

Том 68, Номер 6

Июнь 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 № 6 1994 Июнь

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 6, 1994

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

МАТЕРИАЛЫ X СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

Предисловие 965

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Новый взгляд на строение органического кристалла

П. М. Зоркий 966

Влияние межмолекулярного взаимодействия на неупругие свойства кристаллического метана

А. В. Леонтьева, Г. А. Маринин, А. Ю. Прохоров 975

Определение упругих свойств и термодинамических характеристик
некоторых органических веществ по данным ультразвуковых измерений

Л. А. Тесленко, В. Ф. Тесленко 979

ЖИДКОСТИ И РАСТВОРЫ

Диэлектрическая проницаемость сильновязких жидкостей типа глицерина

Т. В. Локотош, Н. П. Маломуж 984

Соотношение термодинамических свойств различных фаз решеточных систем

А. А. Зайцев 991

Межмолекулярные взаимодействия и условия расслаивания
в солевых водных растворах изопропанола и ацетона

Г. М. Дакар, П. А. Хакимов 993

Межмолекулярные взаимодействия в тройных солевых водных растворах ацетона
и изопропанола и их вязкость

Г. М. Дакар, П. А. Хакимов 996

Учет диполь-дипольных взаимодействий в задаче прогноза плотности веществ

В. А. Потемкин, Е. В. Барташевич, А. В. Белик 1000

Простой метод расчета критической плотности вещества

В. И. Лантев 1004

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Особенности полиморфизма жидкокристаллических производных
фенилбензоата и новые наблюдения геликоидального смектика A*

*Н. Л. Крамаренко, Л. А. Кутуля, В. И. Кулишов,
А. С. Толочко, Г. П. Семенова, В. П. Семиноженко*

1008

Точечные и линейные дефекты цилиндрического типа в нематических жидких кристаллах

Т. В. Кушнарeva, С. В. Кушнарев, В. К. Першин

1014

Феноменологическое уравнение состояния неионного мицеллярного раствора

В. А. Лобаскин, В. К. Першин

1021

Тепловые возбуждения мицелл с переносом поверхностно-активного вещества

А. В. Затовский, А. В. Звелиндовский

1026

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ

Протонные экситоны на однородных фрагментах молекул ДНК

Е. А. Гребнева, К. Б. Толпыго

1032

СТЕРЕОХИМИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН

Структура хиральных молекул. Анализ концепции конфигурации
и механизмов стереоизомеризации

В. Е. Кузьмин

1037

Молекулярный дизайн макроциклических комплексонов

В. Е. Кузьмин, Д. В. Народицкий, И. С. Рублев

1044

Влияние стерических факторов на активность металлокомплексных катализаторов
в реакциях жидкофазного окисления дибензилового эфира

Д. В. Позигун, В. Е. Кузьмин, Д. Г. Чихичин, Г. Л. Камалов

1049

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Структура и конформации молекул карбонильных соединений
в основных и возбужденных электронных состояниях

И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, И. С. Белозерский

1057

Колебательные спектры и строение кристалла фуллерена C₆₀

Э. И. Мухтаров, Ю. Н. Красюков

1065

Спектроскопическое изучение фазовых переходов в кристаллическом малонитриле

Ю. А. Фадеев, А. В. Сечкарев, В. Н. Бегер

1071

Структурные аспекты полиморфизма в длинноцепочечных алифатических соединениях

Л. М. Бабков, О. В. Горшкова, Г. А. Пучковская, И. Н. Хакимов

1074

АДСОРБЦИЯ

Влияние температуры на зависимость квантового выхода флуоресценции адсорбированных молекул от частоты возбуждения

В. Н. Бегер, А. В. Сечкарев

1081

Расчет изотерм адсорбции из растворов по вкладам молекулярных фрагментов

В. Я. Давыдов, Чжан Чжен-го

1084

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамическое исследование реакции $\text{Cu} + \text{AgCl}$ по спектрофотометрическим и масс-спектральным данным

В. Н. Беляев, Н. Л. Лебедева, В. М. Озерова

1088

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Гидрирование *n*-нитрофенола на протонпроводящей мембране

*Н. А. Закарина, Р. Г. Мустафина, Б. Ю. Ногербеков,
Н. Н. Гуделева, В. А. Соломин, Б. А. Жубанов, Е. Н. Лях*

1096

Двухочаговое воспламенение смесей 1,1-дифторэтана и хлора под воздействием одиночных импульсов света

И. Р. Бегишев, О. Л. Громоушенко, В. А. Полуэктов

1099

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Растворимость мезо- и дейтеропорфиринов в бинарных растворителях на основе гексана

Б. Д. Березин, Г. М. Трофименко, М. Б. Березин

1102

Молекулярная ассоциация в смесях хлороформа с пропанолом и изопропанолом

И. А. Лукьянчикова, М. Ю. Никифоров, С. М. Кузьмин, Ю. П. Пуховский, Г. А. Альпер

