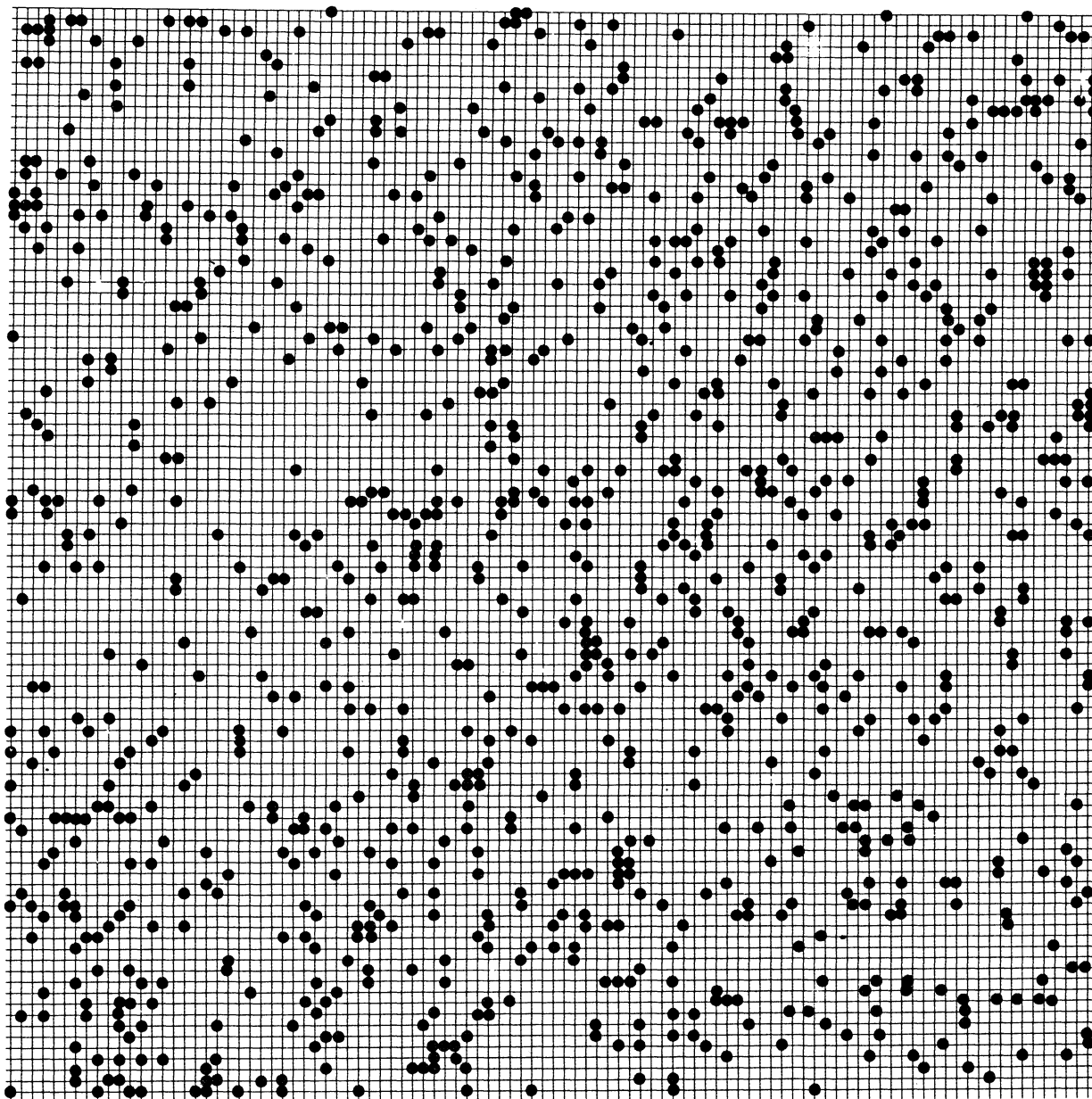


Рис. 6. Пример равновесной конфигурации для ячейки Монте-Карло  $100 \times 100$  ( $\omega = -460$  кал/моль).

Этот результат целесообразно сравнить с оценкой количества образующихся пар адатомов Ag, которую можно получить, используя квазихимическое приближение для описания адсорбции на двумерной решетке [11]. В этом подходе учитывается энергия взаимодействия между соседними адсорбированными частицами. Относительное число взаимодействующих пар, согласно [11], равно

$$\left\langle \frac{N_{11}}{N} \right\rangle = \frac{z}{2} \left( 1 + \frac{1 - \beta}{2\theta(x - 1)} \right), \quad (3)$$

где  $z = 4$  (грань (100)) – координационное число,  $\beta = [1 + 4\theta(1 - \theta)(1 - x)]^{1/2}$ ,  $N_{11}$  – число пар,  $N$  – общее число адсорбированных частиц,  $x =$

$= \exp(-\omega/RT)$ ,  $T = 673$  К. Рассчитанное по формуле (3) при  $\theta = 0.1$  среднее число пар Ag–Ag составило 262.2 или 0.2622 по отношению к общему количеству атомов серебра ( $N$ ) на поверхности Ni. Это число представляет собой альтернативную гипотезу оценке  $N_{11}$  из численного эксперимента. Нетрудно показать, что оценка (262.2), даваемая альтернативной гипотезой, лишь незначимо отличается от оценки (262.9), найденной в численном эксперименте. Таким образом, результаты численного эксперимента хорошо согласуются с расчетом по формуле (3).

В ходе численного эксперимента найдено, что для данной системы равновесная степень кластеризации (число частиц в кластерах по отношению

к общему числу частиц адсорбата) равна 0.430 (или 43%). При этом на поверхности обнаружены кластеры Ag с числом частиц  $n = 2 - 8$ , хотя отмечена возможность образования 9 - 11-ти частичных кластеров. На рис. 5б показано распределение среднего числа частиц в кластерах разного типа на поверхности. Наибольшая доля атомов (22.8%) входит в кластеры  $Ag_2$ . Значение для  $n = 1$  характеризует число свободных частиц адсорбата.

Данное распределение лишь очень приблизительно можно описать распределением Пуассона с интенсивностью  $\lambda = 0.6$ , несмотря на кажущееся сходство графиков этих распределений.

Довольно информативным является представление полученных данных в виде серии конфигураций монослоя, одна из которых представлена на рис. 6. Здесь с учетом периодических граничных условий можно проследить за изменением в системе числа кластеров разного размера и их конфигураций, что неизбежно влечет за собой изменение числа пар ближайших соседей и степени кластеризации. Однако эти флуктуации в равновесии довольно незначительны: в данном численном эксперименте – в среднем 4.9%, причем это значение соизмеримо с влиянием границ (периметр составляет 4% от числа всех узлов поверхности). Кроме того, визуальная оценка серии конфигураций полезна для определения наличия фатальной для метода Монте-Карло ошибки, связанной с плохими параметрами датчика случайных чисел. Так, наличие регулярных островков или периодической повторяемости участков на всей поверхности свидетельствует о слишком малом периоде генерируемой цепи случайных чисел и (или) о плохой их равномерности. В данной методике равномерность распределения слабо взаимодействующих частиц на поверхности свидетельствует о хорошо подобранных параметрах датчика и, следовательно, незначительной ошибке реализации модельного алгоритма.

Согласно визуальной оценке, на поверхности отмечается преобладание двухчастичных кластеров – примерно половина от общего числа частиц в кластерах, что согласуется с оценкой среднего числа частиц в кластерах. В среднем на поверхности присутствует 114 двухчастичных кластеров, 38 трехчастичных. Таким образом, можно отметить, что в среднем около 72% (190) пар Ag–Ag сосредоточено в двух- и трехчастичных кластерах, т.е. в кластерах, где число пар не зависит от конфигурации кластера: всегда в двухчастичном кластере есть только 1 пара Ag–Ag, а в трехчастичном – 2. Таким образом, можно утверждать, что при постоянстве числа и состава кластеров

одного типа флуктуации числа пар Ag–Ag (в среднем около 28% всех пар) возможны только за счет изменения конфигурации кластеров размером более трех (рис. 6). Причем эти флуктуации могут быть довольно значительными: согласно распределению (рис. 5б) минимальное возможное и максимальное возможное числа пар Ag–Ag в кластерах отличаются соответственно на  $-2\%$  и на  $+7.5\%$  от рассчитанного общего числа пар. Поэтому можно говорить о следующей тенденции в конфигурации монослоя для кластеров размером более 3 в системе: при постоянстве числа и состава кластеров одного типа на поверхности преимущественно должны находиться линейные формы кластеров, что видно из рис. 6.

Таким образом, с помощью метода Монте-Карло показано, что в системе Ni–Ag ( $\theta_{Ag} = 0.1$ ) на поверхности грани Ni (100) в условиях предварительной термообработки при 673 К образуются кластеры серебра  $Ag_2, Ag_3, \dots, Ag_n$ , причем наибольшее число кластеров составляют пары Ag–Ag и трехчастичные кластеры. Следовательно, именно эти структуры в наибольшей степени модифицируют адсорбционную и каталитическую активность исходного никеля, как это следует из экспериментальных данных [2, 3].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодовский В.Д., Рэй С.К. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358.
2. Кужель Л.М., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Там же. 1991. Т. 65. № 3. С. 837.
3. Кужель Л.М., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Там же. 1992. Т. 66. № 4. С. 1125.
4. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. С. 50.
5. Кужель Л.М. Адсорбционные и каталитические свойства никель-серебряных и кобальт-серебряных систем: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1992.
6. Шимулис В.И., Артюхов А.В., Горелов Д.С. // Материалы XIII конф. молодых ученых Ун-та Дружбы народов; мат., физ., химия. Москва, 24 - 25 октября 1990 г. С. 89 - 93. – Деп. в ВИНТИ 13.02.91, № 748-В91.
7. Биндер К. // Методы Монте-Карло в статистической физике. М.: Мир, 1982. С. 9.
8. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
9. Mulliken R. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833.
10. Wedler G. Chemisorption: An Experimental Approach. L.; Boston, 1976.
11. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983.

УДК 536.6:541.183

## СОСТОЯНИЕ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА ЧЕЛОВЕКА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

© 1994 г. М. Д. Борисов, В. А. Сироткин, Б. Н. Соломонов

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 23.02.93 г.

Калориметрическим методом при 298 К определены энтальпии смачивания человеческого сывроточного альбумина (ЧСА) в смесях вода–пиридин, вода–бутанол-1, вода–ацетонитрил различного состава. Обнаружена сильная зависимость энтальпий смачивания ЧСА от концентрации воды в бинарной смеси. Предложена простая модель адсорбции воды на ЧСА, описывающая начальные участки найденных калориметрических зависимостей. В рамках этой модели рассчитаны константы равновесия адсорбции воды на ЧСА и энергии образования “монослоя” воды в различных органических средах. Установлено, что энергия образования “монослоя” воды на ЧСА при смене органического растворителя изменяется антибатно энтальпии растворения воды в этих средах, для константы равновесия адсорбции подобного соответствия не обнаружено. Показано, что энтальпии смачивания ЧСА в смесях с высоким содержанием воды практически не зависят от концентрации воды и природы органического компонента и равны энтальпии растворения ЧСА в воде. Это интерпретировано с точки зрения близости внутри- и межмолекулярных взаимодействий, реализующихся при суспендировании ЧСА в водно-органических смесях и при его растворении в воде.

Межмолекулярные взаимодействия, реализующиеся при суспендировании белков в органических растворителях, представляют несомненный интерес как с точки зрения понимания факторов, определяющих состояние протеинов в необычном окружении, так и в связи с интенсивно развивающимся ферментативным катализом в неводных средах [1, 2]. Существенную роль в этом понимании может играть исследование термодинамики образования таких систем и, в частности изучение соотношений между энергией образования гетерогенной системы белок–органический растворитель и природой органического компонента. Попытка подобного изучения была сделана нами ранее в работах [3, 4], где были определены энтальпии смачивания человеческого сывроточного альбумина (ЧСА) в серии органических растворителей. Анализ экспериментальных данных показал, что внесение ЧСА в органические среды сопровождается значительными тепловыми эффектами, существенно зависящими от структуры молекул органического растворителя.

С другой стороны, известно, что в суспензиях белков в органических растворителях может иметь место адсорбция воды [5, 6]. В работе [7] было показано, что энтальпии смачивания ЧСА в водно-диоксидных смесях чувствительны к содержанию воды в растворителе. Исходя из этого, с целью установления закономерностей связывания воды на белке в органических средах в настоящей работе определены энтальпии смачивания ЧСА в водно-органических смесях различной природы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители, использованные в работе, очищали и осушали в соответствии с известными методиками [8]. Бутанол-1 марки “ч.” перегоняли над натрием, ацетонитрил (“ч.”) кипятили и перегоняли вначале над пятиоксидом фосфора, затем над гидридом кальция. Пиридин (“ч.”) перегоняли над оксидом бария, затем над гидридом кальция. Использовали бидистиллированную воду.

Человеческий сывроточный альбумин (“Sigma”, A1887) использовали без дальнейшей очистки. Препарат содержал 9.3 мас. % воды, что было измерено на микротермоанализаторе (SETARAM) исходя из потери массы протеина, выдерживаемого при 298 К и давлении  $3 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. Эта величина соответствует влажности препарата, найденной исходя из потери массы белка, выдерживаемого над пятиоксидом фосфора (8.5 мас. %).

Тепловые эффекты измеряли при 298 К на калориметре BT-215 (SETARAM). Калибровку прибора проводили электрически с помощью эффекта Джоуля. Кроме того, для стандартизации калориметра определяли энтальпию растворения хлористого калия в воде при концентрации соли 0.0347 моль/л (298 К) (значение энтальпии растворения соответствовало рекомендованному [9]).

Для измерения тепловых эффектов образования гетерогенной системы навеску ЧСА (2 - 8 мг) помещали в титановый контейнер с двумя тефлоновыми прокладками. Герметично закрытый контейнер размещали в калориметрической ячейке прибора, заполненной предварительно

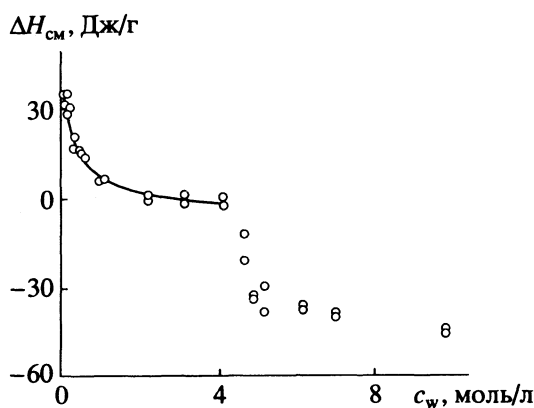


Рис. 1. Зависимость энтальпий смачивания ЧСА в смесях вода-пиридин от концентрации воды  $c_w$ .

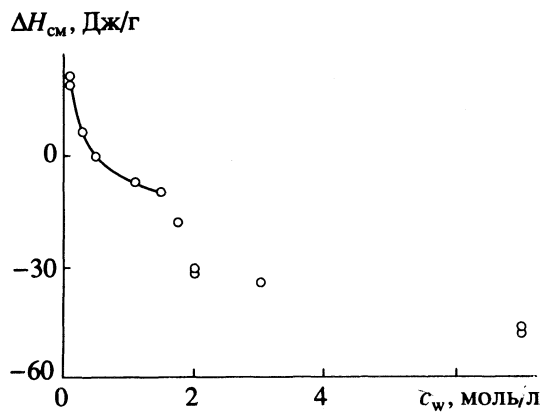


Рис. 2. Зависимость энтальпий смачивания ЧСА в смесях вода-бутанол-1 от концентрации воды  $c_w$ .

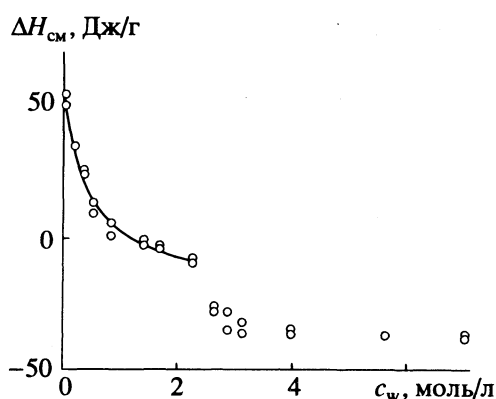


Рис. 3. Зависимость энтальпий смачивания ЧСА в смесях вода-диоксан от концентрации воды  $c_w$ .

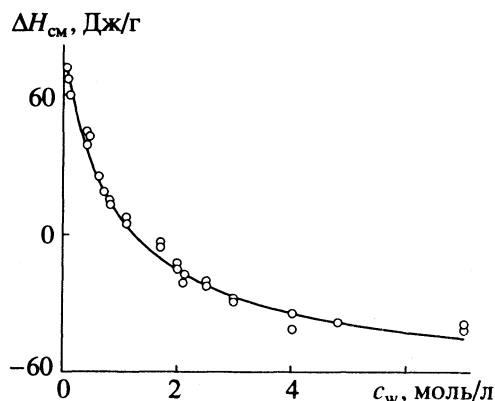


Рис. 4. Зависимость энтальпий смачивания ЧСА в смесях вода-ацетонитрил от концентрации воды  $c_w$ .

растворителем (4.0 мл). После термостатирования тефлоновые прокладки прокалывали, и растворитель вступал во взаимодействие с ЧСА. К общему измеряемому тепловому эффекту делали поправку, учитывающую тепловой эффект холостого опыта – прокалывания тефлоновых прокладок в пустом контейнере. Энтальпию смачивания ЧСА рассчитывали как отношение теплового эффекта образования гетерогенной системы к массе сухого протеина.

Равновесную концентрацию воды в жидкой фазе, содержащей воду в количестве, не превышающем 1 моль/л, определяли после проведения калориметрического эксперимента с помощью волнометрической методики [10] (за исключением водно-бутанольных смесей). Для этого известное количество жидкой фазы добавляли к избытку гидрида кальция и измеряли объем выделившегося водорода. Отсутствие заметного количества газовыделяющих примесей в использованном порошке гидрида кальция проверяли измерением концентрации воды в растворах с точно известным количеством добавленной воды. Равновесную влажность водно-органических смесей с концентрацией воды, превышающей 1 моль/л,

(а также водно-бутанольных смесей во всем диапазоне составов) рассчитывали суммированием концентрации воды в исходном органическом растворителе и количества добавленной воды.

Отсутствие растворимости ЧСА в изученных водно-органических смесях было подтверждено спектрофотометрически на приборе "Specord M-40" в области длин волн 260 - 300 нм: при выдерживании ЧСА в водно-органических смесях не наблюдали значимых изменений в оптической плотности жидкой фазы.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости энтальпий смачивания ЧСА ( $\Delta H_{см}$ ) от концентрации воды  $c_w$  в водно-органических смесях, найденные в работе, представлены на рис. 1 - 4. На рис. 3 приведена также аналогичная зависимость в водно-диоксановых смесях, полученная ранее [7]. Как видно из рис. 1 - 4, с ростом содержания воды в органических растворителях наблюдается значительное изменение энтальпий смачивания ЧСА, сопровождающееся инверсией знака. Очевидно, внесение ЧСА в водно-органические смеси может сопровождаться

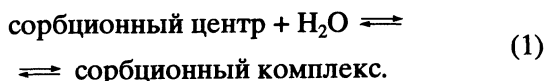
Термодинамические параметры адсорбции воды на ЧСА в органических растворителях (298 К)

Растворитель	$K_c$ , л/моль	$-A\Delta h$	$-A\Delta h\theta_0 + C$	$s_0$	$n$	$\gamma_w^\infty$	$\Delta H_p^w$ , кДж/моль [11]
		Дж/г					
Пиридин	$2.6 \pm 0.5$	$49.4 \pm 2.4$	$43.5 \pm 2.8$	2.1	18	2.7	-1.9
Бутанол-1	$4.2 \pm 1.0$	$52.9 \pm 2.5$	$36.2 \pm 3.6$	0.8	6	5.5	1.8 [12]
Диоксан	$2.5 \pm 0.4$	$77.6 \pm 2.9$	$57.5 \pm 2.5$	2.5	15	6.3	6.2
Ацетонитрил	$1.0 \pm 0.1$	$142.8 \pm 3.0$	$79.9 \pm 2.8$	3.5	27	7.6	7.3

Примечание.  $n$  – число экспериментальных точек, включенных в обработку по уравнению (2). Значения  $K_c$  и  $A\Delta h$  для диоксана получены также ранее [7] на основе менее строгой процедуры линеаризации уравнения (2). Однако значимые расхождения с величинами, найденными в настоящей работе, отсутствуют. Для ацетонитрила приведено значение  $\gamma_w^\infty$ , среднее по данным при 293 и 303 К.

адсорбцией воды. Поэтому зависимости на рис. 1 - 4 могут быть рассмотрены как калориметрические изотермы адсорбции воды на ЧСА в органических растворителях.

Мы провели более детальный анализ начальных участков зависимостей, представленных на рис. 1 - 4. Можно допустить, что вначале адсорбция воды на белке, находящемся в водно-органическом растворителе, протекает в соответствии с равновесием:



Тогда энтальпия смачивания ЧСА в водно-органической смеси подчиняется уравнению:

$$\Delta H_{\text{см}} = A\Delta h \left[ \frac{K_c c_w}{1 + K_c c_w} - \theta_0 \right] + C, \quad (2)$$

где  $K_c$  (л/моль) и  $\Delta h$  (Дж/моль) – константа равновесия и энтальпия реакции (1) соответственно;  $A$  (моль/г) – общее число сорбционных центров на белке, связывающих воду в органическом растворителе;  $c_w$  (моль/л) – равновесная концентрация воды в растворителе;  $\theta_0$  – доля сорбционных центров, занятых водой в исходном препарате белка;  $C$  (Дж/г) – постоянная, отражающая возможный вклад в энтальпию смачивания ЧСА, не связанный с адсорбцией воды.

В соответствии с уравнением (2) в растворителях низкой влажности должна происходить десорбция воды с белка ( $K_c c_w / (1 + K_c c_w) < \theta_0$ ), и вклад этого процесса в энтальпию смачивания положителен. По мере увеличения содержания воды в растворителе десорбция воды должна сменяться ее сорбцией ( $K_c c_w / (1 + K_c c_w) > \theta_0$ ), и соответствующая энергетическая составляющая в энтальпии смачивания белка меняет знак. Очевидно, зависимости  $\Delta H_{\text{см}}$  от концентрации воды (рис. 1 - 4) качественно соответствуют подобной интерпретации.

Для количественной проверки модели с помощью нелинейного регрессионного анализа были найдены параметры уравнения (2), описывающие начальные участки экспериментальных зависимостей на рис. 1 - 4 (в водно-ацетонитрильных

смесях обработка была проведена для всех экспериментальных точек). Результаты расчета (с указанием стандартной ошибки определения параметров и остаточного стандартного отклонения  $s_0$ ) приведены в таблице. Затем с использованием этих параметров по уравнению (2) были рассчитаны зависимости  $\Delta H_{\text{см}}$  от  $c_w$ , представленные на рис. 1 - 4 сплошной кривой. Как следует из рис. 1 - 4 (и из величин  $s_0$  в таблице), на начальном участке наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и расчетных кривых.

Это, вероятно, означает, что при низком содержании воды в растворителях изотерма адсорбции воды на белке описывается схемой (1) и формально аналогична изотерме Ленгмюра. Интересно, на наш взгляд, что такая простоя закономерность выполняется при адсорбции воды на белке – сорбенте, для которого можно ожидать различные внутри- и межмолекулярные превращения (конформационные переходы, нарушение внутри- и межмолекулярных водородных связей).

Мы сопоставили термодинамические параметры адсорбции воды на ЧСА с сольватирующей способностью растворителей по отношению к воде. За меру сольватирующей способности были взяты энтальпии растворения воды при предельном разбавлении в органических растворителях (калориметрические данные по  $\Delta H_p^w$  приведены в таблице) и коэффициенты активности воды при предельном разбавлении ( $\gamma_w^\infty$ , мольнодолевая шкала, стандартное состояние – чистое вещество). Значения  $\gamma_w^\infty$  были экстраполированы исходя из данных о паро-жидкостном равновесии водно-органических смесей [13] по уравнению

$$\ln \gamma_w^\infty = a_1 + a_2 (1 - x_w)^2,$$

где  $x_w$  – мольная доля воды в жидкой водно-органической смеси. Из таблицы видно, что наблюдается соответствие в изменении величины ( $A\Delta h$ ) и энтальпии растворения воды в серии растворителей: энергия образования “монослоя” воды на белке ( $A\Delta h$ ) становится более положительной с

ростом сольватирующей способности растворителя (по мере уменьшения величины  $\Delta H_p^w$ ).

Коэффициенты активности воды изменяются столь же закономерно, но вследствие значительного компенсационного эффекта свободные энергии растворения воды  $RT \ln \gamma_w^\infty$  менее чувствительны к природе растворителя, чем энтальпии растворения (например, свободная энергия переноса воды из ацетонитрила в пиридин  $RT \ln[\gamma_w^\infty(C_5H_5N)/\gamma_w^\infty(CH_3CN)]$  составляет  $-2.6$  кДж/моль, а энтальпия переноса равна  $-9.2$  кДж/моль). Это, вероятно, ведет, в свою очередь, к отсутствию симбатности изменения  $K_c$  при смене органического растворителя по отношению к величинам  $\gamma_w^\infty$ ,  $\Delta H_p^w$ ,  $\Delta \Delta h$ .

Существенное изменение величины ( $\Delta \Delta h$ ) соответствует, кроме того, наблюдавшемуся ранее [3] снижению абсолютных величин энтальпий смачивания ЧСА в хорошо сольватирующих растворителях с ростом протоноакцепторности среды.

В работе [14] была определена с использованием изотермы БЭТ константа равновесия мономолекулярной адсорбции воды на бычьем сывоточном альбумине из газовой фазы ( $c = 11.25$  в шкале активности, 298 К). Мы оценили с ее помощью, исходя из предельных коэффициентов активности воды  $\gamma_w^\infty$  и мольных объемов  $V_m$  органических растворителей, концентрационные константы равновесия адсорбции воды на ЧСА в органических средах ( $K_c$  (л/моль) =  $c \gamma_w^\infty V_m$ ), которые оказались равными в пиридине  $-2.4$ , бутаноле  $-5.7$ , диоксане  $-6.0$ , ацетонитриле  $-4.5$ . Эти значения сопоставимы с константами равновесия, найденными нами (таблица). Такое соответствие согласуется с результатами работы [6], из которых следует, что способность белков адсорбировать воду из органических растворителей и из газовой фазы при одинаковой активности воды близка. Это означает, что сольватация воды может играть определяющую роль во влиянии среды на адсорбцию воды на белках в органических средах.

По мере увеличения содержания воды в растворителях (рис. 1 - 4) наблюдается значительное уменьшение энтальпий смачивания ЧСА в узком диапазоне концентраций (за исключением водно-ацетонитрильных смесей), и далее энтальпии смачивания слабо изменяются в зависимости от концентрации воды. Определенно интерпретировать эти изменения сейчас трудно, однако следует обратить внимание на соотношение величин  $\Delta H_{cm}$  в различных растворителях с высоким содержанием воды. Энтальпии смачивания ЧСА (Дж/г) в водно-органических смесях ( $c_w = 7.0$  моль/л при 298 К) приведены ниже:

пиридин	бутанол-1	диоксан	ацетонитрил
-39	-47	-38	-40

(Энтальпия растворения ЧСА в воде при 298 К и концентрации белка 1 мг/мл составляет  $-43.5 \pm 3.8$  Дж/г [7].) Как видно из сопоставления, значения  $\Delta H_{cm}$  практически не зависят от природы органического компонента. Более того, несмотря на то, что ЧСА не растворяется в изученных водно-органических смесях, величины  $\Delta H_{cm}$  очень близки энтальпии растворения ЧСА в воде (и соответствующая энергия переноса белка из водно-органической смеси в водный раствор близка к нулю). Это означает, очевидно, сходство внутри- и межмолекулярных взаимодействий, реализующихся при суспендировании ЧСА в водно-органических смесях и при его растворении в воде.

Более детальное изучение белков в различных водно-органических смесях в рамках предложенного калориметрического подхода позволит получить, с нашей точки зрения, существенно новые сведения, касающиеся межмолекулярных взаимодействий в таких системах и термодинамики гидратации протеинов в особенности. Это, в свою очередь, может способствовать развитию ферментативного катализа в органических средах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klibanov A.M.* // Trends Biochem. Sci. 1989. V. 14. № 4. P. 141.
2. *Klibanov A.M.* // Acc. Chem. Res. 1990. V. 23. № 1. P. 114.
3. *Борисов М.Д., Сироткин В.А., Соломонов Б.Н.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 11. С. 3130.
4. *Борисов М.Д., Сироткин В.А., Соломонов Б.Н.* // V Всесоюз. совещ. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Иваново, 1991. С. 193.
5. *Zaks A., Klibanov A.M.* // J. Biol. Chem. 1988. V. 263. № 17. P. 8017.
6. *Halling P.J.* // Biochim. Biophys. Acta. 1990. V. 1040. P. 225.
7. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N.* // J. Phys. Org. Chem. 1993. V. 6. P. 251.
8. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980.
9. *Медведев В.А., Ефимов М.Е.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1324.
10. *Ничуговский Г.Ф.* Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977.
11. *Соломонов Б.Н., Борисов М.Д., Коновалова Л.К. и др.* // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 6. С. 1345.
12. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 114.
13. *Коган В.Б., Фридман Б.Н., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. М.: Наука, 1966. Кн. 1.
14. *Bull H.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 9. P. 1499.

УДК 541.127.001.57:547.922:54-148

## КИНЕТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА ЭКСТРАГИРУЮЩИМИ ЭМУЛЬСИЯМИ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

© 1994 г. Е. В. Юртов, М. Ю. Королева

НПП "Экоспектр", Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 10.06.93 г.

Изучена кинетика извлечения холестерина экстрагирующими эмульсиями из биологических жидкостей. На основе анализа стадий межфазного переноса холестерина из дисперсных частиц биологических жидкостей – липопротеидов – предложена математическая модель кинетики процесса, учитывающая наиболее вероятные скоростьопределяющие стадии: выход холестерина из липопротеидов в водную фазу биологической жидкости, диффузия холестерина в органической мембране, адсорбция холестерина на границе раздела органической мембрана–внутренняя фаза эмульсии. Показано, что предложенная математическая модель с равновесными и кинетическими константами, определенными из независимых физико-химических экспериментов, адекватно описывает экспериментальные кинетические кривые.

Кинетика распределения веществ в гетерофазных жидких системах имеет важное значение для решения целого ряда научных и практических задач. Особый интерес представляют такие процессы в системах, где распределяющееся вещество экстрагируется в квазистабильную эмульсию, т.е. экстрагирующую эмульсию [1]. При извлечении веществ из водных сред экстрагирующая эмульсия представляет собой концентрированную обратную эмульсию, стабилизированную соответствующими поверхностно-активными веществами (ПАВ) и содержащую необходимые реагенты для экстракции веществ.

В случае извлечения веществ экстрагирующими эмульсиями из биологических жидкостей (крови, плазмы, сыворотки и т.п.) механизм процесса экстракции усложняется, так как биологическая жидкость является дисперсной системой. При этом мы имеем дело с экстракционной системой, состоящей из двух несмешивающихся друг с другом дисперсных систем. Дисперсионная среда одной из них (биологической жидкости) является водной, а другой (экстрагирующей эмульсии) – органической.

Нами была изучена кинетика извлечения холестерина из биологической жидкости экстрагирующими эмульсиями. Извлечение холестерина связано с проблемой комплексного лечения и профилактики атеросклероза, при этом важную роль играют физико-химические, эфферентные методы [2].

Состав использованных в данной работе экстрагирующих эмульсий был разработан нами ранее [1]. Органическая фаза экстрагирующей эмульсии (жидкая мембрана) состояла из углеводородного масла высокой степени очистки.

Водная фаза содержала раствор этилового спирта (2.4 М) и диэтилового эфира (0.6 М). Эмульсия была стабилизирована сорбитанолеатом.

Холестерин в биологических жидкостях содержится в дисперсных частицах – липопротеидах. В наших исследованиях изучалось извлечение холестерина из плазмы крови. Общая схема процесса показана на рис. 1. Процесс экстракции холестерина во множественной эмульсии из биологических жидкостей является многостадийным. Выделим основные стадии перехода молекул холестерина из липопротеидов в экстрагирующую эмульсию (рис. 1) и оценим их вклад в кинетику процесса.

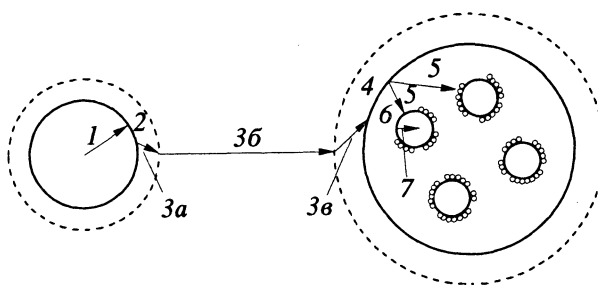


Рис. 1. Схема основных стадий извлечения холестерина экстрагирующими эмульсиями: 1 – диффузия к поверхности липопротеида, 2 – десорбция в водную фазу – приграничные слои липопротеида, 3а – диффузия в приграничных слоях липопротеида, 3б – конвективная диффузия в объеме водной фазы, 3в – диффузия в приграничных слоях экстрагирующей эмульсии, 4 – адсорбция на внешней поверхности глобул эмульсии, 5 – диффузия в органической мембране, 6 – адсорбция на внутренней межфазной поверхности эмульсии, 7 – диффузия в объеме капель внутренней фазы.

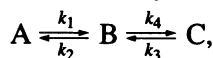


**Стадия 1.** Диффузия холестерина из объема к поверхности липопротеида осуществляется быстро. По литературным данным, время полуобмена для липопротеидов высокой плотности составляет 10 мс – 700 с [3, 4]. Квазиравновесие при извлечении холестерина экстрагирующими эмульсиями достигается в среднем за 2 ч, что значительно больше, чем период полуобмена. Поэтому данная стадия не должна оказывать заметного влияния на скорость процесса извлечения холестерина.

**Стадия 2.** Процесс перехода холестерина из липопротеидов в экстрагирующую эмульсию возможен двумя путями. В первом случае [5 - 7] осуществляется выход холестерина в водную фазу. По второму механизму [8, 9] переход холестерина происходит при контакте частиц. Аргументом в пользу этого являлась малая растворимость холестерина в воде (0.0018 г/л). Несмотря на то, что при атеросклерозе наблюдается увеличение кластеров полярных групп молекул с положительным зарядом на поверхности липопротеидов [10], поверхностный заряд липопротеидов – отрицательный [11]. Поэтому для оценки возможности адсорбции данных частиц на внешней поверхности глобул эмульсии при экстракции были исследованы электрокинетические свойства множественной эмульсии.

С помощью прибора “Zetasizer” по электрофоретической подвижности нами была определена зависимость  $\zeta$ -потенциала глобул эмульсии, диспергированных в изотоническом фосфатном буферном растворе (рН 7.4), от концентрации ПАВ (рис. 2). Результаты показали, что глобулы имеют отрицательный заряд, соответствующий потенциалу  $-(23 - 27)$  мВ. Поэтому перенос холестерина из липопротеидов в экстрагирующую эмульсию через водную фазу наиболее вероятен.

Перенос холестерина между дисперсными частицами можно описать следующей схемой [5]:



где А, С – частицы, содержащие холестерин; В – холестерин, находящийся в водной фазе;  $k_i$  – константы скорости соответствующих реакций. Скорость переноса холестерина из липопротеидов в водную фазу может быть описана уравнением:

$$-dc_n/dt = k_1c_n - k_2c_b, \quad (1)$$

где  $c_n$  и  $c_b$  – концентрации холестерина в липопротеидах и в водной фазе биологической жидкости соответственно. Константа прямой реакции  $k_1 = 9.17 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [5], данных о константе обратной реакции  $k_2$  в литературе не имеется. Она была определена нами расчетным методом из экспериментальных данных и составила  $1.3 \text{ с}^{-1}$ .

**Стадия 3.** Перенос холестерина в водной фазе плазмы крови состоит из диффузии в приграничных слоях липопротеидов (3а), переноса в объеме водной фазы (3б) и диффузии в приграничных

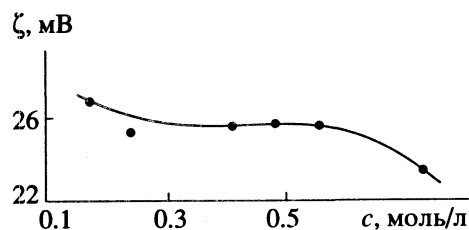


Рис. 2. Зависимость  $\zeta$ -потенциала глобул эмульсии, диспергированных в изотоническом фосфатном буферном растворе, от концентрации ПАВ – сорбита-нолеата.

слоях глобул экстрагирующей эмульсии (3в). Вклад диффузии в приграничных слоях глобул экстрагирующей эмульсии в общее сопротивление массопереносу обычно не превышает 10% [12]. В наших исследованиях использовались экстрагирующие эмульсии с дисперсионной средой из более вязкого углеводородного масла ( $\eta = 0.122 \text{ Па с}$ ), чем в [12]. Кроме того, образование структурно-механического барьера капель нанодисперсии при экстракции [1] приводило к снижению подвижности капель внутренней фазы. Поэтому вкладом диффузии в приграничных слоях липопротеидов и экстрагирующей эмульсии в общее сопротивление переносу в данной системе можно пренебречь.

**Стадия 4** – адсорбция холестерина на внешней поверхности глобул эмульсии. Более точные модели, вероятно, должны ее учитывать. Однако эмульсия при проведении экстракции характеризуется невысокой удельной внешней межфазной поверхностью  $\cong 100 \text{ м}^{-1}$ . Отношение внутренней и внешней поверхностей в экстрагирующей эмульсии составляет  $10^4 - 10^5$ . Поэтому в наших расчетах данную стадию мы не учитывали.

Как отмечалось выше, растворимость холестерина в воде очень низкая, поэтому считали, что константа распределения холестерина  $K_p$  равна отношению предельных растворимостей холестерина в органической мембране и в 0.9%-ном растворе NaCl в условиях, близких к насыщению фаз. Эта величина по нашим данным равна  $1.94 \times 10^3$ .

**Стадия 5.** Адсорбированные на внешней поверхности эмульсии молекулы холестерина диффундируют в органической мембране по направлению к центру глобул экстрагирующей эмульсии. Вследствие высокой вязкости органической мембраны в ней подавляются конвективные потоки. Применение модели стационарного переноса вещества сопровождается достаточно большой ошибкой, особенно на конечных участках кинетических кривых, близких к квазиравновесию [12]. Для описания скорости процесса использовали уравнение нестационарной диффузии [13]:

$$-dc_2/dt = D_2 \partial^2 c_2 / \partial r^2 \quad (2)$$

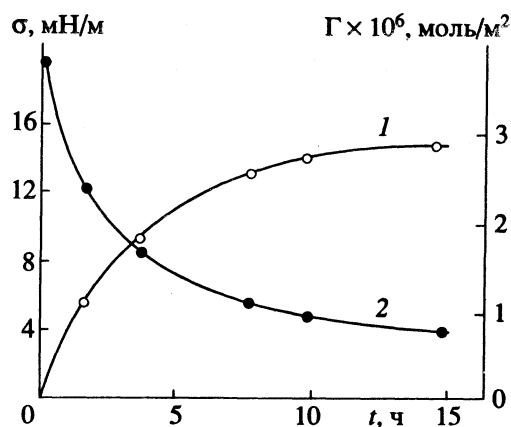


Рис. 3. Кинетические кривые изменения величины адсорбции (1) и межфазного натяжения (2) в системе вазелиновое масло–изотонический буферный раствор для холестерина при 25°C.

с граничными условиями

$$r = R, \quad c_2 = K_p c_b,$$

где  $R$  – радиус глобулы экстрагирующей эмульсии.

Коэффициент диффузии холестерина в жидкой мембране, рассчитанный по уравнению Вильке–Ченга [14] равен

$$D_2 = 7.4 \times 10^{-12} (X M_p)^{1/2} T / (\eta V^{0.6}), \quad (3)$$

где  $X$  – коэффициент, который для неассоциированных растворителей равен 1;  $M_p$  – молекулярная масса растворителя,  $T$  – температура,  $\eta$  – вязкость,  $V$  – мольный объем растворенного вещества. Величина  $D_2$  для молекул холестерина, диффундирующих в углеводородном масле, составляет  $7.77 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ .

*Стадия 6* – диффузия холестерика от внешней поверхности глобул эмульсии к центру. При этом происходит адсорбция холестерина на границе раздела органическая мембрана–внутренняя фаза эмульсии. Этот процесс также протекает на межфазной поверхности нанодисперсии, образующейся в процессе экстракции. Кинетика адсорбции холестерина исследовалась в двухфазной системе на границе раздела углеводородное масло–изотонический буферный раствор. В случае мономолекулярной адсорбции по Ленгмюру справедливо уравнение:

$$d\Gamma/dt = ac_2(1 - \Gamma/\Gamma_\infty) - b\Gamma, \quad (4)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты адсорбции и десорбции соответственно.

Полученные результаты представлены на рис. 3. На скорость адсорбции практически не влияла интенсивность перемешивания органической фазы, из которой адсорбировался холестерин. Поэтому вклад диффузии холестерина из объема органической мембраны к поверхности адсорбции в модели не учитывали.

Уравнение (4) адекватно описывает скорость адсорбции холестерина в системе вазелиновое масло–изотонический буферный раствор с коэффициентами  $a = 7.8 \times 10^{-4} \text{ м/с}$  и  $b = 3.2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Данное уравнение было учтено при моделировании кинетики экстракции холестерина из биологических жидкостей.

Предельную адсорбцию холестерина в экстрагирующей эмульсии, стабилизированной ПАВ, вычисляли на основании данных о предельной емкости эмульсии по холестерину; она составила  $3.5 \times 10^{-7} \text{ моль/м}^2$ . Удельная межфазная поверхность в эмульсии с учетом нанодисперсии, образующейся при экстракции, была рассчитана по микрофотографиям Pt/C-реплик скола эмульсии, полученных методом замораживания–скалывания [1], и составила  $1.29 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ .

*Стадия 7.* Диффузия холестерина во внутренней водной фазе эмульсии оказывает, на наш взгляд, незначительное влияние на кинетику процесса экстракции холестерина вследствие малого вклада внутренней фазы в общую емкость экстрагирующей эмульсии, обусловленного низкой растворимостью холестерина в воде.

Таким образом, на основании анализа процесса перехода холестерина из липопротеидов в экстрагирующую эмульсию можно выделить следующие вероятные скоростьопределяющие стадии:

1) выход холестерина из липопротеидов в водную фазу биологической жидкости, 2) диффузия холестерина в органической мембране, 3) адсорбция холестерина на границе раздела органическая мембрана–внутренняя фаза эмульсии.

При математическом описании кинетики экстракции холестерина во множественной эмульсии предполагались следующие допущения: 1) удельная межфазная поверхность при проведении экстракции не изменяется и соответствует величине, характерной для эмульсий, содержащих нанодисперсию; 2) капли внутренней фазы неподвижно фиксированы внутри сферической глобулы эмульсии; 3) при экстракции не происходит разрушения эмульсии (это положение основано на том, что устойчивость эмульсии при экстракции не уменьшается, а увеличивается).

Система уравнений, соответствующая приведенным положениям, включала уравнения (1), (2) и (4) с начальными условиями

$$t = 0, \quad c_l = c_l^0, \quad c_2 = 0, \quad \Gamma = 0$$

и граничными условиями

$$r = R, \quad c_2 = K_p/c_b.$$

Были использованы уравнения материального баланса:

$$c_1 = (c_l V_l - c_b V_b) / V_1, \quad (5)$$

$$c_1^0 = (c_l^* V_l + c_b^* V_b + c_2^* V_2 + \Gamma^* F) / V_1, \quad (6)$$

где  $c_l^*$ ,  $c_b^*$ ,  $c_2^*$  – значения концентраций холестерина при экстракционном равновесии,  $\Gamma^*$  – равновесное значение адсорбции холестерина. Для решения системы уравнений использовали метод конечных разностей [15].

Следует отметить, что при решении данной системы уравнений концентрация холестерина в водной фазе ( $c_w$ ) не превышала его предельной растворимости без введения дополнительных математических ограничений. Это означает, что используемые в уравнениях кинетические и равновесные константы поддерживают соответствующие значения концентраций холестерина, не противоречащие физико-химическим свойствам системы. Несмотря на малую растворимость холестерина в водных растворах, наблюдаемые значения диффузионных потоков вполне могут быть реализованы в таких дисперсных системах благодаря высоким значениям межфазной поверхности и большим градиентам химического потенциала.

На рис. 4 приведены экспериментальные и расчетные кинетические кривые извлечения холестерина экстрагирующей эмульсией из биологической жидкости. Оценку математической адекватности предложенной кинетической модели проводили с использованием критерия Фишера. При математической обработке экспериментальных данных были учтены значения для 18 независимых кинетических кривых.

Анализ предложенной выше трехстадийной модели показал, что расчетное значение критерия Фишера ( $F_p = 0.15$ ) не превышает табличное значение ( $F_T = 2.47$ ) на всем протяжении кинетической кривой, т.е. учет предложенных трех стадий достаточен для адекватного описания процесса извлечения холестерина экстрагирующими эмульсиями из биологических жидкостей.

Для решения вопроса о необходимости учета всех трех предложенных выше стадий рассматривали модели, включающие только две из них. Если исключить одну из трех указанных стадий, то адекватность описания такой моделью экспериментальных кинетических данных отсутствует. Для примера на рис. 4 приведена кривая 3, соответствующая упрощенной модели, включающей только две из трех стадий: диффузия холестерина в органической мембране и адсорбция холестерина на межфазной поверхности в эмульсии. Как видно из рис. 4, эта модель адекватно описывает экспериментальную кинетическую кривую только на начальных участках – в течение первых ~10 мин процесса. При больших временах проведения экстракции критерий Фишера превышает табличное значение (2.47) и достигает 68.5.

Таким образом, стадии переноса холестерина из липопротеидов в водную фазу, диффузии холестерина в жидкой мембране и адсорбции холестерина на внутренней поверхности экстрагирующей

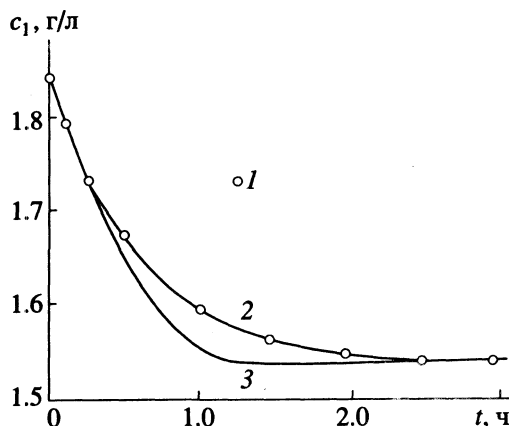


Рис. 4. Кинетика извлечения холестерина экстрагирующими эмульсиями из плазмы крови: 1 – эксперимент, 2 – расчет с учетом выхода холестерина из липопротеидов, диффузии и адсорбции, 3 – расчет с учетом диффузии и адсорбции.

эмульсии оказывают наибольшее влияние на скорость экстракции холестерина из биологических жидкостей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юртов Е.В., Королева М.Ю. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 11. С. 2422.
2. Лопаткин Н.А., Лопухин Ю.М. Эфферентные методы в медицине. М.: Медицина, 1989. 352 с.
3. Lund-Katz Sissel, Phillips M.C. // Biochem. and Biophys. Res. Commun. 1981. V. 100. № 4. P. 1735.
4. Kirby C.J., Green C. // Biochem. J. 1977. V. 168. № 3. P. 575.
5. Eigil Bojesen // Nature. 1982. V. 29. № 5880. P. 276.
6. Backer J.M., Dawidowicz E.A. // Biochemistry. 1981. V. 20. P. 3805.
7. Bruckdorfer K.R., Crowe J., Sherry M.K. // Biochim. Biophys. Acta: Biomembranes. 1984. V. 778 (M124). № 3. P. 489.
8. Gottlieb M.H. // Biochim. Biophys. Acta. 1980. V. 600. № 2. P. 530.
9. Jonas A., Maine G.T. // Biochemistry. 1979. V. 18. № 9. P. 1722.
10. Формазюк В.Е., Добрецов Т.Е., Деев А.И., Владимиров Ю.А. // Вопр. мед. химии. 1982. Т. 28. № 1. С. 119.
11. Procopio Yoaquin // J. Colloid and Interface Sci. 1987. V. 117. № 2. P. 570.
12. Юртов Е.В., Голубков А.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3039.
13. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 3-е изд., испр. и доп., М.: Наука, 1987. 502 с.
14. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
15. Кафаров В.В., Ветохин В.Н., Бояринов А.И. Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии. М.: Наука, 1972. 487 с.

## БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.854.4:532.77

### СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ МЕТИЛУРАЦИЛА

© 1994 г. Н. Б. Леонидов\*, С. И. Успенская\*\*, А. М. Толмачев \*\*,  
В. И. Журавлев\*\*, Е. Ю. Кораблева\*\*, Т. М. Усачева\*\*

\*Государственный научно-исследовательский институт "Биоэффект", Москва

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 06.07.93 г.

Изучены характеристики молекулярного рассеяния света и электропроводности растворов стабильной  $\alpha$ -модификации и метастабильной  $\beta$ -модификации метилурацила, различающихся по биологическому действию. Обнаружено достоверное различие этих характеристик в растворах равной концентрации. Измерены константы дальнего спин-спинового взаимодействия и выявлена анизотропия величины  $J(\text{H-N1-C6=C5-H})$  и  $J(\text{H-N3-C4-C5-H})$  в молекулах обеих модификаций. Сделан вывод, что молекулы в растворах  $\alpha$ -модификации ассоциированы в сеточные структуры, а молекулы  $\beta$ -модификации – в ленточные структуры, причем для молекул  $\beta$ -модификации характерно внеплоскостное расположение протонов у атомов азота. Предположено, что эффект стабилизации неравновесных конформеров в растворах за счет повышения устойчивости ассоциатов при их сольватации (эффект Леонидова) существенным образом влияет на изменение биологических свойств метилурацила при полиморфном переходе.

Исследование связи строения органического соединения с его биологической активностью является фундаментальной проблемой не только химии биологически активных веществ (БАВ), но и естествознания в целом. Дополнительная сложность этой проблемы стала очевидной, когда выяснилось, что на биологические характеристики вещества влияет не только химическое строение, но и изменение молекулярной упаковки – полиморфизм, особенно если он сопровождается конформационными изменениями молекул (конформационный полиморфизм) [1]. Основополагающая роль этого явления была в частности подтверждена обнаружением существования ДНК в виде ряда биологически важных полиморфных модификаций, различающихся конформацией и индуцирующих различия специфичности взаимодействия нуклеиновых кислот с другими веществами [2]. Показано также, что для многих лекарственных веществ полиморфизм приводит к феномену биологической неэквивалентности при полной химической идентичности препарата [3].

В то же время хорошо известно [4], что для некоторых органических соединений, не проявляющих биологическую активность, различия физико-химических свойств их полиморфных модификаций могут сохраняться и после расплавления или растворения кристаллов. Так, в работе [5] описаны различия в электропроводности и в константах диссоциации растворов полиморфных модификаций некоторых карбоновых

кислот. В работе [6] на примере преднизолона было обнаружено, что растворы двух полиморфных модификаций хирального БАВ различаются дисперсией оптического вращения.

В 1983 г. была предложена гипотеза о связи изменений свойств растворов химически идентичных полиморфных модификаций одного и того же БАВ (как хирального, так и ахирального) и варибельности его биологических характеристик [7]. Действительно, в дальнейшем был обнаружен эффект изменения оптических (рефрактометрических) свойств растворов бионезэквивалентных полиморфных модификаций ряда БАВ разной химической природы [8]. Этот эффект явился основой нового оптического метода контроля качества лекарственных препаратов [9].

Особый интерес к данной проблеме возник после того, как при изучении влияния производных пиридина на биоэнергетику клетки было обнаружено, что их полиморфизм индуцирует изменение процессов дыхания и окислительного фосфорилирования в суспензии изолированных митохондрий [10]. Изучение простейшего аналога пиридинового оснований нуклеиновых кислот – метилурацила – показало, что его полиморфизм существенно влияет на антиоксидантную активность как *in vitro*, так и *in vivo* [11, 12].

Цель настоящей работы – исследование возможности проявления различий физико-химических (оптических и электролитических) свойств растворов и молекулярных причин бионезэквивалентности полиморфных модификаций

метилурацила. Для решения этой задачи были выбраны методы молекулярного светорассеяния, кондуктометрия и протонного магнитного резонанса (ПМР).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны две бионезквивалентные кристаллические формы метилурацила (2,4-диоксо-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидина), являющегося ближайшим структурным аналогом природных пиримидиловых оснований нуклеиновых кислот (урацила и тимина), обладающего анаболической и антикатаболической активностью и широко применяющегося в медицине в качестве лекарственного средства как стимулятор лейкопоэза [13].

Исследованию подвергались стабильная  $\alpha$ -модификация и метастабильная  $\beta$ -модификация [11, 12]. Кристаллическое строение этих модификаций детально изучено и описано в работах [14, 15]. Метилурацил монотропно полиморфен.  $\alpha$ -Модификация при 318.5°C претерпевает полиморфный переход  $\alpha \rightarrow \beta$  и инконгруэнтно плавится при 327.3°C. Выделенная рекристаллизацией  $\beta$ -модификация инконгруэнтно плавится при 320.2°C.

Изучались растворы полиморфных модификаций метилурацила в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА). Все растворители подвергались обезвоживанию и последующей фракционной перегонке. Концентрации растворов выбирались, исходя из максимальной растворимости вещества.

Изучение светорассеяния проводилось на приборе ФПС-3М с усовершенствованной схемой регистрации. Для растворов измерялись коэффициенты рассеяния света  $R$ , степень деполяризации рассеянного света  $\Delta$  и асимметрия индикатрисы рассеяния  $Z = I_{45}/I_{135}$ , где  $I_{45}$  и  $I_{135}$  – интенсивности света, рассеянного под углами 45 и 135° соответственно. Методика измерений описана в [16]. Ошибка измерения  $R$  составляла не более 7%,  $\Delta$  – 10%. Светорассеяние растворов в ДМСО измерялось при 20°C.

Измерения электропроводности растворов модификаций метилурацила в ДМСО и ДМФА проводилось с помощью мостовой схемы, собранной на базе прибора Е7-8 в ячейках с платиновыми электродами. Точность измерения  $\kappa$  составляла до 4%. Измерения проводились при 20, 30, 40 и 50°C. По этим данным рассчитывались по уравнению Аррениуса значения энергии активации электропроводности  $\Delta E_a$ .

Для изучения молекулярной однородности модификаций метилурацила были изучены методом ПМР спин-спиновые взаимодействия метинового протона как с метильными протонами  $-\text{CH}_3$ , так и с протонами  $\text{NH}$ -групп. Исследовались насы-

**Таблица 1.** Влияние кристаллической структуры метилурацила на коэффициенты рассеяния света  $R$ , степень деполяризации  $\Delta$ , асимметрию индикатрисы рассеяния  $Z$  в растворах диметилсульфоксида при 20°C и концентрации растворов  $c = 5.3\%$

$t$ , ч	$R \times 10^6$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta$	$Z$	$R \times 10^6$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta$	$Z$
	$\alpha$ -модификация			$\beta$ -модификация		
1	25.0	0.15		87.3	0.15	
3	24.5	0.16		65.5	0.15	
16	22.0	0.15		63.4	0.16	5.4
24	20.5	0.15	4.2	55.9	0.16	
132	17.8	0.16	3.5	15.7	0.23	3.4
168	18.3	0.16	3.7	15.2	0.23	2.4
204	17.2	0.15	3.7	12.6	0.29	2.1

Примечание. Для чистого ДМСО значение  $R = 5.4 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

щенные растворы в дейтеродиметилсульфоксиде ДМСО- $d_6$  на ЯМР-спектрометре XL-400 фирмы "VARIAN" (США) при ЯМР- $D$ -стабилизации и внутреннем стандарте – тетраметилсилане.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных табл. 1 видно, что эффект проявления различий оптических свойств растворов разных кристаллических форм одного и того же вещества, описанный в работе [8], наблюдается и для молекулярного рассеяния света. При этом для метилурацила величина  $\Delta R(\alpha, \beta)$  максимальна для свежеприготовленных растворов. Со временем значения  $R$  для растворов этих форм становятся равными, а затем их разность меняет знак. Для степени деполяризации  $\Delta$  картина другая. У свежеприготовленных растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций метилурацила величины  $\Delta$  совпадают, но со временем их различие растёт.

Следует отметить, что величины  $Z$  для всех изученных растворов значительно отличались от единицы, т.е. наблюдается нарушение релейского закона рассеяния, согласно которому  $Z = 1$ . Это означает, что характерные размеры рассеивающих частиц в исследуемых растворах существенно превышали величину  $\lambda/20 \approx 27 \text{ нм}$  ( $\lambda$  – длина волны рассеиваемого излучения). Следовательно, в растворах обеих модификаций метилурацила присутствуют агрегаты из большого числа молекул. Об этом свидетельствуют также сравнительно большие значения коэффициентов рассеяния  $R$  свежеприготовленных растворов. Уменьшение значений  $R$  и  $Z$  со временем связано, по-видимому, с постепенной деагрегацией в растворах. При этом различие величин  $R$  и  $Z$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций можно объяснить в предположении, что в свежеприготовленных растворах  $\beta$ -модификации размеры агрегатов несколько больше, чем в растворах  $\alpha$ -модификации.

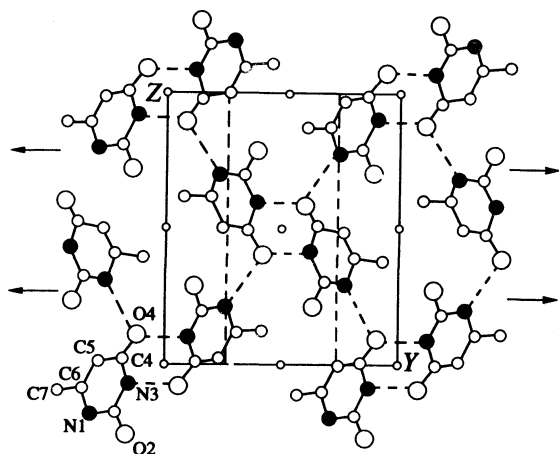


Рис. 1. Проекция элементарной ячейки кристаллической структуры  $\alpha$ -модификации метилурацила.

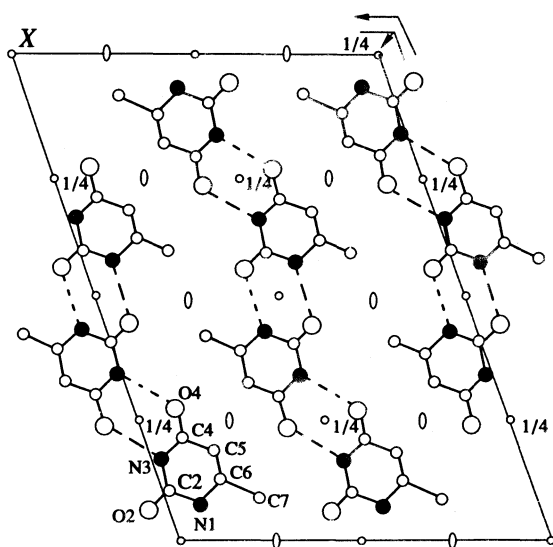


Рис. 2. Проекция элементарной ячейки кристаллической структуры  $\beta$ -модификации метилурацила.

Данные представления согласуются с результатами кристаллохимических исследований  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций метилурацила [14, 15]. В частности, они позволяют объяснить различный ход временной зависимости степени деполаризации  $\Delta$  в растворах модификаций метилурацила. Действительно, в [15] было указано, что в кристаллах производных урацила существуют несколько типов димеров, которые соединяются Н-связями, образуя различного рода сетки или ленты. Детальное рентгеноструктурное изучение кристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм метилурацила показало [15], что в  $\alpha$ -модификации молекулы объединены в centrosymmetric димеры связями N3–Н...O4. Эти димеры, в свою очередь, с помощью связей N1–Н...O4 объединяются в слои (рис. 1). Образующийся слоистый Н-ассоциат характеризуется графом  $L_3^4$  (2, 6). При этом группа  $\text{CH}_3$  не образует Н-связей,

и ван-дер-ваальсово отталкивание метила от атома O2 поворачивает димер так, что он выходит из плоскости сетки. В результате связь C5–Н...O2 возникает между молекулами разных сеток.

В  $\beta$ -модификации каждая молекула образует по две Н-связи с каждой из двух соседних молекул. Таким образом, в кристаллах присутствуют Н-ассоциаты, являющиеся лентами (их можно назвать и цепями) и характеризующиеся графом  $C_2(2)$ . Каждая лента состоит из димеров (подобных тем, что находятся в кристаллах  $\alpha$ -модификации), соединенных парными Н-связями (рис. 2). Линейность Н-связей приводит к тому, что молекулы, составляющие ленту, складываются в слои. Между соседними слоями специфические контакты (типа стэкинг-контактов) отсутствуют.

При растворении  $\alpha$ -модификации сначала рвутся Н-связи, и молекулы растворителя присоединяются к освобожденным атомам Н. Отличие асимметрии индикатрисы рассеяния  $Z$  от единицы, а также довольно большие значения  $R$  свежеприготовленных растворов  $\alpha$ -модификации метилурацила свидетельствуют о том, что размеры фрагментов сеток достаточно велики. Эти размеры уменьшаются по мере хранения растворов за счет разрушения Н-связей, о чем свидетельствует уменьшение значений  $R$  и  $Z$  со временем. Постоянство степени деполаризации светорассеяния  $\Delta$  в указанных растворах со временем позволяет предположить, что симметрия фрагментов при уменьшении их размеров существенно не изменяется.

При растворении  $\beta$ -модификации метилурацила происходит сольватация достаточно длинных фрагментов лент. Совпадение значений  $\Delta$  для свежеприготовленных растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций можно объяснить, если предположить, что в растворе длинные сольватированные фрагменты лент закручиваются в клубки, причем для свежеприготовленных растворов размеры клубков несколько больше, чем размеры фрагментов сетки для растворов  $\alpha$ -модификации. Со временем, как и для  $\alpha$ -модификации, значения  $R$  растворов  $\beta$ -модификации, а также величина  $Z$  уменьшаются, что может означать деление клубков на фрагменты. Эффективная анизотропия поляризуемости молекул в клубке должна быть меньше, чем в небольшом фрагменте цепи. Следовательно, при растворении  $\beta$ -модификации в ДМСО значения  $\Delta$  должны расти со временем. Как видно из табл. 1, это действительно наблюдается в эксперименте.

Для электропроводности свежеприготовленных растворов одинаковых концентраций  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций метилурацила, измеренной при 20, 30, 40 и 50°C, также наблюдались различия, значительно превышающие ошибки эксперимента. Результаты измерений  $k$  при 20°C приведены в табл. 2 и 3, а температурные зависимости  $k$  — на рис. 3.

Представления о сохранении в растворах  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций фрагментов сеточных и цепочечных структур также позволяют объяснить различие их электропроводности. Действительно, при цепочечной ассоциации подвижность носителей заряда должна быть больше, чем для сеточных структур.

Интересно сравнить величины  $\kappa_\beta/\kappa_\alpha$ , полученные в ДМСО и ДМФА. Как видно из табл. 2 и 3, для раствора метилурацила в ДМСО при концентрации 1.5% отношении  $\kappa_\beta/\kappa_\alpha = 1.15$ , а для его раствора в ДМФА при концентрации 1.2% (предельная растворимость для этого вещества в ДМФА)  $\kappa_\beta/\kappa_\alpha = 1.34$ . Такое различие можно связать с различием структур самих растворителей. Действительно, известно, что ДМСО и ДМФА являются апротонными сильно ассоциированными растворителями, в которых наряду с димерами существуют ассоциаты более высокого порядка [17]. Кроме того, данные радиоспектроскопии показывают [18], что связи S=O...S между молекулами ДМСО более сильные, чем связи C=O...N между молекулами ДМФА: энтальпии разрыва этих связей составляют 10.1 и 7.8 кДж/моль соответственно.

Энергии активации диэлектрической релаксации  $\Delta E$ , которая коррелирует с величиной электропроводности, для ДМСО и ДМФА составляют соответственно 14 и 11 кДж/моль. Чем сильнее связи между молекулами растворителя, тем больше должна быть энергия активации процесса электропроводности. Величины  $\Delta E_a$ , рассчитанные по уравнению Аррениуса, для рассматриваемых растворов приведены в табл. 2 и 3. В растворах метилурацила в ДМСО значения  $\Delta E_a$  больше, чем в его растворах в ДМФА. Кроме того, значение  $\Delta E_a$  для  $\alpha$ -модификации в обоих растворителях больше, чем для  $\beta$ -модификации, что и следовало ожидать, исходя из представлений о сеточной и цепочечной ассоциации молекул метилурацила в растворах  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций соответственно.

Одним из самых спорных является вопрос о природе и стабильности геометрических (конформационных) различий между растворенными молекулами полиморфных модификаций. Общепринятая точка зрения состоит в том, что только различные типы ассоциации, в частности сеточная или цепочечная, обуславливают различие свойств растворов [5].

Рентгеноструктурные данные показали [15], что в молекуле  $\beta$ -модификации метилурацила связь  $-C=O_4$  значительно длиннее, чем в  $\alpha$ -модификации. Однако вопрос о сохранении молекулярных различий в растворе остался открытым, хотя и была предположена возможность поддержания различных вариантов отклонения молекулы метилурацила от плоской конформации за счет эффектов ассоциации и сольватации.

Данный вопрос – определяющий для понимания механизма проявления биологической активности и требует прямого доказательства. С этой

**Таблица 2.** Значения удельной электропроводности ( $\kappa$ , Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>) и энергии активации электропроводности ( $\Delta E_a$ , кДж/моль) растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций метилурацила в ДМСО при 20°C и различных временах  $t$  хранения растворов

с, мас. %	$\alpha$ -Модификация		$\beta$ -Модификация	
	$\kappa \times 10^6$	$\Delta E_a$	$\kappa \times 10^6$	$\Delta E_a$
$t = 1$ ч				
0	0.39	14.6		
1.5	1.39	17.2	1.61	16.5
3.0	1.48	18.5	2.27	15.9
$t = 24$ ч				
1.5	1.46	16.3	1.66	16.2
3.0	1.47	16.8	2.51	16.1

**Таблица 3.** Значения удельной электропроводности ( $\kappa$ , Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>) и энергии активации электропроводности ( $\Delta E_a$ , кДж/моль) растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций метилурацила в ДМФА при 20°C и различных временах  $t$  хранения растворов

с, мас. %	$\alpha$ -Модификация		$\beta$ -Модификация	
	$\kappa \times 10^6$	$\Delta E_a$	$\kappa \times 10^6$	$\Delta E_a$
$t = 1$ ч				
0	1.53	6.6		
1.2	2.50	9.0	3.34	8.2
$t = 24$ ч				
1.2	2.62	9.1	3.45	8.3

целью были изучены ПМР-спектры растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций метилурацила в ДМСО-d<sub>6</sub>. На рис. 4 приведены фрагменты спектра, полученные для метинового протона в условиях селективной развязки от спин-спиновой взаимодействия как с протонами СН<sub>3</sub>, так и с протонами NH-групп. Явное различие в характере мультиплетности наблюдаемых сигналов при тождественности их химических сдвигов однозначно свидетельствует об анизотропии дальних спин-спиновых связей  $J(H-N1-C6=C5-H)$  и  $J(H-N3-C4-C5-H)$  и различном стерическом состоянии молекул  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций, а именно о внеплоскостном расположении протонов у атомов азота в молекуле. Этот вывод согласуется с результатами работы [19], в которой на основании анализа низкотемпературных ИК-спектров и квантово-химических расчетов потенциальной энергии ряда метильных производных урацила показана возможность существования у них неплоских конформаций.

Следовательно, ассоциаты молекул  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций метилурацила различаются не только "вторичной" структурой, но и "первичной". Основным доводом против такого утверждения является общепринятое мнение [4, 5], что

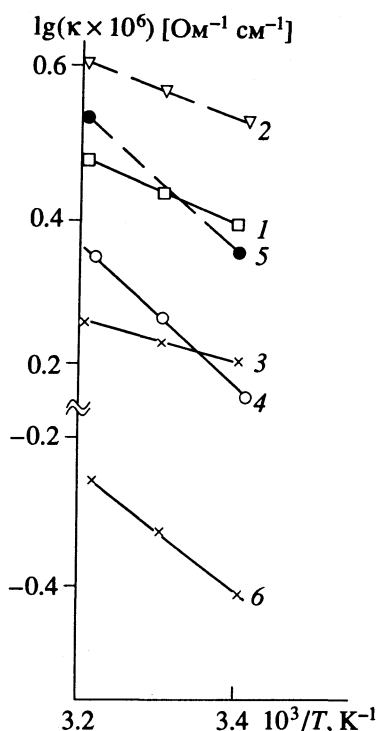


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности растворов (1 - 3 - в ДМФА, 4 - 6 - в ДМСО) полиморфных модификаций метилурацила: 1, 4 -  $\alpha$ -, 2, 5 -  $\beta$ -модификация,  $c = 1.2$  (1, 2) и  $3.0\%$  (4, 5); 3, 6 - чистый растворитель.

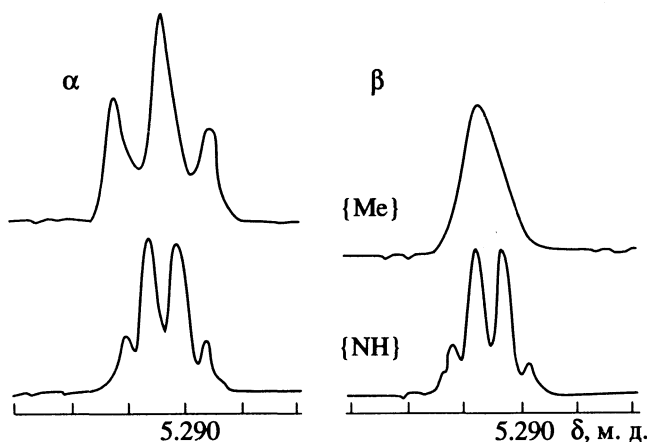


Рис. 4. Фрагменты ПМР-спектров полиморфных модификаций метилурацила в дейтеродиметилсульфоксиде ДМСО- $d_6$ .

неравновесные молекулярные конформации, обладающие малым потенциальным барьером ( $\sim 4 - 21$  кДж/моль), в результате броуновского движения в растворе самопроизвольно диссипируют и не могут быть стабилизированы. Однако детальные термодинамические исследования [20] показывают, что димеризация с образованием амидной Н-связи дает значительный выигрыш в энергии Гиббса как в неполярном растворителе

( $\text{CCl}_4$ ,  $\Delta G = -32$  кДж/моль), так и в водном растворе ( $\Delta G = -26$  кДж/моль). Это позволяет считать, что димеры амидного типа, присутствующие в обеих модификациях метилурацила, при растворении сохраняют термодинамическую стабильность.

Таким образом, на наш взгляд, можно считать доказанными эффект стабилизации неравновесных молекулярных конформаций при растворении вещества (эффект Леонидова [21]) на примере метилурацила и, следовательно, его роль в изменении биологических свойств при полиморфном превращении этого вещества.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонидов Н.Б. // Тез. докл. 5-й Московской конференции по органической химии и технологии. Ч. 1. М., 1989. С. 119.
2. Пюльман Б. // Структура и функция белков и нуклеиновых кислот / Тез. докл. 6-го симп. СССР-Франция. Цхалтубо, 1982. С. 15.
3. Jylsenjak I. // Farm. Glas. 1981. V. 37. № 12. P. 481.
4. Уразовский С.С. Молекулярный полиморфизм. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. 336 с.
5. Уразовский С.С. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 127. № 2. С. 389.
6. Агафонов В.Н., Леонидов Н.Б. // Тез. докл. 2-го Всесоюз. совещ. по органической кристаллохимии. Черноголовка, 1978. С. 131.
7. Леонидов Н.Б. // Тез. докл. 4-го Всесоюз. симп. по медицинской энзимологии. Алма-Ата, 1983. С. 153.
8. Леонидов Н.Б. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 1292.
9. Леонидов Н.Б., Успенская С.И. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 10. С. 1895.
10. Leonidov N.B., Eliseeva S.V., Grachev S.V., Taran Y.P. // Regulation of free radical reactions (biomedical aspects). Int. Conf. Varna, 1989. P. 101.
11. Шишкина Л.Н., Леонидов Н.Б., Таран Ю.П. // Биоантиоксидант / Тез. докл. 3-й Всесоюз. конф. Ч. 1. М., 1989. С. 55.
12. Леонидов Н.Б., Елисеева С.В., Таран Ю.П. и др. // Там же. С. 72.
13. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т. 2. М.: Медицина, 1986. С. 138.
14. Gladkikh O.P., Masunov A.E., Leonidov N.B., Belsky V.K. // Symp. Organic Crystal Chemistry. Coll. Abs. Poznan, 1992. P. 50.
15. Леонидов Н.Б., Зоркий П.М., Масунов А.Э. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2464.
16. Ланишина Л.В., Сивакова С.И. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 9. С. 1219.
17. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
18. Галиярова Н.М., Шахпаронов М.И. // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1976. Вып. 3. С. 57.
19. Степаньян С.Г., Шеина Г.Г., Радченко Е.Д., Благый Ю.П. // Биофизика. 1987. Т. 32. С. 512.
20. Doig A., Williams D.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 1. P. 338.
21. Leonidov N. // 23rd Intern. IUPAC Conf. Solution Chemistry. Leicester, 1993. P. 17.



**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.124+543.422.25.27

**ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ДВИЖЕНИЙ  
ИОНА ВАНАДИЛА В ВОДНО-ГЛИЦЕРИНОВЫХ РАСТВОРАХ  
И ПЕРФТОРИРОВАННОЙ СУЛЬФОКАТИОНИТОВОЙ МЕМБРАНЕ**

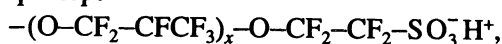
© 1994 г. Н. Я. Штейншнейдер, О. Н. Викторова

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 28.01.93 г.

Проведено сравнительное исследование элементарных движений иона ванадила в водно-глицериновых растворах и мембране типа Нафийон методом ЭПР в широком интервале температур. Анализ спектров проведен по аналитическим выражениям развиваемой теории ЭПР для вращательной диффузии частиц, а также с помощью подгонки экспериментальных спектров рассчитанными на РС по специально составленной С-программе, аналогичной расчету твердотельных спектров. Получено, что во всех системах во всем исследованном интервале температур происходит изотропное диффузионное вращение водного комплекса ванадила, которое в мембране также можно характеризовать вязкостью, причем пропорциональной вязкости 70% водно-глицеринового раствора. Показано, что в мембране при 260 К размораживается дополнительное анизотропное, предположительно, скачкообразное трансляционное более заторможенное движение, сосуществующее с изотропным вращательным диффузионным вплоть до 350 К. Проведено обсуждение полученных результатов и сравнение их с литературными.

Изучение свойств мембран типа Нафийон обусловлено их многочисленными применениями в качестве катализаторов, каталитических подложек, для покрытия электродов в промышленных процессах, в устройствах преобразования энергии и т.п. [1]. Эти мембраны имеют политетрафторэтиленовую основу с перфторированными боковыми эфирными цепями разной структуры, например:



где  $x$  – мало. Гидрофильные  $SO_3^-$ -группы образуют ионные кластеры, которые содержат большую часть адсорбированной воды, могут с разной силой удерживать и с разной скоростью обменивать различные катионы, приводя к селективности транспорта катионов через мембраны. Это обуславливает интерес к исследованию элементарных движений в мембранах.

Метод ЭПР, форма спектра которого зависит от частоты, вида и механизма движений, удобен для их исследования. Наибольший интерес представляют медленные движения (с длинными временами корреляций  $\tau$ :  $\Delta\mathcal{H}\tau \approx 1$ ), в том числе в области фазовых переходов, например, плавления. Здесь также наиболее информативен метод ЭПР вследствие наиболее эффективного усреднения движениями  $q_i$  неоднородных взаимодействий  $\Delta\mathcal{H}(q_i)$  (вплоть до нуля для коротких времен корреляций  $\Delta\mathcal{H}\tau \ll 1$ ). Однако именно в этой области практическое применение ЭПР для рутинных исследований в значительной степени ограничено (в том числе и для исследований мембран) вследствие

отсутствия аналитических выражений, связывающих параметры экспериментальных спектров (положения, ширины и формы линий) с характеристиками движений. Действительно, теория Федфильда [2] и для ЭПР теория Кивельсона [3] приводят к аналитическим выражениям для частот и ширины линий. Однако они справедливы лишь для коротких времен корреляций: быстрых движений и высоких температур, например, существенно выше области плавления, когда частоты системы близки к жидкостным, а движения проявляются лишь в небольших сдвигах и ширинах (временах релаксации) лоренцевых линий. Как будет показано ниже, например, для типичных нитроксильных радикалов (анизотропное  $\Delta\mathcal{H}_{\max} \approx 41$  Гс) теория Кивельсона применима лишь для  $\tau \leq 2 \times 10^{-10}$  с/рад, а для исследуемых в настоящей работе ионов ванадила ( $\Delta\mathcal{H}_{\max} \approx 515$  Гс) – для  $\tau \leq 1.5 \times 10^{-11}$  с/рад. Нередко встречающиеся в литературе применения этих теорий к более длинным  $\tau$  приводят к неверным не только количественным, но иногда и качественным результатам.

Теория Корста–Фрида [4, 5] позволяет рассматривать произвольные времена корреляций и, в принципе, позволяет точно численно рассчитать на быстродействующей ЭВМ спектр ЭПР для любого числа и вида движений. Однако, поскольку для этого необходимо трудо- и временимкое численное решение матричного, вообще говоря, интегро-дифференциального уравнения, практическое применение этой теории в основном ограничено расчетами модельных систем, как правило, спектров нитроксильных радикалов, причем

с учетом лишь одного вида движений. Восполняя отсутствие аналитических выражений, на основе этих расчетов составляют атласы спектров [6], получают эмпирические зависимости, например,  $\tau$  через относительное расщепление  $S_I^{\parallel}$  крайних параллельных компонент СТС

$$\tau = a(1 - S_I^{\parallel})^b \quad (1)$$

для нитроксидов [7] и ионов ванадила  $VO^{2+}$  [8], а также графические зависимости, например, ширины от сдвигов линий относительно твердотельных  $\delta(\Delta H)$  [9], позволяющих отличить диффузионное вращение от скачкообразного. Эти расчеты, несмотря на несомненную пользу, не стали пока основой для рутинных исследований движений, в том числе и в мембранах типа Нафион, которые, как правило, проводят на качественном уровне.

Например, в работе [10] при 77 К обнаружили два центра  $Cu^{2+}$  в мембранах Нафион, несколько (в пределах ширины линии) отличающихся параллельными константами СТБ  $A_{\parallel}$  и  $g$ -фактора  $g_{\parallel}$ , предположительно связанных с  $SO_3^-$ -группой и "неподвижной" водой. Изменение спектра в интервале 279 - 294 К с появлением линии, близкой к изотропному  $g$ -фактору меди ( $g_{iso}$ ), качественно объяснили добавлением (к предыдущим) изотропного сигнала от центра меди, связанного с "подвижной" водой (рис. 1 в [10]). Однако, на наш взгляд, спектр при 294 К не содержит изотропного сигнала (и, следовательно, двух фаз воды, существенно отличающихся подвижностью), а содержит типичный [11 - 13] спектр  $Cu^{2+}$  с разрешившимся (вследствие изменения констант, связанного с изменением структуры или подвижности комплекса меди) дополнительным пиком – от перпендикулярного, близкого к  $g_{iso}$  спектра при 77 К. Количественное исследование подвижности в этом случае может дать более точный ответ.

В [14] по сходству спектров сделан качественный вывод об одинаково свободном вращении радикала метилвиологен<sup>+</sup> ( $MV^+$ ) в Нафион и водном растворе. В [15] при сравнении со спектрами раствора и твердого тела заключили, что ион  $Ti^{3+}$  в Нафион, насыщенной метанолом, подвижен, а в сухой мембране – неподвижен. В работе Кайффера [16] по выражению (1) оценили времена  $\tau$  и заключили, что радикал темпамин ( $TRN^+$ ) в Нафион вращается медленно, а в воде быстро, в отличие от  $MV^+$  [14] и  $Ti^{3+}$  [15], которые одинаково быстро вращаются в Нафион и воде. Отсюда сделан вывод о существовании специфических взаимодействий между Нафион и  $TRN^+$ . На основании того, что  $TRN^+$  в Нафион подвержен быстрому катионному обмену и легко удаляется из мембраны, в отличие от  $MV^+$ , быстро вращающегося, но сильно связанного с Нафион, в [16] заключили, что факторы, определяющие движение в

локальном окружении в Нафион, могут отличаться от факторов, определяющих трансляционные движения на большие расстояния. Так как в Нафион  $TRN^+$  медленно вращается,  $TRN^+$  – промежуточно, а  $MV^+$  – быстро, авторы [16] предположили, что скорость вращения тем медленнее, чем меньше делокализация электрона по радикалу. В работе Бэркли [17] по выражениям теории Кивельсона [3] исследована количественная зависимость времен корреляций  $\tau$  ионов  $VO^{2+}$  от влагосодержания  $n$  (число молекул воды, приходящихся на  $SO_3^-$ -группу) в Нафион и получены интересные качественные результаты. Количественные результаты, с учетом приведенной выше оценки области применимости теории Кивельсона к  $VO^{2+}$ , будут обсуждены в данной работе.

Проведенный краткий обзор работ подтверждает потребность в аналитической теории для количественных ЭПР-исследований элементарных движений, в том числе в мембранах типа Нафион. В работах [18 - 25] развита аналитическая неадиабатическая теория спектров ЭПР (частот и ширины линий) для области медленной вращательной диффузии, которая сопоставлена с теориями Корста-Фрида [4, 5] и Кивельсона и Ли [26, 27], апробирована на модельных системах ( $VO^{2+}$  в 50% водно-глицериновом растворе и растворах нитроксильных радикалов) и применена к исследованию движений в практически важных системах (расплав калий-ванадиевого катализатора окисления  $SO_2$  и поликарбонатный полимер).

Целью данной работы является применение этой теории к количественному ЭПР-исследованию элементарных движений иона ванадила в мембране типа Нафион в интервале температур 200 - 350 К. Исследование проведено на основе обобщенных аналитических выражений теории, приведенных в следующем разделе статьи, подгонки экспериментальных спектров рассчитанными на РС по С-программе, аналогичной расчету твердотельных спектров, а также на основании сопоставления со специально проведенным изучением элементарных движений иона ванадила в водно-глицериновых растворах с содержанием глицерина 85 и 70%. Показано, что во всем исследованном интервале температур ванадил в мембране совершает изотропное диффузионное вращение, которое можно характеризовать вязкостью, пропорциональной вязкости водно-глицеринового раствора с содержанием глицерина 70%. При 260 К размораживается дополнительное анизотропное, предположительно скачкообразное трансляционное более заторможенное движение, сосуществующее с вращательным диффузионным движением при более высоких температурах.

Необходимо отметить, что настоящая работа выполнялась в два этапа. На первом – был проведен анализ экспериментальных спектров ванадила в мембране и водно-глицериновых растворах

по аналитической теории [18 - 25], частично опубликованный в дипломной работе одного из авторов настоящей статьи (Викторова О.Н., КГУ, физ. ф-т, Казань, 1988). Затем работа была отложена на четыре года. В настоящее время при подготовке работы в печать нами были обнаружены появившиеся работы Бэркли [17] и Мартини [28] по исследованию движений иона ванадила в Нафион с помощью теории Кивельсона [3], для сравнения с которыми нами была проведена обработка высокотемпературных спектров мембраны по выражениям этой теории [3, 29], а также работы Мартини по количественному исследованию движений нитроксидов с использованием численных расчетов по теории Фрида [5] в Нафион [30] и в сшитых перфторированных полиэфирах [31]. Сравнение с этими работами проведено в последней части статьи.

### МЕТОДИКА АНАЛИЗА, РАСЧЕТА СПЕКТРОВ И ЭКСПЕРИМЕНТА

*Положения и сдвиги линий.* Рассматривается спин-гамильтониан

$$\mathcal{H} = \beta H_g S + S A I \quad (2)$$

с аксиально-симметричными параметрами, трехосные анизотропии можно рассмотреть аналогично [19, 20]. Выражения для резонансных полей во втором порядке теории возмущений по  $A/g\beta H$ , необходимом для спектров  $VO^{2+}$ ,

$$H_m^{\parallel} = \{ \hbar \omega - \bar{A}_{\parallel m} m - \bar{A}_{\perp m}^2 [I(I+1) - m^2] / 2\hbar \omega \} / \bar{g}_{\parallel m} \beta, \quad (3)$$

$$H_m^{\perp} = \{ \hbar \omega - \bar{A}_{\perp m} m - (\bar{A}_{\parallel m}^2 + \bar{A}_{\perp m}^2) [I(I+1) - m^2] / 4\hbar \omega \} / \bar{g}_{\perp m} \beta,$$

отличаются от соответствующих в [21, 22] тем, что частично-усредненные константы через времена электронной спиновой ( $S = 1/2$ ) поперечной релаксации  $T_{2m}^{\alpha}$  зависят от проекции  $m$  ядерного спина  $I$  и ориентации  $\alpha = \parallel, \perp$ :

$$\begin{aligned} \bar{A}_{\parallel m} &= A_0 + \frac{2}{3} \Delta A f_m^{\parallel} = A_{\parallel} - \frac{2}{3} \Delta A (1 - f_m^{\parallel}), \\ \bar{A}_{\perp m} &= A_0 - \frac{1}{3} \Delta A f_m^{\perp} = A_{\perp} + \frac{1}{3} \Delta A (1 - f_m^{\perp}), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}, \quad A_0 = (2A_{\perp} + A_{\parallel})/3, \quad f_m^{\alpha} \equiv f_{2m}^{\alpha},$$

$$f_{im}^{\alpha} = \frac{12\tau}{l(l+1)T_{2m}^{\alpha}} \{ 1 - \exp[-l(l+1)T_{2m}^{\alpha}/12\tau] \},$$

с аналогичными выражениями для  $g$ -тензора. Как и прежде [19, 20],  $T_{2m}^{\alpha}$  связано с однородной шириной линий (полуширина на полувысоте):

$$g_{\alpha} \beta \delta_m^{\alpha, hom} = \hbar / T_{2m}^{\alpha}, \quad (5)$$

состоящей из вращательной  $\delta_m^{\alpha, rot}$  и невращательной  $\delta_m^{\alpha, inr}$ , в то время как полная ширина  $\delta_m^{\alpha}$  состоит из однородной и неоднородной  $\delta_m^{\alpha, inh}$ .

Выражения для сдвигов линий  $\Delta H_m^{\alpha} = H_m^{\alpha} - H_m^{\alpha, rig}$  относительно твердотельных, соответствующих  $\tau = \infty$  и  $\bar{A}_{\alpha m} = A_{\alpha}$ ,  $\bar{g}_{\alpha m} = g_{\alpha}$ ,

$$\Delta H_m^{\parallel} = \Delta_{\parallel m}^{\parallel} \frac{2}{3} (1 - f_m^{\parallel}) - \Delta_{\perp m}^{\parallel} \frac{2}{3} (1 - f_m^{\perp}), \quad (6)$$

$$\Delta H_m^{\perp} = \Delta_{\parallel m}^{\perp} \frac{2}{3} (1 - f_m^{\parallel}) - \Delta_{\perp m}^{\perp} \frac{1}{3} (1 - f_m^{\perp}),$$

в отличие от [20] зацепляются между собой из-за членов второго порядка:

$$\begin{aligned} \Delta_{\parallel m}^{\parallel} &= \frac{\Delta A m}{\bar{g}_{\parallel m} \beta} \left\{ 1 + \frac{\Delta g}{g_{\parallel}} \frac{\hbar \omega}{\Delta A m} \left( 1 - \frac{A_{\parallel} m}{\hbar \omega} - \frac{A_{\perp}^2}{2(\hbar \omega)^2} [I(I+1) - m^2] \right) \right\}, \\ \Delta_{\perp m}^{\perp} &= \frac{\Delta A m}{\bar{g}_{\perp m} \beta} \left\{ 1 + \frac{\Delta g}{g_{\perp}} \frac{\hbar \omega}{\Delta A m} \left( 1 - \frac{A_{\perp} m}{\hbar \omega} - \frac{A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2}{4(\hbar \omega)^2} [I(I+1) - m^2] \right) \right\} + \\ &+ \frac{A_{\perp}}{2\hbar \omega} \left[ 1 + \frac{\Delta A}{6A_{\perp}} (1 - f_m^{\perp}) \right] \frac{[I(I+1) - m^2]}{m}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\Delta_{\perp m}^{\parallel} = \frac{\Delta A m}{\bar{g}_{\parallel m} \beta} \frac{A_{\perp}}{2\hbar \omega} \times \left\{ 1 + \frac{\Delta A}{6A_{\perp}} (1 - f_m^{\perp}) \right\} \frac{[I(I+1) - m^2]}{m},$$

$$\Delta_{\parallel m}^{\perp} = \frac{\Delta A m}{\bar{g}_{\perp m} \beta} \frac{A_{\parallel}}{2\hbar \omega} \times \left\{ 1 - \frac{\Delta A}{3A_{\parallel}} (1 - f_m^{\parallel}) \right\} \frac{[I(I+1) - m^2]}{m}.$$

В каждом конкретном случае, с учетом значений констант, анизотропий и  $T_2/\tau$  ( $f(0) \sim T_2/4\tau$ ,  $f(\infty) \sim 2\tau/T_2$ ), выражения (6) и (7) можно упростить в случае их практического применения для нахождения  $f_m^{\alpha}$  и  $T_{2m}^{\alpha}/\tau$  по сдвигам линий. Например, в качестве нулевого приближения можно положить

$f_m^{\parallel} \approx f_m^{\perp}$  в малых перекрестных членах, получая явные выражения  $f_m^{\alpha}$  через  $\Delta H_m^{\alpha}$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_m^{\parallel} &\approx \Delta_{om}^{\parallel} \frac{2}{3} (1 - f_m^{\parallel}), & \Delta_{om}^{\parallel} &= \Delta_{\parallel m}^{\parallel} - \Delta_{\perp m}^{\parallel}, \\ \Delta H_m^{\perp} &\approx -\Delta_{om}^{\perp} \frac{1}{3} (1 - f_m^{\perp}), & \Delta_{om}^{\perp} &= \Delta_{\perp m}^{\perp} - 2\Delta_{\parallel m}^{\perp}. \end{aligned} \quad (8)$$

Для иона ванадила  $A_{\parallel} \approx 3A_{\perp}$  и одинаково малы  $\Delta g/g \sim \Delta A/2\hbar\omega$ ; отбрасывая меньшие члены в (7) и учитывая, что  $A_{\parallel} \approx 1.6\Delta A$ , получим

$$\begin{aligned} \Delta_{\parallel m}^{\parallel} &\approx \frac{\Delta A m}{\bar{g}_{\parallel m} \beta} \left\{ 1 + \frac{\Delta g}{g_{\parallel}} \frac{\hbar \omega}{\Delta A m} \left( 1 - \frac{A_{\parallel} m}{\hbar \omega} \right) \right\}, \\ \Delta_{\perp m}^{\perp} &\approx \frac{\Delta A m}{\bar{g}_{\perp m} \beta} \left\{ 1 + \frac{\Delta g}{g_{\perp}} \frac{\hbar \omega}{\Delta A m} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{A_{\perp}}{2\hbar \omega} \frac{[I(I+1) - m^2]}{m} \right\}, \\ \Delta_{\perp m}^{\parallel} &\approx \frac{\Delta A m}{\bar{g}_{\parallel m} \beta} \frac{A_{\perp}}{2\hbar \omega} \frac{[I(I+1) - m^2]}{m}, \\ \Delta_{\parallel m}^{\perp} &\approx \frac{\Delta A m}{\bar{g}_{\perp m} \beta} \frac{A_{\parallel}}{2\hbar \omega} \frac{[I(I+1) - m^2]}{m}. \end{aligned} \quad (9)$$

В работе [32] показано, что член  $\hbar\omega\Delta g/g\Delta Am$  для  $VO^{2+}$  порядка единицы для компонент  $m = 1/2$  и  $3/2$ , это вместе с членами второго порядка (которые становятся существенными, будучи порядка разности членов нулевого и первого порядка) приводит к появлению интенсивных неканонических пиков: квазидополнительного (несингулярное сгущение резонансных полей) и недостаточного поглощения (несингулярное разрежение резонансных полей около параллельной ориентации), соответствующих промежуточным ориентациям. Вместе с тем, для промежуточных ориентаций необходимо [18, 19] использовать отличные от (3) более сложные выражения с более сильной, по сравнению с  $\Delta H_m^{\alpha} \sim 1/\tau^{1/2}$ , зависимостью от  $\tau$ , вплоть до  $\Delta H_m^{\alpha} \sim 1/\tau^{2/3}$  [27], которая может также привести к разрежению резонансных полей около параллельной ориентации, но в отличие от [32] – к динамическому. Все это делает компоненты  $m = 1/2$  и  $3/2$  неудобными для простого анализа. С другой стороны, для  $m \neq 1/2, 3/2$  рассматриваемый член относительно мал, как и поправки второго порядка. В результате для этих компонент получаем наиболее простые выражения, аналогичные первому порядку по  $A/g\beta H$ :

$$\begin{aligned} \Delta_{\parallel m}^{\parallel} &\approx \Delta_m^{\parallel} = (\Delta A m + \hbar\omega\Delta g/g_{\parallel}) / \bar{g}_{\parallel m} \beta, \\ \Delta_{\perp m}^{\perp} &\approx \Delta_m^{\perp} = (\Delta A m + \hbar\omega\Delta g/g_{\perp}) / \bar{g}_{\perp m} \beta, \\ \Delta_{\perp m}^{\parallel} &\approx \Delta_{\parallel m}^{\perp} \approx 0, \end{aligned} \quad (10)$$

в которых  $\bar{g}_{\alpha m}$  можно заменить на  $g_{\alpha}$ , или все вместе – на  $g_0$  с  $\Delta_m^{\alpha} \equiv \Delta_m$ .

*Ширины и их зависимости от сдвигов линий.* Как отмечалось в [18 - 20], гамильтониан первого приближения по  $T_2/\tau$   $\mathcal{H}^1$  [18] приводит к резонансным полям в канонических ориентациях (3) и их сдвигам (6), (7), более точным, чем в первом порядке по  $T_2/\tau$ , с верными жидкостными асимптотическими значениями для быстрых вращений:  $\tau = 0$ ,  $H_m^{\alpha} = H_m^0$ , что приводит к удовлетворительному применению этих выражений, по крайней мере до  $T_2/4\tau \leq 1$ . Покажем, что выражения для ширин линий (времен релаксации) работы [20], обобщенные на перпендикулярные ориентации, имеют не только верные асимптотические значения, но и верную асимптотику при  $\tau \rightarrow 0$ . В результате можно ожидать, что использование выражений для ширин и сдвигов линий приведет к верным оценкам для коротких  $\tau$

$$1/T_{2m}^{\alpha rot} = \Delta_m^{\alpha 2} \tau \varphi^{\alpha} (T_{2m}^{\alpha}/2\tau), \quad (11)$$

где  $\Delta_m^{\alpha}$  задаются выражениями (10),  $f_{lm}^{\alpha}$  – (4) и

$$\begin{aligned} \varphi^{\parallel} &= 24 \frac{[(2/35)f_{4m}^{\parallel} + (2/63)f_{2m}^{\parallel} - (1/9)f_m^{\parallel 2} + (1/45)]^2}{[(-8/35)f_{4m}^{\parallel} + (2/21)f_{2m}^{\parallel} + (2/15)]}, \\ \varphi^{\perp} &= 24 \frac{[(3/140)f_{4m}^{\perp} - (1/63)f_{2m}^{\perp} - (1/36)f_{2m}^{\perp 2} + (1/45)]^2}{[(-3/35)f_{4m}^{\perp} - (1/21)f_{2m}^{\perp} + (2/15)]}. \end{aligned} \quad (12)$$

Необходимо отметить, что выражения (11), (12) не учитывают псевдосекюлярные и несекюлярные взаимодействия релаксационного гамильтониана [24], которые несущественны для длинных  $\tau$  ( $T_2/\tau < 1$ ), оценка их для коротких  $\tau$  проведена ниже. Для длинных  $\tau$ , раскладывая аналогично [20]  $\varphi^{\alpha}$  и  $f_{lm}^{\alpha}$  в ряд по  $T_2/\tau$ , получим из (11), (12), (6), (7) явные выражения для  $\Delta H_m^{\alpha}$  и  $1/T_{2m}^{\alpha}$  от  $\tau$ , которые для простоты приведем здесь для случая (10) и только для вращательных ширин (выражения для однородных и полных ширин для гауссовых и лоренцевых уширений получают аналогично [20]). Для очень медленных вращений ( $1/T_2^{rot} \ll \ll 1/T_2^{inr}$ ,  $T_2/\tau \ll 1$ ):

$$\begin{aligned} \Delta H_m^{\parallel} &= \Delta_m^{\parallel} T_{2m}^{\parallel inr} / 6\tau, \\ \delta_m^{\parallel rot} &= \frac{25}{36} \Delta H_m^{\parallel 2} / \delta_m^{\parallel inr} \sim 1/\tau^2, \\ \Delta H_m^{\perp} &= -\Delta_m^{\perp} T_{2m}^{\perp inr} / 12\tau, \\ \delta_m^{\perp rot} &= \frac{9}{8} \Delta H_m^{\perp 2} / \delta_m^{\perp inr} \sim 1/\tau^2, \end{aligned} \quad (13)$$

$$k = (9/8)/(25/36) = 81/50 = 1.62.$$

Для умеренно медленных вращений ( $1/T_2^{rot} \gg \gg 1/T_2^{inr}, T_2/\tau < 1$ ):

$$\Delta H_m^{\parallel} = \frac{1}{5^{1/2}} (\Delta_m^{\parallel}/\tau)^{1/2}, \quad \delta_m^{\parallel rot} = \frac{5}{6} \Delta H_m^{\parallel}, \quad (14)$$

$$\Delta H_m^{\perp} = \frac{1}{3 \times 2^{1/4}} (\Delta_m^{\perp}/\tau)^{1/2}, \quad \delta_m^{\perp rot} = \frac{3}{2 \times 2^{1/2}} \Delta H_m^{\perp},$$

$$k = 9/5 \times 2^{1/2} = 1.27.$$

Для нас будет существенно, что в этих областях зависимости ширины от сдвигов более резкие (коэффициенты 1.62 и 1.27) для перпендикулярных компонент, чем для параллельных.

Асимптотика выражений (11), (12) для быстрых вращений ( $T_2/\tau > 1$ )

$$1/T_{2m}^{\parallel rot} = 1/T_{2m}^{\perp rot} = 1/T_{2m}^{rot} = \frac{4}{45} \Delta_m^2 \tau, \quad (15)$$

не только качественно, но и количественно совпадает с выражениями [3, 29] теории Кивельсона  $1/T_{2m}^K$ :

$$\frac{1}{T_{2m}^K} = \frac{1}{T_{2m}^{rot}} + \frac{1}{30} \Delta A^2 [I(I+1) - m^2] \times$$

$$\times \frac{\tau}{1 + A_0^2 \tau^2 / 4} + O\left(\frac{\Delta A^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}\right). \quad (16)$$

Действительно, третье слагаемое обусловлено отброшенными несекулярными членами релаксационного гамильтониана, существенными при очень быстрых вращениях  $\tau \leq 1/\omega = 1.7 \times 10^{-11}$  с/рад, где справедливы теории Редфильда [2] и Кивельсона [3]. Второе слагаемое обусловлено псевдосекулярными взаимодействиями и проявляется при  $\tau \leq 2/A_0 = 10^{-9}$  с/рад для иона  $VO^{2+}$ . Однако для  $m = \pm 7/2$  этот член относительно мал даже для коротких  $\tau \ll 2/A_0$  ( $\leq 10\%$  от  $1/T_2$ ), что, с учетом ошибок в экспериментальных ширинах в этой области  $\tau$ , приводит к удовлетворительному согласию  $1/T_{2m}^K$  и  $1/T_{2m}^{rot}$  и возможности использовать выражения для ширины и сдвигов для оценок коротких  $\tau$ :

$$\Delta H_m^{\circ \parallel} = -2\Delta H_m^{\circ \perp} =$$

$$= -\frac{4}{3} \Delta_m (\tau/T_{2m}^{inr} + \frac{4}{45} \Delta_m^2 \tau^2), \quad (17)$$

$$\delta_m^{hom} \delta_m^{rot} = -\frac{1}{15} \Delta_m \Delta H_m^{\circ \parallel} = \frac{2}{15} \Delta_m \Delta H_m^{\circ \perp}, \quad (18)$$

где  $\Delta H_m^{\circ \alpha} = H_m^{\alpha} - H_m^{\circ}$  – сдвиг линий относительно изотропных  $H_m^{\circ}$ .

**Расщепления линий.** Для большой анизотропии  $g$ -тензора ( $\hbar\omega\Delta g/g > \Delta Am$ ), например, нитроксилы в 2-мм диапазоне [20], удобно использовать выражения для сдвигов  $\Delta H_m^{\alpha}$  или центров

$\bar{H}_m^{\alpha} = (H_m^{\alpha} + H_{-m}^{\alpha})/2$  линий. При большой анизотропии СТВ ( $\hbar\omega\Delta g/g < \Delta Am$ ) – нитроксилы и  $VO^{2+}$  в 3-см диапазоне, удобнее использовать относительные расщепления линий: нормированные на твердотельные –  $S_m^{\alpha}$  или на жидкостные –  $Q_m^{\alpha}$ :

$$S_m^{\alpha} = (H_{-m}^{\alpha} - H_m^{\alpha}) / (2A_{\alpha}m / g_{\alpha}\beta), \quad (19)$$

$$Q_m^{\alpha} = (H_{-m}^{\alpha} - H_m^{\alpha}) / (2A_0m / g_0\beta),$$

или их сдвиги, выражаемые через сдвиги линий

$$1 - S_m^{\alpha} = (\Delta H_m^{\alpha} - \Delta H_{-m}^{\alpha}) / (2A_{\alpha}m / g_{\alpha}\beta), \quad (20)$$

$$1 - Q_m^{\alpha} = (\Delta H_m^{\circ \alpha} - \Delta H_{-m}^{\circ \alpha}) / (2A_0m / g_0\beta),$$

связанные между собой соотношением

$$1 - Q_m^{\alpha} = [(1 - S_m^{\alpha}) - (1 - S^{\alpha})] / S^{\alpha}, \quad (21)$$

$$S^{\alpha} = S_m^{\alpha}(\tau = 0) = A_0g_{\alpha} / A_{\alpha}g_0.$$

Получаемые для них выражения проще, чем для сдвигов (а экспериментальная ошибка в их определении меньше), поскольку могут быть отброшены члены, пропорциональные  $f_m^{\alpha} - f_{-m}^{\alpha}$  (и малой анизотропии  $g$ -тензора), малые по сравнению с  $(f_m^{\alpha} + f_{-m}^{\alpha})/2$  при всех  $T_2/\tau$ . Например, для выражений, аналогичных (10)

$$1 - S_m^{\parallel} = \frac{2\Delta A}{3A_{\parallel}} \left\{ 1 - \frac{f_m^{\parallel} + f_{-m}^{\parallel}}{2} - \frac{\hbar\omega\Delta g/g_{\parallel}}{2\Delta Am} (f_m^{\parallel} - f_{-m}^{\parallel}) \right\} \approx \frac{\Delta A}{A_{\parallel}} \frac{T_{2m}^{\parallel} + T_{2-m}^{\parallel}}{12\tau}, \quad (22)$$

$$Q_m^{\parallel} - 1 = \frac{2}{3} \left\{ \frac{\Delta A}{A_0} \frac{f_m^{\parallel} + f_{-m}^{\parallel}}{2} + \frac{\hbar\omega\Delta g/g_0}{2\Delta Am} (f_m^{\parallel} - f_{-m}^{\parallel}) \right\} \approx \frac{2\Delta A}{3A_0} \tau \left( \frac{1}{T_{2m}^{\parallel}} + \frac{1}{T_{2-m}^{\parallel}} \right), \quad (23)$$

где в (22) и (23) примерное равенство написано для  $T_2/\tau \ll 1$  и  $\gg 1$  соответственно.

**Эксперимент и расчет спектров.** Образцы мембраны готовили аналогично [33], пропитывали в течение 12 ч раствором 15 г/л  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  в  $D_2O$  и доводили до  $n = 10$ . Образцы мембраны приготовлены Смирновой Г.Л. и предоставлены нам Волковым В.И., который участвовал в постановке настоящей работы. Регистрация спектров ЭПР мембраны выполнена Чижаковым С.А. в соответствии с требованиями методики анализа спектров. Образцы водно-глицериновых (85 об. % и 70 мас. % глицерина в  $D_2O$ ) растворов  $VO^{2+}$  ( $2$  г/л  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ ) готовили аналогично работе [21]. Спектры ЭПР регистрировали (см., также, [21]) на спектрометре ER-420 (Брукер, ФРГ) в X-диапазоне частот (9.3 ГГц), ВЧ-модуляция поля – 100 кГц.

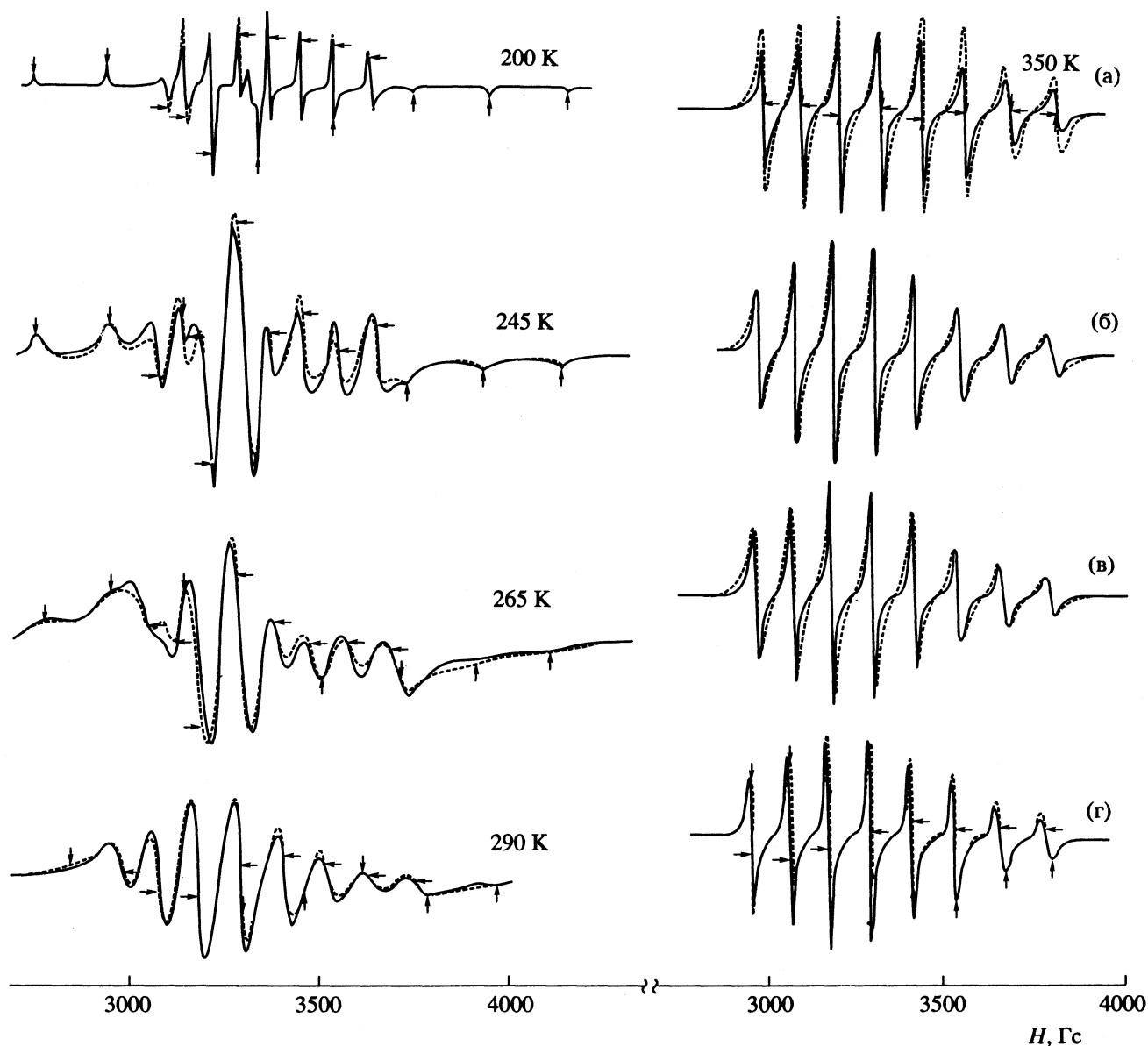


Рис. 1. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные (пунктирные линии) спектры ЭПР иона  $\text{VO}^{2+}$  в мембране. Вертикальными и горизонтальными стрелками отмечены положения параллельных и перпендикулярных компонент соответственно. Высокополевая часть спектра при 265 К искажена сигналом от резонатора. Четыре варианта (а - г) подгонки спектра при 350 К описаны в тексте.

Используемая приставка термостатирования образца при изменении температуры от 200 до 430 К (и выдерживании образца  $\sim 0.5$  ч при изменении на 5 К) обеспечивала точность поддержания температуры не хуже 1 К. Выше 350 К происходили необратимые изменения в мембране и ее спектры не регистрировали. Датчики частоты и поля обеспечивали точность значения поля не хуже 1 Гс. Однако выключение и повторное включение спектрометра на следующий день при той же температуре всегда сопровождалось сдвигом спектра по полю, который не полностью объяснялся изменением частоты спектрометра. Поскольку эта необъяснимая часть сдвига могла

достигать величины 3 - 5 Гс, сравнимой с исследуемым сдвигом линий при низких температурах, весь эксперимент был проведен в один день, без выключения прибора. Температуру меняли от высоких к низким для предотвращения "оттаивания" резонатора, уменьшающего его добротность.

Спектры ЭПР мембраны при некоторых температурах представлены на рис. 1 сплошной линией. Необходимо отметить, что спектры, снятые через неделю после приготовления образцов мембраны содержали суперпозицию двух сравнимых по величине сигналов с заметно отличающимися  $A_{\parallel}$  при 200 К в пределах ширины линии. При регистрации спектров этого же образца

через 0.5 года сигнал с меньшей  $A_{\parallel}$  исчез. Именно эти спектры приведены на рис. 1 и анализируются в настоящей работе.

Анализ спектров проводился по приведенным выше выражениям с учетом области их применимости и возможных упрощений. Учитывая, что это первое применение развиваемой теории к исследованию мембран, а также описанные ниже особенности их спектров, экспериментальные спектры мембраны подгонялись рассчитанными (пунктирные линии на рис. 1). С-программа написана на основе приведенных выше выражений и является обобщением описанных в [20 - 22, 32] программ расчета твердотельных спектров ЭПР на IBM и ESP-“Bruker” PC. По причинам, обсужденным выше и в предыдущих работах [20 - 22], при расчете спектров во-первых подгонялись положения линий, во-вторых – ширины и в-третьих – формы и интенсивности, начиная с компонента  $m = \pm 7/2$ . Это не относилось к твердотельному при 200 К и жидкостному при 350 К спектрам мембраны (рис. 1), для которых мы ожидали одновременно хорошей подгонки всех этих характеристик (что мы наблюдали в наших предыдущих работах и настоящей работе для  $\text{VO}^{2+}$  в водно-глицериновых растворах).

#### АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЭПР И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно на рис. 1, экспериментальные спектры мембраны удовлетворительно описываются рассчитанными в интервале 200 - 310 К с константами

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 1.9326 \pm 0.0004, & g_{\perp} &= 1.9780 \pm 0.0005, \\ A_{\parallel} &= 201.1 \pm 0.1 \text{ Гс}, & A_{\perp} &= 75.7 \pm 0.1 \text{ Гс}, \end{aligned} \quad (24)$$

типичными для комплекса  $\text{VO}^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [20] и в пределах ошибки совпадающими с водно-глицериновыми, а их средние значения совпадают с изотропными:  $A_0 = A_{\text{iso}}$ ,  $g_0 = g_{\text{iso}}$ , спектра мембраны (350 К) и водно-глицериновыми (430 К). Спектры водно-глицериновых растворов вполне удовлетворительно описывались рассчитанными при всех температурах, вплоть до 430 К, причем с большей точностью, чем в предыдущих работах [21, 22], вследствие более точных выражений предыдущего раздела. Спектры мембраны в интервале 310 - 350 К описывались рассчитанными хуже, причем в тем большей степени, чем выше температура, что проиллюстрировано на примере спектра при 350 К (спектры а - г, рис. 1), это является спецификой спектров мембраны и будет обсуждено ниже.

Вследствие разных температурных зависимостей, будем сравнивать спектры мембраны с соответствующими водно-глицериновыми с одинаковыми остаточными анизотропиями или, что то же для изотропных вращений, с одинаковыми

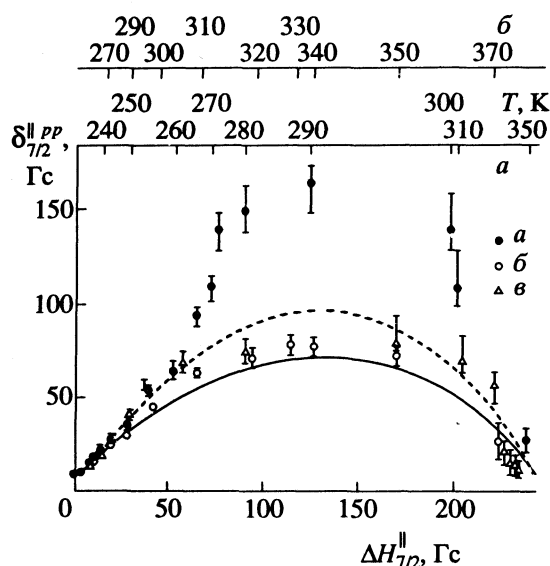


Рис. 2. Зависимости  $\delta_{7/2}^{||PP}(\Delta H_{7/2}^{||})$ : а – в мембране, температуры отмечены на верхней шкале; б, в – в водно-глицериновых растворах (б – 85 об. % глицерина, температуры отмечены на верхней шкале, в – для 50 об. % глицерина, данные [21], температуры не приведены). Рассчитанные зависимости приведены линиями: сплошная – для гауссовых уширений, пунктир – для лоренцевых.

сдвигами или расщеплениями линий, которые в равной мере определяют  $\tau$  при  $1/T_2^{\text{inr}} \ll 1/T_2^{\text{rot}}$ . На рис. 2 и 3 приведены зависимости параллельных и перпендикулярных ширин ( $\delta^{PP}$  – расстояние между точками максимального наклона) от сдвига компоненты  $m = 7/2$  для мембран и водно-глицериновых растворов. Для остальных  $m$  эти зависимости аналогичны. Вплоть до 260 К спектры мембраны и водно-глицериновых растворов, как и зависимости  $\delta(\Delta H)$ , вполне схожи. В интервале 260 - 280 К наблюдается резкое уширение параллельных компонент спектров мембраны, дополнительное по сравнению с водно-глицериновыми, в отличие от перпендикулярных компонент, для которых ширины близки.

Описанный эффект дополнительного анизотропного уширения в 1.5 раза превышает основное. Этот эффект достаточно четко виден и на самих спектрах, он приводит к тому, что при близких по форме перпендикулярных компонентах, параллельные компоненты спектров мембраны гораздо шире водно-глицериновых. Это ведет к их существенно меньшей относительной интенсивности, вплоть до их практического исчезновения при 290 К для мембраны, в то время как для соответствующих спектров водно-глицериновых растворов эти компоненты еще достаточно интенсивны и различимы.

Другую особенность этого уширения можно обнаружить, если в области 260 - 280 К сравнивать

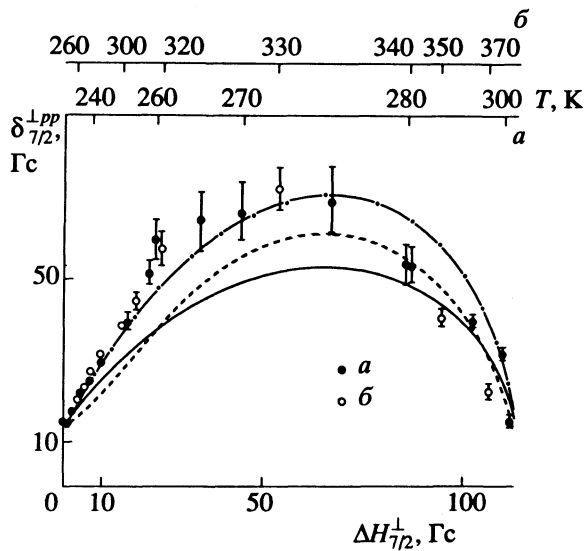


Рис. 3. Зависимости  $\delta_{+7/2}^{\perp pp}(\Delta H_{+7/2}^{\perp})$ . Обозначения см. рис. 2. Расчет, соответствующий штрих-пунктирной линии, описан в тексте.

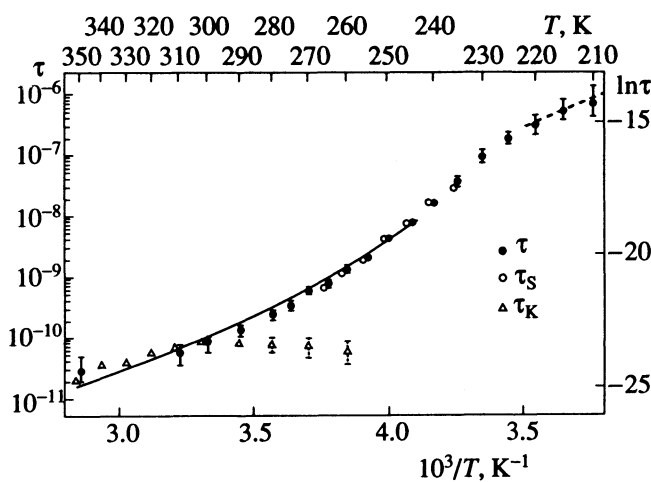


Рис. 4. Зависимости  $\tau$  от  $1/T$  в мембране: величины  $\tau$  получены из подгонки экспериментальных спектров рассчитанными;  $\tau_S$  рассчитаны по эмпирическому выражению (1);  $\tau_K$  – по выражениям теории Кивельсона [3, 29]; сплошная линия –  $\tau = C\eta_{70}/kT$ , где  $\eta_{70}$  – вязкость водно-глицеринового раствора (70 мас. % глицерина); пунктирная прямая демонстрирует излом зависимости  $\tau$  в низкотемпературной области.

спектры мембраны и водно-глицериновые, исходя из температурной зависимости, приведенной на верхних шкалах рис. 2 и 3. Видно, что дополнительное уширение приводит к относительному замедлению сдвига параллельных компонент для мембраны, по сравнению с водно-глицериновыми, в соответствии с  $\Delta H^{\parallel} \sim \Delta^{\parallel} T_2^{\parallel} / \tau \sim 1/\delta^{\parallel hot}$  для вращательной диффузии. Вместе с удовлетворительным описанием спектров мембраны рассчитанными, в которых это дополнительное

уширение учитывалось через  $1/T_{2m}^{\parallel inr}(T)$ , приходим к выводу, что оно однородно. Кроме того, полученная плавная, без скачков и изломов, зависимость  $\ln(\tau/T)$  для мембраны (рис. 4) в области 260 - 280 К (как и в более широкой области 225 - 350 К) подтверждает сказанное выше. Отметим, что значения  $\tau$ , полученные из обработки спектров по аналитическим выражениям, совпадают в пределах ошибки с приведенными на рис. 4, которые найдены из подгонки экспериментальных спектров рассчитанными (предпринятой в том числе для получения более надежных количественных результатов, учитывая anomalous дополнительное уширение).

Для водно-глицериновых растворов зависимости  $\delta(\Delta H)$  на рис. 2, 3 расположены вблизи рассчитанных по выражениям (6), (7), (11), (12) (проанализированных в (8) - (10), (13) - (18)) для вращательных диффузионных гауссовых (сплошная линия) и лоренцевых (пунктир) уширений, а полученные  $\tau$  описываются выражением

$$\tau = \frac{4}{3} \pi r^3 \eta / kT \quad (25)$$

с  $r \approx 3.5 \text{ \AA}$ , характерным для водного комплекса ванадила  $VO^{2+} \cdot 5H_2O$  [21, 20], и  $\eta$  – вязкостью водно-глицериновых растворов [34, 35].

Таким образом, в водно-глицериновых растворах происходит изотропная вращательная диффузия водного комплекса ванадила<sup>1</sup>. Отметим небольшое отклонение зависимости  $\delta_{7/2}^{\perp pp}(\Delta H)$ , приведенной на рис. 3, от рассчитанных для гауссовых и лоренцевых уширений, причем для перпендикулярной компоненты  $m = -7/2$  такого отклонения не наблюдается. Поскольку это отклонение наблюдается и для водно-глицериновых растворов, и для мембраны, детально мы его не исследовали, установив лишь, что если выбрать гауссовы уширения, но ширины складывать, как при лоренцевых, то полученная зависимость (штрих-пунктир на рис. 3) удовлетворительно описывает экспериментальные значения.

На рис. 4, для сравнения, приведены значения  $\tau_S$ , рассчитанные по эмпирическому выражению (1) в области его справедливости. Они удовлетворительно совпадают с величинами  $\tau$ . Если изменение  $\tau$  с температурой характеризовать энергией активации, соответствующей аррениусовской зависимости  $\tau = \tau_0 \exp(E/T)$ , можно выделить низкотемпературную область при 210 - 220 К с  $E = 3900 \pm \pm 700 \text{ К}$ . Это низкотемпературное относительное

<sup>1</sup> В нашей предыдущей работе [21] для 50% водно-глицеринового раствора в высокотемпературной области было получено отклонение от зависимости (25), возможно, связанное с приближенностью используемых в этой работе выражений и начальной стадией развиваемой методики анализа спектров. Некоторые отклонения количественных результатов [21] приведены в [20].



укорочение  $\tau$  с уменьшением  $E$  и изломом, которое наблюдается и для водно-глицериновых растворов, и для других систем, исследованных методами ЭПР и ЯМР [21, 22, 36], не является спецификой мембраны, поэтому здесь не обсуждается. Изменение зависимости  $\ln\tau(1/T)$  для мембраны в остальной области температур 225 - 350 К представляет собой плавную вогнутую кривую (рис. 4), вполне аналогичную полученным для водно-глицериновых растворов, в свою очередь соответствующим (25) и изменению вязкостей [34, 35]. Более того,  $\tau$  для мембраны соответствует выражению  $\tau_\eta = C\eta_{70}/kT$  (сплошная линия на рис. 4), где  $C$  – формально подобранный коэффициент и  $\eta_{70}$  – вязкость 70% водно-глицеринового раствора. (Главным образом по этой причине нами исследован 70% раствор.) В результате мы заключаем, что в мембране происходит изотропное диффузионное вращение водного комплекса ванадила во всем исследованном интервале температур, которое можно характеризовать вязкостью, пропорциональной вязкости 70% водно-глицеринового раствора. Дополнительно к этому, при 260 К размораживается еще одно движение, приводящее к резкому дополнительному анизотропному одно-одному уширению спектра мембраны.

Изотропность вращательного диффузионного движения и анизотропность дополнительного движения следует из того, что спектры в мембране вполне описываются выражениями для изотропной диффузии, рассчитанные же по теории Корста–Фрида [4, 5] спектры и их анализ в работах Анциферовой [6, 37, 38] для анизотропной диффузии не приводят к рассмотренному выше резкому увеличению параллельных ширин.

Резкое изменение зависимости  $\mathcal{D}(\Delta H)$  для мембраны на рис. 2 в интервале 260 - 280 К по наклону соответствует некоррелированному скачкообразному вращению [9], для которого при длинных  $\tau$  наблюдается сильное уширение линий при малом их сдвиге. Отсутствие скачков и изломов на зависимости  $\ln\tau(1/T)$  на рис. 4 подтверждает, что в этом случае не происходит изменение характера вращения, а размораживается дополнительное движение, учитываемое нами через  $1/T_2^{inr}$ .

Изменение  $\tau$  (рис. 4) от 225 до 350 К соответствует плавному изменению энергии активации от  $8500 \pm 400$  до  $2800 \pm 600$  К. В работе [33] движение воды в аналогичных мембранах с  $n = 20.4$  и 4.1 исследовали методом ЯМР протонной релаксации, авторы получили близкие энергии активации в узких областях около 220 и 330 К, однако необоснованно, на наш взгляд, сделали линейную интерполяцию  $\ln\tau(1/T)$  в промежуточной области температур с изломом в области 260 - 300 К, не соответствующим нашим результатам (рис. 4). Вогнутый характер рассматриваемой кривой не

является спецификой мембраны, поэтому в настоящей работе не обсуждается.

Рассмотрим подгонку спектра мембраны при 350 К рассчитанными (спектры а - г на рис. 1), ни один из которых не описывает экспериментальный вполне удовлетворительно, в отличие от аналогичных водно-глицериновых спектров. Главная трудность здесь в том, что, несмотря на вполне изотропный по виду спектр при 350 К, форма его линий не лоренцева и не выполняется соотношение ширин и интенсивностей  $I_m \delta_m^2 = \text{const}$ . Учет перекрытия линий не улучшает интенсивности, как видно из рис. 1а: в рассчитанном спектре с изотропными константами  $A_{\text{iso}} = A_0$ ,  $g_{\text{iso}} = g_0$ , лоренцевыми формами и ширинами, совпадающими с экспериментальными, интенсивности отличаются до двух раз и отличаются формы – перегибы менее резкие, чем экспериментальные. Переход к гауссовым линиям не улучшает интенсивности, но ухудшает форму – перегибы становятся существенно резче экспериментальных. Таким образом, исходя из перегибов, следовало бы выбрать промежуточную между гауссовой и лоренцевой формами линий, а исходя из интенсивностей – меньше, чем лоренцева, спадающую на крыльях. В подтверждение последнего свидетельствует рис. 1б, на котором ширины, выбранные так, чтобы совпадали интенсивности, оказались до 1.5 раз больше экспериментальных. Ширины и интенсивности при лоренцевой форме линий удалось подогнать на рис. 1в, предположив сильную анизотропию ширин (например,  $\delta_{-7/2}^{\parallel pp} = 112$  Гс,  $\delta_{-7/2}^{\perp pp} = 22$  Гс), трудно объяснимую при изотропных  $A$  и  $g$ . Интересно отметить, что средние значения ширин  $\delta_m^{0pp} = (\delta_m^{\parallel pp} + 2\delta_m^{\perp pp})/3$  оказались близки к экспериментальным, полученным на рис. 1а, однако, как и прежде, мало улучшилась форма на крыльях линий.

В результате пришлось предположить наличие остаточной анизотропии  $A$  и  $g$  (конечное  $\tau$ ) при 350 К спектра мембраны (рис. 1г), что существенно улучшило форму линий и интенсивности для  $\tau = 5 \times 10^{-11}$  с/рад. Однако полной подгонки спектра не получили – ширины низкополевых компонент спектра заметно (до  $\delta/3$ ) меньше экспериментальных, и анизотропия ширины порядка самой ширины, что, как видно из предыдущего раздела, трудно объяснимо для изотропной диффузии.

Описанные трудности, в меньшей степени относящиеся ко всему интервалу температур (310 - 350 К), согласуются с предыдущим выводом о размораживании при 260 К скачкообразного движения, если предположить, что при высоких температурах оно более заторможено, чем вращательное диффузионное. Тогда невыполнение условия коротких времен корреляций для него

объяснит остаточную анизотропию и нелоренцеву форму с медленным спадом на крыльях линий, а анизотропия движения – анизотропию ширины при 350 К.

Обсужденные особенности спектров являются препятствием к непосредственному применению выражений теории Кивельсона [29] для нахождения  $\tau_K$  по наблюдаемым в спектре ширинам  $\delta_{m\text{набл}}^{pp}$ , вместо изотропных вращательных  $\delta_m^{rot}$ ,

$$\delta_{m\text{набл}}^{pp} \approx \alpha' + \beta m + \gamma m^2 \sim \tau_K. \quad (26)$$

Несмотря на это, для сравнения с литературой и анализа области применимости (26) к исследованным в настоящей работе и литературе мембранам, мы провели формальный расчет  $\tau_K$  (рис. 4) в заведомо большей применимости (26) области температур (260 - 350 К). В интервале 260 - 300 К, где разрешены параллельные компоненты, обрабатывались  $\delta_{m\text{набл}}^{\perp pp}$ , несколько большие истинных  $\delta_m^{\perp pp}$ , полученных из подгонки спектров (рис. 3). Из (26) методом наименьших квадратов по  $m$  находили  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , затем из  $\beta$  и  $\gamma$  –  $\tau_\beta$  и  $\tau_\gamma$  [29], из которых –  $\tau_K$ , как средневзвешенное с учетом ошибок. Для 350 К использовали также расчетные  $\delta_{m\text{расч}}^{pp}$  (рис. 1а) и найденные из интенсивностей  $\delta_{mI}^{pp} \sim 1/I_m^{1/2}$ . В отличие от необходимого, полученные для 350 К значения  $\tau_K$  отличаются за пределами ошибок

$$\begin{aligned} \tau_K^{\text{набл}} &= (2.3 \pm 0.3) \times 10^{-11}, \\ \tau_K^{\text{расч}} &= (1.5 \pm 0.1) \times 10^{-11}, \\ \tau_K^I &= (6.7 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ с/рад}. \end{aligned} \quad (27)$$

На примере  $\tau_K$  (рис. 4) без учета неоднородных уширений, которые также могут зависеть от  $m$  и  $m^2$ , проанализируем область применимости (26). В интервале 260 - 300 К наблюдается “обратная” зависимость – возрастание  $\tau_K(T)$  вследствие возрастания  $\delta_{m\text{набл}}^{pp}(T)$ , не учитываемого в [29] и (26): 260 - 275 К – из-за возрастания  $\delta_m^\perp(T)$  (рис. 3), 280 - 300 К – из-за возрастающих вкладов в  $\delta_{m\text{набл}}^{\perp pp}$  остаточной анизотропии  $\Delta H_m^{\text{ан}}$  и дополнительного уширения  $\delta_m^{\parallel inr}$  (приводящего к  $\delta_m^\parallel \gg \delta_m^\perp$  – рис. 2, 3) от перекрывающейся параллельной компоненты. Оценим вклады  $\Delta H_m^{\text{ан}}$  и  $\delta_m^{\parallel inr}$ , завышающие значения  $\delta_{m\text{набл}}^{\perp pp}$  и  $\tau_K$  (относительно истинного значения  $\tau$ ), при более высоких температурах

(310 - 350 К), где, как качественно видно из рис. 4, уменьшается  $\delta_m^{\text{набл}}(T) \sim \tau_K > \tau$ . Из (17)

$$\begin{aligned} \Delta H_m^{\text{ан}} &= H_m^\parallel - H_m^\perp \approx \\ &\approx 2\Delta_m \tau (2/T_{2m}^\parallel + 1/T_{2m}^\perp) / 3 \approx 2\Delta_m \tau / \bar{T}_{2m}, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \delta_m^{\text{набл}} &\approx \bar{\delta}_m + |\Delta H_m^{\text{ан}}| \approx (1 + 2|\Delta_m| \tau) \bar{\delta}_m = \\ &= \delta_m^{rot} (1 + 2|\Delta_m| \tau) (1 + \bar{\delta}_m^{\parallel inr} / \delta_m^{rot}), \end{aligned} \quad (29)$$

$$\tau_K \approx \tau (1 + \bar{\delta}_m^{\parallel inr} / \delta_m^{rot}) + \tau^2 |\Delta_m| (1 + \bar{\delta}_m^{\parallel inr} / \delta_m^{rot}), \quad (30)$$

где  $\bar{\delta}_m \sim 1/\bar{T}_{2m} = (1/T_{2m}^\parallel + 2/T_{2m}^\perp)/3$ . Второе слагаемое в (30) из-за  $\Delta H_m^{\text{ан}} \sim \tau^2$  завышает также энергию активации  $\tau_K$  до двух раз. Без учета  $\delta_m^{\parallel inr}$ , вклад  $\Delta H_m^{\text{ан}}$  в  $\tau_K$  пренебрежим при  $\tau \ll 1/2\Delta_m$  или, с параметром малости  $1/3.5$  ( $\Delta H_m^{\text{ан}} / \delta_m^{rot} \leq 3.5$ ), при  $\tau_{VO} \leq 1/7\Delta_m \approx 1.5 \times 10^{-11}$  с/рад для  $VO^{2+}$ . Для нитроксидов –  $\tau_N \leq 2 \times 10^{-10}$  с/рад совпадает с оценкой Кивельсона [26]. Эти оценки приведены в начале работы, они не учитывают  $\delta_m^{\parallel inr}$  и применимы для любых систем. Для исследованной мембраны  $\delta_m^{\parallel hom} / \delta_m^{\perp hom} \approx 2.5$ , вследствие  $\delta_m^{\parallel inr} / \delta_m^{rot} \approx 1.5$ , и, с учетом  $\delta_m^{\parallel inr}$ , приведенную оценку для  $\tau_{VO}$  надо уменьшить еще в 1.5 - 2 раза. В любом случае получили, что выражения теории Кивельсона непосредственно в виде (26) неприменимы для исследованной мембраны.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим возможные механизмы дополнительного движения, для выбора из которых необходимы дальнейшие исследования дополнительного уширения. Особенностью мембран типа Нафийон является  $-SO_3^-$ -группа на конце боковых цепей полимера. Учитывая, что возможная связь  $-SO_3^- \cdot kH_2O \dots VO^{2+} \cdot nH_2O$  направлена вдоль  $z$ -оси тензоров  $A$  и  $g$ , представляется вероятным, что дополнительное движение обусловлено изменением этой связи, анизотропно, трансляционно по отношению к  $VO^{2+}$  и более заторможено, чем вращательное. Возможность последнего также обсуждается в работе Кайфера [16]. Можно предположить, что разрыв этой связи с разделением гидратных оболочек ионов, обсуждаемый в работе Бэркли [17], происходит скачком. При этом могут модулироваться не проявляющиеся в спектрах ЭПР взаимодействия, что приведет не к сдвигу линий, а лишь к их уширению  $1/T_2^{\parallel inr}$ . Это же относится к разделению гидратных оболочек ионов, которое может сопровождаться быстрым обратимым (поскольку сохраняются  $A_0$  и  $g_0$ ) движением в

них. Например, обмен молекул воды ближайшего и следующего координационных окружений, вследствие разного взаимодействия с ионами аксиальных и экваториальных молекул, приведет к анизотропной релаксации. Возможно, аналогичное движение в гидратных оболочках  $-\text{SO}_3^-$ -группы и противоиона наблюдали в работе Бойля [39], где в близкой области температур обнаружили аномальное изменение времен протонной релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , которое авторы объяснили быстрым химическим обменом молекул воды между разными центрами в Нафион. Исследования с разными взаимодействиями в системе парамагнитный зонд-гидрофильная группа-молекула раствора при разной их концентрации могут быть здесь наиболее информативны.

Размораживание трансляционного движения делает возможным столкновение разных ионов ванадила с образованием пар с большими спиновыми дипольным и обменным взаимодействиями. Небольшое время жизни пар не даст проявиться неоднородному дипольному уширению и обменному сужению и приведет к наблюдаемому нами однородному уширению с сохранением  $A_0$ . Возможно также размораживание доступа к дополнительным каналам релаксации, например, к быстро релаксирующим парам. Здесь наиболее интересны исследования дополнительного уширения от концентрации ионов  $\text{VO}^{2+}$  и воды.

Размораживающееся движение боковой цепи мембраны [39] может приводить к сближению разных ионов ванадила. (Здесь интересны исследования при разной жесткости этих цепей [31].) Оно также может иметь составляющие, модулирующие  $\Delta A$  и  $\Delta g$  (но по дополнительной координате), приводя к некоторому дополнительному сдвигу линий, нами не учитываемому. Однако скачкообразные вращательные [9] и трансляционные (например, обмен в [40]) движения при длинных  $\tau_{\text{ск}}$  приводят к более резкому уширению и гораздо меньшему сдвигу линий, чем диффузионные (в том числе и при модуляции дипольных и обменных взаимодействий). Именно это мы видим на рис. 2 в области 260 - 290 К, а при  $T \geq 300$  К, как отмечалось выше, полученные  $\tau$  (рис. 4) оценочны, что отражено в увеличивающейся ошибке.

В результате заключаем, что в исследованной мембране в области температур 200 - 350 К происходит изотропное диффузионное вращение водного комплекса иона ванадила, которое можно характеризовать вязкостью (25), причем пропорциональной вязкости 70% водно-глицеринового раствора. При 260 К размораживается дополнительное анизотропное, предположительно, скачкообразное трансляционное более заторможенное движение.

Сравним полученные результаты с литературными. В работе Бэркли [17] изучали зависимость  $\tau$  ионов  $\text{VO}^{2+}$  от влагосодержания  $n = 2.9 - 27$  в

Нафион. Сопоставив одинаковые спектры [17] при разных  $n$  и настоящей работы при разных  $T$ , мы получили количественное соответствие  $n = n(T)$ . Из возможности этого следует, что причины изменения спектров с изменением  $n$  и  $T$  едины. В результате установили, что вычисленные в [17] значения  $\tau_k$  для  $n > 6.4$  завышены в 1.5 - 2 раза, что согласуется с проведенной выше оценкой завышения  $\tau_k$  при  $T > 310$  К из-за дополнительного уширения  $\delta_m^{\text{irr}}$ . При  $n < 6.4$  величины  $\tau$  в [17] оценочны и также завышены примерно в 1.3 раза. Учтя это, мы получили немного более плавную вогнутую (без излома при  $n = 6.4$ , как в [17]) зависимость  $\ln(\tau/n)$ , количественно соответствующую  $(n(T))$  вогнутой зависимости  $\ln(\tau(1/T))$ , приведенной на рис. 4. Это подтверждает сделанный нами вывод о возможности описания вращений в мембране с помощью вязкости. Таким образом, полученная в [17] зависимость  $\tau(n)$  вполне объясняется выводом настоящей работы: в мембране [17] при  $n \geq 4.5$  (по нашей оценке) "размораживается" трансляционное движение, дополнительное к изотропному диффузионному вращению ионов  $\text{VO}^{2+}$ , существующему при всех  $n$ . Подчеркнем, что весь наблюдаемый в [17] эффект связывают с разрывом связи  $-\text{SO}_3^- \dots \text{VO}^{2+}$  при  $n \geq 6.4$ .

В работах Мартини исследовали зависимость  $\tau(T)$  ионов  $\text{VO}^{2+}$  (278 - 358 К) в Нафион [28] по выражениям теории Кивельсона (26), нитроксидов (208 - 358 К) в Нафион [30] и перфторированных полиэфирах [31] с помощью расчетов спектров по теории Корста-Фрида при изотропной и анизотропной ( $\tau_{\parallel}/\tau_{\perp} = 3 - 40$ ,  $E_{\parallel} = E_{\perp}$ ) вращательной диффузии и получили энергии активации в высокотемпературной области  $E = 1750 - 2100$  К, близкие нашей. В [28] получили линейную зависимость  $\ln \tau_k(1/T)$ , однако добавление оценки [28]  $\tau$  при 248 К придает зависимости вогнутый характер, аналогичный рис. 4. В [30, 31] столкнулись с близкими нашим трудностями: высокотемпературные спектры с нелоренцевыми линиями и малой интенсивностью высокополевой линии не подгонялись рассчитанными изотропными и при изотропной вращательной диффузии. В отличие от нас, в [30, 31] пришли к выводу об анизотропии вращательной диффузии, хотя и не получили при ней полной подгонки спектров. Дополнительно введенный разброс  $\tau$  (в несколько раз) мало улучшил подгонку спектров и не вызвал удовлетворения самих авторов, которые справедливо подчеркивали, что введением формальных параметров можно подогнать что угодно. На наш взгляд, разброс  $\tau$  ухудшил подгонку линий на крыльях, аналогично рис. 1в с сильно анизотропными ширинами. Таким образом, в настоящей и [30, 31] работах совпадают выводы о недостаточности изотропной вращательной диффузии для описания спектров и о наличии анизотропии движений.

Для однозначного же установления механизмов движений необходимы перечисленные выше дальнейшие исследования.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда Джорджа Сореса по программе индивидуальных проектов 1993 г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1981. V. 19. № 11. P. 1687.
- Redfield A.G. // IBM J. Res. Devel. 1957. V. 1. № 1. P. 19.
- Kivelson D. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. № 4. P. 1094.
- Корст Н.Н., Анциферова Л.И. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 126. № 1. С. 67.
- Фрид Дж. // Метод спиновых меток. Теория и применение. М.: Мир, 1979. 300 с.
- Анциферова Л.И., Любашевская Е.В. Атлас спектров 2 мм диапазона ЭПР нитроксильных радикалов. Черногоровка, 1986. 105 с.
- Goldman S.A., Freed J.H., Bruno G. V. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 13. P. 1858.
- Bruno G.V., Harrington J.K., Eastman M.P. // Ibid. 1977. V. 81. № 11. P. 1111.
- Полуэктов О.Г., Любашевская Е.В., Дубинский А.А. и др. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 12. С. 1615.
- Alonso-Amigo M.G., Schlick S. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 23. P. 6353.
- Штейншнейдер Н.Я., Жидомиров Г.М., Замараев К.И. // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. № 5. С. 796.
- Замараев К.И., Низельский Ю.Н., Липатова Т.Э. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1971. Т. 7. № 6. С. 776.
- Жидомиров Г.М., Лебедев Я.С., Добряков С.Н. и др. // Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975. 216 с.
- Gaudiello J.G., Ghosh P.K., Bard A.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 11. P. 3027.
- Fan F.R., Liu H.Y., Bard A.J. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 21. P. 4418.
- Kaifer A.E., Bard A.J. // Ibid. 1986. V. 90. № 5. P. 868.
- Berkley R.C., Girard O., Braddell O. // Ibid. 1988. V. 92. № 5. P. 1371.
- Штейншнейдер Н.Я. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 11. С. 1491.
- Штейншнейдер Н.Я. // Там же. 1988. Т. 7. № 5. С. 612.
- Штейншнейдер Н.Я., Викторова О.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 180.
- Штейншнейдер Н.Я., Чижанов С.А., Яковлева Т.Н. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 516.
- Чижанов С.А., Тимошенко В.И., Томишко М.М., Штейншнейдер Н.Я. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 2. С. 406.
- Штейншнейдер Н.Я. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве". Казань, 1988. Ч. 3. С. 94.
- Штейншнейдер Н.Я. // Там же. С. 98.
- Штейншнейдер Н.Я., Чижанов С.А. // Там же. С. 96.
- Kivelson D., Lee S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 12. P. 5746.
- Lee S., Ames D.P. // Ibid. 1984. V. 80. № 5. P. 1766.
- Martini G., Ottaviani M.F., Peddocchi L., Ristori S. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1743.
- Wilson R., Kivelson D. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 1. P. 154.
- Martini G., Ottaviani M.F., Ristori S., Visca M. // J. Colloid. Interface Sci. 1989. V. 128. № 1. P. 76.
- Martini G., Ottaviani M.F., Ristori S. et al. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 5. P. 1050.
- Штейншнейдер Н.Я., Викторова О.Н. // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 10. С. 3066.
- Волков В.И., Несеров И.А., Тимашев С.Ф. и др. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 1. С. 128.
- Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by C.D. Hodgman. 42nd, Cleveland. Ohio: Chem. Rubber Publishing Co., 1960.
- Green E., Parke J.P. // J. Soc. Chem. Ind. 1939. V. 58. № 10. P. 319.
- Дзюба С.А., Кригер Ю.Г., Семенов А.Р., Эргашов У.У. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 6. С. 752.
- Анциферова Л.И., Любашевская Е.В. // Там же. 1988. Т. 7. № 6. С. 758.
- Анциферова Л.И., Любашевская Е.В. // Там же. 1988. Т. 7. № 12. С. 1680.
- Boyle N.G., McBrierty J.V., Douglass C.D. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 1. P. 75.
- Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 511 с.

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 547.567+547.671

### ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ХИНОНОВ

© 1994 г. Т. Е. Сивачек\*, В. С. Мартынюк\*\*, Ю. Я. Боровиков\*,  
В. П. Маковецкий\*, М. А. Резников\*\*

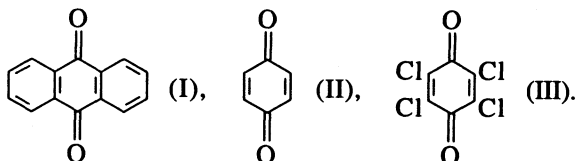
\*Академия наук Украины, Научно-инженерный центр "Сонар", Киев

\*\*Институт инженерной физики, Киев

Поступила в редакцию 07.06.93 г.

В интервале 50 - 190°C изучена удельная электропроводность поликристаллических образцов *n*-бензохинона и *n*-хлоранила, в интервале 22 - 81°C исследованы их диэлектрические и электронные спектры. Энергии темновой генерации электронно-дырочных пар найдены равными 1.7 и 2.0 эВ. Определены частоты и термодинамические параметры релаксации свободных молекул. В инфранизкочастотной области спектра бензохинона обнаружены поглощения, связанные с релаксацией агрегатов молекул. Исследована структура монокристаллов 9,10-антрахинона с помощью электронного микроскопа.