1106

Изучение равновесия ионит–раствор на примере сульфокатионита КУ-2

Н. Б. Ферапонтов, В. И. Горшков, Х. Т. Тробов, Л. Р. Парбузина

1109

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Синтез и свойства тонких силиконовых слоев на поверхности железа

А. П. Назаров, М. Стратманн

1114

Динамика сорбции паров воды на тонком слое базальтового волокна

А. Ю. Зюзин, В. К. Бельнов, И. Н. Бекман, Н. М. Воскресенский, М. С. Сафонов

1122

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Роль адсорбции иода на стенках реактора в фотоиндуцированном
неравновесном фазовом переходе в реакции Бриггса–Раушера

Д. П. Мелихов, В. К. Ванаг 1126

Выделение энергии в канале микроразряда

В. И. Гибалов, Г. Пич 1130

Синтез озона в барьерном разряде

В. И. Гибалов 1136

Механизмы возбуждения гетерогенной хемилюминесценции

В. П. Гранкин, Н. Д. Гранкина, Ю. И. Тюрин 1142

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические и кинетические свойства
бинарной системы *n*-гексан–перфтороктан в критической области

Г. И. Пожарская, С. П. Самохин, В. П. Скрипов 1147

Давление насыщенного пара и теплоты фазовых переходов
некоторых производных 3,3-диметилбутанона-2

О. Н. Власов, Н. А. Воронцова, Т. Н. Моторова 1149

Сдано в набор 29.12.93 г.	Подписано к печати 07.04.94 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈	
Офсетная печать	Усл. печ. л. 24.0	Усл. кр.-отт. 22,6 тыс.	Уч.-изд. л. 25.6
	Тираж 932 экз.	Зак. 1119	Бум. л. 12.0
			Цена 210 р. 00 к.

Отпечатано в Московской типографии № 2 ВО “Наука”, 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6

МАТЕРИАЛЫ X СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

X Семинар по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул проводился с 31 мая по 3 июня 1993 г. в Одессе на базе Одесского государственного университета (в рабочую группу, которую возглавлял проф. Н.П. Маломуж, входили сотрудники кафедры теоретической физики) при поддержке Физико-химического института им. А.В. Богатского АН Украины. Приятно констатировать, что в период, когда российская и украинская наука переживает значительные трудности, коллектив ученых, сплотившихся вокруг проблемы невалентных атом-атомных взаимодействий под эгидой Секции кристаллохимии Научного совета РАН по химической кинетике и строению, продолжает активную деятельность. Частота проведения семинаров даже увеличилась. XI Семинар прошел с 26 по 28 октября 1993 г. в Институте биофизики клетки РАН в Пущино. XII Семинар намечено провести в октябре 1994 г. в Харькове (на базе Института монокристаллов АН Украины и Харьковского университета). Правда, в последние четыре года не было симпозиумов – крупных форумов, посвященных той же тематике, но с более широким кругом включаемых в программу проблем (VIII Симпозиум состоялся в 1990 г. в Новосибирске). Среди ученых, постоянно участвующих в семинарах, по-прежнему есть представители многих научных центров и лабораторий из нескольких десятков городов России и Украины (участие других республик бывшего СССР, к сожалению, значительно снизилось).

X Семинар собрал около 70 участников, было представлено 24 устных и 28 стендовых докладов. Некоторые из этих сообщений публикуются ниже*.

Для Симпозиумов и Семинаров по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул характерно обсуждение и сопоставление структурных и физико-химических особенностей различных конденсированных фаз (кристаллов, жидкостей, жидких кристаллов) и их поверхностных слоев, а также изолированных молекул. Как правило, в центре внимания находятся расчетно-теоретические работы; в программу, однако, включаются и экспериментальные работы, открывающие новые пути исследования в данной области или содержащие принципиально новую оригинальную информацию. Не был исключением и X Семинар, и все названные составляющие его обычной тематики представлены в настоящем выпуске.

В первый раздел включены статьи, посвященные кристаллам (кристаллическое состояние традиционно ставится во главу угла). Во втором разделе содержатся статьи о жидкостях и растворах, в третьем – о жидких кристаллах и ПАВ. Статья о протонных экситонах в ДНК отражает также традиционный для этих семинаров интерес к биологическим объектам. Следующий блок содержит работы, где в центре внимания – молекулярная стереохимия. Весомым оказался вклад экспериментальных спектроскопических работ. Публикуемые материалы Семинара завершаются статьями, посвященными адсорбции.

В ближайшее время “Журнал физической химии” представит материалы XI Семинара по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул.