В работе [1] мы изучили электрические свойства и спектры поликристаллических 9,10-антрахинона (I) и антрацена. В данной работе эти исследования продолжены. Получены новые сведения о строении твердой фазы соединения (I), исследованы характеристики автоионизации, релаксация и спектры тщательно очищенных поликристаллических *n*-бензохинона (II) и его хлорированного аналога *n*-хлоранила (III):



Методика очистки соединения (I) описана ранее [1]. Выращенные в бензольных растворах его монокристаллы имели форму игл с поперечным размером около 1 мм и длиной порядка десятков мм. Соединение (II) с содержанием основного вещества >99% очищали трехкратной перекристаллизацией в бензоле и последующей возгонкой в вакууме. В другой серии опытов его дважды перекристаллизовывали в воде и возгоняли в вакууме. Измеренные характеристики образцов совпали и не менялись при дальнейшей очистке соединения. Соединение (III) очищали двукратной перекристаллизацией в бензоле и возгонкой в вакууме. Для измерений брали свежеччищенные соединения. Содержание в них примесей по данным метода тонкослойной хроматографии было меньше 0.005%. Методики измерений и приготовления образцов были теми же, что и ранее [1]. Перед измерениями образцы подвергали "отжигу" – выдерживали до стабилизации удельной электропроводности ( $\kappa$ ) при температурах 90 (II) и

150°C (III). Как и ранее, принималось, что в электронном спектре энергии темновой генерации зарядов ( $W$ ) соответствует длинноволновая граница ( $\lambda_D$ ) полосы экситонного поглощения.

Электропроводность твердого *n*-хлоранила исследовалась в работах [2, 3]. Измерения проводились вдоль одной из осей монокристалла в интервале температур 10 - 80°C с использованием электродов из серебряной пасты. Нами дополнительно к этому изучена электропроводность к его поликристаллических образцов на постоянном и переменном токе, температурный интервал расширен до 190°C. Измерения проведены как при медленном (0.5 К/мин) повышении температуры, так и при ее медленном снижении. Электроды взяты из другого материала – нержавеющей стали. Полученные значения проводимостей представлены на рис. 1, гистерезисных явлений не наблюдалось. В области низких температур значения  $\kappa$  на постоянном токе хорошо согласуются с данными работы [3].

Совпадение величин  $\kappa$  моно- и поликристаллических образцов высокоомных соединений в отсутствие сильно выраженной анизотропии проводимости – явление вполне закономерное [4]. Углы наклонов температурных зависимостей ( $\alpha$ ), однако, получены заметно разнящимися. По данным [3],  $\text{tg } \alpha$  близок к  $4.2 \times 10^3$ , нами в серии опытов получено его повторяющееся значение  $5.1 \times 10^3$ . Расхождение не может быть объяснено использованием электродов из разного материала и неидентичностью состояния соединений [4]. Косвенным подтверждением последнему служит то, что электронный спектр монокристалла хлоранила в работе [5] практически совпадает со спектром его "неотожженного" поликристаллического

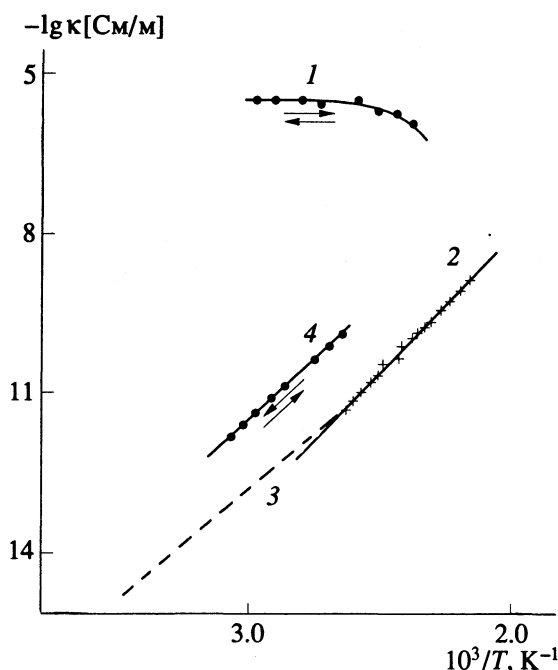


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности ( $\pm 1\%$ ): 1 – хлоранил на частоте 1 кГц, 2 – хлоранил на постоянном токе, 3 – то же, данные работы [3], 4 – бензохинон на постоянном токе.

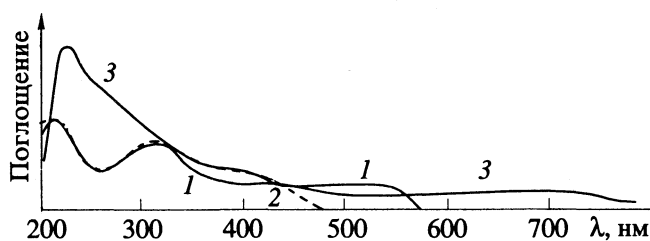


Рис. 2. Электронные спектры поликристаллических пленок соединений: 1 – хлоранил после отжига, 2 – хлоранил до отжига, 3 – бензохинон. Толщина пленок была порядка сотых долей мм.

образца на рис. 2. Для более низкоомного бензохинона мы провели измерения также с платиновыми электродами. Были получены те же значения проводимостей и величины  $\text{tg}\alpha$ , что и в случае электродов из нержавеющей стали.

В процессе измерений мы столкнулись с тем, что стационарный ток в хлораниле устанавливается довольно быстро (при  $100^\circ\text{C}$  в течение нескольких секунд). С повышением напряженности электрического поля и с изменением толщины монокристаллического образца он легко переходит [2, 3] в режим ТОПЗ (тока, определяемого пространственным зарядом). При освещении образцов видимым светом в них легко возбуждается фототок [6]. Все это характерно для электронного механизма проводимости. По уравнениям

$$\kappa = Ce^{-\frac{W}{2kT}}, \quad W, \text{ эВ} = 3.97 \times 10^{-4} \text{tg} \alpha$$

( $C$  – константа,  $k$  – постоянная Больцмана) величина  $W$  хлоранила найдена равной 2.0 эВ. На рис. 2 приведены электронные спектры его твердых пленок. Из спектров видно, что зонная структура вещества довольно чувствительна к наличию адсорбированных им из атмосферы примесей (обычно кислорода и паров воды [4]). В результате отжига вследствие их десорбции несколько уменьшилось поглощение в области 200 нм и увеличилось поглощение в длинноволновой области спектра (в области  $n$ - $\pi^*$ -электронного перехода). По виду спектр “отожженного” соединения похож на его спектр в обескислороженном инертном растворителе – циклогексане [7]. Длинноволновые границы поглощения в обоих случаях совпадают – 575 нм, чему соответствует энергия кванта света 2.15 эВ. По данным работы [5] нами был оценен порог фотопроводимости соединения  $\sim 1.9$  эВ. И, наконец, отметим, что квантово-химические расчеты в предположении электронного механизма проводимости хлоранила дали величину  $W = 2.1$  эВ [8].

Сходимость кондуктометрических, спектральных и теоретических данных следует признавать хорошей, а величину  $W$  соединения достаточно надежно установленной – 2.0 эВ. Для сравнения укажем, что из кондуктометрических данных для *o*-хлоранила в [9] получается величина  $W$  примерно в полтора раза большая – 3.0 эВ, что не соответствует приведенным там же данным по фотопроводимости, из которых следует, что фототок в веществе наблюдается уже при энергии кванта света 1.8 эВ. По нашему мнению, кондуктометрические данные этой работы нуждаются в проверке.

Электропроводность твердого *n*-бензохинона ввиду известных трудностей работы с этим соединением до настоящего времени не исследовалась. Полученные нами данные приведены на рис. 1. Из них видно, что, подобно хлоранилу, механизм темновой генерации зарядов в бензохиноне является активационным, при  $T \rightarrow T_{\text{пл}}$  он может быть тоже отнесен к полупроводникам. Гистерезисных явлений не наблюдалось,  $\text{tg}\alpha$  равен  $4.35 \times 10^3$ , а рассчитанная величина  $W = 1.7$  эВ. Электронный спектр твердой пленки соединения (рис. 2) аналогичен спектру монокристалла [10] в интервале длин волн 200 - 500 нм. Со спектрами соединения в растворах наблюдается заметное расхождение. Так, например, величина  $\lambda_D$  в этаноле составляет  $\sim 400$  нм [11], в химически инертном гексане  $\sim 500$  нм [12]. Краевое поглощение в поликристалле, по нашим данным, простирается до 760 нм (энергия кванта света 1.63 эВ). В принципе, это соответствует полученной выше величине энергии активации электропроводности. На то, что  $\lambda_D = 500$  нм не является в спектре твердого бензохинона граничной, указывают и данные работы [13]. Исследуя его свойства в интервале  $\lambda = 286 - 667$  нм, авторы обнаружили достаточно

интенсивную полосу поглощения 528 нм ( $\lambda_D \sim 550$  нм). Квантово-химические расчеты в [8] дали для бензохинона величину  $W = 2.3$  эВ. Касаясь взаимосвязи этих данных с химическим строением, можно уверенно констатировать, что в противоположность антрахинону [1], для темновой генерации электронно-дырочных пар у соединений (II), (III) необходимы энергии, значительно меньшие энергий коротковолновых  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов ( $\lambda_{\text{макс}} = 230$  и 219 нм). Остается невыясненной возможная взаимосвязь величин  $W$  с энергиями  $n, \pi^*$ -электронных переходов ( $\lambda_{\text{макс}} = 450$  и 401 нм).

Наряду с измерениями на постоянном токе мы выборочно исследовали в том же интервале температур электропроводность *n*-хлоранила на частоте  $f = 1$  кГц (рис. 1). Аналогично тому, что мы наблюдали для антрахинона [1], проводимость на переменном токе оказалась на несколько порядков больше проводимости на постоянном токе. Анализ полученного диэлектрического спектра (рис. 3) позволил заключить, что одной из причин этого, как и у антрахинона, является наличие у хлоранила в окрестностях указанной частоты "дебаевского" поглощения, связанного с переориентациями свободных молекул. Наряду с этим большую роль в формировании проводимости поликристаллов на переменном токе играет специфическое поведение их межзерновых границ [4]. Релаксационная сила ( $\delta = \epsilon - \epsilon_\infty$ ,  $\epsilon$  – статическая диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_\infty$  – предельная диэлектрическая проницаемость) процесса переориентаций молекул, как и в случае антрахинона, исчислялась при нормальных условиях десятитысячными долями единицы  $\epsilon$ .

Причины проявления релаксации рассматриваемых молекул в диэлектрических спектрах обсуждены ранее [1]. В образце, выдержанном при 22°C двое суток, логарифм частоты релаксации ( $f_0$ ) молекул равнялся 1.7, при медленном нагревании в течение часа до 81°C он увеличился до 2.55 и далее при этой температуре не менялся. На основании этого, подобно [1], было получено: изменение свободной энергии ( $\Delta F$ ) в процессе переориентации молекул при указанных температурах  $13.9 \pm 0.1$ ,  $15.4 \pm 0.1$  ккал/моль, барьер переориентации ( $\Delta H$ )  $6.3 \pm 0.1$  ккал/моль и изменение энтропии ( $\Delta S$ )  $-0.026 \pm 0.001$  ккал/моль. Найденные значения  $f_0$  близки к  $f_0$  антрахинона при тех же температурах, что согласуется со сравнительно небольшим различием молярных объемов и молекулярных масс обоих соединений. В то же время барьер переориентации антрахинона (3.8 ккал/моль) значительно меньше барьера переориентации хлоранила. Ощутимо проявляется, таким образом, влияние на характеристики релаксации формы молекул и особенностей структуры кристаллов. При охлаждении нагретого образца с той же скоростью величина  $f_0$  менялась очень медленно и через 1 ч была далекой от исходного значения. В данном случае, по-видимому, наблюдается то

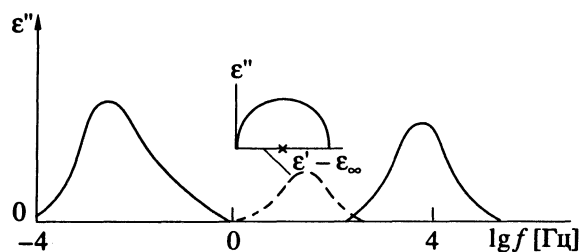


Рис. 3. Зависимость диэлектрических потерь от частоты при  $\sim 23^\circ\text{C}$ : сплошная линия – бензохинон, пунктир – хлоранил, вставка – диаграмма Коула–Коула для хлоранила.

же явление, что и в случае антрацена [1]: равновесие в веществе относительно быстро устанавливается при его нагревании и медленно устанавливается при его охлаждении. При этом зарядовое равновесие в хлораниле, как следует из изложенного выше, устанавливается быстрее молекулярного равновесия.

В случае бензохинона мы столкнулись при  $23^\circ\text{C}$  с гораздо более слабым диэлектрическим откликом, чем в случае хлоранила, – величина  $\epsilon''$  в высокочастотной (вч) области спектра была приблизительно на порядок меньше. Логарифм частоты релаксации свободных молекул получен равным 3.8, что на 2.1 порядка больше  $\lg f_0$  молекул хлоранила при той же температуре. В инфранизкочастотной области спектра подобно антрахинону мы наблюдали у бензохинона другую область релаксационного поглощения ( $\lg f_{0\text{макс}} = 2.55$ ) с несколько большей величиной  $\delta$ , чем у высокочастотной релаксации. Соответствующая ей кривая  $\epsilon''$ , в отличие от антрахинона, немного вытянута в высокочастотную область. Данная релаксация не может быть связана с колебаниями кристаллической решетки. Эти колебания привели бы не к релаксационному, а к резонансному поглощению электромагнитной энергии, подобно тому, как это наблюдается у некоторых *N*-окисленных производных пиридина [14]. При быстром (в течение нескольких минут) нагревании соединения до  $76^\circ\text{C}$  величины  $f_0$  его высоко- и низкочастотных (нч) релаксаций практически не изменились. Далее при этой температуре они возрастали, проходили через максимумы (рис. 4) и через  $\sim 1.5$  ч стабилизировались при значениях  $\lg f_0 = 4.4$  и 0.7.

Экстремальный характер зависимостей, скорее всего, является следствием самосогласованного характера установления молекулярного равновесия дальнего и ближнего порядков в кристаллах, подобно тому, как это описано для ряда случаев в [15]. Существенный по сравнению с  $\Delta f_0^{\text{нч}}$  интервал изменения  $f_0$  низкочастотной дисперсии указывает на то, что соответствующие акты релаксации происходят с гораздо большей энергией активации. При  $76^\circ\text{C}$  кривая  $\epsilon''$  нч-дисперсии

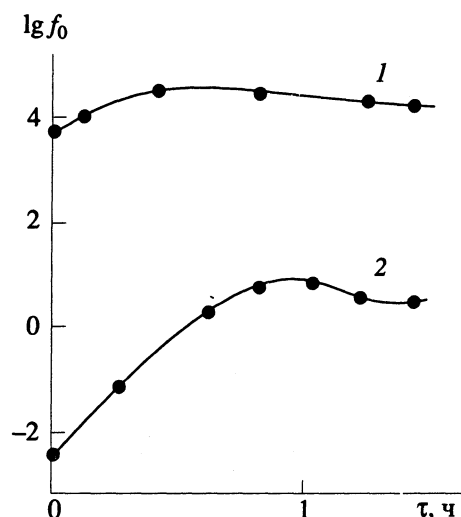


Рис. 4. Зависимости частот релаксации ( $\pm 0.2\%$ ) в бензохиноне от времени при  $\sim -76^\circ\text{C}$ : 1 и 2 – высоко- и низкочастотная релаксация.

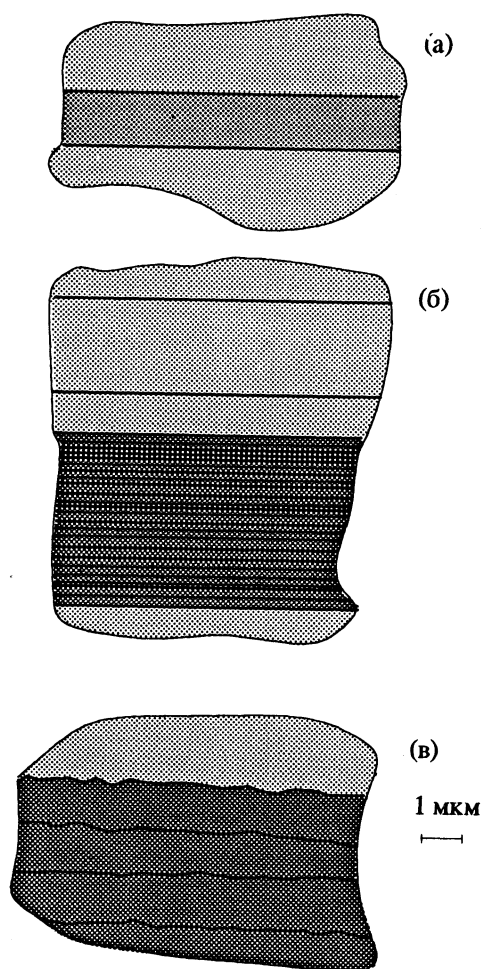


Рис. 5. Фрагменты монокристаллов 9,10-антрахинона: а – “домен” игольчатой формы, диаметр 5 мкм (темный фон); б – двуслойный домен, диаметр 19 мкм; в – фрагмент того же домена при большем увеличении микроскопа.

приобрела “дебаевские” очертания, ее релаксационная сила возросла настолько, что в условиях автоматического выбора масштаба регистрации спектра по максимальному поглощению кривая  $\epsilon''$  вч-дисперсии перестала просматриваться. У антрахинона мы ранее наблюдали обратное явление,  $\delta$  его нч-дисперсии с повышением температуры не возрастала, а быстро уменьшалась. Рассчитанные для обеих температур термодинамические параметры переориентаций мономеров бензохинона равны:  $\Delta F = 11.1 \pm 0.01$  и  $12.6 \pm 0.01$  ккал/моль;  $\Delta S = 0.03$  ккал/моль и  $\Delta H = 1.65 \pm 0.1$  ккал/моль, что почти вчетверо меньше величин  $\Delta H$  свободных молекул хлоранила.

Низкочастотную релаксацию в бензохиноне подобно антрахинону мы связываем со структурированностью монокристаллов соединения (II) и участием “микрообразований” в тепловом движении как единого целого. Для подтверждения этих соображений мы рассмотрели монокристаллы одного из соединений с помощью электронного микроскопа. Более подходящим для таких исследований оказался антрахинон: его монокристаллы действительно структурированы (рис. 5). На фоне прозрачного, внешне однородного вещества монокристалла просматривались окрашенные в более темный цвет “домены”, повторяющие форму монокристаллов, ориентированные вдоль его длинной оси. На рис. 5а показан отрезок одного из обычных доменов (диаметром 5 мкм), рассматривавшийся при малом разрешении прибора. На рис. 5б показан отрезок другого домена большего диаметра ( $\sim 20$  мкм), рассматривавшегося при большем разрешении микроскопа. Здесь видна двуслойная структура домена, причем сам он тоже структурирован – состоит из параллельно ориентированных “волокон”. На рис. 5в показана часть этого домена при большем увеличении. Подобная структурированность монокристаллов – явление сравнительно редкое. Домены мы склонны рассматривать как вкрапления вещества, закристаллизовавшегося в другой модификации. При фотографировании изображения на контрастную пленку проявились темные полосы за пределами доменов, по всей вероятности, являющиеся границами “двойникования” кристалла. Релаксировать в инфранизкочастотной области, в принципе, могли как домены, так и их составляющие, а также блоки остальной массы монокристалла.

Как следует из рис. 5, вероятный средний размер блока или домена  $\sim 10^{-13}$  м<sup>3</sup>. Мольный объем антрахинона в твердой фазе  $1.44 \times 10^{-4}$  м<sup>3</sup>, откуда следует, что средняя из указанных частиц содержит  $\sim 10^{14}$  молекул. Это на много порядков больше результатов наших оценок [1], из которых следует, что релаксация агрегатов из  $\sim 10^5$  молекул. Содержащиеся в домене волокна при их длине в  $\sim 40$  раз большей диаметра состоят из  $\sim 10^5$  молекул. Соответственно не исключено, что за



поглощение в инфранизкочастотной области ответственна релаксация волокон или их составляющих.

Для сравнения мы попытались исследовать при  $-196$  и  $-5^{\circ}\text{C}$  диэлектрическую релаксацию в поликристаллическом бензоле, структурной основой которого, как и соединений (II), (III), является шестичленный плоский углеводородный цикл. В противоположность чистой жидкости, где достаточно четко прослеживается релаксация отдельных молекул [16], диэлектрического отклика от твердого образца при прежней чувствительности прибора мы не обнаружили.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивачек Т.Е., Мартынюк В.С., Боровиков Ю.А. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 331.
2. Reicroft P., Rudvj O., Labes M. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 4. P. 1136.
3. Reicroft P., Rudvj O., Labes M. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 14. P. 2059.
4. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970. 696 с.
5. Reicroft P., Rudvj O., Salmon R., Labes M. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 3. P. 767.
6. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 1. М.: Мир, 1985. 544 с.
7. Kijoshi K., Shirot J., Tsubomura H., Mikawa H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. № 1. P. 77.
8. Misra R., Pandey R. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1972. V. 10. № 4. P. 263.
9. Kearns D., Calvin M. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 9. P. 2110.
10. Brand J., Goodwin T. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. Part 3. P. 295.
11. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений / Под ред. В.А. Коптюга. Вып. 22. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1982. 141 с.
12. Справочник химика. Т. 4. М.; Л.: Химия, 1967. 920 с.
13. Sidman J. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 5. P. 2363.
14. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Николаенко Т.К. и др. // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 5. С. 1096.
15. Потапов А.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1992. 39 с.
16. Шахпаронов М.И., Капиткин Б.Т. // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1980. Т. 12. С. 331.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.228.4

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНДЕНСАТОВ

© 1994 г. Н. И. Иванов\*, О. В. Преждо\*\*, Г. В. Тарасова\*\*\*,  
О. Н. Акулова\*, В. В. Преждо\*\*\*, С. А. Тюрин\*

\*Украинский научный центр охраны вод, Харьков

\*\*Харьковский государственный университет

\*\*\*Харьковский политехнический институт

Поступила в редакцию 29.06.93 г.

По данным электрического двулучепреломления и диэлектротометрии чистых жидких органических соединений и разбавленных бинарных растворов определены электрооптические константы веществ, характеризующихся широким диапазоном значений полярностей, высоко- и низкочастотных проницаемостей, поляризуемостей и их анизотропий. Достигнутое при этом соответствие расчетных и наблюдаемых постоянных Керра обеспечено введением в теорию Ланжевена–Борна новой модели внутреннего поля поляризованного молекулярного конденсата.

Эффект Керра является одним из наиболее чувствительных и точных методов исследования линейных и нелинейных поляризационных свойств молекул. Однозначная интерпретация этого явления требует существования теории, связывающей состав, строение вещества с его электрооптическими параметрами. Для газовых сред таковой, безусловно, является ориентационная теория Ланжевена–Борна. Молекулярно-статистическое описание эффекта Керра в конденсатах, основанное на теории молекулярных корреляций и межчастичных взаимодействий, предполагает знание многих опытных и расчетных величин и потому применимо лишь к небольшому числу хорошо изученных веществ. Между тем быстро растущая потребность в сведениях о поляризуемостях (в том числе и гиперполяризуемостях) все более сложных молекул обусловила определенный интерес к распространению ориентационной теории ЭДЛП на конденсированные среды путем введения в рассмотрение локальных полей. Связь последних с максвелловскими полями, задаваемыми, например, по Лоренцу, согласно молекулярно-статистической теории поляризации жидкости, является следствием обрезки диполь-дипольного пропагатора распределения внешнего поля в веществе.

В принципе, локальное поле может быть вычислено путем добавления к действующему полю слагаемых, обусловленных поляризацией среды. Это требует детальной информации обо всех молекулярных функциях распределения хотя бы для двух, трех и четырех частиц среды, что представляется в настоящее время невыполнимой задачей. Таким образом, очевидна актуальность модельных описаний, подразделяемых, в общем случае, на варьирование вклада в теорию ЭДЛП

поля Лоренца и использование физически более строгих и совершенных моделей локальных полей.

В настоящей работе приведены результаты теоретического описания эффекта Керра конденсированных молекулярных сред в рамках подхода Ланжевена–Борна путем привлечения разработанной нами ранее новой модели внутреннего поля. Экспериментальная часть представлена данными сопоставления постоянных ЭДЛП, рассчитанных по полученным соотношениям, с наблюдаемыми величинами двулучепреломления в жидкостях.

Статистическое распределение анизотропных молекул диэлектрического конденсата по различным независимым ориентациям во внешнем электрическом поле  $E$  определяется, как известно, функцией Больцмана  $f \sim \exp(-U/kT)$ . При этом полная энергия единичного объема электрически поляризованной среды, содержащего  $N$  молекул, есть  $U_{\Sigma} \sim \Pi_{\Sigma} E$ , где поляризация  $\Pi_{\Sigma}$  в отсутствие межчастичных взаимодействий представляет собой сумму ориентационной ( $\Pi_{ор} = \sum_{i=1}^N P_{ор_i}$ ) и упругой ( $\Pi_{упр} = \sum_{i=1}^N P_{упр_i}$ ) поляризаций молекул, вызванных внутренним полем  $E_c$ . Последнее было рассчитано нами в рамках внутреннего поля конденсированных сред [1], развивающей концепции реактивного поля модельного молекулярного поляризующегося сферического (с жестким центральным диполем) объема и локального распределения электрической индукции его ближайшего окружения. Так, составляющие эффективного молекулярного момента конденсата, поляризованного полем  $E_c$ , по направлениям

диполя  $\mu_0^*$  молекулы среды и внешнего поля  $E$  ( $\xi$  – мгновенный угол их взаимной ориентации) имеют вид:

$$\begin{aligned} m_\mu &= (1 + \alpha t) \mu_0^* + \alpha G^* \langle \cos \xi \rangle, \\ m_E &= \alpha G^* + \alpha R_0^* \langle \cos \xi \rangle; \\ G^* &= gE(1 - \alpha t)^{-1}, \quad R_0^* = t\mu_0^* = t\mu_0(1 - \alpha t)^{-1}, \\ \langle \cos \xi \rangle &= (1 + 1.5\alpha t) \mu_0^* G^* / 3kT, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\alpha$  – средняя динамическая поляризуемость молекул конденсата;  $g(\epsilon_0, \epsilon_\infty)$ ,  $t(\epsilon_0, \epsilon_\infty, a)$  – множители поля полости  $G^*$  и реактивного поля  $R_0^*$ , определенные в [2];  $\epsilon_0, \epsilon_\infty$  – низко- и высокочастотные проницаемости среды;  $a$  – радиус молекулярной полости, рассчитываемый по соотношению в [3];  $\mu_0$  – электрический момент свободной молекулы вещества.

Определим в явном виде функцию больцмановского распределения. Введем независимые системы координат: лабораторную  $\{\sigma\} = (x, y, z)$ , ось  $z$  которой направим вдоль внешнего электрического поля  $E$ , и молекулярные  $\{i\} = (1, 2, 3)$ , задаваемые системами главных осей молекулярных эллипсоидов поляризуемостей. Взаимные расположения  $\{i\}$  и  $\{\sigma\}$  описываются направляющими косинусами  $\cos[\chi(i, \sigma)] \equiv (i\sigma)$ , связанными с углами Эйлера  $\{\tau\} = (\varphi, \psi, \theta)$  известными соотношениями. Тогда составляющие молекулярных поляризаций вдоль внешнего поля запишутся, согласно (1), как:  $P_{\text{упр}_z} = \sum_i P_{\text{упр}_i} = \sum_i m_{E_i}(iz)$ ,  $P_{\text{оп}_z} = \sum_i P_{\text{оп}_i} = G^*(1 + 1.5\alpha t) \sum_{i,j} m_{\mu_i} \mu_{0j}^*(iz)(jz) / 3kT$ .

Вычислив мгновенную (в поле  $E$ ) энергию поляризованных молекулярных моментов  $U_\Sigma = U_{\text{оп}} + U_{\text{упр}}$ , в соответствии с условием  $U_\Sigma \ll kT$  разложим функцию  $\exp(-U_\Sigma/kT)$  больцмановского распределения в ряд по малому параметру и с точностью до квадратичных членов получим:

$$\begin{aligned} f(U, \tau) &= A \left\{ 1 + \frac{E^2}{2kT} g^* \times \right. \\ &\times \sum_i \left[ \alpha_i^e + (1 + 1.5\alpha t)^2 \frac{\mu_{0i}^{*2}}{kT} \right] (iz)^2 + \frac{E^2}{2k^2 T^2} g^* \times \\ &\times (1 + 1.5\alpha t)^2 \sum_{i,j} \mu_{0i}^* \mu_{0j}^* (iz)(jz) + \dots \left. \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где постоянная  $A$  определяется условием нормировки  $\int f(U, \tau) d\tau = 1$ ,  $d\tau = d\varphi d\psi d\theta \sin\theta$ ;  $\alpha_i^e$  – компоненты центросимметричного эрмитового тен-

зора II ранга  $A_{ij}^e$  низкочастотной (статической) поляризуемости молекул, приведенного к главным осям. В соответствии с теоремой о среднем значении функции направляющих косинусов после интегрирования найдем

$$\begin{aligned} A^{-1} &= 8\pi^2 \left\{ 1 + \frac{E^2}{6kT} g^* \times \right. \\ &\times \sum_i \left[ \alpha_i^e + (1 + 1.5\alpha t)^2 \frac{\mu_{0i}^{*2}}{kT} \right] + \dots \left. \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Наконец, с учетом малости, по сравнению с единицей, второго слагаемого в (3), подставив выражение для  $A$  в (2), больцмановское распределение полярных анизотропных молекул электрически поляризованного конденсата представим в виде:

$$\begin{aligned} f(U, \tau) &= \frac{1}{8\pi^2} \left\{ 1 - \frac{E^2}{6kT} g^* \times \right. \\ &\times \sum_i \left[ \alpha_i^e + (1 + 1.5\alpha t)^2 \frac{\mu_{0i}^{*2}}{kT} \right] + \frac{E^2}{2kT} g^* \times \\ &\times \sum_i \left[ \alpha_i^e + (1 + 1.5\alpha t)^2 \frac{\mu_{0i}^{*2}}{kT} \right] (iz)^2 + \dots \left. \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

(при расчетах (3), (4) опущены члены с сомножителями типа  $(iz)^{2k+1}$  и  $(iz)^{2k+1}(jz)^{2l+1}$ ;  $k, l = 0, 1, 2, \dots$ ).

Оптическая (высокочастотная) поляризуемость молекул консервативных систем, определяющая, в частности, оптические свойства поляризованного полем  $E$  конденсата, описывается также эрмитовым тензором II ранга  $A_{ij}^o$ , компоненты которого в общем случае зависят от поля:

$$\begin{aligned} A_{ij}^o &= \alpha_{ij}^o + \sum_k \alpha_{ij,k}^o E_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \alpha_{ij,kl}^o E_k E_l + \dots, \\ \alpha_{ij,k}^o &= (\partial A_{ij}^o / \partial E_k)_{E=0}, \\ \alpha_{ij,kl}^o &= (\partial^2 A_{ij}^o / \partial E_k \partial E_l)_{E=0}. \end{aligned} \quad (5)$$

Найдем среднестатистическое значение  $A_{ij}^o$  в лабораторной системе координат  $\{\sigma\}$ :  $\overline{A_{ij}^o} = \int f(U, \tau) A_{ij}^o(i\sigma)(j\sigma) d\tau$ . Второй и третий члены в (5) – эрмитовы (по индексам  $i, j$ ) тензоры III и IV рангов – связаны с линейным и квадратичным эффектами Штарка и описывают фойгтовские вклады в анизотропию оптической поляризуемости рассматриваемой среды. Вследствие малости этих эффектов (фойгтовские члены на три порядка меньше соответствующих ориентационных членов вынужденной оптической анизотропии среды вдали линии поглощения) указанными

слагаемыми можно пренебречь. Пусть  $E = E_z = E(kz)$ . Подставив в выражение, определяющее  $\overline{A_{\sigma\gamma}^{\circ}}$ , функцию распределения (4), с точностью до членов с  $E^2$ , получим:

$$\begin{aligned} \overline{A_{\sigma\gamma}^{\circ}} = & \frac{1}{8\pi^2} \int \left\{ \sum_{ij} \alpha_{ij}^{\circ} (i\sigma)(j\gamma) - g^* \frac{E^2}{6kT} \times \right. \\ & \times \sum_{ijk} \alpha_{ij}^{\circ} \left[ \alpha_k^e + (1 + 1.5\alpha t)^2 \frac{\mu_{0k}^{*2}}{kT} \right] (i\sigma)(j\gamma) + \\ & + g^* \frac{E^2}{2kT} \sum_{ijk} \alpha_{ij}^{\circ} \left[ \alpha_k^e + (1 + 1.5\alpha t)^2 \frac{\mu_{0k}^{*2}}{kT} \right] \times \\ & \left. \times (i\sigma)(j\gamma)(kz)^2 \right\} d\tau. \end{aligned} \quad (6)$$

Последующие вычисления средних значений направляющих косинусов ( $\overline{l\xi}$ ), входящих в (6), с учетом допущения (достаточно строгого для консервативных систем) о совпадении главных осей (1, 2, 3) эллипсоидов молекулярных высоко- и низкочастотных поляризуемостей приводит к результату:

$$\begin{aligned} \overline{A_{xx}^{\circ}} = \overline{A_{yy}^{\circ}} = \overline{\alpha^{\circ}} - \frac{E^2}{90kT} g^* \{ & (\alpha_1^{\circ} - \alpha_2^{\circ}) \times \\ & \times (\alpha_1^e - \alpha_2^e) + (\alpha_1^{\circ} - \alpha_3^{\circ}) (\alpha_1^e - \alpha_3^e) + \\ & + (\alpha_2^{\circ} - \alpha_3^{\circ}) (\alpha_2^e - \alpha_3^e) - \frac{(1 + 1.5\alpha t)^2}{kT} \times \\ & \times [ (\alpha_1^{\circ} - \alpha_2^{\circ}) (\mu_{01}^{*2} - \mu_{02}^{*2}) + \\ & + (\alpha_1^{\circ} - \alpha_3^{\circ}) (\mu_{01}^{*2} - \mu_{03}^{*2}) + \\ & + (\alpha_2^{\circ} - \alpha_3^{\circ}) (\mu_{02}^{*2} - \mu_{03}^{*2}) ] \} = \\ = \overline{\alpha^{\circ}} - \frac{g}{2(1 - \alpha t)} \left\{ \theta_1 - \left( \frac{1 + 1.5\alpha t}{1 - \alpha t} \right)^2 \theta_2 \right\} E^2, \\ \overline{A_{zz}^{\circ}} = \overline{\alpha^{\circ}} + \frac{g}{1 - \alpha t} \left\{ \theta_1 + \left( \frac{1 + 1.5\alpha t}{1 - \alpha t} \right)^2 \theta_2 \right\} E^2, \\ \overline{A_{xy}^{\circ}} = \overline{A_{xz}^{\circ}} = 0, \quad \overline{\alpha^{\circ}} = (\alpha_1^{\circ} + \alpha_2^{\circ} + \alpha_3^{\circ}) / 3. \end{aligned} \quad (7)$$

Следовательно, вынужденная анизотропия оптической поляризуемости молекул среды, подвергнутой воздействию внешнего электрического

поля  $E = E_z$ , в плоскости ( $yz$ ), перпендикулярной лучу света (ось  $x$  { $\sigma$ }-системы координат), есть

$$\begin{aligned} \overline{A_{zz}^{\circ}} - \overline{A_{yy}^{\circ}} = \alpha_{\parallel}^{\circ} - \alpha_{\perp}^{\circ} = \\ = \frac{3g}{2(1 - \alpha t)} \left\{ \theta_1^r + \left( \frac{1 + 1.5\alpha t}{1 - \alpha t} \right)^2 \theta_2^r \right\} E^2, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\theta_1^r$  и  $\theta_2^r$  – анизотропный и дипольный члены классической (газовой) теории эффекта Керра. В соответствии с опытно установленным фактом – для консервативных молекулярных сред при одинаковой ориентации главных осей  $A_{ij}^{\circ}$  и  $A_{kl}^e$  – с точностью до нескольких процентов [4] получим:

$$\begin{aligned} \overline{\alpha^e} / \overline{\alpha^{\circ}} = \alpha_{ij}^e / \alpha_{kl}^{\circ} = A = \\ = \begin{cases} (n_{\infty}^2 - 1)(n^2 - 1)^{-1} & \text{при } \mu_0 \neq 0, \\ (\epsilon_0 - 1)(n^2 - 1)^{-1} & \text{при } \mu_0 = 0, \end{cases} \end{aligned}$$

причем для слабополярных конденсатов ( $\epsilon_0 < 10$ )  $A \approx 1$ , а при  $10 < \epsilon_0 < 20A \approx 1.05 \dots 1.1$ . Поэтому в общем случае недиагонализированного тензора  $A_{ij}^{\circ}$  имеем

$$\theta_1^r = \frac{A}{45kT} \left\{ 2 \sum_{ij} \alpha_i^{\circ} \alpha_j^{\circ} - 6 \sum_{ij} \alpha_i^{\circ} \alpha_j^{\circ} \right\} = \frac{2A}{45kT} \gamma^2,$$

где  $\gamma^2$  – оптическая анизотропия.

Связь между оптической поляризуемостью молекул и показателем преломления среды устанавливает известное соотношение Лорентц–Лоренца. Последнее предполагает изотропию внутреннего поля световой волны в виде поля Лоренца ( $E_e = E(n^2 + 2)/3$ ). Вместе с тем, оптически изотропная среда, будучи помещенная в поляризующее электрическое поле, приобретает свойства одноосного кристалла. Проблема преобразования упомянутого соотношения применительно к анизотропным средам, обсуждаемая в литературе, нашла свое решение в экспериментальных исследованиях Вукса [5] оптической поляризации кристаллов: в анизотропном веществе действующее электрическое поле световой волны (поле Лоренца) остается практически изотропным. Таким образом,

$$3(n_{E_i}^2 - 1) = 4\pi N_{E_i} \alpha_{E_i}^{\circ} (n^2 + 2), \quad (9)$$

где  $n_{E_i}$  – показатель преломления поляризованного электрическим полем  $E$  вещества в  $i$ -м направлении ( $\parallel E - n_{E_i} = n_{E_{\parallel}}$  и  $\perp E - n_{\perp}$ );  $n^2 = \overline{n_{E_i}^2} = (n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2)/3 = n_{E=0}^2 = n^2$ ;  $N_{E_i} = N(1 + (\partial\epsilon_0/\partial p)_T E^2/8\pi)$  – число частиц единичного объема среды, обусловленное электрострикцией в  $i$ -м направлении;  $p$  – давление. Проведя

логарифмическое дифференцирование (9) и почленное деление на соотношение Лорентц-Лоренца, получим

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = 2\pi N(\alpha_{\parallel}^{\circ} - \alpha_{\perp}^{\circ}) (n^2 + 2) / 3, \quad (10)$$

где  $\alpha_{\parallel}^{\circ}$  и  $\alpha_{\perp}^{\circ}$  – оптические поляризуемости молекул в направлениях, параллельном вектору внешнего поля  $E$  и перпендикулярном к нему.

В соответствии с эмпирическим законом Керра  $K = \lim(\Delta n/nE^2)$ ,  $E \rightarrow 0$ , используя (8, 10), получим величину константы ЭДЛП молекулярного конденсата

$$K^* = \pi N(n^2 + 2) g^* [\theta_1^r + (1 + 1.5\alpha t)^2 \times \theta_2^r (1 - \alpha t)^{-2}] n^{-2} = \pi N(n^2 + 2) g^* \times [\theta_1^r + \theta_2^*] n^{-2} = \pi N C_L^{\circ} C_A^e (\theta_1^r + \theta_2^*), \quad (11)$$

где  $C^{\circ,e} = E_e^{\circ,e} / E^{\circ,e}$  определяются модельным описанием связи – максвелловские–локальные (высоко- и низкочастотные) поля в поляризованном конденсате: по Лоренцу –  $C_L^{\circ}$  и по [2] –  $C_A^e$ . Отметим, что выражение (11) отличается от соответствующих результатов ориентационной [6] и феноменологических [7, 8] теорий, содержащих множители  $C_L^{\circ}$  и  $C_L^e$ , не только первыми степенями  $C^{\circ,e}$ , но и видом дипольного члена  $\theta_2^*$ .

Одной из основных характеристик ЭДЛП вещества является молярная (не содержащая макроскопических величин) постоянная Керра, связанная с константой  $K^r$  молекулы в газофазном состоянии:  ${}_m K = {}_m K^r = K^r N^{-1} = 3\pi N_A (\theta_1^r + \theta_2^r)$ ; традиционно приводимая в литературе молярная постоянная конденсатов определяется как  ${}_m K^* = K^* n^2 M [C_L^{\circ} C_L^e \rho]^{-1}$  ( $N_A$  – число Авогадро,  $M$  и  $\rho$  – молекулярная масса и плотность). Соответствующая характеристика в нашем рассмотрении имеет вид

$${}_m K^* = 3K^* M n^2 (1 - \alpha t) [g(n^2 + 2)\rho]^{-1} = 3\pi N_A (\theta_1^r + \theta_2^*) = {}_m K^r + 15\pi N_A \alpha t (1 + 0.25\alpha t) (1 - \alpha t)^2 \theta_2^r. \quad (12)$$

Определение молекулярных электрооптических параметров путем измерения ЭДЛП газов (паров) не всегда представляется возможным. Практическое же решение этой задачи состоит в изучении эффекта Керра бесконечно разбавленных бинарных растворов.

Пусть условия опыта таковы, что наблюдаются как аддитивность по массовым долям  $x_2$  удельных констант компонент смеси

$${}_s K_0^* = x_i {}_s K_i^*, \quad {}_s K_i^* = {}_m K_i^* M_i^{-1} = 3\pi N_A M_i^{-1} [\theta_{i1}^r + (1 + 1.5\alpha_i t_i)^2 \theta_{i2}^r (1 - \alpha_i t_i)^{-2}],$$

так и линейные зависимости от  $x_2$  ( $x_2 < 0.02$ ) следующих измеряемых показателей раствора:

$$K_0^* = K_1^* (1 + \xi x_2), \quad \rho_0 = \rho_1 (1 + \beta x_2), \quad n_0 = n_1 (1 + \gamma x_2), \quad \epsilon_{00} = \epsilon_{01} (1 + \delta x_2), \quad (13)$$

индексы  $i, j$  обозначают:  $i = j = 0$  – раствор,  $i = 1$  – растворитель,  $i = 2$  – растворенное вещество. Обозначив  ${}_s \tilde{K}_i^* = {}_s K_i^* (1 - \alpha_i t_i)^{-1}$ ,  $i = 1, 2$ , условие аддитивности представим в виде

$$3K_0^* n_0^2 [g_0(n_0^2 + 2)\rho_0]^{-1} = x_2 {}_s \tilde{K}_2^* + (1 - x_2) {}_s \tilde{K}_1^*. \quad (14)$$

Используя отдельные экстраполяции (13), в результате дифференцирования (14) по  $x_2$  получим соотношение, определяющее по опытным данным диэлектromетрии и ЭДЛП растворов величину молярной постоянной Керра  ${}_m K_2^* \Big|_{x_2 \rightarrow 0} \equiv {}_{\infty}({}_m K_2^*)$  растворенного вещества:

$${}_{\infty}({}_m K_2^*) = \frac{3M_2(1 - \alpha_2 t_2) n_1^2}{g_1 \rho_1 (n_1^2 + 2)} K_1^* \{1 + \xi - \beta - \left[ \frac{\partial}{\partial x_2} \ln g_0 \right]_{x_2=0} - \frac{1}{1 - \alpha_1 t_1} \left[ \frac{\partial}{\partial x_2} \alpha_1 t_0 \right]_{x_2=0} + \left[ \frac{\partial}{\partial x_2} \alpha_1 t_0 \right]_{x_2=0} \} - F. \quad (15)$$

Для неполярных ( $\mu_1 = 0$ ) растворителей  $F = 0$ ; в случае же  $\mu_1 \neq 0$  с точностью до членов  $\sim (\alpha t)^2$

$$F = 15\pi N_A \frac{(1 + 1.5\alpha_1 t_1)(1 - \alpha_2 t_2) M_2}{M_1(1 - 4\alpha_1 t_1)} \times \theta_{2i}^r \left[ \frac{\partial}{\partial x_2} \alpha_1 t_0 \right]_{x_2=0}.$$

Отметим, что отсутствие для большинства полярных соединений достоверных данных о величинах компонент тензоров  $A_{ij}^{\circ}$  и  $\mu_{0i}$  с необходимостью ограничивает выбор объектов исследования классом веществ, молекулы которых обладают симметрией  $C_2, C_{2v}$  и выше (направление молекулярного диполя совпадает с одной из осей  $A_{ij}^{\circ}$ , являющейся осью симметрии). В этом случае дипольный член (7) имеет вид:  $\theta_2 \sim \mu_{0i}^{*2} (2\alpha_i^{\circ} + \alpha_j^{\circ} - \alpha_k^{\circ})$ ;  $i \neq j \neq k = 1, 2, 3$ . Параметры

**Таблица 1.** Опытные и расчетные величины постоянных Керра неполярных (1...8) и полярных (9...15) конденсированных органических соединений

№	Вещество	$B_3^* \times 10^8$ , ед. СГСЕ	$\Delta B_1^*$	$\Delta B_2^*$	$\Delta B_3^*$	$\Delta B_4^*$	$\Delta B_5^*$
1	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	6.800	1.513	1.474	0.818	0.172	0.254
2	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	6.211	1.154	1.446	0.776	0.169	0.067
3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3.552	1.529	1.456	0.803	0.169	0.254
4	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	1.106	0.448	0.383	0.199	0.128	0.191
5	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	0.713	0.234	0.174	0.128	0.084	0.297
6	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0.631	0.165	0.148	0.119	0.074	0.317
7	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	0.499	0.169	0.142	0.101	0.066	0.397
8	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0.452	0.011	0.008	0.006	0.004	0.285
9	CH <sub>3</sub> CN	481.48	39.886	12.176	5.129	0.754	2.629
10	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	198.23	4.917	1.973	0.426	0.109	0.189
11	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	193.23	10.544	4.715	1.621	0.288	0.167
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	110.84	2.257	1.017	0.725	0.194	0.116
13	H <sub>2</sub> O	38.00	15.300	6.524	2.363	0.317	0.520
14	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	7.26	0.409	0.371	0.206	0.096	0.315
15	CHCl <sub>3</sub>	-27.41	5.296	2.354	1.088	0.301	1.041

Примечание. 1 – 1,4-диметилбензол; 2 – 1,3,5-триметилбензол; 3 – бензол; 4 – додекан; 5 – октан; 6 – гептан; 7 – гексан; 8 – пентан; 9 – нитрил уксусной кислоты; 10 – пиридин; 11 – 2-пропанол; 12 – хлорбензол; 13 – вода; 14 – метилбензол; 15 – трихлорметан.

$\alpha_{ik}^o$  вычисляются по известным значениям  $\bar{\alpha}^o$  и  $\gamma^2$  с привлечением валентно-оптических схем.

С целью опытной проверки соотношений (11), (15) и сравнения с результатами расчетов по известным теориям ЭДЛП жидкостей нами были измерены постоянные Керра  $B_3^* = nK_3^* \lambda^{-1}$  ( $\lambda$  – длина волны анализирующего луча света, прошедшего изучаемый конденсат) ряда жидких органических соединений и бинарных, предельно разбавленных растворов, характеризующихся слабым межчастичным взаимодействием и широким диапазоном значений молекулярных полярностей, высоко- и низкочастотных проницаемостей, поляризуемостей (и их анизотропий). Экспериментальная установка и методика компенсационных измерений описаны в [9].

Сведенные в табл. 1, 2 результаты сравнения опытных и расчетных величин ЭДЛП ( $\Delta B_i^* = |B_3^* - B_{Ti}^*| B_{Ti}^{*1}$ ), газовых значений молярных констант Керра и определенных по ЭДЛП бинарных разбавленных растворов ( $\Delta_m K_2^r = |m K_2^r - \infty (m K_2^r)_i| m K_2^{r1}$ ), где, согласно (12), (15),  $\infty (m K_2^r)_i = \infty (m K_2^*)_i + F_i$ ,  $(m K_2^*)_i^r$  получены в рамках ориентационной теории с локальным полем Лоренца ( $i = 1$ ), Онсагера ( $i = 2$ ), Блока–Уолкера [10] ( $i = 3$ ), а также нашего рассмотрения (11), (15) с множи-

телем  $C_A^e$ , определенным в [2] ( $i = 4$ ). Здесь же приведены и результаты расчетов величин  $\Delta B_i^*$  по феноменологической теории Вукса [8] ( $i = 5$ ).

Согласно подходу Ланжевена–Борна, величина ЭДЛП неполярных веществ  $B \sim \gamma^2$ , что и подтверждается данными табл. 1 (соединения 1...8): значения оптических анизотропий C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> и пентана составляют 73.60 и 3.12A<sup>0</sup>. Более сложная зависимость постоянной  $B^*$  от молекулярных параметров характерна для полярных соединений ввиду ее аддитивности относительно ориентационного ( $\theta_1 > 0$ ) и дипольного ( $\theta_2 \geq 0$ ) членов (11). В общем случае имеет место корреляция между величиной ЭДЛП и молекулярным моментом (вещества 9...15, табл. 1):  $\mu_0$  молекул C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> и CH<sub>3</sub>CN равны соответственно 0.37 и 3.97D. Вместе с тем постоянные Керра веществ с близкими значениями молекулярных диполей могут заметно отличаться не только по абсолютной величине, но и по знаку. Например, ЭДЛП хлорбензола ( $\mu_0 = 1.72D$ ,  $\gamma^2 = 65.2A^0$ ) –  $B^* > 0$ , а трихлорметана ( $\mu_0 = 1.86D$ ,  $\gamma^2 = 9.27A^0$ ) –  $B^* < 0$ , так как у последнего  $\theta_2^* < 0$  и  $\theta_1^r < |\theta_2^*|$ . Перечисленные закономерности взаимосвязи параметров ЭДЛП и молекулярных характеристик присущи и для молярных постоянных Керра соединений (неполярных – 1...6 и полярных – 7...12, табл. 2), растворенных в неполярных средах. В частности,  $\gamma^2$  соединений C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> равны соответственно

Таблица 2. Молярные постоянные Керра неполярных (1...6) и полярных (7...12) веществ, растворенных в неполярных растворителях

№	Вещество	${}_m K^r \times 10^{12}$ , ед. СГСЕ	$\Delta_m K_{2_1}^r$	$\Delta_m K_{2_2}^r$	$\Delta_m K_{2_3}^r$	$\Delta_m K_{2_4}^r$
1*	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	36.74	0.614	0.457	0.206	0.098
2	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	31.10	0.559	0.429	0.194	0.084
3	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	30.19	0.546	0.404	0.187	0.073
4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	17.16	0.534	0.392	0.167	0.061
5	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	9.64	0.531	0.387	0.155	0.060
6	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	6.51	0.528	0.383	0.149	0.058
7**	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	332.1	1.909	0.998	0.672	0.253
8*	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	191.0	1.772	0.613	0.468	0.163
9*	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	53.6	1.857	0.754	0.551	0.188
10*	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	47.1	1.593	0.487	0.372	0.119
11*	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	39.3	1.456	0.482	0.349	0.098
12	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	33.0	1.434	0.479	0.223	0.087

Примечание. 1 – 1,3-дихлорбензол; 2 – 1,4-диметилбензол; 3 – 1,3,5-триметилбензол; 4 – бензол; 5 – октан; 6 – гептан; 7 – нитробензол; 8 – хлорбензол; 9 – нитрометан; 10 – 1,2-диметилбензол; 11 – 1,3-диметилбензол; 12 – метилбензол. Растворители: циклогексан ( $B_3^* = 0.648 \times 10^{-8}$  ед. СГСЕ), \* – тетрахлометан ( $B_3^* = 0.722 \times 10^{-8}$  ед. СГСЕ), \*\* – бензол ( $B_3^* = 3.415 \times 10^{-8}$  ед. СГСЕ).

106 и  $5.13A^0$ , а  $\mu_0$ ,  $\gamma^2$  нитробензола и метилбензола составляют 4.17D, 75A<sup>6</sup> и 0.37D, 47A<sup>6</sup>.

Данные табл. 1, 2 отражают фактическое влияние межчастичных взаимодействий, не учитываемых ориентационной теорией ЭДЛП, на величины электрооптических характеристик молекул конденсата и среды в целом. В этой связи отметим прямую корреляцию между значениями относительных погрешностей постоянных Керра ( $\Delta B_i^*$ ,  $\Delta_m K_{2_j}^r$ ), молекулярных моментов, высоко- и низкочастотных поляризуемостей и их анизотропий. Так, наибольшие величины  $\Delta_m K_{2_j}^r$  обнаружены в неполярных растворах 1,3-дихлорбензола, наименьшие – в растворах гептана. В полярных растворах ( $\mu_0 = 0$ ,  $\mu_0 \neq 0$ ) относительная погрешность молярных констант Керра растворенного C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> превышает таковую растворенного C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Отметим также систематическое преобладание величин растворенных полярных соединений (вещества 7...12, табл. 2) по сравнению с растворами неполярных компонент (вещества 1...6). Аналогичное заключение следует из анализа данных табл. 1. Относительная погрешность ЭДЛП C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> больше  $\Delta B_i^*$  CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, равно как и величина  $\Delta B_i^*$  нитрила уксусной кислоты является максимальной для всех изученных полярных конденсатов.

В рамках ориентационной теории эффекта Керра вышеописанные расхождения расчетных и опытных величин постоянных ЭДЛП обусловлены в основном адекватностью модельных

описаний как взаимосвязи максвелловских и локальных полей, так и анизотропии молекулярных поляризуемостей. Введение в теорию ЭДЛП конденсированных сред внутреннего поля Онсагера, в неявной форме отражающего межчастичные взаимодействия за счет поля реакции, несколько улучшают, по сравнению с использованием поля Лоренца, результаты расчета постоянных двулучепреломления:  $\Delta B_2^* < \Delta B_1^*$  и  $\Delta_m K_{2_2}^r < \Delta_m K_{2_1}^r$

характерны для всех исследованных чистых органических соединений и разбавленных бинарных (полярных и неполярных) растворов. Аналогичная тенденция обнаружена нами и в случае учета модельного описания диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  на границе – онсагеровская полость – континуум плавной функцией [10]:  $\Delta B_3^* < \Delta B_2^*$  и  $\Delta_m K_{2_3}^r < \Delta_m K_{2_2}^r$ .

Наконец, в результате последовательного рассмотрения индукционно-ориентационного вклада реактивного поля в потенциальную энергию частиц электрически поляризованного конденсата, отличия величин молекулярных моментов жидкости от соответствующих газофазных значений, а также локального (молекулярного) распределения электрической индукции среды, обнаружено, что:  $\Delta B_4^* < \Delta B_3^*$  и  $\Delta_m K_{2_4}^r < \Delta_m K_{2_3}^r$ . Отражением

факта неявного учета в теории ЭДЛП перечисленными модельными описаниями локального поля и электрической поляризации конденсата межчастичных взаимодействий, может служить и

упомянутое выше сопоставление данных табл. 1, 2 для неполярных и полярных соединений.

Таким образом, результаты различных теоретических подходов при расчетах постоянных ЭДЛП жидкостей (чистых и разбавленных бинарных растворов) со слабым межмолекулярным взаимодействием, в соответствии с представленными здесь фактическими данными, обнаруживают следующую закономерность:

$$\Delta B_{1, \Delta_m K_{2_1}^*} > \Delta B_{2, \Delta_m K_{2_2}^*} > \Delta B_{3, \Delta_m K_{2_3}^*} > \Delta B_{4, \Delta_m K_{2_4}^*}.$$

Данная последовательность указывает на достоверность и оправданность физических допущений, заложенных в основу разработанной нами модели локального поля и использования ее в теории ЭДЛП конденсатов. Вместе с тем перспективными представляются дальнейшие исследования, направленные на поиск адекватных опыту соотношений, определяющих энергию молекул поляризованной электрическим полем среды с учетом межчастичных взаимодействий. Развитие такого подхода, в сравнении с результатами молекулярно-статистического описания эффекта Керра конденсированных сред, несомненно, интересно с точки зрения практической физикохимии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасова Г.В. Эффект Керра и дипольные моменты молекул жидких диэлектриков: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков, 1991. 25 с.
2. Тюрин С.А., Хащина М.В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 114.
3. Городыцкий В.А., Бахишев Н.Г., Кардашина Л.Ф. // Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. 1975. Вып. 1. С. 63.
4. Верещагин А.Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 177 с.
5. Вукс М.Ф., Рождественская Т.Б., Эйднер К.П. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. № 5. С. 114.
6. Filipczuk S., Khanarian G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. V. 77. № 3. P. 477.
7. Замков В.А. Оптические исследования в жидкостях и растворах. Ташкент: Наука, 1965. С. 128.
8. Вукс М.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 21. № 6. С. 667.
9. Преждо В.В., Хащина М.В., Замков В.А. Электрооптические исследования в физике и химии. Харьков: Выща школа, 1982. 152 с.
10. Block H., Walker S.M. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 19. № 3. P. 363.



ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.8

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ВЫХОД СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
ПРИ КАВИТАЦИИ В ПОТОКЕ

© 1994 г. М. А. Маргулис\*, Ю. А. Корнеев\*\*, С. В. Демин\*\*, В. С. Вербанов\*\*

\*Всероссийский научно-исследовательский институт органического синтеза, Москва

\*\*Омский медицинский институт.

Поступила в редакцию 12.08.93 г.

Получены основные соотношения для определения энергетического выхода сонолюминесценции (СЛ), возникающей при гидродинамической кавитации. Получены зависимости коэффициента кавитационного использования энергии потока и коэффициента полезного действия СЛ при гидродинамической кавитации от скорости потока.

Слабое свечение, возникающее в жидкостях при кавитации, рассматривается как одна из возможных форм превращения механической энергии в энергию оптического излучения. Эта характеристика дает весьма важную информацию при исследовании природы первичных и вторичных элементарных процессов, сопровождающих кавитацию [1, 2]. Физическая сущность механизмов оптического излучения является по своей природе универсальной. При акустической кавитации образование, пульсация, расщепление и электрические явления в парагазовых кавернах возникают в результате действия двух факторов – среднего статического давления в покоящейся жидкости и периодически меняющегося давления в точках звуковой волны. При этом наблюдаются такие высокоэнергетические процессы, как химические реакции, соновспышки, ударные волны и другие эффекты [1, 2].

Гидродинамическая кавитация является результатом совместного действия среднего статического давления в движущейся жидкости и непериодических случайных скачков давления в турбулентных потоках. Гидродинамическую кавитацию сопровождают многие из тех же сопутствующих явлений, что и акустическую; при этом возникают или интенсифицируются многие звукохимические реакции [1]. Поэтому, помимо самостоятельного научного и прикладного интереса, эти процессы важны для понимания природы различных типов кавитационных явлений и сопровождающих их эффектов. Сонолюминесценции (СЛ) при гидродинамической кавитации посвящено сравнительно мало работ [3 - 8], хотя СЛ в турбулентном потоке обнаружена еще в 1947 г. [3].

Особый интерес представляют количественные энергетические соотношения при возникновении СЛ в турбулентном потоке. Исследований такого плана в литературе нами не обнаружено. Насколько нам известно, в литературе отсутствует

также описание методических подходов к энергетической оценке СЛ при гидродинамической кавитации, хотя актуальность таких исследований несомненна как в теоретическом аспекте – раскрытие механизмов гидродинамической кавитации, – так и для практического использования СЛ в технике, биологии, медицине и других областях. В данной работе предпринята попытка определения энергетического выхода СЛ при гидродинамической кавитации и изучена ее зависимость от скорости потока жидкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экспериментов подробно изложена в наших работах [7, 8]. С помощью центробежного насоса производительностью 45 м<sup>3</sup>/ч и напором 30 м в гидродинамическом контуре длиной 6 м создавался поток исследуемой жидкости. Скорость движения жидкости  $v$  при обтекании препятствия в проточной кювете, имеющей форму трубы Вентури, поддерживали в сечении кюветы над препятствием в пределах от 10 до 22 м/с. В конструкцию гидродинамического контура введена буферная емкость для заполнения гидродинамического контура жидкостью и ее дегазации.

Соновспышки при гидродинамической кавитации обладают весьма низкой интенсивностью свечения. Нестационарная локализация быстропротекающих кавитационных событий и соновспышек в связи с неоднородностью гидродинамических параметров турбулентного течения затрудняет регистрацию спорадически возникающей СЛ. Сверхслабые световые потоки и их дискретность требуют применения методики счета отдельных фотонов одноэлектронными приемниками [7, 8]. Основным анализирующим устройством оптико-электронного комплекса является многоканальный амплитудный анализатор импульсов АИ-1024-95 с выводом информации на экран дисплея анализатора в аналоговой или

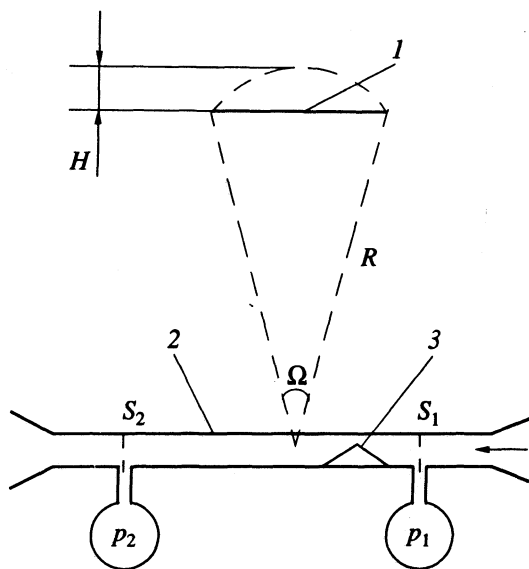


Рис. 1.

цифровой форме или на ЭВМ. Для питания ФЭУ и создания одноэлектронного режима работы анализатора использовали модули из стандарта электронной аппаратуры КАМАК.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергетический выход СЛ при гидродинамической кавитации – свето-гидродинамический коэффициент полезного действия  $\eta_r$  – можно выразить как отношение

$$\eta_r = W_\phi / W, \quad (1)$$

где  $W_\phi$  – суммарная мощность квантов, излучаемых при кавитации,  $W$  – общая мощность потока, теряемая в объеме проточной кюветы между рассматриваемыми сечениями. Затраченная мощность расходуется на преодоление сил сопротивления внутреннего трения, на нагревание жидкости, и только часть ее идет на создание кавитации. Коэффициент полезного действия (КПД) сонолюминесценции выражали как произведение коэффициента кавитационного использования к энергии потока на коэффициент световой активности кавитации  $\epsilon$

$$\eta_r = \kappa \epsilon, \quad (2)$$

где  $\kappa = W_\kappa / W$ , а  $\epsilon = W_\phi / W_\kappa$  (здесь  $W_\kappa$  – мощность потока, расходуемого на создание кавитационного поля).

Вычисление энергии СЛ производилось на основании интегрирования спектральной интенсивности излучения в элементе телесного угла  $d\Omega$  по направлению  $\Omega$  [1].

В работе [8] нами обнаружено, что при гидродинамической кавитации свет излучается из довольно узкой области оптической кюветы. Поскольку кавитационное поле оказывалось

расположенным симметрично относительно фотокатода и на достаточно большом расстоянии от него, нами сделано допущение, что интегрирование по объему с достаточной точностью можно свести к регистрации фотонов, излучаемых практически из одной точки – центра кавитационной области внутри телесного угла  $\Omega$ , определяемого площадью фотокатода ФЭУ (рис. 1). Суммирование по длинам волн излучения заменялось усреднением длины волны по спектральным характеристикам ФЭУ ( $\bar{\lambda} = 410$  нм). Таким образом, измеряемая мощность суммарного потока СЛ равнялась

$$W_{\text{изм}} = h \frac{c}{\bar{\lambda}} \dot{N},$$

где  $\dot{N}$  – количество квантов, ежесекундно регистрируемых ФЭУ при кавитации, а  $hc/\bar{\lambda}$  – энергия усредненного кванта. Общая мощность потока СЛ, излучаемого кавитирующей жидкостью по всем направлениям, вычислялась по формуле

$$W_\phi = K_1 K_2 \frac{hc}{\bar{\lambda}} \dot{N}, \quad (3)$$

где коэффициент  $K_1$  определялся на основании геометрических факторов (рис. 1) отношением полного телесного угла  $4\pi$  к телесному углу  $\Omega$ :

$$K_1 = \frac{4\pi R^2}{2\pi R H} = \frac{2R}{H}, \quad (4)$$

а  $K_2$  – квантовый выход фотокатода ФЭУ. В условиях наших экспериментов  $K_1 = 732$ ,  $K_2 = 6.5$  (по паспортным данным ФЭУ).

Общая потеря мощности потока на участке между сечениями 1, 2 проточной кюветы определялась на основании закона сохранения энергии для реальной жидкости:

$$p_1 \Delta V = p_2 \Delta V + E_0,$$

где  $p_1$  и  $p_2$  – величины статического давления соответственно в сечениях 1, 2 (площади сечения  $S$  одинаковы);  $E_0$  – энергия потока, теряемая на этом участке. Поскольку  $\Delta V/t = vS$ , мощность потока, теряемая между сечениями 1, 2, равна

$$W = (p_1 - p_2) vS, \quad (5)$$

где  $v$  – скорость течения жидкости в проточной кювете.

Зависимость мощности по формуле (5) от скорости представлена на рис. 2. Точками на графике обозначены экспериментальные данные, линии проведены на основании расчета экспериментальных данных по методу наименьших квадратов для линейной зависимости. Как видно из рисунка, график можно разделить на два участка с различной скоростью нарастания теряемой мощности в зависимости от скорости потока жидкости. Этот эффект можно объяснить тем, что при определенной скорости потока  $v_n$ , соответствующей точке перегиба, за препятствием возникает кавитация.

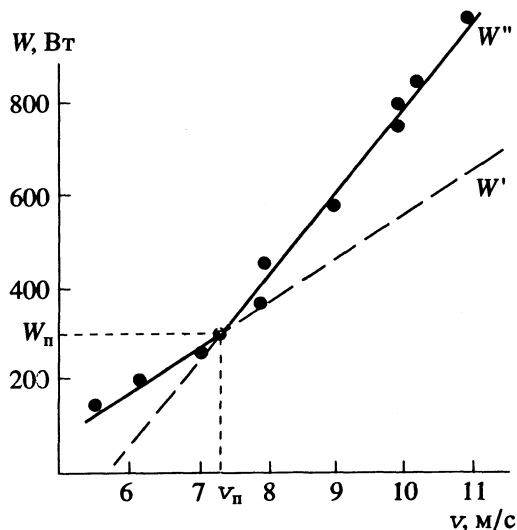


Рис. 2.

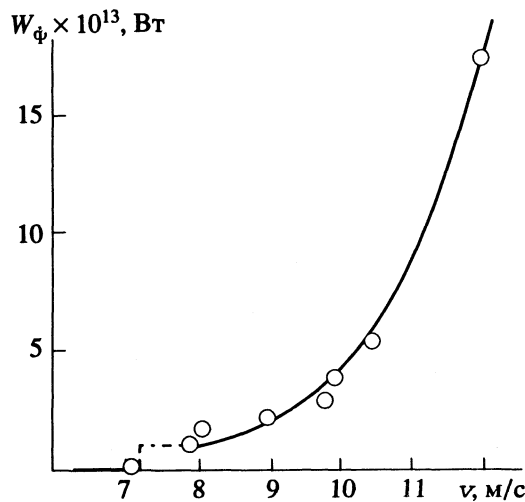


Рис. 3.

Зависимость между  $W$  и  $v$  на обоих участках может быть представлена в виде двух линейных уравнений с постоянными коэффициентами  $a', a'', b', b''$ :

$$W' = a' + b'v, \quad (6)$$

$$W'' = a'' + b''v. \quad (7)$$

Совместное решение этих уравнений позволило определить координаты точки перегиба: пороговую скорость  $v_n$  в общем сечении кюветы, при которой за препятствием начинается кавитация, и потерю мощности  $W_n$  при этой скорости. В условиях наших экспериментов:  $v_n = 7.2$  м/с,  $W_n = 284$  Вт. Критическая скорость перехода ламинарного течения в турбулентное определялась в сечении кюветы над препятствием, которое в два раза меньше общего сечения кюветы, т.е.  $v_{кр} = 14.4$  м/с.

Экстраполяция графической зависимости  $W(v)$  для первого участка на  $v > v_n$  (штриховая линия) выражает потерю мощности потока и позволяет оценить мощность, идущую на создание кавитационного поля. В точке перегиба

$$W_n = a' + b'v_n = a'' + b''v_n. \quad (8)$$

Величины  $v_n$  и  $W_n$  определяются из экспериментальных данных (рис. 2). Поэтому можно найти полную мощность, теряемую на участке перепада давления

$$W = W_n + b(v - v_n)'''. \quad (9)$$

Мощность потока, которая используется на создание кавитации, при  $v > v_n$  равна

$$W_k = W'' - W' = (b'' - b')(v - v_n). \quad (10)$$

Зависимость рассчитанной по формуле (3) мощности потока СЛ при гидродинамической кавитации от скорости жидкости в проточной кювете (рис. 3) аналогична параболической зависимости потока СЛ и скорости звукохимических

реакций от интенсивности ультразвука [1]: до пороговой скорости  $v_n$  они равны нулю. Затем в момент достижения развитой кавитации осуществляется скачок этих величин от нуля до некоторых минимальных значений  $\dot{N}_m, v_m$ . По аналогии с ультразвуковой СЛ [1] для гидродинамической кавитации можно зависимость  $W_\phi$  от скорости потока при  $v > v_n$  представить в следующем виде:

$$W_\phi \approx f_r \text{КЕ} \frac{A(v - v_n)^2}{1 + lA(v - v_n)},$$

где  $f_r$  – удельный энергетический выход СЛ при гидродинамической кавитации,  $A$  – коэффициент Розенберга для функции кавитационных потерь [9],  $l$  – длина кавитационной области. При  $v$ ,

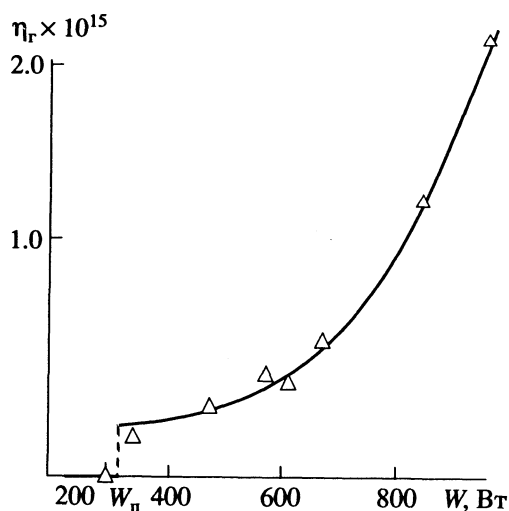


Рис. 4.

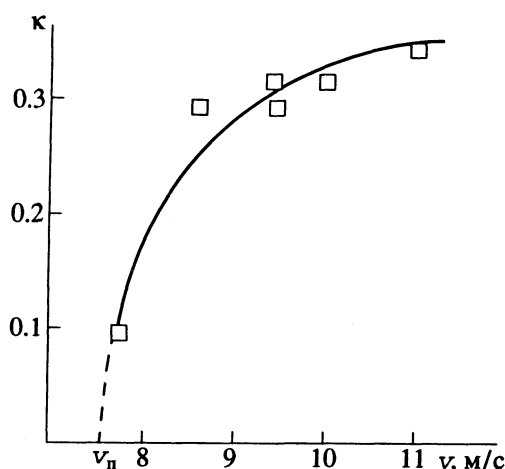


Рис. 5.

немного большей  $v_n$ ,  $lA(v - v_n) \ll 1$  и  $W_\phi$  пропорциональна  $(v - v_n)$ .

Энергетические коэффициенты при условии  $v > v_n$  с учетом соотношений (1), (2), (8) - (10) можно выразить формулами

$$\eta = \frac{[W_n + b''(v - v_n)] [1 + lA(v - v_n)]}{f_r A (v - v_n)^2}, \quad (11)$$

$$\kappa = \frac{(b'' - b')(v - v_n)}{W_n + b''(v - v_n)}, \quad (12)$$

$$\varepsilon = \frac{[W_n + b''(v - v_n)]^2 [1 + lA(v - v_n)]}{f_r A (v - v_n)^3 (b'' - b)}. \quad (13)$$

При достаточно большой скорости потока  $v \gg v_n$  получаем  $lA(v - v_n) \gg 1$ ,  $b''(v - v_n) \gg W_n$  и

$$\eta_r \approx b'' l / f_r = \text{const}, \quad (14)$$

$$\kappa \approx \frac{b'' - b'}{b''} = \text{const}, \quad (15)$$

$$\varepsilon \approx \frac{b''^2 l}{f_r (b'' - b')}. \quad (16)$$

Экспериментальная зависимость КПД сонолюминесценции при гидродинамической кавитации  $\eta_r$  в воде от скорости потока представлена на рис. 4. Энергетический КПД сонолюминесценции при

гидродинамической кавитации ( $10^{-15}$  -  $10^{-16}$ ) оказался приблизительно на пять порядков ниже светоакустического КПД при ультразвуковой кавитации ( $10^{-10}$  -  $10^{-11}$ ) [10, 11]. Причиной такого соотношения этих величин может быть то, что в акустическом поле пульсации кавитационного пузырька могут за фиксируемый отрезок времени совершаться многократно с частотой ультразвуковых колебаний. При гидродинамической кавитации достоверно осуществляется только однократное попадание зародыша кавитации в зону действия пульсирующего давления в турбулентном потоке.

Зависимость коэффициента кавитационного использования энергии потока при гидродинамической кавитации  $\kappa$  от скорости движения жидкости (воды) в проточной кювете представлена на рис. 5. Интересно, что эта зависимость и величина  $\kappa$  достаточно близки к величинам, полученным при помощи радиометрических измерений для плоского магнитострикционного излучателя:  $\kappa$  начинает отличаться от нуля после прохождения порога кавитации и постепенно возрастает до 0.2 [9].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1968.
2. Ultrasound: Its chemical, physical and biological effects / Ed. by K.S. Suslick. N.Y.: Plenum Press, 1988.
3. Константинов В.А. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. С. 259.
4. Jarman P.D., Taylor K.J. // Brit. J. Appl. Phys. 1964. V. 15. P. 321.
5. Jarman P.D., Taylor K.J. // Ibid. 1965. V. 10. P. 675.
6. Peterson F.B., Anderson T.P. // Phys. Fluids. 1967. V. 10. № 4. P. 876.
7. Вербанов В.С., Маргулис М.А., Демин С.В. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3357.
8. Маргулис М.А., Корнеев Ю.А., Демин С.В., Вербанов В.С. // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 764.
9. Розенберг Л.Д. // Мощные ультразвуковые поля. М.: Наука, 1968.
10. Курочкин А.К., Смородов Е.А., Валитов Р.Б., Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1239.
11. Левковский Ю.Л., Чалов А.В. // Акуст. журн. 1978. Т. 24. С. 221.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.8

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВЫХОДА  
СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ УЛЬТРАЗВУКА

© 1994 г. М. А. Маргулис\*, Ю. А. Корнеев\*\*, С. В. Демир\*\*, В. С. Вербанов\*\*

\*Всероссийский научно-исследовательский институт органического синтеза, Москва

\*\*Омский медицинский институт

Поступила в редакцию 12.08.93 г.

Проведено экспериментальное исследование сонолюминесценции (СЛ), возникающей в воде при облучении ультразвуком малых интенсивностей. Изложены результаты экспериментального определения энергетического выхода акустической СЛ в зависимости от интенсивности ультразвука.

Несмотря на большое число экспериментальных и обобщающих работ, посвященных кавитации в жидкостях [1, 2], некоторые теоретические и практические аспекты этого явления до сих пор не выяснены. В качестве фактора, отражающего взаимодействие ультразвуковой энергии с жидкостью, во многих случаях используется сонолюминесценция (СЛ). По сравнению с другими химическими и физико-химическими процессами, сопровождающимися кавитацией (звуковые волны, эрозия, химические реакции и др.), сонолюминесценция предпочтительнее по той причине, что она обладает высокой чувствительностью и безынерционностью и для ее регистрации не требуется вмешательство в кавитационное поле. Применение СЛ для этих целей сдерживается тем, что до настоящего времени нет единого мнения о механизме преобразования энергии ультразвуковых волн в световую при возникновении кавитации. Количественная оценка энергетического выхода СЛ при акустической кавитации может дать дополнительные сведения о природе СЛ. Первые такого рода оценки осуществлялись в работе [3] при частоте 20 кГц. Однако исследование СЛ проводили при большой фиксированной интенсивности ультразвука, когда в кавитационном поле активными являются практически все кавитационные пузырьки.

В данной работе определяли энергетический выход ультразвуковой СЛ в зависимости от интенсивности акустических колебаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В качестве источника энергии для получения ультразвука использовали медицинский терапевтический аппарат УТС-1М (1), генерирующий электрические колебания с частотой 880 кГц. Акустические колебания от пьезо-керамического излучателя (2) передавались в

цилиндрическую термостатированную при 25°C кювету (3), заполненную 20 см<sup>3</sup> исследуемой жидкости. В условиях наших экспериментов интенсивность ультразвука изменялась дискретно от 0.02 до 1.0 Вт/см<sup>2</sup>. Измерение светового потока СЛ начинали после достижения стационарного уровня свечения.

Сонолюминесценцию регистрировали фотоприемником ФЭУ-143 (4), работающим в режиме счета фотонов. В качестве источника анодного напряжения ФЭУ использовали стабилизированный высоковольтный выпрямитель (5). Анализирующая часть установки содержит многоканальный амплитудный анализатор импульсов АИ-1024-95 (6), позволяющий считать выходные импульсы ФЭУ в последовательных временных интервалах, накапливать информацию с числовым представлением параметров процесса, складывать или вычитать информацию, записанную в двух или нескольких секциях запоминающего устройства, выводить информацию на экран дисплея в аналоговой или цифровой форме, а также выводить данные на ЭВМ (7) для последующего количественного анализа. Для предварительного усиления слабых выходных импульсов ФЭУ и для задания режимов счета импульсов использовали модули из стандарта электронной аппаратуры КАМАК (8).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Светоакустический коэффициент полезного действия (КПД) СЛ определяли как отношение суммарной мощности квантов, излучаемых при кавитации  $W_{\phi}$ , к мощности ультразвука  $W$ , поглощаемой исследуемой жидкостью:

$$\eta_{ca} = W_{\phi} / W. \quad (1)$$

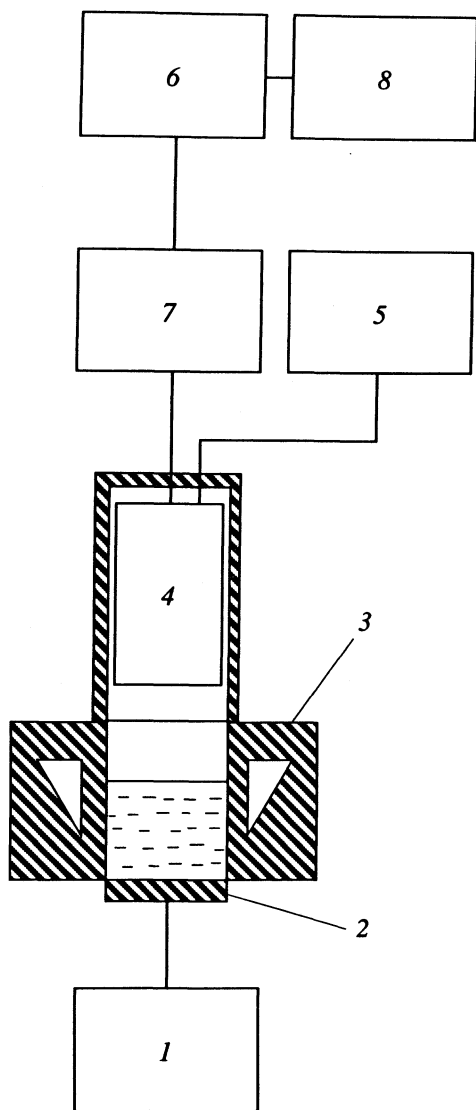


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

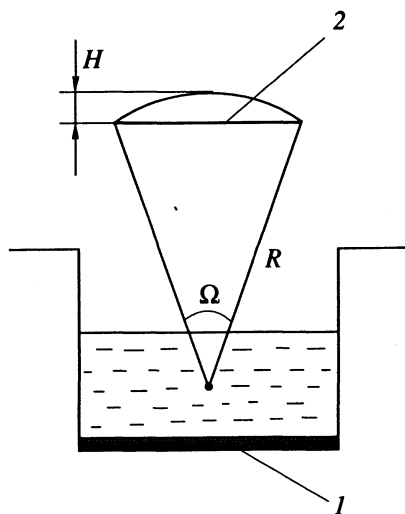


Рис. 2. Схема расположения основных узлов установки при определении энергетического выхода СЛ.

Поток СЛ определяется формулой [2]

$$W_{\text{изм}} = \int_{\nu} \int_0^{\nu + \Delta\nu} \int_{\Omega} I_{\nu}(\vartheta, \varphi) d\nu \cos \vartheta d\Omega \frac{ndV}{i}, \quad (2)$$

где  $I_{\nu}(\vartheta, \varphi)$  – спектральная интенсивность излучения в частотном интервале от  $\nu$  до  $\nu + \Delta\nu$ , за 1 с в элементе телесного угла  $d\Omega$  по направлению  $\Omega$  для полярных углов  $\vartheta, \varphi$ ;  $n$  – концентрация кавитационных пузырьков, в объеме кавитационной области  $V$ ;  $i$  – среднее число пульсаций пузырьков. Поскольку кавитационное поле расположено симметрично относительно излучающей пьезокерамической пластинки 1 и фотокатода ФЭУ 2 (рис. 2) и на достаточно большом расстоянии от него, интегрирование по объему с достаточной точностью можно свести к регистрации фотонов, излучаемых из центра кавитационной области внутри телесного угла  $\Omega$ , определяемого площадью фотокатода. Суммирование по спектральному составу излучения заменялось усреднением длины волны по паспортным данным ФЭУ ( $\bar{\lambda} = 410$  нм). Таким образом, измеряемая мощность потока СЛ равна

$$W_{\text{изм}} = \dot{N}_{\phi} hc / \bar{\lambda}, \quad (3)$$

где  $\dot{N}_{\phi}$  – число квантов, регистрируемых ежесекундно,  $hc / \bar{\lambda}$  – энергия усредненного кванта.

Общая мощность  $W_{\phi}$  потока СЛ, излучаемая по всем направлениям, вычислялась с учетом коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$ :

$$W_{\phi} = K_1 K_2 W_{\text{изм}},$$

где  $K_1$  равен отношению полного телесного угла  $4\pi$  к телесному углу  $\Omega$ , определяемому отношением полной площади сферы к площади сегмента сферы, ограниченного фотокатодом (рис. 2),

$$K_1 = 2R/H.$$

В условиях наших экспериментов  $K_1 = 87.6$ . Коэффициент, определяемый квантовым выходом фотокатода ФЭУ,  $K_2 = 6.5$  (паспортные данные ФЭУ). В настоящее время наиболее точным методом определения общей мощности  $W$ , поглощаемой жидкостью, является сравнительный калориметрический метод [2], который применялся и в данной работе. Таким образом, формулу для расчета светоакустического КПД можно представить в следующем виде:

$$\eta_{\text{са}} = \frac{2RK_2 hc N_{\phi}}{H \bar{\lambda} W}. \quad (4)$$

Результаты проведенных экспериментов представлены на рис. 3. При возрастании интенсивности ультразвука от 0.02 до 1 Вт/см<sup>2</sup> величина КПД сонолюминесценции возрастала от  $4.6 \times 10^{-14}$  до  $8.7 \times 10^{-11}$ . Полученная зависимость  $\eta_{\text{са}}$  (1)

соответствует зависимости мощности сонолюминесценции  $W_\Phi$  от интенсивности ультразвука, полученной теоретически [2]:

$$W_\Phi = f_0 \left[ \frac{A(I - I_n)^2}{1 + lA(I - I_n)} + \frac{E_1 n_\infty^M}{T_0} + c_n \right], \quad (5)$$

где  $A$  – коэффициент в уравнении Розенберга для функции потерь акустической энергии;  $I_n$  – интенсивность, соответствующая порогу развитой кавитации;  $l$  – характерная длина кавитационной области;  $E_1$  – энергия, выделяющаяся внутри одного кавитационного пузырька;  $n_\infty^M$  – минимальная концентрация кавитационных пузырьков в стационарном состоянии;  $c_n$  – величина функции потерь при  $I_{\min} < I < I_n$ ;  $T_0$  – период акустических колебаний;  $f_0$  – удельный энергетический выход светового излучения. При развитой кавитации, когда  $I \gg 1$  Вт/см<sup>2</sup>, и больших величинах  $l$  общую гиперболическую зависимость (5) можно хорошо аппроксимировать линейной:

$$W_\Phi \approx \frac{f_0}{l} (I - I_n), \quad (6)$$

что соответствует экспериментальным результатам, полученным многими исследователями. Так как  $\eta_{ca} = W_\Phi / IS$ , коэффициент полезного действия  $\eta_{ca}$  не должен зависеть от интенсивности ультразвука. При малой интенсивности, при  $I < 1.0$  Вт/см<sup>2</sup>, как в условиях наших экспериментов, когда  $lA(I - I_n) \ll 1$ , но  $I > I_n$ ,

$$W_\Phi \approx f_0 A (I - I_n)^2. \quad (7)$$

С учетом того, что  $\eta_{ca} = W_\Phi / IS$ , зависимость  $\eta_{ca}$  от интенсивности должна быть линейной, что соответствует полученной экспериментально кривой (рис. 3). При весьма малых интенсивностях, вблизи порога кавитации, зависимость  $\eta_{ca}(I)$  близка к параболической. В соответствии с формулой (5) при  $I = I_n$  наблюдается скачкообразное увеличение  $W_\Phi$  и соответственно  $\eta_{ca}$ . При  $I_{\min} \approx 0.01$  Вт/см<sup>2</sup>  $< I < I_n$  значение  $W_n$  равно предпороговой величине и  $\eta_{ca} \approx 4.6 \times 10^{-14}$ .

Каков же физический смысл полученных соотношений и экспериментальных зависимостей? Общее число стационарных кавитационных пузырьков  $n_\infty(I)$  при  $I > I_n$  в определенных пределах пропорционально акустической мощности и описывается формулой Мессино [4]

$$n_\infty(I) = a_0(I - I_n), \quad (8)$$

где  $a_0 = \text{const}$ . Энергия  $E_1(I)$ , выделяющаяся при электрическом пробое одного кавитационного

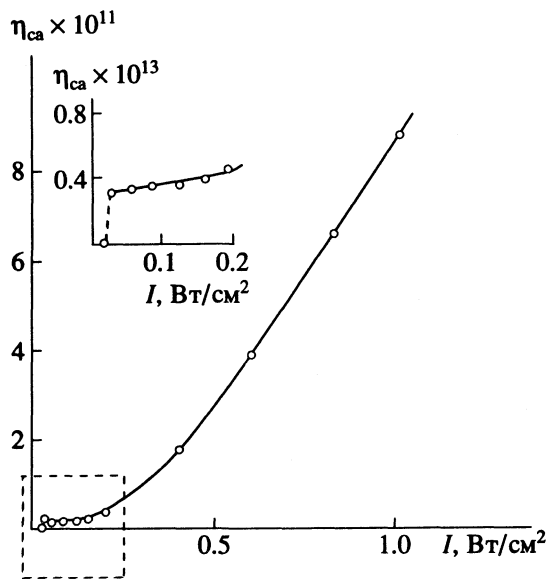


Рис. 3. Зависимость светоакустического КПД от интенсивности ультразвука.

пузырька, также пропорциональна интенсивности ультразвука [5]:

$$E_1(I) = \frac{2AT_0}{a_0} (I - I_n). \quad (9)$$

Поэтому при малых интенсивностях  $\eta_{ca}$  пропорционален  $I$ . По мере увеличения интенсивности ультразвука формула (8) перестает выполняться и  $\eta_{ca} \approx \text{const}$ . По-видимому, при весьма высоких интенсивностях перестает выполняться и формула (9), и по мере приближения к этому пределу мощность СЛ, а следовательно и коэффициент полезного действия  $\eta_{ca}$ , должны снижаться.

В работе [3] КПД сонолюминесценции при 60 Вт был равен  $4.4 \times 10^{-11}$ , что ниже, чем максимальный КПД в данной работе ( $8.7 \times 10^{-11}$ ), хотя более точного совпадения трудно ожидать при использовании существенно более высокой частоты ультразвуковых волн и различных методических подходов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флин Г. // Физическая акустика / Под. ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1967. С. 7.
2. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986.
3. Курочкин А.К., Смородов Е.А., Валитов Р.Б., Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1239.
4. Messino D., Sette D., Vanderlingh F. // J. Acoust. Soc. Amer. 1963. V. 35. P. 1575.
5. Маргулис М.А. // Акуст. журн. 1976. Т. 22. С. 261, 558.

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 542.8

### О ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

© 1994 г. В. И. Гибалов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*  
Поступила в редакцию 02.08.93 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований барьерного разряда. Определены такие понятия, как микроразряд и серия микроразрядов. Получены данные по величине заряда, переносимого в канале микроразряда, распределения его, вольт-амперные характеристики барьерного разряда. Продемонстрировано влияние параметров разрядной ячейки на указанные величины.

Барьерный разряд (БР) – это разряд при давлении, близком к атмосферному, в газовой полости между двумя проводящими электродами, из которых хотя бы один покрыт диэлектриком. При подаче переменного напряжения на электроды такой разрядной ячейки в газовом промежутке протекает электрический ток. Если напряжение на газовом промежутке меньше, чем напряжение зажигания разряда, ток, протекающий через разрядную ячейку, имеет емкостный характер, если выше – к току смещения добавляется и активный разрядный ток.

Исторически сложилось так, что барьерный разряд стоял как бы в стороне от основного направления исследований в физике плазмы. Во многих фундаментальных работах, посвященных процессам в ионизованных газах, об этом виде разряда даже не упоминается. Это тем более удивительно, что успешно осуществляемая в данном разряде реакция образования озона является одним из немногих плазмохимических процессов, реализованных в промышленном масштабе. Само название – барьерный разряд – было предложено в конце 60-х годов Е.Н. Ереминым и связано с наличием диэлектрического барьера в электрической цепи разрядной ячейки. Существование диэлектрического барьера снимает проблему контрагирования разряда, но значительно ограничивает возможности такого разряда в повышении плотности выделенной в разрядном объеме мощности.

Барьерный разряд – это пространственно распределенный разряд, характеризующийся сравнительно высокой средней энергией электронов (4 - 5 эВ) и низкой средней температурой газа в разрядной зоне, близкой к температуре электродов. Сильная пространственная неоднородность и малая длительность протекания принципиальных физико-химических процессов в барьерном разряде крайне затрудняют его изучение. Лишь благодаря применению современных физических методов удалось получить определенные представления о характере и последовательности процессов в разрядном промежутке.

Началом исследований барьерного разряда следует считать работы Е. Варбурга, относящиеся к первому десятилетию XX века [1]. Подробный анализ первых результатов изучения этого явления приведен в книге [2], а также в обзорах [3, 4]. На начальном этапе исследований барьерный разряд рассматривался как элемент электрической цепи и соответственно изучались его чисто электротехнические параметры – напряжение, вольт-амперные и вольт-кулоновские характеристики, активная мощность, выделяемая в разряде.

#### ИМПУЛЬСЫ ТОКА И СЕРИЯ МИКРОРАЗРЯДОВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

Результаты исследований однозначно свидетельствуют, что разряд при приложении знакопеременного напряжения к электродам возникает периодически (дважды в период), причем его появление связано с достижением некоторого определенного значения напряжения на разрядном промежутке ( $V_r$ ), а погасание соответствует моменту, когда питающее напряжение проходит через экстремум. Возникновение разряда проявляется на осциллограмме тока в искажении формы кривой. Активный ток разряда при его зажигании в разрядном объеме имеет импульсный характер. Импульсы тока в барьерном разряде связаны с появлением в разрядном объеме отдельных светящихся каналов – микроразрядов, распределенных по площади электродов, в которых и происходит активный перенос заряда.

Как было показано в [5, 6], каналы микроразрядов в газовом промежутке при приложении к нему высокого напряжения появляются практически одновременно. Через некоторое время активный перенос заряда в этих каналах прекращается, и они исчезают из разрядной зоны. Такая совокупность микроразрядов была названа авторами [7] серией. Следующая серия микроразрядов появляется в разрядном промежутке через



некоторое время, значительно большее, чем время существования серии.

### ВЕЛИЧИНА ЗАРЯДА, ПЕРЕНОСИМОГО ЧЕРЕЗ РАЗРЯДНЫЙ ПРОМЕЖУТОК

Переносимый через разрядный промежуток заряд – одна из важнейших характеристик барьерного разряда, его величина определяет глубину воздействия разряда на газ. Как правило, при экспериментальном изучении БР регистрируются импульсы тока, соответствующие серии микро-разрядов. При использовании электродов небольшой площади ( $<10 \text{ см}^2$ ) удается разрешить импульсы тока отдельных микро-разрядов. Такие данные можно найти в ряде работ, в частности в [8], необходимо также выделить результаты работ [9, 10]. Согласно этим данным, импульсы тока в отдельном микро-разряде имеют время нарастания менее 3 нс и общее время  $\sim 20$  нс. Амплитуда тока достигает 100 мА при величине разрядного промежутка в 1 мм при использовании диэлектрика типа стекло.

С помощью анализатора импульсов были получены функции распределения величин переносимых зарядов в серии [7]. Как оказалось, существует два вида указанных функций распределений. Первый из них представлен гладкими кривыми с одним широким максимумом, спадающим при увеличении значений заряда в серии, второй – кривыми с несколькими максимумами [7] (рис. 1). Принципиальным результатом следует считать выявленную полиэкстремальность этих кривых в кислороде и воздухе и отсутствие таковой в чистом азоте и аргоне (рис. 1).

Объяснить наблюдаемую полиэкстремальность кривых на рис. 1 можно, если предположить, что заряд, переносимый в канале микро-разряда, является величиной хорошо воспроизводимой, с малой дисперсией. Действительно, так как эксперименты проводились на электродах со сравнительно небольшой площадью (2 - 4  $\text{см}^2$ ), то появление серии с небольшим числом микро-разрядов имело большую вероятность. Множественность максимумов в распределении величин перенесенного в серии заряда объясняется конечной вероятностью появления серии с числом микро-разрядов, равным 1, 2 и т.д. По этой причине расстояние между соседними максимумами и положение первого максимума равны друг другу, причем дисперсия величины переносимого заряда должна быть заметно меньше самого заряда.

Однако существование такой хорошо воспроизводимой величины, как переносимый в одном микро-разряде заряд, – достаточно неожиданное явление. В самом деле, количество начальных, эмиттированных с поверхности мгновенного катода электронов изменяется в широких пределах, тем более при переменной поляриности

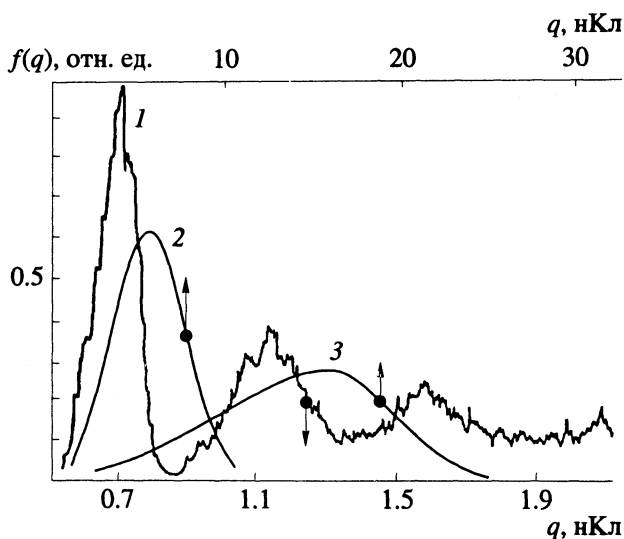


Рис. 1. Фрагменты типичного распределения заряда, переносимого в серии микро-разрядов в кислороде (1) и аргоне (2, 3) при различных значениях  $d$ : 1 – 1, 2 – 0.5, 3 – 1.5 мм.

напряжения, когда катод может быть то диэлектрическим, то проводящим. И тем не менее в экспериментах в электроотрицательных газах величина переносимого заряда хорошо воспроизводится, т.е. в динамике образования и развития канала микро-разряда существует некий механизм, который нивелирует разброс в количестве начальных электронов и приводит к “дотягиванию” количества электричества, переносимого через канал, до некоторой стандартной величины при данной геометрии.

Действие этого механизма в значительной степени определяется электроотрицательностью газа в разрядной полости (рис. 1). По-видимому, в азоте и аргоне в отдельном микро-разряде переносится практически любой заряд, величина которого определяется разбросом начального количества электронов на мгновенном катоде, что и приводит к появлению гладких функций распределения переносимого в серии заряда (рис. 1).

Возвращаясь к отмеченному принципиальному моменту существования двух типов функций распределений переносимого в серии заряда, необходимо отметить, что их появление связано с различием в динамике процессов образования и формирования каналов микро-разрядов в различных газах. До сих пор считалось, что прекращение тока в канале микро-разряда связано с оседанием заряда на диэлектрике, соответственно со снижением напряженности поля в канале до уровня, ниже которого требуемая проводимость канала не обеспечивается. В этом случае величина заряда, перенесенного во внешней по отношению к разрядному промежутку цепи, будет составлять

$$Q^0 = C_d^0 (V_0 - V_{\text{пор}}), \quad (1)$$

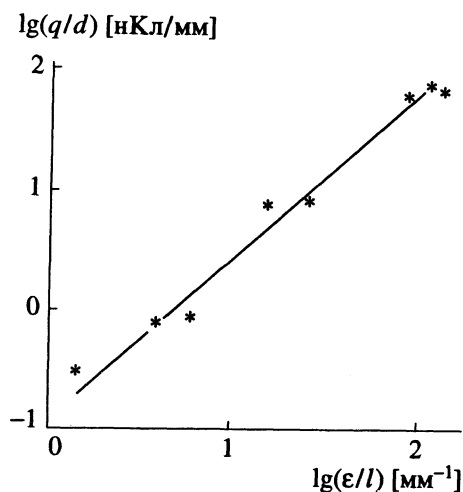


Рис. 2. Влияние удельной емкости диэлектрика на величину переносимого заряда в кислороде.

где  $C_d^0$  – емкость диэлектрического электрода с площадью, равной площади канала микро-разряда;  $V_0$  и  $V_{\text{пор}}$  – напряжения на проводящих электродах и газовом промежутке соответственно. (Здесь и далее верхний индекс “0” означает, что данная величина относится к каналу микро-разряда, величина без индекса – к разрядному промежутку.) Таким образом, величина переносимого заряда в этом случае, вне зависимости от начальных условий образования канала микро-разряда, определяется только параметрами разрядной ячейки – геометрическими размерами и емкостью диэлектрического электрода.

В рамки таких представлений вполне укладывается появление полиэкстремальных кривых (рис. 1). Но из рис. 1 также следует, что в неэлектроотрицательных газах ток в канале микро-разряда прекращается при любой величине заряда, осевшего на диэлектрике. Такое может произойти только тогда, когда формирование канала микро-разряда заканчивается раньше образования нормального катодного слоя, положительного столба и т.д. Величина переносимого в канале заряда в таком случае будет определяться только начальной

Параметры серии микро-разрядов в кислороде

$d$ , мм	$q$ , нКл	$N$ , см <sup>-2</sup>	$\rho$ , нКл/см <sup>2</sup>
0.2	0.1	25	2.5
1.0	0.2	13	2.5
2.0	0.4	5.3	2.1
3.0	0.5	4.2	2.1

Примечание. Площадь электрода 1.9 см<sup>2</sup>;  $d$  – величина разрядного промежутка,  $q$  – заряд в одном микро-разряде,  $N$  – число микро-разрядов в серии,  $\rho$  – средняя плотность перенесенного заряда.

эмиссией электронов и их размножением во время дрейфа в электрическом поле.

Из соотношения (1) следует, что перенесенный в микро-разряде заряд должен быть прямо пропорционален погонной емкости диэлектрического электрода. На рис. 2 приведена указанная зависимость, полученная экспериментально из гистограмм, подобных приведенным на рис. 1. Как видно из рис. 2, величина заряда, переносимого в отдельном микро-разряде, пропорциональна отношению  $\epsilon/\Delta$ , которое отличается от удельной емкости электрода только константой. При больших значениях  $\epsilon/\Delta$  амплитуда импульса тока в отдельных случаях достигает 10 А, причем длительность этого импульса остается практически такой же, как и для  $\epsilon = 10$ , т.е. 20 - 30 нс [8].

Из соотношения (1) также следует, что переносимый заряд в микро-разряде должен быть пропорционален величине разрядного промежутка, так как и напряжение зажигания, и напряжение погасания разряда линейно зависят от длины разрядного промежутка. В экспериментах действительно наблюдается линейная зависимость между указанными величинами [4].

Используя функции распределения заряда, перенесенного в серии, в кислороде и в воздухе (рис. 1), можно вычислить средний заряд одной серии, число микро-разрядов в серии и среднее падение напряжения на газоразрядном промежутке в зависимости от величины зазора между электродами. Согласно данным таблицы, плотность числа микро-разрядов растет с уменьшением величины разрядного промежутка, средняя же плотность переносимого серийей заряда остается практически постоянной.

Присутствие влаги и озона в смеси не влияет на число серий в полупериоде приложенного напряжения. Среднее же число микро-разрядов в серии увеличивается при росте концентрации озона. По всей видимости, прохождение серии приводит к падению напряженности поля на газовом промежутке. Количество серий за полупериод приложенного напряжения определяется амплитудным напряжением и падением напряжения на газовом промежутке после окончания серии. Число же микро-разрядов в серии определяется как величиной падения напряжения на разрядном промежутке, так и переносимым в отдельном микро-разряде зарядом, который определяется геометрией разрядной ячейки, емкостью диэлектрического барьера и составом газа.

## НАПРЯЖЕНИЕ ГОРЕНИЯ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

Под напряжением горения барьерного разряда понимается эффективное напряжение на разрядном промежутке при горящем разряде. Это напряжение не постоянно: в момент появления микро-разрядов в разрядном объеме напряженность

поля равна пробойной, определяемой из кривых Пашена, и напряжение на разрядном промежутке при этом близко к напряжению пробоя данного газа ( $V_{bd}$ ). После окончания серии микроразрядов последняя величина близка к напряжению погасания разряда ( $V_{пор}$ ).

Барьерному разряду свойственна не только временная, но и пространственная дискретность процессов. Эквивалентная схема, отражающая эту сторону явления была предложена в [11] (рис. 3). Эффективные емкости каналов микроразрядов рассматриваются в ней отдельно от общей емкости разрядной ячейки. В. Беннинг ввел также в рассмотрение эффективные напряжения зажигания и погасания отдельного микроразряда, причем реальное напряжение на микроразряде заключено между этими величинами.

Напряжение на всем разрядном промежутке в момент погасания можно оценить из соотношения

$$V_{пор} = V_{bd} - Q/C_r, \quad (2)$$

где  $Q$  – заряд, перенесенный во внешней цепи. В соответствии с эквивалентной схемой (рис. 3) величины переносимого заряда в микроразряде и во внешней цепи будут равны соответственно [11, 12]

$$q = [C_r + C_{общ} C_d / (C_{общ} + C_d \Delta s / s)] \times (V_{bd} - V_{пор}^0) \Delta s / s \quad (3)$$

и

$$Q = q C_d / (C_r + C_d), \quad (4)$$

где  $\Delta s$  – суммарная площадь всех микроразрядов,  $V_{пор}^0$  – напряжение на эффективной емкости микроразряда в момент его погасания.

Подставляя (3), (4) в (2), получим

$$V_{пор} = V_{bd} - \left[ 1 + \frac{C_{общ} C_d}{C_r (C_{общ} + C_d \Delta s / s)} \right] \times \frac{C_d}{C_d + C_r} (V_{bd} - V_{пор}^0) \frac{\Delta s}{s}. \quad (5)$$

В двух предельных случаях при  $C_d/C_r \rightarrow 0$  и  $C_d/C_r \rightarrow \infty$  выражение (5) можно упростить:

$$V_{пор} (C_d/C_r \rightarrow 0) \rightarrow V_{bd} - (V_{bd} - V_{пор}^0) (\Delta s / s) (C_d / C_r) = V_{bd}, \quad (6)$$

$$V_{пор} (C_d/C_r \gg 1) \rightarrow V_{bd} - (V_{bd} - V_{пор}^0) \times C_d / (C_d + C_r) = V_{пор}^0. \quad (7)$$

Обычно экспериментально определяемой величиной является  $V_{пор}$ , которая рассчитывается в соответствии с выражением (2) [5]. Как видно из соотношений (6) и (7), эта величина в зависимости от значения  $C_d/C_r$  может изменяться в пределах от  $V_{bd}$  до  $V_{пор}^0$ . Таким образом, в определенных

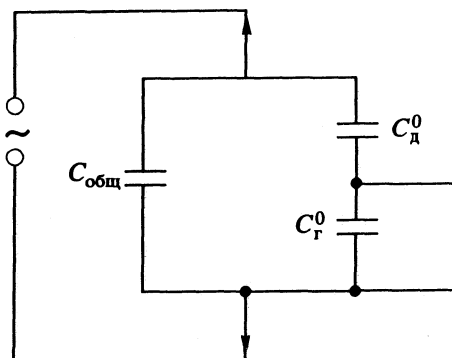


Рис. 3. Эквивалентная схема микроразряда по [11];  $C_r^0$  и  $C_d^0$  – эффективные емкости соответственно газового промежутка и диэлектрика с площадью, равной сечению микроразряда;  $C_{общ}$  – общая емкость разрядной ячейки.

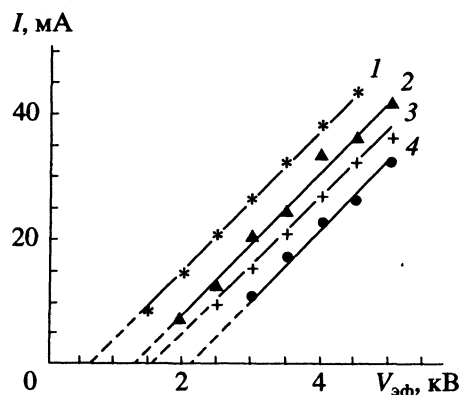


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики барьерного разряда в диэлектрике с  $\epsilon = 1000$  при различных значениях  $d$ : 1 – 0.2, 2 – 0.7, 3 – 1.0, 4 – 1.9 мм.

экспериментальных условиях напряжение погасания разряда и, следовательно, напряжение горения разряда, которое должно находиться между  $V_{bd}$  и  $V_{пор}^0$ , зависят от величины погонной емкости диэлектрического электрода.

При  $\epsilon \leq 10$  (что соответствует обычным стеклам) напряжение горения разряда должно быть близким к напряжению пробоя данного газа, что и наблюдается экспериментально. По этой причине все соотношения феноменологической теории озонаторов, развитой Ю.В. Филипповым [13 - 16] в предположении постоянства напряжения горения на разрядном промежутке, остаются верными, когда соотношение  $C_d/C_r = 1$ , т.е. в барьерных разрядах с низким значением погонной емкости диэлектрического электрода. Как правило, для большинства промышленных озонаторов это соотношение выполняется, и простые соотношения феноменологической теории вполне применимы. В частности, активную мощность разряда,

выделяемую в разрядном промежутке, можно рассчитать согласно [15]:

$$P = \frac{2}{\pi} \omega [C_d (V_0 - V_r) - V_r C_r] V_r. \quad (8)$$

С повышением  $\epsilon$  диэлектрика следует ожидать заметного падения напряженности горения разряда. В экспериментах, в которых использовался диэлектрик с  $\epsilon = 1000$ , напряженность горения разряда оказалась в  $\sim 2$  раза ниже напряженности пробоя газового промежутка, т.е. ниже 3 кВ/мм (рис. 4).

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что барьерный разряд состоит из отдельных микрозарядов, длительность тока в которых составляет несколько десятков наносекунд, величина переносимого заряда меняется от нескольких нанокулоннов для низких значений  $\epsilon$  и малых промежутков до  $\geq 100$  нКл при росте указанных параметров. При этом в канале микрозаряда выделяется несколько микроджоулей энергии. Эффективное напряжение горения барьерного разряда зависит от условий реализации разряда и в случае обычных стекол близко к напряжению пробоя газового промежутка.

Формирование и развитие канала микрозаряда происходят таким образом, что в электроотрицательных газах величина переносимого заряда зависит от начальных условий в канале микрозаряда крайне слабо. В то же время в газах типа Ag или N<sub>2</sub> величина переносимого в микрозаряде заряда должна, по-видимому, в значительной степени определяться начальными условиями в зоне формирования канала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warburg E. // Ann. Phys. 1904. В. 13. S. 464.
2. Glocker O., Lind S.C. Electrochemistry of Gases and other Dielectrics. N.Y.: Wiley, 1939.
3. Lunt R.W. // Adv. Chem. Ser. 1959. V. 21. P. 286.
4. Филиппов Ю.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1959. Т. 4. С. 153.
5. Багиров М.А., Курбанов М.А., Шкилев А.Д. // ЖТФ. 1972. Т. 43. № 3. С. 629.
6. Багиров М.А., Курбанов М.А., Шкилев А.Д., Нуралиев Н.Э. // Там же. 1971. Т. 41. № 6. С. 1287.
7. Drimal J., Gibalov V.I., Samoylovich V.G. // Czech. J. Phys. B. 1987. V. B37. P. 641.
8. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. С. 1 - 175.
9. Pietsch G., Heuser C. // Papers of technical meeting on electrical discharge es. Institute of Electr. Eng. of Japan. Hakone, 1987. P. 9 - 19.
10. Heuser C., Pietsch G. // Proc. 6th Int. Conf. on Gas Discharges. Edinburgh, 1980. P. 98 - 101.
11. Böning W. // Arch. E. Elektr. 1963. В. 48. № 1. S. 7.
12. Багиров М.А., Малин Б.П., Абасов С.А. // Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку: ЭЛМ, 1975.
13. Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 4. С. 896.
14. Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М. // Там же. 1958. Т. 32. № 12. С. 2817.
15. Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В. // Там же. 1959. Т. 33. № 5. С. 1042.
16. Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М. // Там же. 1959. Т. 33. № 8. С. 1780.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 542.8

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ  
КАНАЛА МИКРОРАЗРЯДА**

© 1994 г. В. И. Гибалов\*, Г. Пич\*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

\*\*Технологический университет, Аахен, Германия

Поступила в редакцию 02.08.93 г.

Приведены результаты моделирования динамики образования канала микроразряда и формирования распределений концентраций заряженных и нейтральных частиц, а также напряженности электрического поля в нем. Используются двумерная осесимметричная модель канала на сетке с переменным шагом и алгоритм, подавляющий клеточную диффузию. Показано, что основные процессы в канале микроразряда происходят после образования катодного слоя в канале, при этом радиальное расширение катодного слоя и формирование нормальной плотности на его внешней границе зависят от величины погонной емкости диэлектрического барьера. Приведены различные распределения параметров в канале в разные моменты времени.

Принципиальные характеристики барьерного разряда, полученные экспериментально, приведены в [1]. Согласно этим данным, перенос заряда в барьерном разряде происходит в каналах микро-разрядов, и все последующие события в разрядной зоне так или иначе связаны именно с энерговыделением в отдельном микроразряде. Экспериментальное исследование характеристик отдельного микроразряда в барьерном разряде затруднительно в связи с коротким временем его жизни и стохастическим распределением положения каналов по площади электродов. По этой причине при изучении барьерного разряда актуально математическое моделирование.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ**

Прямому моделированию процессов в барьерном разряде были посвящены работы [2 - 5], при этом моделирование проводили как в одно-, так и в двумерных приближениях. И хотя в результатах расчетов наблюдаются большие расхождения, ряд общих закономерностей все-таки удалось выделить при формировании и развитии процессов в канале микроразряда и синтезе озона в нем.

В основе математической модели барьерного разряда лежит представление об этом явлении как о совокупности отдельных каналов микро-разрядов [1], случайным образом распределенных по площади электродов. По своей сути каналы микроразрядов являются трехмерными, динамическими объектами. Однако хорошим приближением к действительности считается предположение о существовании цилиндрической симметрии канала. В таком случае пространственная

размерность модели снижается до двух. Для выявления определенных качественных особенностей поведения модели часто использовались одномерные модели.

*Система уравнений*

Движение частиц в электрическом поле при наличии их источников и стоков описывается системой уравнений Больцмана. Решение такой системы требует обширной информации о сечениях всех возможных процессов при данных начальных условиях. С учетом многомерности задачи такой подход слишком трудоемок. Поэтому чаще всего используют более простые приближения для описания разрядных явлений. Одно из наиболее распространенных – допущение существования локального равновесия. В таком случае движение частиц будет описываться системой уравнений неразрывности:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_i(r, t)}{\partial t} + \operatorname{div} [n_i(r, t) v_i(E/n)] - \\ - \operatorname{div} (D_i \operatorname{grad} [n_i(r, t)]) = S_i(n_1, \dots, n_N), \end{aligned} \quad (1)$$

$i = O_2, O_2^+, O_2^-, O^-, O_3, N_2, N_2^+$ , электроны и т.д. Здесь  $n_i(r, t)$  – концентрация  $i$ -го компонента,  $v_i(E/n)$  – его дрейфовая скорость,  $E/n$  – приведенная напряженность электрического поля,  $D_i$  – коэффициент диффузии  $i$ -го компонента,  $S_i(n_1, \dots, n_N)$  – сумма источников и стоков  $i$ -го компонента,  $N$  – число рассматриваемых компонентов,  $n$  – число молекул газа в единице объема. Так как движение заряженных частиц приводит к возмущению электрического поля, к системе

уравнений (1) требуется добавить уравнение Пуассона

$$\Delta\Phi(r, t) = -\rho(r, t)/\epsilon_0\epsilon \quad (2)$$

и соотношение

$$E(r) = -\text{grad}\Phi(r, t),$$

где  $\Phi(r, t)$  – потенциал электрического поля,  $E(r)$  – напряженность электрического поля,  $\rho(r, t)$  – плотность заряда,  $\epsilon_0$  – множитель,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная среды.

В некоторых одномерных моделях [1] вместо уравнения Пуассона (2), т.е. первого уравнения Максвелла, использовали четвертое уравнение Максвелла:

$$\partial E/\partial t = -(j/\epsilon_0), \quad (2a)$$

где  $j$  – полная плотность тока в точке  $r$ ,  $j = \sum_i e_0 v_i n_i(r, t) \text{sign}(i)$ ,  $e_0$  – заряд электрона.

#### Начальные и граничные условия

Для решения системы (1), (2) требуется определить начальные и граничные значения концентраций и потенциалов. При моделировании принимались следующие начальные условия: 1) концентрация всех заряженных частиц везде, за исключением узкого слоя вблизи катода, равна нулю; 2) концентрация нейтральных частиц соответствует их плотности при нормальном давлении; 3) электрическое поле в разрядном промежутке, а также в диэлектрике считалось однородным, а его напряженность находилась из кривой Пашена при заданном значении  $pd$  ( $p$  – давление). Толщина диэлектрика и величина разрядного промежутка ( $d$ ) были варьируемыми параметрами.

Барьерный разряд может быть получен при различной геометрии разрядной ячейки: диэлектрический слой может находиться на одном из электродов или сразу на двух. Кроме того, в первом случае диэлектрический слой может быть мгновенным как анодом, так и катодом. Все перечисленные ситуации протекания барьерного разряда, в принципе, демонстрируют одинаковые характеристики. Поэтому для определенности моделирование проводилось для случая, когда диэлектрик находился на аноде, катод при этом был проводящим.

Граничными условиями для заряженных частиц являлись условия их непротекания на аноде и известные соотношения между потоками на катоде (на катоде принимались во внимание два процесса – эмиссия электронов, связанная с ионным током, и фотоэмиссия). Ток электронов, вызванный ионами, определялся из соотношения

$$j_{el}^{ion}(r) = \gamma_{ion} j_{ion}(r), \quad (3)$$

где  $\gamma_{ion}$  – коэффициент ударной эмиссии электронов ионами. Фототок электронов определялся из соотношения

$$j_{el}^{ph}(r) = \gamma_{ph} j_{ph}(r), \quad (4)$$

где  $j_{ph}$  – поток фотонов в точку  $r$  поверхности катода. Поток фотонов рассчитывался путем интегрирования плотности потока фотонов по объему разрядного канала.

Для потенциалов в качестве граничных условий принимались следующие соотношения:

на катоде

$$V(r, t) = 0, \quad (5)$$

вдали от оси канала поле считалось однородным:

$$\partial V/\partial r = 0. \quad (6)$$

На “нижней” поверхности диэлектрика (диэлектрический анод) выполнялись соотношения для напряженности электрического поля:

$$E_z(z^-) = \epsilon E_z(z^+) + \sigma(r)/\epsilon_0, \quad (7)$$

$$E_r(z^-) = E_r(z^+),$$

где  $z^-$  – координата поверхности диэлектрика со стороны газовой полости, а  $z^+$  – со стороны диэлектрика,  $\sigma(r)$  – поверхностная плотность осевшего заряда.

На проводящем аноде выполнялось уравнение

$$V(r, t) = V(t), \quad (8)$$

где  $V(t)$  – потенциал, в общем случае зависящий от полного тока в канале микроразряда. Чаще всего напряжение  $V(t)$  в соотношении (8) принималось постоянным. В некоторых случаях моделирование проводилось при переменном  $V(t)$  [5]. При этом в расчетную модель вводилось соотношение между буферной емкостью, шунтирующей собственно канал отдельного микроразряда, и емкостью канала, т.е. с одной стороны, имитировалась конечная плотность микроразрядов на поверхности электродов, с другой стороны, моделировалась определенная частотная полоса источника питания барьерного разряда. В этом случае ток в канале микроразряда приводил к падению напряжения по мере развития процессов.

Расчеты проводили на сетках с переменным шагом и динамическим выбором шага по времени. Для подавления эффекта “клеточной диффузии” использовали алгоритм коррекции потоков (FCT-алгоритм) [6].

Моделирование канала микроразряда проводили как в двухмерном, так и в одномерном приближении в кислороде и в воздухе. Разрядный промежуток ( $d$ ), толщина диэлектрика ( $l$ ) и значение диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ) варьировали, но для большинства приведенных результатов  $d = 1$  мм и  $l = 3$  мм,  $\epsilon = 5$  и 50. Давление во всех вариантах расчетов принималось равным нормальному.

Для созданной математической модели разряда проводили численные тарировочные эксперименты, в которых проверяли динамические и кинетические характеристики модели для специальных граничных и начальных условий. В частности, рассчитывали движение одно- и двумерных "ступенек" плотности электронов в постоянном поле. Как показали расчеты, в этом случае отклонение кривой плотности электронов от теоретической не превышало 3 - 5%, т.е. FCT-алгоритм коррекции клеточной диффузии вполне удовлетворительно "держал" градиенты плотности концентраций.

### ФАЗЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ В КАНАЛЕ МИКРОРАЗРЯДА

При проведении численных экспериментов удалось выделить четыре фазы развития процессов в канале микроразряда: 1) экспоненциального ("таунсендовского") развития, 2) ионизационной волны, 3) образования и расширения катодного слоя, 4) затухания процессов в канале.

#### Фаза экспоненциального развития

На этом этапе электроны двигаются практически в невозмущенном поле, и рост числа электронов в первичной лавине происходит экспоненциально. Радиальное движение определяется исключительно электронной диффузией. Момент достижения электронной лавиной диэлектрического анода (~5 нс, рис. 1) связан с максимумом тока во внешней цепи. Далее вплоть до формирования ионизационной волны величина тока в канале микроразряда ниже указанного максимального значения. На рис. 1 приведены имитации "streak"-фотографий, полученных при моделировании. Почернение на фотографиях пропорционально плотности энергии, выделенной в данной точке за время развертки "streak"-камеры системы регистрации. К моменту времени  $t = 5$  нс первичная лавина электронов достигает анода. Оседание заряда на диэлектрике резко уменьшает плотность зарядов в канале, и по этой причине вплоть до формирования ионизационной волны в канале микроразряда не регистрируется сколь-нибудь заметного выделения энергии. Рост концентрации электронов в канале не происходит бесконечно, при ее достижении  $\sim 10^{12}$  см<sup>3</sup> (рис. 2) появляется заметное возмущение поля в этом месте и дальнейший рост концентрации прекращается.

#### Фаза ионизационной волны

Возмущение поля (рис. 1) приводит к появлению соответствующего максимума электронной концентрации (рис. 2),двигающегося к катоду вместе с максимумом напряженности, т.е. формируется ионизационная волна. Здесь и далее на

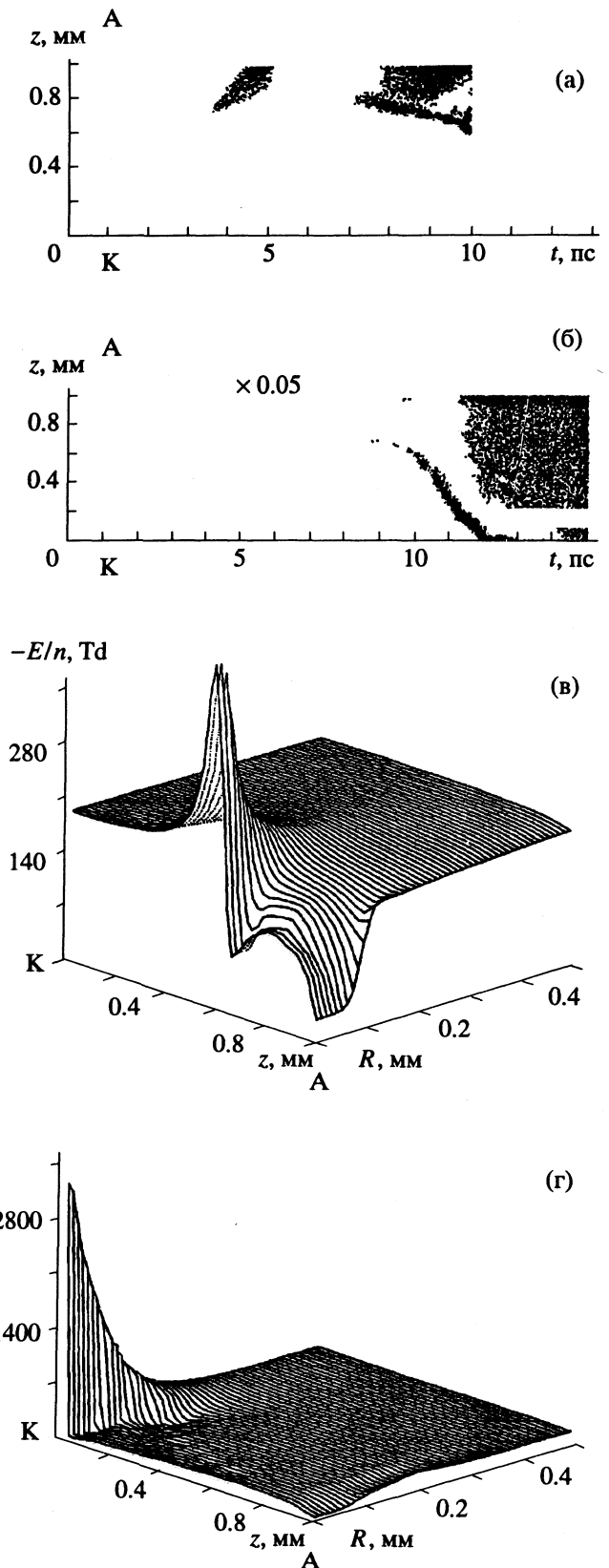


Рис. 1. Моделирование "streak"-фотографий канала микроразряда (а, б) и распределений напряженности поля при  $t = 10.0$  (в) и  $12.0$  нс (г). Фотография (б) отличается от (а) меньшей (в 20 раз) "чувствительностью" регистрации; А – анод, К – катод.

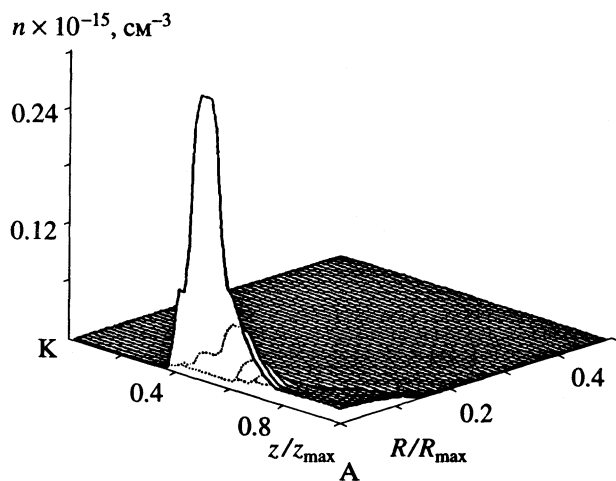


Рис. 2. Концентрация электронов в канале микро-разряда при  $t = 10$  нс,  $z_{\max} = 0.1$  мм,  $R_{\max} = 0.5$  мм.

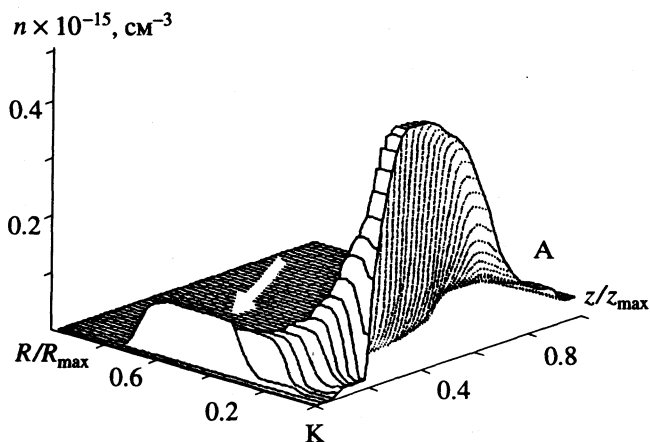


Рис. 3. Распределение концентрации электронов в канале микро-разряда при  $t = 12$  нс,  $\epsilon = 5$ ,  $z_{\max} = 1.0$  мм,  $R_{\max} = 0.3$  мм.

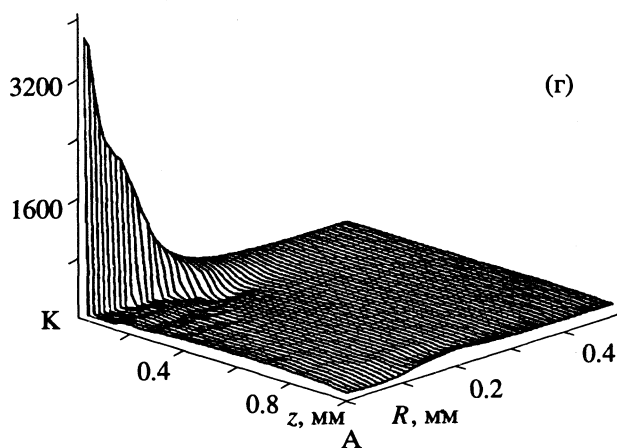
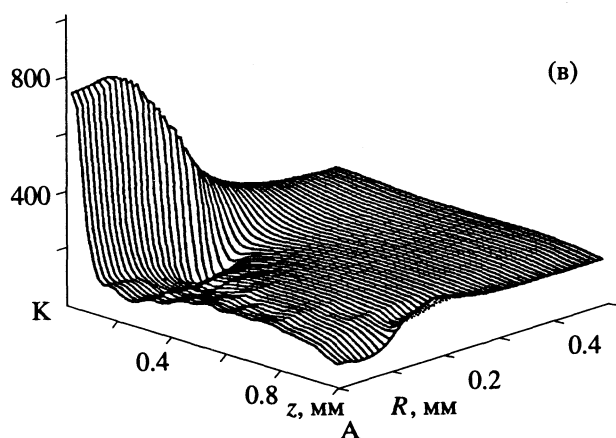
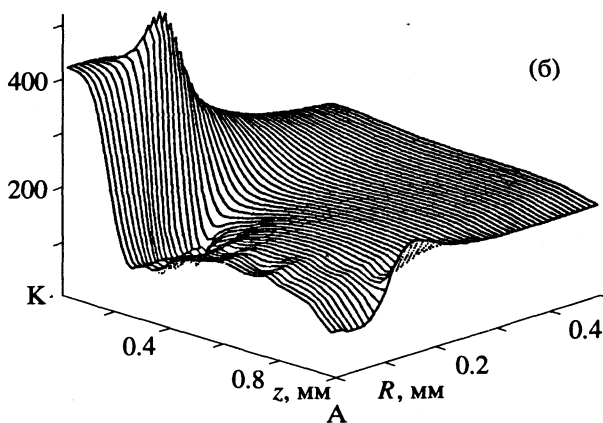
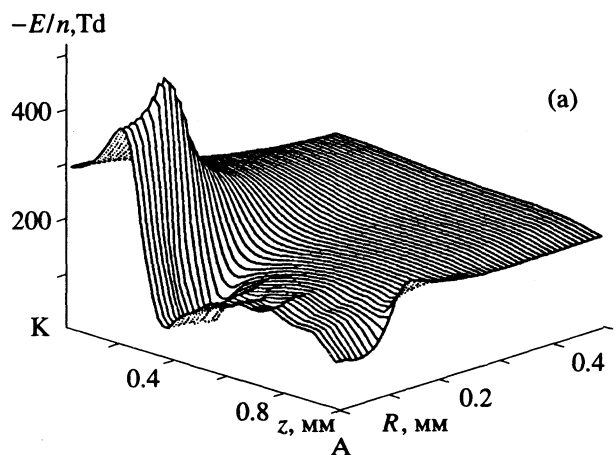


Рис. 4. Изменение напряженности электрического поля вблизи катода при  $t = 0$  (а), 0.3 (б), 0.6 (в) и 0.8 нс (г).

рисунках распределений параметров в канале микро-разряда диэлектрическая поверхность анода является “ближней” к зрителю вертикальной плоскостью рисунка; катод находится на дальней вертикальной плоскости; ось канала – ордината, соединяющая катод и анод.

Из рис. 1 видно, что максимальная интенсивность света соответствует максимальной напряженности поля в канале, причем при достижении определенной амплитуды возмущения скорость движения ионизационной волны к катоду резко увеличивается ( $\sim 10$  нс). Наблюдается явление,



часто называемое катодонаправленным стримером. В результате ионизационной волны средняя напряженность в канале разряда падает до 90 - 100 Td ( $1 \text{ Td} = 10^{-5} \text{ В см}^2$ ) и достигает заметной величины только вблизи катода. Основная часть канала микроразряда при этом характеризуется высокой проводимостью с наивысшей концентрацией заряженных частиц.

При приближении фронта ионизационной волны к катоду появляется новый узкий максимум концентрации электронов (рис. 3, стрелка). Этот максимум является результатом движения фотоэлектронов в области с резко возросшей напряженностью электрического поля. Исключение из рассмотрения фотоэмиссионных процессов приводило к заметному затягиванию (на 10 - 15 нс) процесса формирования катодного слоя, что не соответствует экспериментальным данным. При движении ионизационной волны к катоду ее диаметр определялся, главным образом, электронной диффузией. Лишь при приближении максимумов распределений к катоду, когда плотность фотоэлектронов на катоде практически определяла электронную эмиссию, роль электронной диффузии уменьшалась и далее становилась незначительной. Таким образом, фотопроцессы в значительной степени определяют скорость формирования катодного слоя. Но в то же время ионный ток в катодном слое также играет значительную роль и определяет формирование "нормальных" распределений внутри катодного слоя.

**Формирование и расширение катодного слоя**

С момента появления "катодонаправленного" максимума электронной концентрации (рис. 2) до образования катодного слоя проходит несколько наносекунд. За это время возмущения электронной концентрации и напряженности электрического поля достигают катода, и их амплитуды возрастают на порядки, причем в последний момент, когда вблизи катода начинает формироваться катодный слой, все эти изменения происходят за доли наносекунд (рис. 4).

Распределение концентраций и напряженности электрического поля в собственно катодном слое приведено на рис. 5. Параметры этого катодного слоя близки к полученным экспериментально (таблица). Плотность тока на внешней границе уменьшалась со временем от 250 до 60 - 65 А/см<sup>2</sup>. Рост тока в канале микроразряда вызывал увеличение концентрации зарядов в катодном слое, что, в свою очередь, приводило к появлению значительной радиальной составляющей напряженности поля [6] и заметному движению радиальной границы катодного слоя (рис. 6).

Скорость этого движения достигала дрейфовой скорости электронов ( $10^7 \text{ см/с}$ ). При радиальном расширении катодного слоя плотность тока на его внешней границе изменялась слабо.

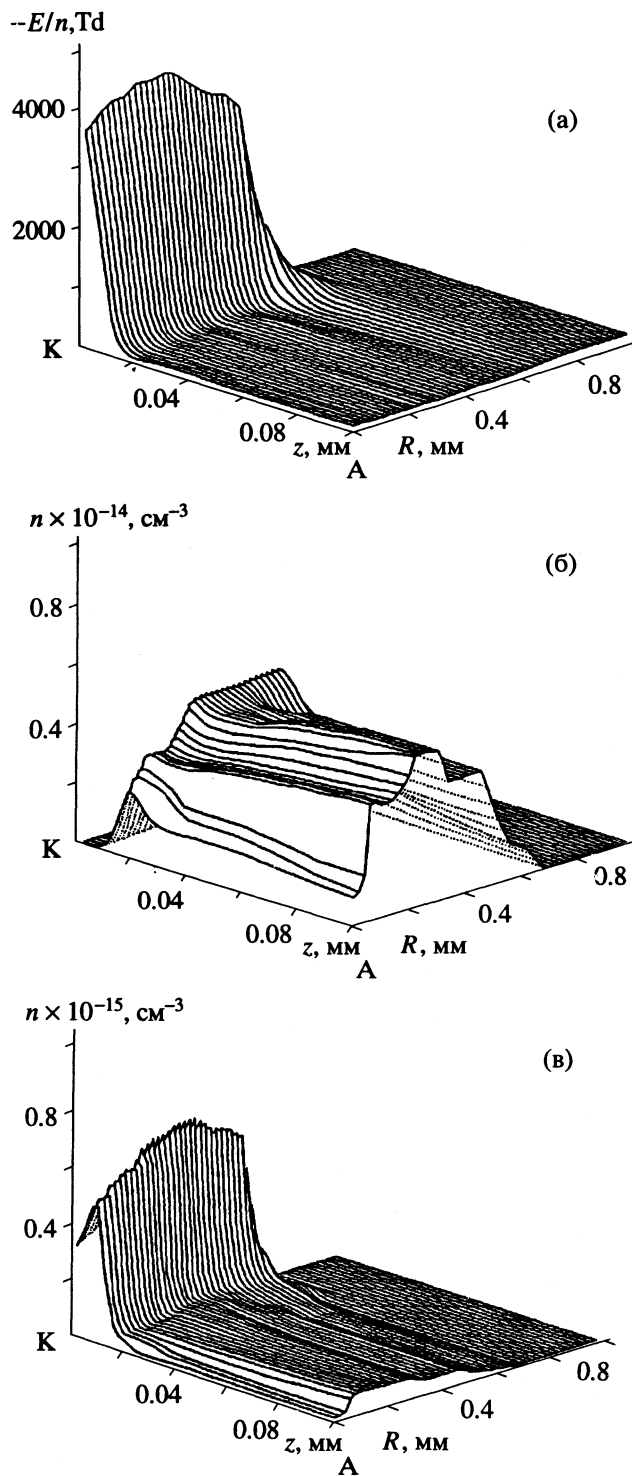


Рис. 5. Распределения параметров в катодном слое при  $\epsilon = 50$ : а – напряженность электрического поля; б и в – плотности электронов и положительных ионов соответственно.

Таким образом, расширение катодного пятна определяется взаимодействием распределений концентраций ионов и электронов с электрическим полем, конфигурация которого, в свою очередь, определяется распределениями заряженных

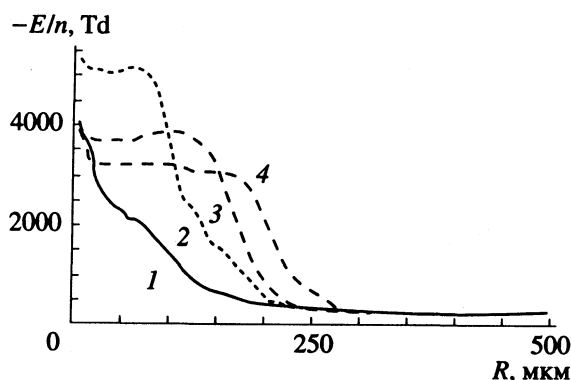


Рис. 6. Радиальное расширение ( $z = 0$ ) катодного слоя при  $t = 14$  (1), 15 (2), 16 (3) и 17 нс (4).

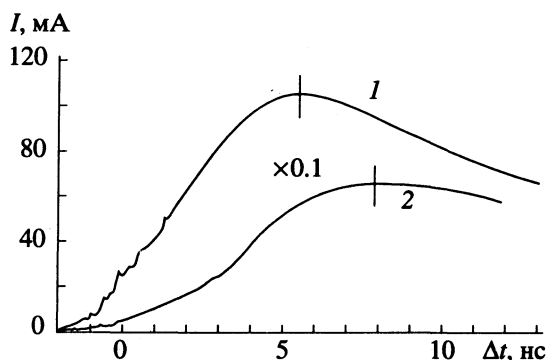


Рис. 7. Ток в канале микроразряда при  $\epsilon = 5$  (1) и 50 (2). Время для кривых тока отсчитывается с момента формирования катодного слоя.

частиц внутри слоя. При постоянстве плотности тока на границе катодного слоя радиальное расширение катодного слоя фактически определяет скорость нарастания тока в канале микроразряда. С учетом полученного в расчетах диаметра канала (400 мкм) характерное время достижения максимума тока зависело от диэлектрической постоянной и составляло несколько наносекунд (рис. 7).

Диаметр катодного слоя, а следовательно, и полный ток в микроразряде определяется только возможностью внешней (для катодного слоя) цепи поддерживать данный уровень тока. В случае барьерного разряда величина тока в канале ограничивается емкостью диэлектрического барьера и плотностью осевшего заряда на нем (рис. 7). На рис. 8 приведены распределения

#### Параметры катодного слоя

$\epsilon$	$I$ , мА	$r_{\text{к}}$ , мкм	$j$ , А/см <sup>2</sup>	$\Delta V$ , В	$L$ , мкм
5	100	200	65 - 250	450	20
50	600	600	60 - 250	650	16

Обозначения:  $I$  – амплитуда тока,  $r_{\text{к}}$  – радиус катодного пятна,  $j$  и  $\Delta V$  – плотность тока и падение напряжения на катодном слое,  $L$  – толщина катодного слоя.

заряда на диэлектрическом аноде. Начиная с некоторого момента времени заряд на диэлектрической поверхности начинает оседать вдали от оси канала, так как достигнутый уровень плотности заряда в непосредственной близости к оси канала приводит к падению средней напряженности в этом месте и возникновению заметной радиальной составляющей электрического поля на границе осевшего заряда.

#### Фаза затухания процессов в канале микроразряда

Появление заметной плотности заряда на диэлектрике служит признаком перехода процессов в канале микроразряда в следующую фазу. Одновременно с достижением максимума тока прекращается радиальное движение границы катодного слоя, процессы в канале переходят в завершающую стадию. На этой фазе происходит сравнительно медленное ( $\sim 20$  нс) разрушение катодного слоя; снижаются напряженность поля в катодном слое и концентрации заряженных частиц. В канале микроразряда средняя величина напряженности падает до 30 - 40 Тд. Снижение напряженности поля приводит к падению концентрации заряженных частиц и соответственно падению тока в канале, канал микроразряда прекращает свое существование.

Безусловно, релаксация внутренних степеней свободы молекул, химические реакции в месте существования канала будут еще происходить довольно продолжительное время, но все это только последствия фазы активного переноса заряда в канале.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

##### Диаметр канала микроразряда и напряжение на разрядном промежутке

Экспериментально канал микроразряда регистрируется по свечению. Так как уровень свечения пропорционален плотности электронов, при моделировании он определялся по полученным распределениям концентрации электронов ( $n_e$ ), согласно уравнению

$$J_{\text{эф}} = \int r n_e ds / \int n_e ds. \quad (9)$$

Радиус канала в фазе таунсендовского размножения начальных электронов формируется в основном диффузией электронов, однако размер канала на этой фазе был заметно меньше экспериментально наблюдаемого (рис. 9). Вблизи катода наблюдалось уширение канала – фотоны из всего объема канала засвечивают на катоде пятно, которое заметно шире самого канала (см. рис. 3). При этом конфигурация электрического поля у катода складывается таким образом, что электроны, эмиттированные в “засвеченном” пятне, стягиваются к ядру канала.

Фактически этот процесс движения электронов вблизи катода и определяет эффективный диаметр канала после образования катодного слоя. Электронная диффузия, начиная с фазы ионизационной волны, перестает играть сколь-либо существенную роль. То, что катодное пятно несколько шире собственно канала микро-разряда, по-видимому, инициирует радиальное движение катодного пятна. Энерговыведение в канале приводит к интенсивному облучению катода, увеличивая эмиссию электронов на площади, большей чем сечение катодного пятна, тем самым подготавливая эти области к формированию нормального катодного слоя. И такой самосогласованный процесс (рост полного тока в канале микро-разряда, уширение катодного пятна, дальнейший рост тока) продолжается до тех пор, пока уровень тока не превысит допустимых возможностей цепи питания.

В реальных цепях питания разрядных элементов рост тока сопровождается падением напряжения на ячейке, что связано с наличием в цепи питания омических сопротивлений, индуктивностей. В барьерном же разряде это обусловлено наличием диэлектрического, емкостного барьера. Оседание заряда на нем приводит к падению напряжения на канале микро-разряда (рис. 10) и соответственно падению средней напряженности в канале. Включение этого механизма приводит к остановке самосогласованного радиального движения катодного пятна и стабилизации геометрических размеров канала (рис. 9).

Падение напряжения на разрядном промежутке, связанное с диэлектрическим барьером, должно быть

$$\Delta U \approx ql/\epsilon, \quad (10)$$

где  $q$  – перенесенный в канале заряд,  $l$  – толщина диэлектрика. Согласно (10), рост  $\epsilon$  уменьшает падение напряжения на разрядном промежутке. В таком случае механизм стабилизации геометрических размеров канала должен включиться позже и диаметр канала должен быть большим. Именно такая зависимость обнаруживается в результатах моделирования: увеличение диэлектрической проницаемости (от 5 до 50) приводило к росту диаметра канала по сравнению с данными рис. 9 в 2.5 - 3 раза.

Напряжение в канале микро-разряда после окончания активного переноса заряда в нем падает до 40% от начального (рис. 10). Эта величина определяет среднее падение напряжения на всем разрядном промежутке [1], но экспериментально не измерялась. В обычных диэлектриках общая площадь микро-разрядов в серии составляет лишь незначительную часть площади электродов. По этой причине уровень напряжения в отдельном микро-разряде заметно не влияет на напряжение всего разрядного промежутка. С ростом  $\epsilon$  диаметр канала растет примерно как  $\epsilon^{1/2}$ , площадь

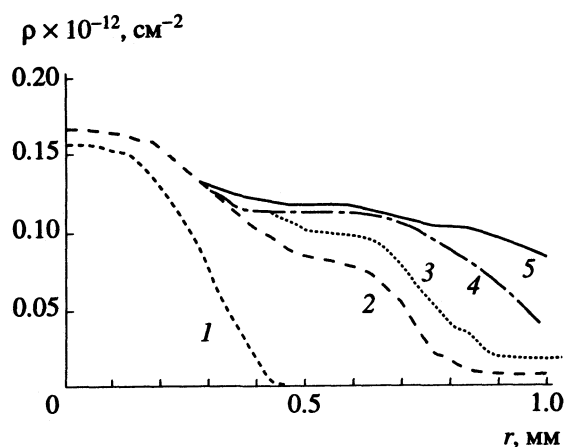


Рис. 8. Распределение осевшего заряда на диэлектрике при  $\epsilon = 5$  и  $t = 10.7$  (1), 13.9 (2), 15.5 (3), 17.9 (4) и 32.3 нс (5);  $\rho$  – плотность заряда,  $r$  – радиус.

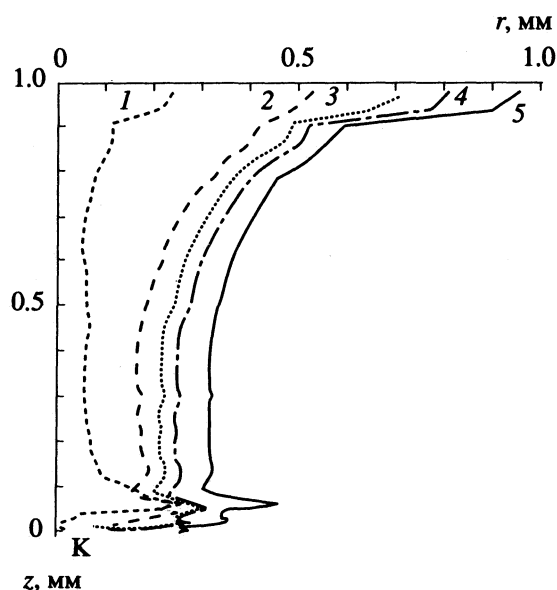


Рис. 9. Эффективный радиус канала микро-разряда при  $\epsilon = 5$  в различные моменты времени: 1 - 5 – см. рис. 8.

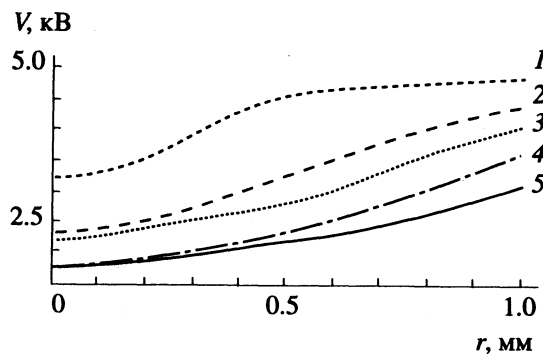


Рис. 10. Распределение потенциала на поверхности диэлектрика; 1 - 5 – см. рис. 8.

всех микрозарядов становится более значимой, и влияние напряжения на отдельном микрозаряде на среднее напряжение всего зарядного промежутка уже регистрируется экспериментально [1].

*Заряд, переносимый в отдельном микрозаряде, и электроотрицательность газа*

Величины заряда, переносимого в канале микрозаряда, для двух случаев моделирования ( $\epsilon = 5$  и  $50$ ,  $\epsilon/l$  соответственно  $1.7$  и  $17$ ) равны  $0.8$  и  $5.8$  нКл и не зависят от начальных условий в очень широком диапазоне. Эти значения соответствуют данным рис. 2 в [1]. Благодаря моделированию становится ясным, какой механизм определяет отмеченную в [1] высокую воспроизводимость величины заряда в электроотрицательных газах.

Как только ионизационная волна направляется к катоду, разрывается связь между предысторией развития процессов в канале и дальнейшими событиями в нем, ибо и ионизационная волна, и формирование и расширения катодного слоя – процессы самоорганизующиеся. И если они запускаются, то дальнейшее происходит с хорошей воспроизводимостью и не зависит от условий в момент старта.

Таким образом, все особенности начальных условий появления микрозаряда должны влиять только на запуск ионизационной волны, т.е. на переход от фазы таунсендовского усиления электронной лавины к фазе ионизационной волны. Вне зависимости от начальных условий, присутствие затравочных электронов в газовом промежутке приводит к усилению электронной лавины в электрическом поле и достижению ею анода (рис. 1). С данного момента ток в канале поддерживается за счет отлипания электронов от отрицательных ионов (вот где необходима электроотрицательность!) и фотоэлектронов. Ток этих электронов приводит к росту концентрации зарядов у анода и появлению возмущения электрического поля. Так как поток фотонов на катод пропорционален произведению указанных величин, то начиная с некоторого уровня возмущения рост тока фотоэлектронов начинает превышать потери электронов в канале и на поверхности

электродов – запускается ионизационная волна. Понятно, что приведенный механизм имеет пороговую природу: если в канале микрозаряда после прохода первичной лавины не накоплено достаточно отрицательных ионов, все перечисленное выше может и не произойти. И это действительно наблюдалось при моделировании разряда. Были варианты расчетов с малым числом начальных электронов, в которых после достижения лавиной анода наблюдалось неуклонное падение тока в канале и даже после  $90$  нс ионизационная волна так и не сформировалась. Во всех других вариантах запуск ионизационной волны при постоянной геометрии ячейки приводил к одной и той же величине переносимого в канале заряда даже при изменении начального числа электронов в канале на пять порядков величины.

Таким образом, триггером, который запускает ионизационную волну, а с ней и все процессы в канале, являются отрицательные ионы в зарядном промежутке после прохождения первичной лавины. В неэлектроотрицательных газах, таких, как  $N_2$  и  $Ar$ , ионизационная волна может сформироваться только в случае очень большого числа начальных электронов в канале, концентрация которых не может быть значительной вследствие электростатического расталкивания. По этой причине приведенные в [1] широкие диффузные кривые распределения переносимого в канале микрозаряда заряда с одним максимумом, по-видимому, отражают распределение начального числа электронов в зарядной ячейке с учетом усиления лавины на пути от катода к аноду.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гибалов В.И. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 926.
2. Tanaka M., Yagi S., Tabata N. // Trans. IEE Japan. 1978. V. 98A. P. 57.
3. Braun D., Kuchler U., Pietsch G.J. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1991. V. 24. P. 564.
4. Eliasson B., Kogelschatz U. // IEEE Trans. on Plasma Sci. 1991. V. 19. P. 309.
5. Гибалов В.И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 11. С. 28.
6. Braun D., Gibalov V., Pietsch G. // Plasma Sources Sci. Technol. 1992. V. 1. P. 1.

**КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ**

УДК 536.421.1

**РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ МОДЕЛЬНОГО КРИСТАЛЛА  
И СТЕКЛА ПРИ НАЛИЧИИ ВАКАНСИЙ**

© 1994 г. А. К. Ашуров\*, Х. Насруллоев\*\*, О. К. Халилов \*\*\*

\* Академия наук Республики Таджикистан, Физико-технический институт им. С.У. Умарова, Душанбе

\*\* Таджикский государственный университет, Душанбе

\*\*\* Джизахский филиал Ташкентского политехнического института

Поступила в редакцию 14.05.92 г.

Модифицированным методом молекулярной динамики рассчитаны теплоемкости при постоянном объеме и давлении в моделях кристалла и стекла в широком диапазоне температур (10 - 110 К) и концентраций вакансий. Обнаружен ряд фазовых переходов первого рода и размытых фазовых переходов.

В данной работе модифицированным методом молекулярной динамики (МММД) [1] была рассчитана молекулярно-механическая модель частиц, расположенных в узлах гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса. Вакансией считался точечный дефект, образованный за счет удаления частицы из ГЦК-решетки в начальной стадии счета. Удаление производилось из случайно выбранных узлов. После выхода системы в равновесную область были рассчитаны теплоемкости при постоянном давлении ( $C_p$ ) и объеме ( $C_V$ ). МММД позволяет одновременно рассчитывать эти теплоемкости через флуктуации объема и потенциальной энергии [2]. Недостаток данного подхода в том, что не учитываются квантовые эффекты. Поэтому при низких температурах теплоемкости стремятся к постоянному значению,

обусловленному в основном флуктуацией потенциальной энергии системы.

На рис. 1 приведена зависимость  $C_V$  от концентрации введенных вакансий при различных значениях температуры. Температурная зависимость  $C_V$  состоит из трех отдельных ветвей. До температуры ~60 К значение  $C_V$  растет и имеет линейную зависимость от  $T$ . Затем  $C_V$  уменьшается скачком ~2% (оценка выполнена методом экстраполяции). Во второй ветви наблюдается аналогичная картина до ~90 - 95 К, но с той разницей, что скачок теплоемкости  $C_V$  составляет ~15%. Из зависимости  $C_V$  от  $T$  в пределах 10 - 110 К для бездефектной модели следует, что наблюдается ряд фазовых переходов кристалл-стекло при ~60 - 70 К и стекло-жидкость ~90 - 95 К.

С помощью МММД были исследованы дефектные модели кристалла и стекла в широком интервале температур и концентраций введенных

Изменение теплоемкостей  $C_p$  и  $C_V$  системы их 108 частиц (Дж/(моль К)) до и после фазового перехода

$T, K$	$C_p$	$C_V$	$c_n, \%$	$\delta C_p^1$	$\delta C_p^2$	$\delta C_V^1$	$\delta C_V^2$
10	20.9	20.7	12.96	43.5	32.0	40.0	31.3
30	23.7	21.7	12.96	10.1	-7.2	15.2	-7.8
40	24.3	21.3	9.25	15.6	8.1	11.3	11.3
60	27.6	21.3	9.25	23.1	12.3	19.7	6.2
70	29.6	21.0	5.55	14.8	31.0	11.8	9.8
76	33.8	22.2	1.85	12.4	30.5	6.6	1.2
80	34.9	22.6	1.85	9.9	14.6	1.2	-2.8
89	39.0	21.5	0	-	10.5	-	-10.2
95	43.1	19.3	0	-	-	-	-

Примечание.  $\delta C_p^i = (\Delta C_p^i / C_p(T)) \times 100\%$ ,  $\Delta C_p^i = C_p^i(c) - C_p(T)$ ;  $\delta C_V^i$  - определяется аналогично;  $C_p^1(c)$  и  $C_p^2(c)$  - теплоемкость до и после точки фазового перехода при концентрации вакансий  $c$ ;  $c_n$  - концентрация вакансий в области фазового перехода.

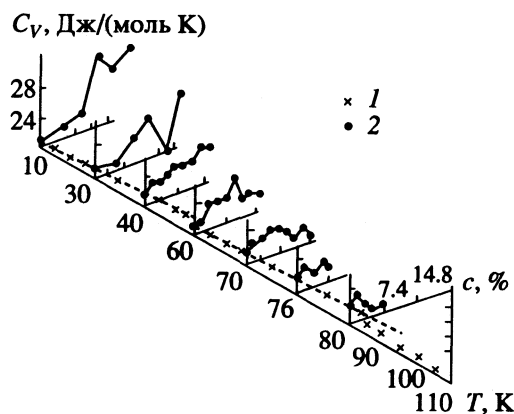


Рис. 1. Зависимости теплоемкости  $C_V$  модельной системы от концентрации вакансий  $c$  при различных температурах  $T$ ; 1 – в модели из  $N = 108$  частиц, 2 – для дефектной модели.

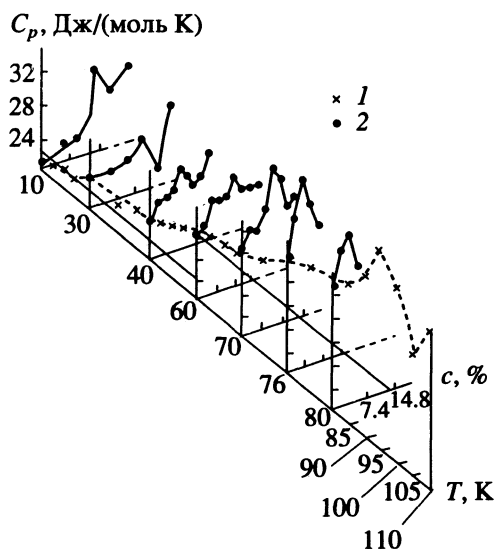


Рис. 2. Зависимости теплоемкости  $C_p$  модельной системы от концентрации вакансий  $c$  при различных температурах, обозначения см. рис. 1.

вакансий. При 10 и 30 К теплоемкость при постоянном объеме (рис. 1) с ростом концентрации вакансии вначале увеличивается, имеет максимальное значение при  $c = 12.96\%$ . Дальнейшее увеличение концентрации вакансии приводит к тому, что значение  $C_V$  скачком уменьшается. Этот факт можно интерпретировать как свидетельство того, что происходит истинный фазовый переход кристалл–стекло в дефектной модели кристалла. При 40 К теплоемкость модели кристалла как функция концентрации введенных вакансий не имеет больших изменений, однако по изменению объема [3] было замечено, что в

моделях кристалла при  $c > 9.25\%$  наблюдается размытый фазовый переход.

Рассмотрим модель при  $T = 60$  К. Как было уже отмечено, она соответствует модели стекла. Теплоемкость модели в этом случае как функция вакансии при  $c = 9.25\%$  имеет максимум и далее с ростом  $c$  скачком уменьшается, что может указывать на фазовый переход стекло–жидкость. В других моделях при 70, 76 и 80 К наблюдаем, что теплоемкость как функция концентрации введенных вакансий не имеет резких изменений, тем не менее (см. таблицу) в модели наблюдается размытый фазовый переход [3]. Из температурно-концентрационных зависимостей теплоемкости при постоянном объеме следует, что истинные и размытые фазовые переходы происходят с уменьшением теплоемкости модели.

Рассмотрим изменения теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$ . Как видно из рис. 2, теплоемкость  $C_p$  бездефектной модели сложным образом зависит от  $T$ . В области 60 - 70 К одна температурная зависимость  $C_p$  переходит в другую, а в области 90 - 95 К теплоемкость скачком увеличивается. Эти данные, полученные МММД, можно интерпретировать как фазовые переходы кристалл–стекло и стекло–жидкость. В дефектных моделях зависимость  $C_p$  от концентрации вакансий при 10 и 30 К ведет себя аналогично зависимости для  $C_V$ . При 40 К концентрационные зависимости  $C_V$  и  $C_p$  отличаются тем, что для  $C_p$  наблюдается незначительное увеличение при  $c = 9.25\%$ , которое можно интерпретировать как фазовый переход кристалл–стекло. Увеличение температуры модели приводит к тому, что в дефектных моделях при 70 - 80 К фазовый переход стекло–жидкость происходит с увеличением  $C_p$ , а величина  $C_V$  ведет себя противоположным образом (см. таблицу).

Таким образом, в дефектной и бездефектной моделях кристалла и стекла наблюдается ряд фазовых переходов кристалл–стекло и стекло–жидкость. Величины  $C_V$  и  $C_p$  очень чувствительны к малейшим изменениям, происходящим в системе. Для получения более точной числовой информации о коэффициентах  $C_V$  и  $C_p$  необходимо увеличить число частиц в основной ячейке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ашуров А.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1808.
2. Хилл Т. // Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
3. Ашуров А.К., Насруллоев Х., Халилов О.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 1088.

УДК 542.61

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

© 1994 г. А. М. Розен\*, Н. М. Клименко\*\*, Б. В. Крупнов\*

\*Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара, Москва

\*\*Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 21.05.93 г.

С помощью квантово-химического расчета методом MNDO/M решены следующие вопросы: имеет ли излом зависимость свободной энергии экстракции азотной кислоты от основности соединений в ряду  $(RO)_3PO-R_3PO-R_3AsO-R_3NO$ , к какому атому прикрепляется вторая экстрагированная молекула  $HNO_3$ ? Показано, что излом реален и вызван изменением механизма комплексобразования – переходом от молекулярных комплексов с Н-связью (фосфорильные соединения) к ионным комплексам с переносом протона. Установлено, что вторая молекула азотной кислоты присоединяется предпочтительно к  $NO_3$ -группе первой молекулы в случае триалкилфосфатов и к фосфорильному кислороду – в случае фосфиноксидов.

Азотная кислота играет важную роль в процессах экстракции металлов, особенно в атомной промышленности. В связи с этим опубликовано большое количество экспериментальных работ по экстракции азотной кислоты, в которых устанавливаются состав и строение образующихся комплексов [1 - 7]. Сообщалось, что с фосфорорганическими соединениями ряда  $(RO)_3PO-R_3PO$  образуются моносолеваты с Н-связью  $L \cdot HNO_3$  (структура I), полусолеваты  $L \cdot 2HNO_3$ , а с арсин- и аминоксидами – комплексы с переносом протона  $LH^+ \dots NO_3^-$  (структура II) [1 - 3]. Вместе с тем многие вопросы остаются дискуссионными и неясными. Так, высказано мнение, что комплексы с переносом протона образуются уже при экстракции фосфорильными соединениями (т.е. имеет место равновесие таутомеров I и II), причем доля структуры II возрастает в ряду  $(RO)_3PO-R_3PO$  [4]. Остается неясным, куда присоединяется вторая молекула  $HNO_3$  в полусолеватах – к кислороду уже связанной молекулы  $HNO_3$  (структура III) [5], к фосфорильному кислороду (структура IV) [4 - 6] или даже к эфирному кислороду трибутилфосфата (ТБФ) (структура V) [7]. В ряду с широким изменением основности  $(RO)_3PO-R_3PO-R_3AsO-R_3NO$  неясно, характеризуется ли зависимость свободной энергии экстракции  $HNO_3$  ( $lg K_{ex}$ ) от  $pK_a$  кривыми с изломом [1, 2] с ветвями, соответствующими молекулярному комплексу и контактной ионной паре (рис. 1), или эта зависимость монотонна [3, 8].

В данной работе предпринята попытка ответить на поставленные вопросы на основе квантово-

химических расчетов комплексов с  $HNO_3$ . Расчеты проводились современным полуэмпирическим методом MNDO с модифицированной функцией в выражении для энергии кулоновского отталкивания остовов (метод MNDO/M [9]); использовалась

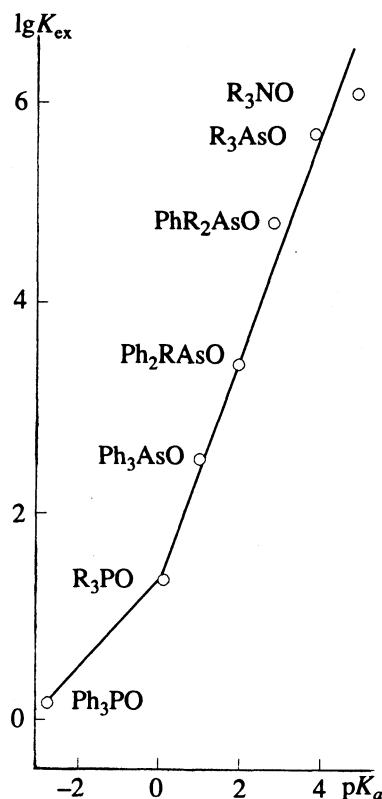


Рис. 1. Зависимость эффективной константы экстракции азотной кислоты от основности нейтральных экстрагентов.

программа MNDO-85 [9]. В расчете оптимизировались все геометрические параметры, лишь метильная группа считалась тетраэдрической с фиксированными длинами связи C-H, равными 1.09 Å.

Для изучения механизма комплексообразования с  $\text{HNO}_3$  мы использовали модельные фосфорильные соединения  $\text{H}_3'\text{PO}$ , в которых варьровалось значение одноцентрового параметра остова  $U_{ss}$  метода MNDO для атома водорода [10]. Этот прием позволяет скомпенсировать некоторое завышение основности фосфорильных соединений, свойственное методу MNDO<sup>1</sup>, и моделировать заместители у атома фосфора различной электроотрицательности, плавно меняя при этом донорную способность фосфорильного кислорода в широком диапазоне сродства к протону (от 180 до 280 ккал/моль), не изменяя стерического фактора. В дальнейшем мы будем обозначать эти соединения, просто указывая соответствующее значение СП. Для отнесения реальных фосфорильных соединений к нашей шкале следует учесть, что экспериментальное сродство к протону триалкилфосфатов по данным работы [12] составляет 215 - 220 ккал/моль в зависимости от длины углеводородного радикала, для фосфиноксидов СП равно 220 - 230 ккал/моль, для гексаметилтрисамида - 230 ккал/моль.

Для изучения эволюции формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы  $\text{L} \cdot \text{HNO}_3$  нами были рассчитаны профили пути реакции комплексообразования модельных оснований различной протонноакцепторной силы. Соответствующие кривые изображены на рис. 2. В качестве координаты реакции было взято расстояние  $\text{NO}_1 \dots \text{H}$ . Все остальные геометрические параметры оптимизировались независимо. Как видно из рис. 2, с ростом основности  $\text{H}_3'\text{PO}$  и увеличением энергии взаимодействия происходит постепенное изменение формы потенциальной поверхности. Вместе с тем в данной системе нами не обнаружено ППЭ с двумя минимумами, т.е. равновесие молекулярного и ионного таутомеров отсутствует. Единственный минимум смещается вправо по координате реакции и углубляется, делается сильно размытым в области симметричной водородной связи (для модельного фосфиноксида со сродством к протону 233 ккал/моль), а затем вновь заостряется.

Таким образом, изменение механизма комплексообразования от молекулярного комплекса I к контактной ионной паре II происходит не

<sup>1</sup> Так, расчетные величины сродства к протону (СП) для фосфиноксидов превышают 240 ккал/моль [11], а экспериментальные значения на 10 ккал/моль меньше [12]. (Для пересчета экспериментальных значений газовой фазы основности [12] в СП учтена энтропийная поправка (7.8 ккал/моль), а значения сродства к протону приведены к единой шкале, в которой СП для  $\text{NH}_3$  составляет 207 ккал/моль.)

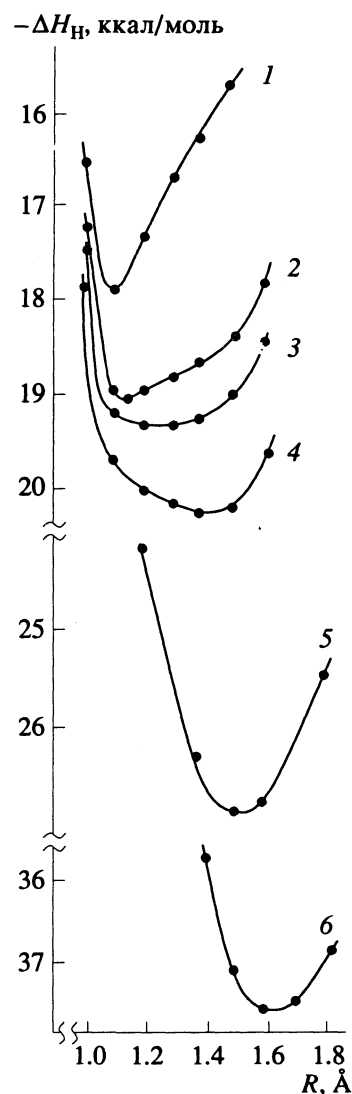


Рис. 2. Рассчитанные методом MNDO/M профили пути реакции комплексообразования  $\text{HNO}_3$  с модельными основаниями  $\text{H}_3'\text{PO}$ : СП = 229 (1), 230 (2), 233 (3), 235 (4), 244 (5) и  $\text{H}_3'\text{NO}$ : СП = 238 ккал/моль (6).

скачком, а постепенно (хотя и в довольно узком, порядка 3 ккал/моль интервале СП) через структуру с симметричной водородной связью (рис. 2, кривые 2 - 4). Последняя структура легко поляризуется, в ней должна наблюдаться значительная миграция протона без заметного изменения энергии системы. В области низкой основности (в этом диапазоне лежат фосфаты, фосфиноксиды, амиды фосфорных кислот) образуется молекулярный комплекс I. (Комплекс с переносом протона мог бы образоваться лишь для фосфорильных соединений большей основности.) Следовательно, выводы авторов работы [4] не подтвердились. На рис. 3 изображена зависимость энергии водородной связи  $\Delta H_{\text{H}}$  в области минимума на ППЭ от СП модельных соединений  $\text{H}_3'\text{PO}$ .



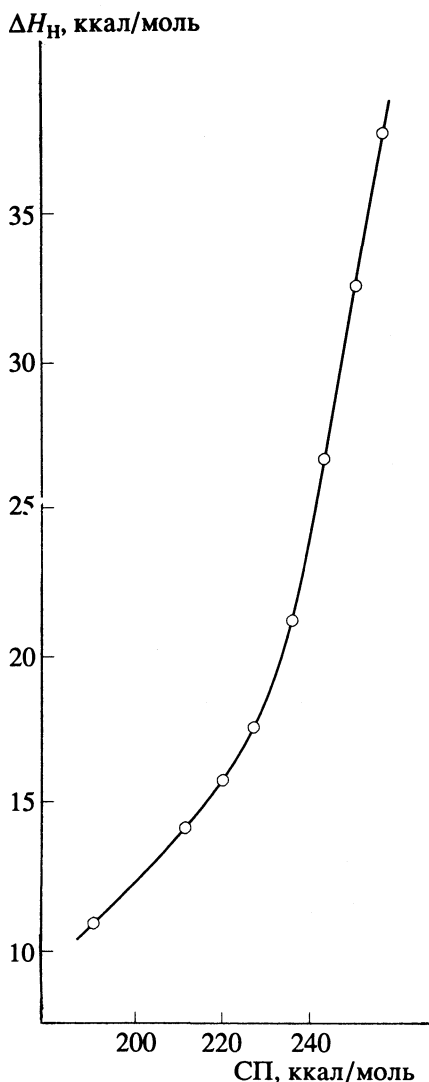


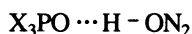
Рис. 3. Зависимость энтальпии образования Н-связи в комплексах с азотной кислотой от расчетного сродства к протону модельных фосфорильных соединений.

Как видно из этого рисунка, вначале с ростом сродства к протону наблюдается монотонное возрастание энергии взаимодействия и слабое изменение равновесной геометрии комплекса. Однако при СП выше 230 ккал/моль кривая ΔH<sub>H</sub> (СП) выгибается вверх, что указывает на заметное повышение чувствительности величины ΔH<sub>H</sub> к основности нуклеофила. Одновременно происходит смена механизма комплексообразования.

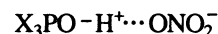
Интересно сравнить данные, полученные для фосфорильных соединений и для более основных триалкиламинооксидов (СП для Me<sub>3</sub>NO составляет 238 ккал/моль [13]). Проведя по рассмотренной схеме расчеты для H<sub>3</sub>NO, мы получили, что для модельного аминоксида с таким СП наблюдается перенос протона при образовании комплекса с HNO<sub>3</sub>. Теплота образования этого комплекса

составляет 28.1 ккал/моль, что даже превышает значение ΔH<sub>H</sub> для фосфорильных соединений близкой основности (-24 ккал/моль). Для близких по основности H<sub>3</sub>NO и H<sub>3</sub>PO оказались сходны и формы ППЭ. Таким образом, излом в зависимости экстракции HNO<sub>3</sub> от основности экстрагентов в ряду соединений с различным реакционным центром действительно существует, что связано прежде всего с изменением механизма комплексообразования при повышении основности.

Нами были определены энтальпии присоединения второй молекулы HNO<sub>3</sub> к моносолевату в полусольватах разного строения (структуры III - VII, для простоты взяты метилзамещенные производные). Оказалось, что эфирный атом кислорода фосфата и гидроксильный кислород азотной кислоты (структура VI) в моносолевате имеют очень низкую донорную способность и вряд ли могут участвовать в образовании прочной водородной связи (ΔH<sub>H</sub> для второй молекулы HNO<sub>3</sub> в структурах V и VI составляет соответственно 3.0 и 6.7 ккал/моль). Значительно большую активность имеют фосфорильный и нитратный кислородные атомы, причем следует ожидать преимущественного образования комплекса III для фосфатов (ΔH<sub>H</sub> составляет 9.2 и 8.2 ккал/моль для структур III и IV соответственно) и комплексов IV для более основных фосфиноксидов (12.3 и 13.3 ккал/моль соответственно для структур III и VII). Схематическое изображение структур I - VII приведено ниже:

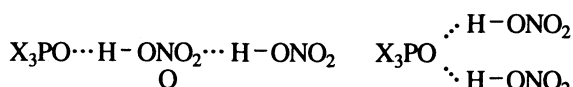


I

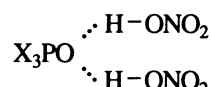


II

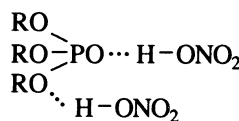
X = Alk, AlkO



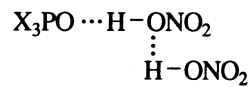
III



IV



V



VI

R = Alk



VII

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 6. С. 1369.

2. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Касумова Л.А. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 1. С. 113.
3. Торгов В.Г., Дроздова М.К. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. № 1. С. 11.
4. Лагутенков В.А., Галаев А.В., Скороваров Д.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 3. С. 420.
5. Пушленков М.Ф., Комаров Е.В., Шуренкова М.У. // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2. № 6. С. 683.
6. Стоянов Е.С., Михайлов В.А., Чекмарев А.М., Чижевская С.В. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 6. С. 1451.
7. Kozlovska-Milner E. // Bull. Akad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 1976. V. 24. № 3. P. 499.
8. Розен А.М., Скотников А.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 4. С. 869.
9. Близнюк А.А., Войтюк А.А. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 1. С. 190.
10. Близнюк А.А., Войтюк А.А. // Там же. 1988. Т. 29. № 1. С. 31.
11. Rozen A.M., Klimenko N.M., Krupnov B.V. // Int. Solv. Extraction Conf. ISEC'88. Moscow, 1988. V. 1. P. 70.
12. Bollinger J.C., Houriet R. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 19. P. 5352.
13. Коппель И.А., Мельдер У.Х., Пальм В.А. // Реакционная способность органических соединений. 1985. Т. 22. № 1. С. 3.

УДК 546.763

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ МОЛИБДЕН-БОР  
И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ БОРИДОВ МОЛИБДЕНА

© 1994 г. Л. А. Резницкий

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 29.06.93 г.

Энергии связей молибден-бор  $\epsilon$  (Mo-B) в боридах  $\text{Mo}_2\text{B}$  и  $\text{MoB}$  вычислены с использованием энтальпий образования боридов и термохимической модели связи; среднее значение  $\epsilon(\text{Mo-B}) = 167.7 \pm 0.8$  кДж/г-эл (г-эл - моль электронов связи). Вычислена энтальпия образования  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  ( $\Delta_f H = -331$  кДж/моль). Установлена линейная зависимость величин  $\Delta_f H$  боридов  $\text{MoB}_x$  и  $\text{WB}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) от состава, указывающая на изоэнергетичность процесса замены ковалентных связей металл-металл связями металл-бор в этом интервале концентраций бора.

В работе [1] был предложен метод расчета энергий связей металл-бор для 22 боридов металлов, основанный на представлении энтальпии атомизации боридов как суммы парциальных вкладов энергий разрыва связей металл-бор, металл-металл, бор-бор и металлической связи, обусловленной электронами в зоне проводимости. Оказалось, что энергии связей металл-бор  $\epsilon(\text{M-B})$  боридов в одной системе металл-бор почти не зависят от состава боридов. Это позволяет оценивать энтальпии образования боридов, еще не установленные калориметрическими или иными методами. Основные выводы [1] были подтверждены в [2] вычислениями энергий связей M-P и M-C в фосфидах и карбидах элементов триады железа. Сведения об энергетике связей металл-неметалл могут быть использованы при выборе компонентов, стабилизирующих аморфное состояние сплавов.

Ограниченность сведений по энтальпиям образования боридов молибдена ко времени публикации [1] не позволила включить в круг объектов эти соединения и вычислить энергии связей Mo-B. К настоящему времени известны значения  $\Delta_f H_{298}(\text{MoB}) = -103.9 \pm 1.2$  кДж/моль [3] и  $\Delta_f H_{298}(\text{Mo}_2\text{B}) = -94.6 \pm 12.6$  кДж/моль [4]. Эти данные могут быть использованы, чтобы закрыть пробел в энергиях связей боридов элементов VI группы (Cr, Mo, W) и проверить применимость термохимической модели связи, предложенной в [1].

В низших боридах молибдена атомы бора изолированы друг от друга и связей B-B нет. В соответствии с моделью в [1], энтальпию атомизации  $\text{MoB}$  можно представить суммой вкладов

$$\Delta_a H(\text{MoB}) = 6\epsilon(\text{Mo-B}) + 2\epsilon(\text{Mo-Mo}) + \epsilon_{\text{своб}}, \quad (1)$$

где 6 - число электронов на парноэлектронных связях Mo-B в предположении валентности бора, равной трем; 2 - число электронов на локализо-

ванных ковалентных связях Mo-Mo;  $\epsilon_{\text{своб}}$  - вклад свободного электрона в зоне проводимости. Все расчеты приведены на г-формулу борида. С другой стороны,

$$\Delta_a H(\text{MoB}) = \Delta_a H(\text{Mo}) + \Delta_a H(\text{NB}) - \Delta_f H(\text{MoB}). \quad (2)$$

Число свободных электронов в зоне проводимости  $\text{MoB}$  равно  $\sim 1/\text{г-формулу}$ . Энергетический вклад свободных электронов примем, как и в [1], равным энтальпии атомизации щелочного металла Rb, открывающего пятый период, в котором находится переходный металл Mo. Вклад электронов ковалентных связей  $\epsilon(\text{Mo-Mo})$  вычислен с учетом одного электрона в зоне проводимости и пяти валентных электронов на ковалентных связях Mo-Mo:

$$\Delta_a H(\text{Mo}) = \epsilon_{\text{своб}} + 5\epsilon(\text{Mo-Mo}).$$

С использованием значений  $\Delta_a H(\text{Mo})$  и  $\Delta_a H(\text{Rb})$  по [4] вычислена  $\epsilon(\text{Mo-Mo}) = 115.1$  кДж/г-эл (г-эл - моль электронов связи). Подставив численные данные в (1) и (2), получим

$$\begin{aligned} \Delta_a H(\text{MoB}) &= 1321.9 \text{ кДж} = \\ &= 6\epsilon(\text{Mo-B}) + 80.9 + 2 \times 115.1, \end{aligned}$$

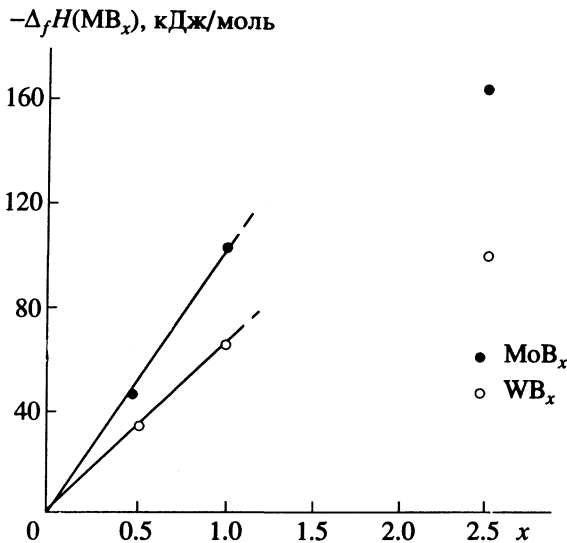
откуда

$$\epsilon(\text{Mo-B})_{\text{MoB}} = 168.5 \text{ кДж/г-эл.}$$

После приведения формулы  $\text{Mo}_2\text{B}$  к 1 г-атому молибдена, т.е. к  $\text{MoB}_{0.5}$ , можно записать

$$\begin{aligned} \Delta_a H(\text{MoB}_{0.5}) &= \Delta_a H(\text{Mo}) + 0.5\Delta_a H(\text{B}) - \\ - \Delta_f H(\text{MoB}_{0.5}) &= 3\epsilon(\text{Mo-B}) + 3.5\epsilon(\text{Mo-Mo}) + \epsilon_{\text{своб}}. \end{aligned}$$

Расчет приводит к значению  $\epsilon(\text{Mo-B})_{\text{Mo}_2\text{B}} = 166.9$  кДж/г-эл. Вычисленные значения  $\epsilon(\text{Mo-B})$  близки, и среднее значение  $\epsilon(\text{Mo-B}) = 167.7$  кДж/г-эл. Энергия связи  $\epsilon(\text{W-B}) = 186$  кДж/г-эл [1]. Энергия связи  $\epsilon(\text{Mo-B})$  может быть использована для вычисления величин  $\Delta_f H(\text{Mo}_2\text{B}_5)$ . Согласно [5], перенос зарядов з



Зависимость энтальпии образования боридов  $MB_x$  ( $M = Mo, W$ ) от состава.

$Mo_2B_5$  осуществляется носителями двух типов с разной степенью вырожденности, подобно  $W_2B_5$  (рассмотрен в [1]). Принимая концентрацию носителей тока равной единице на атом молибдена, можно записать

$$\Delta_a H(MoB_{2.5}) = \epsilon_{своб} + 10\epsilon(Mo-B) + 2.5\epsilon(B-B)$$

с учетом наличия связей бор-бор в высшем бориде. Подставляя энергии связей, можно вычислить  $\Delta_a H(MoB_{2.5}) = 2225.9$  кДж/моль, откуда

$$\Delta_f H(MoB_{2.5}) = -165.6 \text{ кДж/моль или } \Delta_f H(Mo_2B_5) = -331 \text{ кДж/моль.}$$

На рисунке показаны зависимости  $\Delta_f H$  боридов молибдена и вольфрама с использованием сводки [1] от состава. Линейная зависимость  $\Delta_f H$  от состава в интервале  $0 \leq x \leq 1$  наблюдается для боридов молибдена и вольфрама. При более высокой концентрации бора в  $M_2B_5$ , где возникают гексагональные сетки и двумерные слои из атомов бора, зависимость  $\Delta_f H(x)$  отклоняется от линейной. Линейная зависимость свидетельствует об изоэнергетичности процесса замены ковалентных связей металл-металл связями металл-бор в этом интервале концентрации бора, как это было установлено ранее [6] при анализе формы зависимости энтальпии образования от состава для тугоплавких карбидов переходных металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1800.
2. Резницкий Л.А. // Там же. 1988. Т. 62. № 11. С. 2893.
3. Lavut E.G., Chelovskaya N.V., Kashirenin O.E. // I Int. Simp. Self Propag. High-Temp. Synth., Alma-Ata, 23 - 28 Sept., 1991: Abstr. Book. 6 ч. с. 51. Цит. по РЖ Химия. 1991. № 3Б 3025.
4. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965 - 1982.
5. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
6. Резницкий Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1968. Т. 4. № 5. С. 706.

УДК 532.34

СВЯЗЬ ТРАНСЛЯЦИОННОГО И ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЙ  
МОЛЕКУЛ В ЖИДКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

© 1994 г. А. В. Христофоров

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 22.07.93 г.

По экспериментально измеренным временам магнитной спин-решеточной релаксации ядер  $^{17}\text{O}$  определены времена корреляции вращения молекул в жидком диоксиде углерода в диапазоне температур 218 - 300 К. Показано, что экспериментальные результаты хорошо описываются теоретическим выражением, полученным для квазирешеточной модели строения жидкости.

В кристаллическом диоксиде углерода, имеющем кубическую гранецентрированную ячейку, процесс переноса молекул по вакансиям решетки осуществляется посредством комбинированного трансляционно-вращательного прыжка [1]. Поворот молекулы на тетраэдрический угол в междоузлии обусловлен разной ориентационной упорядоченностью двух подрешеток, составляющих решетку твердого  $\text{CO}_2$ .

Для установления количественной взаимосвязи между характеристиками трансляционного и вращательного движения молекул в жидком  $\text{CO}_2$  можно воспользоваться квазирешеточной моделью строения жидкости [2]. В ней предполагается, что первая координационная сфера молекулы в жидкости хорошо определена. В простейшем случае ее можно представить в виде кубической гранецентрированной ячейки. В узловом положении молекула переориентируется медленно, но при выходе в междоузлие быстро поворачивается на большой угол.

В работе [2] на основе теории Иванова для вращательной диффузии на большие углы получено выражение для времени корреляции вращения молекулы

$$\tau_R = \left[ \frac{d^2}{6D} \right] p_V, \quad (1)$$

где  $p_V = \exp\left(-\frac{\omega}{kT}\right) \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\omega}{kT}\right) \right]^{-1}$  – вероятность появления вакансии в узле решетки,  $\omega$  – энергия, необходимая для создания вакансии,  $d = (\sqrt{2}V_m)^{1/3}$  – среднее расстояние между узлами в ячейке,  $V_m$  – объем молекулы. Хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных по (1) значений  $\tau_R$  было получено для ряда жидкостей с полярными молекулами [1, 2].

Цель данной работы – экспериментальное определение температурной зависимости времен корреляции вращения молекул в жидком диоксиде углерода и проверка применимости соотношения (1) для описания процесса вращения.

Измерения проводили методом ЯМР высокого разрешения. Времена магнитной спин-решеточной релаксации  $T_1$  ядер  $^{17}\text{O}$  молекул  $\text{CO}_2$  измеряли на спектрометре BRUKER-250 (33.9 МГц) методом “инверсия–восстановление”. Образец представлял собой запаянную кварцевую ампулу, содержащую сжиженный газ  $\text{CO}_2$  под давлением 5.8 МПа.

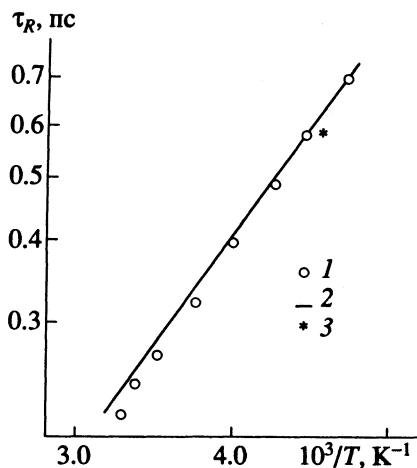
В условиях быстрого движения скорость спин-решеточной релаксации ядер за счет квадрупольного взаимодействия для ядра  $^{17}\text{O}$  со спином  $I = 5/2$  определяется выражением [3]

$$(T_1)^{-1} = 0.95 \left( 1 + \frac{\eta_a^2}{3} \right) \left( \frac{e^2 Q q}{h} \right)^2 \tau_R, \quad (2)$$

где  $eQ$  – квадрупольный момент ядра,  $eq$  – градиент электрического поля в окрестности ядра,  $e$  – заряд электрона,  $\eta_a$  – параметр асимметрии,  $\tau_R$  – время корреляции вращения молекулы.

В нашем эксперименте оценка вклада межмолекулярного взаимодействия в скорость релаксации ядер  $^{17}\text{O}$  проводилась путем изотопного разбавления  $^{16}\text{O}/^{17}\text{O}$ . Различия в скоростях релаксации жидкого  $\text{CO}_2$ , содержащего изотоп  $^{17}\text{O}$ , в диапазоне от естественного (0.037%) до 16% не выходило за пределы погрешности измерения  $T_1$  ( $\pm 5\%$ ). Поэтому можно считать, что внутримолекулярный вклад в скорость релаксации преобладает и измеренное время релаксации контролируется вращением молекул.

Значения константы квадрупольного взаимодействия и параметра асимметрии, необходимые для расчета по соотношению (2), приведены для молекулы  $\text{CO}$  в работе [4].



Температурная зависимость времен корреляции вращения молекул в жидком  $\text{CO}_2$ : 1 – эксперимент, 2 – теория [2], 3 – моделирование методом молекулярной динамики [5].

На рисунке представлена температурная зависимость времен корреляции вращения молекул в жидком  $\text{CO}_2$ , полученная по данным спин-решеточной релаксации ядер  $^{17}\text{O}$  с использованием соотношения (2). Энергия активации процесса вращения молекул, определенная из наклона зависимости, приведенной на рисунке,  $E_R = 6.5 \pm 0.1$  кДж/моль. Для процесса самодиффузии молекул в жидком диоксиде углерода в том же диапазоне температур энергия активации определена в работе [6]:  $E_D = 8.6 \pm 0.4$  кДж/моль. Энергию образования вакансии можно рассчитать как разность энергий активации трансляционного и

вращательного движения молекул [7]:  $E_D - E_R = 2.1 \pm 0.5$  кДж/моль.

Рассчитанная по формуле (1) с использованием ван-дер-ваальсова объема молекулы ( $V_m \approx 25 \text{ \AA}^3$ ) [8] температурная зависимость приведена на рисунке сплошной линией. Отметим, что моделирование жидкого  $\text{CO}_2$  методом молекулярной динамики, проведенное в работе [5], дало значение  $\tau_R$ , обозначенное на рисунке символом \*.

Как видно из рисунка, согласие теории и эксперимента для жидкого диоксида углерода в диапазоне температур 218 - 300 К вполне удовлетворительное. Это можно рассматривать как проявление значительной ближней упорядоченности и сильной взаимосвязи трансляционного и вращательного движения молекул в жидком диоксиде углерода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu S.-B., Doverspike M.A., Conradi M.S. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6064.
2. O'Reilly D.E. // Ibid. 1968. V. 49. № 12. P. 5116.
3. Абрагам А. Ядерный магнетизм / Пер. с англ. под ред. Г.В. Скроцкого. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 299 с.
4. Rosenblum B., Nethercot A.H., Jr. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. № 3/4. P. 828.
5. Bohm H.J. // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 2. P. 375.
6. Krynicki K., Megari A.I. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981. B. 85. № 12. S. 1153.
7. O'Reilly D.E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 5. P. 2155.
8. Аскадский А.А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1122.

УДК 661.849:661.882:539.219.3

ДИФФУЗИЯ РТУТИ В ФАЗЕ  $Ti_3Hg_{1-\delta}$ 

© 1994 г. В. В. Фильманович, А. В. Вишняков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 02.08.93 г.

Методом атомно-абсорбционной фотометрии пара изучена кинетика выделения ртути из композиций на основе меркурида титана ( $Ti_3Hg$ ) в области температур 550 - 650°C. Экспериментальные данные аппроксимированы уравнением  $D(\text{см}^2/\text{с}) = 1.77 \times 10^{-4} \exp(-16.86 \times 10^3/T)$ .

Экологически безопасные источники ртути на основе интерметаллида  $Ti_3Hg$  [1] представляют собой реальную альтернативу традиционно применяемым в производстве люминесцентных ламп. Однако практическое использование этого материала связано с рядом трудностей, которые обусловлены отсутствием данных о диффузии ртути в титановых сплавах.

В настоящей работе с целью получения этой информации были исследованы образцы на основе фазы  $Ti_3Hg_{1-\delta}$ , полученные насыщением ртутью прессованного титанового порошка при 660 - 680°C. Они содержали 19 - 20 ат. % Hg, что соответствует формуле  $Ti_3Hg_{0.70-0.75}$ .

Фазовый и химический состав образцов был охарактеризован по общему содержанию ртути (убыль массы при термоэкстракции), рентгенографически (использовалась рентгеновская установка "Siemens D500", отфильтрованное  $CuK_{\alpha}$ -излучение), а также электронно-микроскопически (на растворе электронном микроскопе "Тесла 340" с компьютерной обработкой информации). Микроскопические исследования показали, что все материалы состоят из частичек, близких по форме к сферическим, о чем свидетельствует величина формфактора, составляющая 0.7 - 0.74 (для идеальной сферы формфактор равен единице, для бесконечного цилиндра - 0.1). По данным рентгеноструктурного анализа исходный материал оказался однофазным и его кристаллографические характеристики совпадали с соответствующими величинами для  $\gamma-Ti_3Hg$  [2]. Образцы после выделения ртути также представляли собой однофазный препарат с кристаллографическими характеристиками чистого титана.

Техника эксперимента по изучению кинетики выделения ртути заключалась в измерении временной зависимости увеличения давления пара ртути при экспозиции образца в замкнутом объеме. Давление пара ртути измеряли методом атомно-абсорбционной фотометрии пара [3]. Измерения проводили на линии ртути 253.7 нм. Интенсивность излучения регистрировали фотоэлектрически с помощью ФЭУ-39А. Образцы

загружали в  $T$ -образную кварцевую ячейку с длиной поглощающего слоя 44 мм, вакуумировали, отпайвали и помещали в двухзонную печь сопротивления, дающую возможность проводить измерения до температуры ~1100 К. Определение величины парциального давления ртути осуществляли с применением калибровочного графика, который представлял собой зависимость регистрируемой оптической плотности от давления пара над фазой чистой ртути. Используемый метод статической фотометрии пара позволял измерять давления пара ртути в интервале 1 - 20000 Па.

Для каждого материала цикл измерений включал стадию ударного нагрева до заданной температуры (3 - 4 мин) и регистрацию кривой изменения давления в системе до момента установления равновесия. Кинетические кривые выделения ртути при температурах 574, 606 и 638°C в координатах "изменение давления в системе ( $\Delta p = p_0 - p_t$ ) - время" приведены на рис. 1.

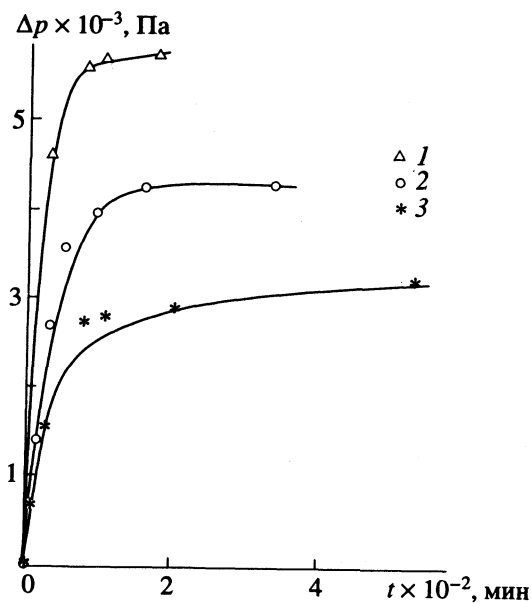


Рис. 1. Кинетические кривые извлечения ртути из  $Ti_3Hg_{1-\delta}$  при температурах 638 (1), 606 (2) и 574°C (3).

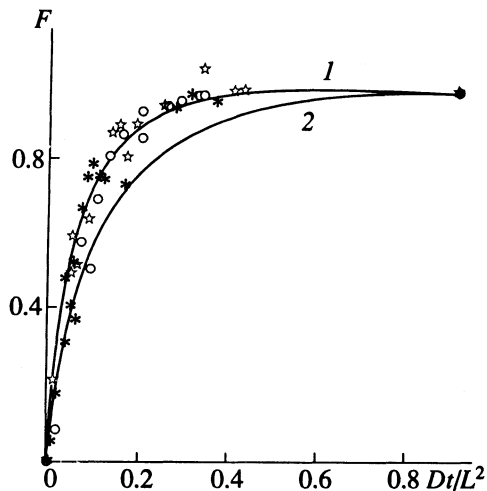


Рис. 2. Зависимости относительного насыщения  $F$  от соотношения  $Dt/L^2$ : 1 – сфера (радиус  $L$ ), 2 – цилиндр (диаметр  $2L$ ). Различные символы относятся к независимым опытам, проведенным с использованием разных образцов исследуемого материала.

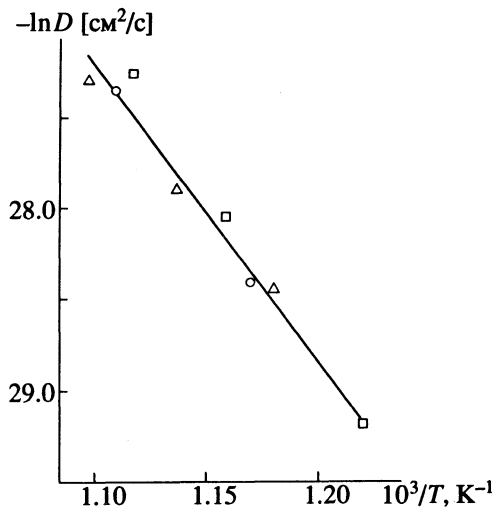
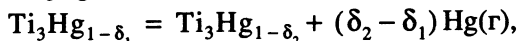


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии ртути в  $Ti_3Hg_{1-\delta}$ . Различные символы относятся к независимым опытам, проведенным с использованием разных образцов исследуемого материала.

Механизм процесса, с учетом полученных нами данных о ширине области гомогенности фазы  $Ti_3Hg$ , может быть представлен схемой



в соответствии с которой время достижения равновесия в системе определяется скоростью выравнивания состава кристаллитов по объему.

Обработка полученных результатов основывалась на применении решения второго уравнения Фика для диффузии из сферы радиусом  $L$  [4]. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии не учитывалась, так как состав образцов в ходе эксперимента изменялся незначительно (<7% от исходного состава). В рамках рассматриваемой

модели соотношение  $Dt/L^2$  ( $D$  – коэффициент диффузии,  $t$  – время с начала процесса) является функцией относительного насыщения

$$F = (c_0 - c_m)/(c_0 - c_s),$$

где  $c_m$  – средняя концентрация в образце в момент времени  $t$ ,  $c_0$  – начальная концентрация,  $c_s$  – постоянная поверхностная концентрация; или в терминах измеряемых в опыте величин

$$\begin{aligned} F &= \frac{c_{Hg(t=0)} - c_{Hg(t)}}{c_{Hg(t=0)} - c_{Hg(t=\infty)}} = \\ &= \frac{c_{Hg(t=0)} - (c_{Hg(t=0)} - (\Delta p V_k / RTV_o)_t)}{c_{Hg(t=0)} - (c_{Hg(t=0)} - (\Delta p V_k / RTV_o)_{t=\infty})} = \\ &= \Delta p_t / \Delta p_{t=\infty}, \end{aligned}$$

где  $c_{Hg(t)}$  – концентрация ртути в образце (моль/м<sup>3</sup>);  $(\Delta p V_k / RTV_o)_t$  – количество молей ртути, выделившейся в паровую фазу к моменту времени  $t$ , стесненное к объему образца, т.е. убыль концентрации ртути в образце;  $V_k$  – объем кюветы;  $V_o$  – объем образца.

Зная относительное насыщение в каждой точке рассматриваемых зависимостей, можно рассчитать величину коэффициента диффузии. Результаты расчета для исследованных образцов представлены на рис. 2 в координатах “относительное насыщение  $F-Dt/L^2$ ”, там же для сравнения приведены стандартные решения второго уравнения Фика для сферы радиусом  $L$  и цилиндра диаметром  $2L$ . Как видно, полученные данные достаточно хорошо согласуются с теоретической кривой для частиц сферической формы, что подтверждает адекватность выбранной математической модели.

Температурная зависимость коэффициента диффузии ртути в фазе  $Ti_3Hg_{0.70-0.75}$  представлена на рис. 3. Линейная аппроксимация экспериментальных данных в интервале температур 550 – 650°C приводит к уравнению

$$D(\text{см}^2/\text{с}) = (1.77 \pm 2.36) \times 10^{-4} \exp\{(-16.86 \pm 1.29) \times 10^3/T\},$$

которое дает величины энергии активации диффузии (140.2 кДж/моль) и предэкспоненциального множителя ( $1.77 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с), хорошо согласующиеся с известными данными по диффузии в титановых сплавах [5].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Della Porta P., Rabusion E. // Technical Report. 1971. V. 22. P. 1.
2. Pietrowsky P. // Transaction AIME. 1954. V. 6. P. 219.
3. Николаев Г.И., Немец А.М. Атомно-абсорбционная спектроскопия в исследовании испарения металлов. М.: Металлургия, 1982. С. 150.
4. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. М.: Металлургиздат, 1968. С. 501.
5. Kubaschewsky O., Kubaschewsky-von-Goldbech O., Rogl P. Titanium: physico-chemical properties of its compounds and alloys. Vienna: Atomic energy rev., 1983. P. 460.



КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 66.021.2+661.643+546.33

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ  $\text{Na}_2\text{As}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{NaAs}_3\text{O}_8$   
В ИНТЕРВАЛЕ 298.15 - 673 К

© 1994 г. Е. С. Мустафин, Б. К. Касенов

Академия наук Республики Казахстан, Химико-металлургический институт, Караганда

Поступила в редакцию 23.08.93 г.

В калориметре ИТС-400 в интервале 298.15 - 673 К измерена теплоемкость  $\text{Na}_2\text{As}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{NaAs}_3\text{O}_8$ . На основании полученных экспериментальных данных выведены уравнения температурной зависимости их теплоемкости. Вычислены функции  $S^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$  и  $\Phi^{**}(T)$ .

В работе [1] нами в интервале 298.15 - 673 К исследованы теплоемкости  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ . Целью данной работы является исследование теплоемкости  $\text{Na}_2\text{As}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{NaAs}_3\text{O}_8$ , образующихся в системе  $\text{As}_2\text{O}_5\text{-NaAsO}_3$  [2].

Синтез  $\text{Na}_2\text{As}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{NaAs}_3\text{O}_8$  проводили гидрхимическим способом из стехиометрических соотношений  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  квалификации "ч. д. а." и  $\text{As}_2\text{O}_5$ , полученного окислением  $\text{As}_2\text{O}_3$  пероксидом водорода. Водные растворы арсенатов упаривали досуха и проводили отжиг при 450 - 500°C в течение 20 ч. Термические и рентгенографические характеристики безводных  $\text{Na}_2\text{As}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{NaAs}_3\text{O}_8$  удовлетворительно согласуются с данными [2].

Изобарную теплоемкость арсенатов исследовали в интервале 298.15 - 673 К на серийном калориметре ИТ-С-400, предназначенном для определения температурной зависимости удельной теплоемкости твердых тел. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных не более 2.5 ч. Градуировку прибора проводили путем определения тепловой проводимости тепломера  $K_T$  в виде стандартного медного образца. Время запаздывания нагревания образца до необходимой температуры регистрировали визуально. При каждой температуре проводили пять калориметрических опытов, данные которых усреднялись. Результаты термодимических исследований приведены в табл. 1.

На основании экспериментальных данных установлено, что зависимость  $C_p^\circ \sim f(T)$  арсенатов (Дж/(моль К)) в интервале 298.15 - 673 К описываются следующими уравнениями:

$$C_p^\circ(\text{Na}_2\text{As}_4\text{O}_{11}) = 134.0 + 680.1 \times 10^{-3}T + 9.62 \times 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

$$C_p^\circ(\text{NaAs}_3\text{O}_8) = 262.6 + 215.8 \times 10^{-3}T - 9.40 \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

В связи с тем, что возможность прибора не позволяет непосредственно определить величину  $S^\circ(298.15 \text{ К})$  арсенатов непосредственно из опытных данных, их оценили на основании надежных расчетных методов. Для расчета стандартной энтропии арсенатов были применены энтропийные инкременты оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{As}_2\text{O}_5$  [3]. Расчет  $S^\circ(298.15 \text{ К})$  арсенатов проводили по схемам

$$S^\circ(\text{Na}_2\text{As}_4\text{O}_{11}) = S^\circ(298.15 \text{ К}, \text{Na}_2\text{O}) + 2S^\circ(298.15 \text{ К}, \text{As}_2\text{O}_5), \quad (3)$$

$$S^\circ(\text{NaAs}_3\text{O}_8) = 0.5S^\circ(298.15 \text{ К}, \text{Na}_2\text{O}) + 1.5S^\circ(298.15 \text{ К}, \text{As}_2\text{O}_5). \quad (4)$$

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости  $\text{Na}_2\text{As}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{NaAs}_3\text{O}_8$  ( $C_p$ , Дж/г,  $C_p^\circ$ , Дж/(моль К))

T, К	$\text{Na}_2\text{As}_4\text{O}_{11}$		$\text{NaAs}_3\text{O}_8$	
	$C_p$	$C_p^\circ$	$C_p$	$C_p^\circ$
298.15	0.6662	347.5	0.5883	221.1
323	0.6957	362.9	0.6446	242.2
348	0.7258	378.6	0.6922	260.1
373	0.7564	394.6	0.7333	275.5
398	0.7874	410.8	0.7696	289.2
423	0.8187	427.1	0.8020	301.4
448	0.8502	443.5	0.8316	312.5
473	0.8818	459.9	0.8587	322.7
498	0.9136	476.6	0.8840	332.2
523	0.9455	493.2	0.9078	341.1
548	0.9775	509.9	0.9304	349.6
573	1.0095	526.6	0.9518	357.6
598	1.0417	543.4	0.9724	365.4
623	1.0739	560.2	0.9923	372.9
648	1.1061	577.0	1.0115	380.1
673	1.1384	593.8	1.0302	387.1

Таблица 2. Термодинамические функции арсенатов натрия ( $C_p^\circ$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Phi^{**}(T)$ , Дж/(моль К);  $H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ К})$ , кДж/моль)

$T, \text{ К}$	$C_p^\circ$	$S^\circ(T)$	$\Phi^{**}(T)$	$\frac{H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ К})}{\text{К}}$	$T, \text{ К}$	$C_p^\circ$	$S^\circ(T)$	$\Phi^{**}(T)$	$\frac{H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ К})}{\text{К}}$
$\text{Na}_2\text{As}_4\text{O}_{11}$					$\text{NaAs}_3\text{O}_8$				
298.15	348	353	353	—	298.15	221	245	245	—
300	349	355	353	675	300	223	248	247	398
325	364	382	353	9337	325	244	279	263	5293
350	380	408	355	18424	350	261	305	276	10051
375	396	434	360	27937	375	277	328	289	14672
400	412	459	364	37875	400	290	347	299	19156
425	428	483	370	48238	425	302	365	310	23503
450	445	508	377	59026	450	313	380	318	27715
475	461	532	384	70239	475	323	393	326	31791
500	478	556	392	81878	500	333	406	335	35730
525	495	579	400	93941	525	342	417	342	39536
550	511	603	409	106430	550	350	426	347	43206
575	528	625	417	119344	575	358	435	354	46740
600	545	648	427	132603	600	366	443	359	50139
625	562	670	436	146447	625	373	451	365	53403
650	578	692	445	160636	650	381	458	371	56532
675	595	714	454	175250	675	388	464	376	59526

О надежности значений энтропийных инкрементов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{As}_2\text{O}_5$  можно отметить следующее. Вычисленные значения  $S^\circ(298.15 \text{ К})$  соединений  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$  и  $\text{NaAsO}_3$  с использованием указанных выше энтропийных инкрементов оксидов натрия и калия [3] вошли в качестве рекомендованных величин в фундаментальный справочник [4]. Рассчитанные таким способом величины  $S^\circ(298.15 \text{ К})$  арсенатов приведены в табл. 2.

С использованием значений  $S^\circ(298.15 \text{ К})$  и уравнений температурной зависимости теплоемкости арсенатов вычислены их термодинамические функции в интервале 298.15 - 673 К. Следует подчеркнуть, что экспериментальные данные  $C_p^\circ(298.15 \text{ К})$  арсенатов удовлетворительно согласуются с расчетными [5].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарипова З.М., Касенов Б.К., Бухарицын В.О. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1408.
2. Касенов Б.К., Кузнецов Ю.М., Маженов Н.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. № 1. С. 184.
3. Костин Л.П., Ваньков Б.П. // Науч. тр. Пермского политехнического института. 1974. № 154. С. 45.
4. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 144 с.
5. Касенов Б.К. Синтез и физико-химические свойства оксоарсенатов s- и некоторых p-, d- и f-элементов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1991. 380 с.

---

**ПИСЬМА  
В РЕДАКЦИЮ**


---

УДК 541.1

**МЕТОДОЛОГИЯ НАУКИ О “СЛОЖНОМ”**

© 1994 г. С. Ф. Тимашев

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва*

Поступила в редакцию 13.10.93 г.

Обсуждены возможные принципы построения науки о “сложном”, формы и способы выявления и познания взаимосвязей в сложных динамических, в том числе природных, системах.

В последние 5 - 10 лет наряду с науками о микро- и макромире начала формироваться наука о “сложном” [1], предмет которой – выявление взаимосвязей в сложных динамических системах и изменений таких взаимосвязей в процессах эволюционного развития систем. Основой для становления такой науки служит термодинамика необратимых процессов в условиях, далеких от термодинамического равновесия, причем не столько теория, сколько вычислительная практика, вскрывшая генезис детерминированного хаоса и бифуркационных переходов в сложных динамических системах [2 - 4]. Выделение науки о “сложном” из всей совокупности наук необходимо для целенаправленного выявления именно многообразия связей на фоне разнообразных шумов, тем более, что даже слабые воздействия в сильно неравновесной открытой системе могут приводить к существенным эволюционным изменениям в системе (вынужденная бифуркация [3]). Конечно, поиск таких связей и взаимодействий в сложных системах нельзя отрывать от конкретных знаний и существующих научных подходов к исследованию подсистем, установлению физической или иной сущности самих объектов исследования. Наука о “сложном” – новый инструмент познания явлений и взаимосвязей в мире для всех сущностей на всех пространственно-временных масштабах – от уровня кварков и атомного ядра до уровня квазаров и самых удаленных областей Вселенной, от уровня неорганической материи до уровня живого.

Наука о “сложном” должна иметь свои специфические экспериментальные и теоретические методы исследования для получения информации о существующих взаимосвязях в сложных системах.

Экспериментальную базу науки о “сложном” составляют, прежде всего, временные ряды измеряемых динамических переменных  $x(t)$  ( $t$  – время) в ходе эволюционных изменений системы. Опыт показывает, что статистический анализ временных рядов с расчетом коэффициентов корреляции [5] не дает адекватной информации о состоянии сложных динамических, в том числе

природных, систем. Это неудивительно, поскольку природные и другие сложные системы могут изменять свое состояние в ходе эволюции, что должно приводить к реализации нестационарных случайных процессов. Однако общей теории таких процессов нет. Поэтому анализ получаемых временных рядов при априорной информации должен иметь необходимую концептуальную основу – теорию нелинейных динамических систем при наличии “шума” как неотъемлемого и подчас принципиально неотделимого от “сигнала” фактора [6]. В [6] предложен один из возможных подходов к анализу таких рядов и на простых примерах показано, как адекватная информация о системе (размерность аттрактора, показатель Ляпунова, динамическая энтропия) может быть получена, т.е. в [6] сделан определенный вклад в создание основ науки о “сложном”.

Альтернативный и дополняющий [6] подход к анализу временных рядов предложен в [7 - 9]. Исходная позиция [7 - 9] – предположение о существовании общего неспецифического характера эволюции сложных динамических систем – интермиттанса. Интермиттанс (intermittency – “перемежаемость”) – вид временной зависимости динамики системы, характеризующейся протяженными во времени областями незначительных или регулярных изменений динамической переменной (“области ламинарности”, их характерная протяженность  $\tau$ ), которые прерываются относительно короткими по длительности ( $\tau_0 \ll \tau$ ) нерегулярными выбросами (“всплесками”, “пиками”) значений переменных.

В [7, 8] было получено общее выражение для спектральной плотности  $S(f)$  ( $f$  – частота) автокоррелятора переменных  $x(t)$  и показано, что в низкочастотном пределе  $f \ll (2\pi\tau)^{-1}$  зависимость  $S(f)$  имеет характерный вид  $1/f$ -шума или “фликкер-шума” с возможным переходом в “дробовой” шум с независимой от  $f$  спектральной плотностью.

Оказалось, что по изменению параметров спектров  $S(f)$ , получаемых на различных достаточно протяженных временных интервалах  $T_k$  ( $T_k \gg \tau$ ), можно оценить степень коррелированности всплесков динамической переменной, определяющихся

нелинейными взаимосвязями в системе, а также характер изменения таких взаимосвязей в ходе эволюции системы. Предложенный в [7, 8] метод анализа сложных систем был назван “фликкер-шумовой (FN) спектроскопией”. Согласно [7, 8], существует принципиальная возможность использования FN-спектроскопии для исследования физико-химических процессов в сложных системах [10, 11] и для разработки разнообразных прогнозов на основе априорной информации: землетрясений, солнечных вспышек, флуктуаций магнитного поля Земли, нарушения биологических ритмов и др. [7, 8]. Возможно, FN-спектроскопия может найти применение при отработке режимов технологических процессов.

*Теоретическую базу* науки о “сложном” должны составлять нелинейные динамические модели процессов с учетом всех возможных связей и взаимодействий в системе, с определением возможных управляющих параметров. Можно полагать, что использование современных суперкомпьютеров с возможностями параллельного и векторного счета позволит выйти на такой уровень моделирования реальных процессов.

В настоящее время отказ от чисто статистических моделей, по-видимому, можно рассматривать как достаточно общее явление. Показателен переход к динамическим моделям в ядерной физике, в том числе при расчете энергетических спектров частиц при индуцированном распаде тяжелых ядер. Вместо не описывающих в ряде случаев эксперимент классических моделей Бора–Уилера для распада компаунд-ядра начинают эффективно использоваться [12] динамические уравнения Ланжевена, Крамерса, Фоккера–Планка, хорошо известные по своим приложениям в физико-химической кинетике [13].

В [14, 15] была предпринята попытка переложения на язык моделей общих идей В.И. Вернадского и А.Л. Чижевского о взаимодействии неорганического вещества планеты и живого вещества на всех пространственно-временных уровнях организации материального мира и о регуляторной роли солнечно-земных связей в биосферных процессах. При этом была показана возможность учета взаимосвязей между подсистемами при описании сложных природных явлений, происходящих в системе Земля–атмосфера: генерации магнитного поля Земли, формирования горючих полезных ископаемых, химических превращений в средней атмосфере, землетрясений и др. Генезис взаимозависимости в данном случае определяется существованием одного процесса – генерации молекул воды на межфазной границе жидкое ядро Земли–нижняя мантия, выступающего как

общий внутренний фактор для указанных явлений. В качестве “управляющего” параметра в рассматриваемой системе выступает солнечная активность, природа вариации которой может обуславливаться сложной динамикой всей солнечной системы [15]. Именно в выявлении такого типа “общих факторов” и управляющих параметров в сложных системах, сначала при модельном рассмотрении, а затем на основе анализа временных рядов, может состоять одна из задач науки о “сложном”.

В данной работе обсуждались возможные принципы построения науки о “сложном”, формы и способы познания сложных явлений ее методами. Можно ожидать, что именно наука о “сложном” выработает в будущем и концептуальные подходы к определению пределов “постигающего знания” с выявлением “непостижимого для нас” (в данную эпоху и в данных конкретных обстоятельствах) и “непостижимого по существу” (во все времена и для всех исследователей) [16].

Автор признателен Ученому совету НИФХИ им. Л.Я. Карпова за финансовую поддержку данной работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shlesinger M. // Nature. 1993. V. 361. P. 29.
2. Шустер Г. Детерминированный хаос. М.: Мир, 1988. 240 с.
3. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986. 431 с.
4. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980.
5. Relations of Biological and Physicochemical Processes with Solar Activity and other Environmental factors. Int Symposium. Abstracts. Pushchino. 1993. 261 p.
6. Grassberger P., Schreiber T., Schaffrath C. // Int. J. Bifurcation and Chaos. 1991. V. 1. № 3. P. 521.
7. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 798.
8. Тимашев С.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. С. 1755.
9. Тимашев С.Ф. // Там же. 1992. Т. 66. С. 1129.
10. Тимашев С.Ф. // Там же. 1992. Т. 66. С. 846.
11. Тимашев С.Ф., Трахтенберг Л.И. // Там же. 1993. Т. 67. С. 448.
12. Еременко Д.О., Платонов С.Ю., Тулинов А.Ф. и др. // Ядерная физика. 1993. Т. 56. № 2. С. 1.
13. Туницкий Н.Н., Каминский С.Ф., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972. 197 с.
14. Тимашев С.Ф. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 11. С. 2292.
15. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 160.
16. Франк С.Л. Сочинения. М.: Правда, 1990. 608 с.

УДК 546.212

## К ДИНАМИКЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ВОДЕ

© 1994 г. Э. А. Поляк

Екатеринбургский научно-исследовательский институт химического машиностроения

Поступила в редакцию 19.03.92 г.

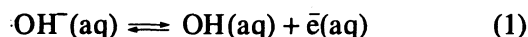
Проанализирована модель жидкой воды с учетом стадий ступенчатой протолитической диссоциации молекул. Показано, что в водной системе должны протекать процессы образования и разрушения метастабильных структурных фрагментов, описываемых общей формулой  $[H_3O^+(aq) (H_2O^{0.2e^-})_{5+x}]$ , где  $x = 0 - 7$ . Оценены времена существования этого фрагмента и составляющих его компонентов. Установлено, что превращения фрагмента по диссоциативному механизму с включением свободно-радикальных реакций приводят к образованию пероксида водорода и  $OH^\cdot$ -радикалов.

Рассмотрение динамики заряженных частиц в воде открывает возможность разработки научных основ активации водных систем [1 - 3]. Согласно концепции 25-летней давности [4, 5], в свободной от примесей воде нет факторов, обуславливающих эффект взаимодействия молекул воды с магнитным полем, "нефарадеевского" взаимодействия с электрическим полем или "нехимического" взаимодействия с некоторыми биомолекулами. Поэтому появление работы [6], а вслед за ней [7, 8], в которых сделана попытка рассмотреть подобные взаимодействия, опираясь исключительно на возможность образования токовых состояний протонов в системе молекул воды, представляет определенный интерес. Возражение вызывает искусственность использованных в этих работах модельных построений. Искусственность проявляется в исключении из рассмотрения молекулярных форм воды, которыми решающим образом определяют ее физические и химические свойства [9]; в использовании токовых состояний протонов, концентрация которых в свободном состоянии для нейтральной жидкой воды исчезающе мала [10]; в применении концепции льдоподобия жидкой воды, предложенной Берналом и Фаулером [11], с изменениями этой концепции в обсуждаемой работе [6].

Наши исследования [12] показывают, что рассмотрение динамики электрона в жидкой воде исключает необходимость использования подобных искусственных построений. Здесь оказывается возможным не выходить за пределы рассмотрения процессов ступенчатой протолитической и электрон-радикальной диссоциаций, протекающие которых в жидкой воде достаточно естественно. Закономерности ступенчатой диссоциации водных растворов [13 - 17] являются общими как для комплексных соединений и многоосновных кислот, так и для самой воды. Эти закономерности

довольно удачно вписываются в круг рассматриваемых вопросов.

Незадолго до появления обсуждаемых работ Клоссом [18] было предложено рассматривать эффекты магнитной и электрохимической активации воды и водно-солевых систем в связи с протеканием в них процессов электрон-радикальной диссоциации



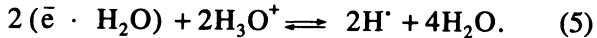
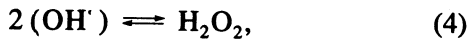
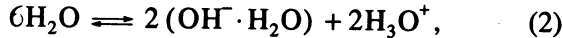
и показана термодинамическая осуществимость этого процесса. В работах [12, 13, 19] содержатся физико-химические основания возможности образования  $OH^\cdot$ -радикалов непосредственно в процессе ступенчатой протолитической диссоциации молекул воды. Концентрация  $OH^\cdot$ -радикалов в нейтральной воде, естественно, не превышает  $10^{-7}$  моль/л, а скорее всего, на порядок меньше.

В работе [12] с использованием представлений теории Онсагера для эффекта Вина в слабодиссоциированных электролитах для описания ступенчатой диссоциации в рядах соединений показано, что в водном растворе одновременно находятся ион гидроксония  $H_3O^+$ , нуль- и отрицательно заряженные молекулы воды. Соотношение между константами ступенчатой диссоциации иона гидроксония было использовано для оценки отрицательного заряда на молекуле воды, который оказался равным  $0.2\bar{e}$  ( $0.32 \times 10^{-19}$  Кл). Из этого

Таблица

Соединение	$\tau_c, c$	$\tau_{1/2}, c$	$\tau_p, c$
$(5H_2O) \cdot \bar{e}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$8.7 \times 10^{-4}$	$8.7 \times 10^{-3}$
$^c H_3O^+(aq)$	$7.1 \times 10^{-12}$	$4.9 \times 10^{-12}$	$4.9 \times 10^{-11}$
I	$1.7 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-8}$

можно заключить, что каждый из ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в водном растворе окружен пятью отрицательно заряженными молекулами воды и образует метастабильное незаряженное соединение  $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})(\text{H}_2\text{O}^{0.2\bar{e}})_5]$ . Пути превращения этого соединения определяются процессами:

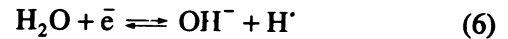


При этом, согласно [12], в водной системе протекают процессы образования и разрушения метастабильных соединений I, описываемых общей формулой  $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})(\text{H}_2\text{O}^{0.2\bar{e}})_{5+x}]$  (где  $x = 0 - 7$ ), отражающей возможность образования также заряженных частиц.

Схема самопроизвольных превращений молекул жидкой воды включает образование  $\text{OH}^-$ -радикалов, которые парамагнитны и склонны к взаимодействию с магнитным полем [20, 21]. В результате такого взаимодействия можно ожидать увеличения концентрации  $\text{OH}^-$ -радикалов и пероксида водорода. Для пероксида водорода подобное увеличение концентрации действительно было обнаружено [18, 22]. Кроме того, образование пероксида водорода в жидкой воде помогает понять известные факты удаления и предотвращения накипи при магнитной обработке воды. Дело в том, что осаждение компонентов накипи на теплопередающие металлические поверхности реализуется через образование соединений железа и меди в низших степенях окисления [23], на которые пероксид водорода действует как окислитель. Таким образом, схемы ступенчатых протолитических и электрон-радикальных превращений в нейтральной воде, приводящие к образованию метастабильных соединений I, представляются достаточно достоверными [24].

Обратимся теперь непосредственно к примерам, обсуждаемым в работах [6 - 8], и попытаемся соотнести феномен образования-распада метастабильного соединения I с эффектами воздействия на воду слабых переменных магнитных полей. Рассмотренная картина образования-разрушения метастабильных соединений в нейтральной воде делает правомерной постановку вопроса о равновесных временах существования этих соединений и их компонентов. Задача установления равновесных времен существования метастабильных соединений сводится к переходу к ним от времен существования, устанавливаемых в соответствии с данными по химической кинетике реакций, протекающих в воде, и самодиффузии ее

молекул. В частности, реакции с участием воды должны следовать кинетике первого порядка, так как концентрация воды в ходе реакций заметно не меняется [25]. В случае  $(5\text{H}_2\text{O}) \cdot \bar{e}$  рассматривалась реакция



с константой скорости  $0.8 \times 10^3$  л/(моль с) [26]. В случае  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  рассматривалась реакция комбинации с константой скорости, равной  $1.4 \times 10^{11}$  л/(моль с) [27].

Через указанные значения констант скорости  $k$  могут быть выражены характерные времена существования рассматриваемых соединений [28]: среднее  $\tau_c = 1/k$ , полураспада  $\tau_{1/2} = (\ln 2)\tau_c$ , равновесное  $\tau_p = 10\tau_{1/2}$ . Среднее время существования соединения I может быть установлено на основании отождествления его со временем, в течение которого молекулы воды колеблются около одного положения равновесия. Это время достаточно было установлено О.Я. Самойловым [9, с. 72]. Соответственно были получены равновесные времена  $\tau_p$  существования метастабильных соединений (таблица). Из сопоставления значений  $\tau_p$ , приведенных в таблице, следует, что олигомер  $(5\text{H}_2\text{O}) \cdot \bar{e}$ , несущий отрицательный заряд, до своего распада вследствие реакции (6) может участвовать в образовании  $8.7 \times 10^{-3}/1.2 \times 10^{-8} \approx 7 \times 10^5$  молекул метастабильного заряженного соединения I. Это означает, что, разрушаясь, фрагменты воспроизводят себя в виде своих аналогов. Равновесная концентрация соединений  $(5\text{H}_2\text{O}) \cdot \bar{e}$  и I в нейтральной жидкой воде не может превышать  $10^{-7}$  моль/л, что составляет  $1.8 \times 10^{-7}\%$  от общего количества воды, которое для объема 1 л составляет 55.6 молей. В соответствии со значением числа Авогадро, в каждый момент времени в образовании указанных соединений в 1 л воды участвуют  $6.02 \times 10^{16}$  ее молекул из общего числа  $3.3 \times 10^{25}$ .

Данные по энергетическим аспектам образования и распада соединений, приведенных в таблице, в соответствии с уравнениями реакций (1) - (6), содержатся в работах [9, 10, 12, 13, 18, 19, 26, 27, 29]. При образовании метастабильных соединений, вероятно, наиболее существен вклад энергетических составляющих, обусловленных влиянием однородного электрического поля, формирующегося без какого бы то ни было внешнего источника при ступенчатой диссоциации растворенных в воде соединений [12, 13]. Это согласуется с подходом к выяснению природы замедленной релаксации водных систем, предложенным в работе [30], и находит косвенное подтверждение в условиях проявления эффекта магнитной обработки воды в постоянном магнитном поле [31]. Такими условиями являются перемещение водной системы относительно постоянного магнитного поля или

наложение на водную систему особым образом ориентированного электрического поля от внешнего источника.

Нам представляется, что эффекты влияния слабого переменного магнитного поля на воду [29 - 31] могут быть согласованы с приведенными выше временами существования и концентрациями метастабильных соединений в воде. В частности, времени существования метастабильного соединения I, равному  $\tau_p = 1.1 \times 10^{-8}$  с, должна соответствовать частота  $\nu = (2\pi)^{-1}/\tau_p = 1.3 \times 10^7$  Гц, а соответствующему времени для метастабильного соединения  $(5H_2O) \cdot \bar{e}$ , равному  $\tau_p = 8.7 \times 10^{-3}$  с, — частота  $\nu = (2\pi)^{-1}/\tau_p = 18$  Гц.

Экстремальные значения тангенса угла диэлектрических потерь [32 - 34] довольно хорошо соответствуют указанным частотам. Процессы образование-распад соединения I, происходящие с частотой  $1.3 \times 10^7$  Гц, должны инициировать колебания молекул во всей остальной массе воды, причем частота этих колебаний должна быть обратно пропорциональна массе [32, 35]. Ввиду того что масса метастабильных соединений составляет лишь  $1.8 \times 10^{-7}\%$  от общей массы воды, вынужденные колебания основной части молекул воды должны иметь весьма низкую частоту. Действительно, в работе [33] была обнаружена серия экстремальных значений тангенса угла диэлектрических потерь, соответствующая низким частотам переменного магнитного поля, которым обрабатывалась исследуемая вода. Поэтому мы считаем, что эффекты обработки жидкой воды в слабом переменном магнитном поле можно описать, не прибегая к искусственному представлению о воде как совокупности атомов водорода и кислорода с токовыми состояниями протона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахир В.М., Лиакумович А.Г., Кирпичников П.А. и др. // Изв. АН УзССР. Сер. техн. наук. 1983. № 1. С. 60.
2. Шангин-Березовский Г.Н., Адамов В.Я., Рыхлецкая О.С., Молоскин О.А. // Улучшение культурных растений и химический мутагенез / Под ред. И.А. Рапопорта. М.: Наука, 1982. № 187. С. 63 - 90.
3. Benveniste J. et al. // Nature. 1988. V. 333. P. 816.
4. Левич В.Г. // Усп. физ. наук. 1966. Т. 88. С. 789.
5. Мартынова О.И., Гусев Б.Т., Леонтьев Е.А. // Там же. 1969. Т. 98. № 1. С. 195.
6. Бинги В.Н. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 2002.
7. Бинги В.Н. // Биофизика. 1992. Т. 37. № 3. С. 596.
8. Лазарева Н.Ю., Бинги В.Н. // Там же. 1992. Т. 37. № 3. С. 601.
9. Самойлов О.Я. // Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 72.
10. Конуэй Б.Е. // Современные аспекты электрохимии. М.: Мир, 1967. С. 55.
11. Bernall J.D., Fawler R.H. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. № 8. P. 515.
12. Поляк Э.А. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 382.
13. Поляк Э.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 3. С. 659.
14. Поляк Э.А. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. № 3. С. 635.
15. Поляк Э.А. // Там же. 1975. Т. 45. № 11. С. 2357.
16. Поляк Э.А. // Там же. 1977. Т. 47. № 10. С. 2399.
17. Поляк Э.А. // Тез. докл. XIV Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Иваново, 1981. Ч. II. С. 515, 516.
18. Клосс А.И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 6. С. 1403.
19. Landau L.D. // Fiz. Z. Sowjet. 1933. V. 3. P. 664.
20. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1965. Т. 4. С. 440.
21. Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Молин Ю.Н. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 4. С. 569.
22. Patrovsky V. // Mol. Phys. 1976. V. 31. № 4. P. 1051.
23. Водный режим тепловых электростанций / Под ред. Т.Х. Маргуловой. М.: Энергия, 1965.
24. Поляк Э.А. // Биофизика. 1991. Т. 36. № 4. С. 565.
25. Брей Дж. Уайт К. // Кинетика и термодинамика биохимических процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. С. 181 - 183.
26. Онзагер Л. // Современная квантовая химия. М.: Мир, 1975. Т. 2. С. 129.
27. Белл Р. // Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 156.
28. Вдовенко В.М. // Современная радиохимия. М.: Атомиздат, 1969. С. 33, 34.
29. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 90.
30. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 1142.
31. Анкилов А.Н., Кошечкин С.Л., Мавлиев Р.А. // Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 4. С. 741.
32. Семихина Л.П., Любимов Ю.П. // Вестн. МГУ. Физика и астрономия. 1988. Т. 29. № 3. С. 59.
33. Киселев В.Ф., Салецкий А.М., Семихина Л.П. // Теорет. и эксперим. химия. 1988. Т. 25. № 3. С. 330.
34. Семихина Л.П., Салецкий А.М. // Химия и технология воды. Т. 13. № 1. С. 80.
35. Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1975. С. 96.

УДК 541.183

## ОБ УРАВНЕНИИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДсорбЦИИ Г.Л. АРАНОВИЧА

© 1994 г. Е. А. Устинов

Санкт-Петербургский технологический институт

Поступила в редакцию 05.11.92 г.

Показано, что уравнение полимолекулярной адсорбции Г.Л. Арановича является результатом математически некорректных преобразований уравнения Оно и Кондо.

В последние годы появилось много публикаций, посвященных рассмотрению полимолекулярной адсорбции паров на основе решеточной модели и представления об адсорбционной и объемной фазах как вакансионных растворах [1 - 7]. В частном случае адсорбции на плоской поверхности получено следующее уравнение изотермы:

$$a = \frac{a_m C (p/p_s) (1 - b^1 p/p_s)^{1/2}}{(1 + Cp/p_s) (1 - p/p_s)^{1/2}} \quad (1)$$

При отсутствии латеральных взаимодействий  $b^1 = 0$  и от известного уравнения БЭТ выражение (1) отличается степенью 1/2 в знаменателе вместо 1. Отправной точкой при его выводе служит уравнение типа Оно и Кондо, которое в одномерном случае можно записать в виде

$$z_b (\delta_{i+1} + \delta_{i-1}) + z_r \delta_i = \frac{k_B T}{\Delta} \ln \left[ \frac{1 + \delta_i / N_\infty}{1 - \delta_i / (1 - N_\infty)} \right] \quad (2)$$

Для первого монослоя аналог уравнения (2) записывается с учетом энергии связи компонентов с адсорбентом ( $\epsilon_{01}$  и  $\epsilon_{02}$ ):

$$\Delta H(1) = k_B T \ln \left[ \frac{1 + \delta_1 / N_\infty}{1 - \delta_1 / (1 - N_\infty)} \right], \quad (3)$$

где

$$\Delta H(1) = \epsilon_{02} - \epsilon_{01} + z_b (\epsilon_{12} - \epsilon_{22}) + (\delta_1 z_r + \delta_2 z_b - z_b N_\infty) \Delta. \quad (4)$$

Здесь  $\delta_i = N_1(i) - N_\infty$  - избыточная плотность в  $i$ -м слое,  $N_1(i)$  - мольная доля адсорбируемого вещества в  $i$ -м слое вакансионного раствора;  $N_\infty = N_1(\infty)$  - мольная доля вещества в объемной фазе;  $z_b, z_r$  - числа связей выделенной молекулы с ближайшими молекулами в соседнем монослое и внутри монослоя ( $z_0 = 2z_b + z_r$  - координационное число);  $\Delta = 2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{ij}$  - энергия парных

взаимодействий. Если  $a_m$  - емкость монослоя, то величина гиббсовской адсорбции

$$\Gamma = a_m \sum_{i=1}^{\infty} \delta_i. \quad (5)$$

Система (2) - (5) - готовое аналитическое решение (как не содержащее производных) и не представляет сложностей для численных расчетов. Упростить же его без потери информации уже нельзя. Тем не менее Г.Л. Аранович линеаризует уравнение (2) разложением в ряд по избыточной плотности с сохранением первых членов разложения:

$$\delta_{i+1} + \left[ \frac{z_r}{z_b} - \frac{k_B T}{\Delta z_b N_\infty (1 - N_\infty)} \right] \delta_i + \delta_{i-1} = 0, \quad (6)$$

$$i = 2, 3, \dots$$

Решение этого рекуррентного соотношения для второго и последующего слоев ищется в форме степенной функции

$$\delta_i = \delta_1 \omega^{i-1}, \quad (7)$$

где

$$\omega = \gamma_0 - (\gamma_0^2 - 1)^{1/2},$$

$$\gamma_0 = \frac{k_B T}{2z_b \Delta N_\infty (1 - N_\infty)} - \frac{z_r}{2z_b}. \quad (8)$$

Ясно, что разложение (6) справедливо лишь в случае, когда все величины  $\delta_i$ , начиная с  $i = 2$ , много меньше  $N_\infty$ , и  $1 - N_\infty$ . Но для адсорбции паров  $N_\infty$  - обычно исчезающе малая величина. Это означает, что предложенный Г.Л. Арановичем путь корректен лишь тогда, когда собственно полимолекулярной адсорбции еще не происходит. В противном случае соотношение (6), а вместе с ним формула (7) неверны. Видимо, в связи с этим в работе [2] автор предложил формулу (7) в общем случае с переменной величиной  $\omega$ , зависящей от номера слоя, а затем ввел так называемый "постулат" о ее постоянстве. Правда, можно



было бы сразу постулировать уравнение (1), опустив все громоздкие выкладки.

Есть и другие неясности. Так, величину  $\Delta H(1)$  в выражениях (3) и (4) во всех последующих выкладках Г.Л. Аранович принимает постоянной, просто "предполагая, что  $\Delta H(1)$  определяется в основном чистой теплотой адсорбции..." [1]. Если речь не идет еще об одном "постулате", то хотелось бы знать, каковы основания для такого предположения. Ведь согласно выражению (4),  $\Delta H(1)$  – существенно переменная величина, диапазон ее изменения соизмерим с теплотой испарения и не может быть меньше  $4(1 - z_b/z_0)k_B T$  (иначе нет фазового расслоения).

Подстановка (7) в (5) с учетом (3) и условия  $N_\infty \ll 1$  дает

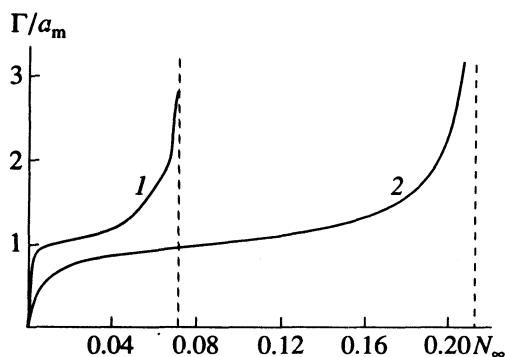
$$a = \frac{a_m C N_\infty / N_\infty^*}{(1 + C N_\infty / N_\infty^*) (1 - \omega)}. \quad (9)$$

Здесь  $N_\infty^* = \rho_n / \rho_x$  – мольная доля, соответствующая фазовому расслоению ( $\rho_n$  и  $\rho_x$  – плотности пара и жидкости в точке конденсации). Тогда  $N_\infty / N_\infty^* = p / p_s$ . Конденсации соответствует неограниченное возрастание величины сорбции. Уравнение (9) обеспечивает такое возрастание при  $\omega \rightarrow 1$ , тогда и  $\gamma_0 \rightarrow 1$ ; следовательно,

$$z_0 \Delta / k_B T = 1 / [N_\infty^* (1 - N_\infty^*)]. \quad (10)$$

В рамках принятой модели  $0.5z_0\Delta$  – теплота испарения, а величину  $N_\infty^*$  можно выразить через плотности насыщенного пара и жидкости. Например, для бензола при  $T = 293$  К значение  $N_\infty^* = 3.65 \times 10^{-4}$ , что дает для теплоты испарения величину 3338 кДж/моль, в ~100 раз превышающую действительное значение. Но можно исключить  $\Delta$  из (8), (10), а  $N_\infty / N_\infty^*$  заменить на  $p / p_s$ . Так и сделано автором, после чего из (9) получено уравнение (1).

Проще всего оценить полученный результат можно, сопоставив расчеты по уравнению (1) и исходной системе (2) - (5) при одинаковых параметрах. Для произвольно выбранных (но вполне реалистичных) параметров  $q^0 / k_B T = 5$ ,  $z_0 \Delta / k_B T = 6$  ( $q^0$  – чистая теплота сорбции) соответствующие изотермы представлены на рисунке. Существенно ли различие приведенных кривых, вызванное некорректными допущениями и "постулатом", – судить читателю. Но главное, на что хотелось бы обратить внимание, – конденсация происходит отнюдь не при  $\omega \rightarrow 1$ , а при заметно меньших значениях. Явно ошибочно, в частности, уравнение (10), за исключением единственной точки  $z_0 \Delta = 4k_B T$ , когда  $\rho_x = 2\rho_n$ . Между тем, правильный



Изотермы избыточной полимолекулярной адсорбции: 1 – расчет по системе (2) - (5), 2 – по уравнению Арановича,  $q^0 = 5k_B T$ ;  $z_0 \Delta = 6k_B T$ .

результат легко получить из исходного уравнения (2) для двух сосуществующих фаз:

$$\ln[N_\infty^* / (1 - N_\infty^*)] = -(z_0 \Delta / k_B T) (0.5 - N_\infty^*). \quad (11)$$

(Объем статьи не позволяет привести вывод этого выражения.) В частности, для  $z_0 \Delta / k_B T = 6$  корень уравнения (11)  $N_\infty^* = 0.0707$ . Это полностью подтверждается прямыми расчетами для полимолекулярной адсорбции. При малых  $N_\infty^*$  логарифм этой величины – линейная функция обратной температуры, что близко к действительности.

Искажена и физическая картина процесса адсорбции. Так, зависимость избыточной плотности от номера слоя оказывается всегда вогнутой. Исходная же модель дает вогнутую кривую при малых заполнениях и S-образную – в области средних и больших заполнений, причем пограничная область между конденсированной пленкой и объемной фазой при любом условном ее определении остается конечной, вплоть до  $p \rightarrow p_s$ .

Таким образом, уравнение полимолекулярной адсорбции Г.Л. Арановича (1) не имеет связи с исходной физической моделью и системой (2) - (5). Не вызывает возражений то, что предложенное уравнение описывает экспериментальные данные в более широком диапазоне, чем уравнение БЭТ. Но это не может служить оправданием для заведомо некорректных математических импровизаций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3251.
2. Аранович Г.Л. // Там же. 1988. Т. 62. № 11. С. 3000.
3. Аранович Г.Л. // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1527.
4. Аранович Г.Л. // Там же. 1989. Т. 63. № 9. С. 2529.
5. Аранович Г.Л. // Там же. 1990. Т. 64. № 1. С. 161.
6. Аранович Г.Л. // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 1097.
7. Аранович Г.Л. Модельные расчеты полимолекулярной адсорбции индивидуальных паров и растворов неэлектролитов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1992. 44 с.

УДК 541.183

## О РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЯ ОНО–КОНДО

© 1994 г. Г. Л. Аранович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 26.07.93 г.

Обсуждено уравнение полимолекулярной адсорбции. Показано, что для анализа уравнения Оно–Кондо Е.А. Устинов использует области, в которых приближение молекулярного поля является некорректным.

Критика автора [1] была бы правильной и полезной, если б не существенное обстоятельство: уравнение Оно–Кондо получено в приближении молекулярного поля. Вследствие этого оно заведомо некорректно описывает области фазовых переходов. Критика же [1] основана на анализе именно этих областей. Действительно, соотношение (10) (здесь и далее нумерация [1]) соответствует  $\omega \rightarrow 1$ , что отвечает точке расслоения. Дальнейшие рассуждения и оценки [1] также основаны на анализе критической точки.

Е.А. Устинов обнаружил, что формула (10), представляющая известное условие расслоения регулярных растворов, дает неверное значение теплоты испарения. Это лишь означает, что приближение молекулярного поля, заложенное в модели регулярных растворов, неправильно описывает точку конденсации пара (пар – вакансионный раствор).

Сформулируем схему анализа, против которой по сути дела возражает автор [1]. Нами предложен способ, позволяющий скорректировать решение уравнения Оно–Кондо для описания полимолекулярной адсорбции. Для этого рассмотрена область, в которой уравнение Оно–Кондо корректно (размеры области не так важны, принципиально она даже может стягиваться в точку). Получено решение для этой области и найдена функция (1) для изотермы. Затем полученная функция распространена на всю область (естественно, с пониманием того, что такая процедура нуждается в отдельном обсуждении).

Построенное таким образом решение может существенно отличаться от решения исходной системы (2) – (5), особенно в области некорректности

этой системы. Что мы и наблюдаем на рисунке [1]. Больше того, построенное решение должно давать принципиально новый вид зависимости адсорбции от концентрации, так как оно представляет аппроксимацию на основе решения уравнения Оно–Кондо только в области корректности самого этого уравнения.

Вопрос о том, насколько корректна процедура распространения построенного решения на всю область, не может быть решен в рамках приближения молекулярного поля. Нам представляются возможными два пути: либо найти точное решение задачи и сравнить с нашим решением, либо провести детальное сопоставление с надежными экспериментальными данными.

Теперь о некоторых частностях. Величина  $\Delta H(1)$  является постоянной в пределе больших значений  $|\epsilon_{02} - \epsilon_{01}|$ . При полимолекулярной адсорбции этот случай реализуется для множества систем, для которых первый монослой оказывается заполненным уже при очень малых  $p/p_s$  (допустим, менее 0.1). Корректность зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от концентрации (давления) для нашего уравнения детально обсуждается в [2].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устинов Е.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 958.
2. Макаревич Н.А. Модельные расчеты адсорбционных-термодинамических характеристик при исследовании межфазовых взаимодействий: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Минск: Институт общей и неорганической химии АН Беларуси, 1993. 49 с.

Сдано в набор 30.11.93 г.  
Офсетная печать      Усл. печ. л. 24.0  
Тираж 939 экз.

Подписано к печати 04.03.94 г.  
Усл. кр.-отг. 228<sup>1</sup> тыс.  
Зак. 971

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>  
Уч.-изд. л. 257/      Бум. л. 12.0  
Цена 210 р. 00 к.