Председатель Оргкомитета семинара
профессор П.М. Зоркий

* Материалы VIII Симпозиума и IX Семинара по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул были опубликованы в “Журнале физической химии” № 1, 2 за 1992 г. и № 2 за 1993 г. соответственно.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 548.31

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

© 1994 г. П. М. Зоркий

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

Рассмотрены основные тенденции в современных представлениях о строении органического кристалла. Уточнены и подвергнуты критическому анализу основные положения классической органической кристаллохимии. Основные выводы: 1) использование сферически симметричных атом-атомных потенциалов дает лишь грубую оценку энергии межмолекулярного взаимодействия и не позволяет сравнивать качественно различные структуры по их выгодности; 2) интерпретация строения органических кристаллов требует учета специфичности межмолекулярных контактов, т.е. анизотропии атом-атомных взаимодействий. Показано, что общая картина расположения молекул в органических кристаллах существенно более разнообразна и богата кристаллоструктурными особенностями, чем это принято считать. Наряду с немногочисленными типичными способами расположения молекул, т.е. типичными структурными классами, обнаружено почти 300 более редких и аномальных структурных классов. Для полисистемных структур характерны особые эффекты: контактная конформерия и гиперсимметрия. В органических кристаллах часто присутствуют псевдосимметричные подсистемы. По-видимому, это означает, что механизм формирования структуры (образование первичных молекулярных агломератов) находит отражение в конечном расположении молекул; кристалл вряд ли соответствует глобальному минимуму на многомерной поверхности, выражающей зависимость потенциальной энергии от структурных параметров. Это одно из проявлений "консерватизма" молекулярных агломератов. В рамках обобщенной органической кристаллохимии рассмотрено структурное многообразие конденсированных фаз: 1) полностью упорядоченных кристаллов, квазикристаллов и фаз со смешанным характером упорядоченности, 2) частично упорядоченных (жидких) кристаллов и квазикристаллов.

В последнее время, как бывало уже и в прошлом, наблюдается значительное повышение интереса к исследованиям расположения молекул в органических кристаллах. Об этом свидетельствуют многочисленные публикации, к числу которых относятся, например, [1 - 5]. Примечательно, что в последние годы в программу европейских и всемирных кристаллографических форумов часто включается пленарная лекция, посвященная этому вопросу [6, 7].

Как известно, рентгеноструктурный анализ органического кристалла дает координаты атомов в элементарной ячейке. Огромный объем таких сведений (дополненных данными нейтронографии и электронографии кристаллов) – от простейших органических веществ до сложнейших природных объектов, белков, вирусов, ДНК – содержится в Cambridge Structural Database и других базах данных [8]. Эта информация в равной мере может быть использована и для обсуждения строения отдельной молекулы, и для обсуждения пространственного расположения молекул. Однако если первый вопрос рассматривают почти все авторы структурных работ, то второй вопрос обычно ускользает из сферы внимания исследователей. Лишь иногда (в лучшем случае) в статье содержится формальное описание расположения молекул – чаще всего при наличии системы меж-

молекулярных водородных связей. И очень редко авторы стремятся дать обстоятельную, физически обоснованную характеристику укладки молекул, а затем обращаются к ее интерпретации. Надо сказать, что грамотное описание пространственного расположения молекул (и его интерпретация) требует особой достаточно высокой квалификации; визуализация этого расположения представляет собой отдельную нетривиальную задачу. Тут требуются специальные приемы и методики, мало известные и пока еще мало разработанные. В результате строение кристалла как целого остается "белым пятном" структурной кристаллографии. Между тем именно оно должно быть в центре внимания органической кристаллохимии, которая так и была задумана ее основателем А.И. Китайгородским [9] (строение молекул в кристаллах, хотя и представляет, конечно, значительный интерес для органической кристаллохимии, не является ее специфическим предметом – оно, скорее, входит в круг вопросов, объединяемых структурной химией).

Очередное повышение интереса к строению молекулярных органических кристаллов обусловлено рядом причин, в числе которых можно назвать следующие:

1) информация о строении органических кристаллов оказалась насущно важной не только для

интерпретации свойств твердых веществ, но и для обсуждения строения и свойств жидких кристаллов, жидкостей и растворов, а также различных надмолекулярных образований, в частности в связи с их биоактивностью;

2) накопление данных рентгеноструктурного анализа (Кембриджская база структурных данных) сделало возможным и доступным систематическое рассмотрение кристаллических структур для различных классов химических соединений;

3) стало ясно, что прогресс компьютерного обеспечения кристаллохимических исследований в принципе позволяет сделать визуализацию молекулярных расположений рутинной процедурой;

4) выяснилось, что теория плотной упаковки молекул и концепция атом-атомных потенциалов, служившие до недавнего времени фундаментом органической кристаллохимии, во многих случаях не соответствуют истинной картине строения кристаллов, не объясняют динамики и фазовых превращений органических веществ; в молекулярных укладках обнаружились особенности, показывающие, что часто наблюдаемая структура органического кристалла не отвечает глобальному минимуму его потенциальной энергии.

Последний пункт фактически означает, что на смену прежним представлениям о строении органического кристалла приходят существенно иные, новые представления. Цель настоящей статьи состоит в том, чтобы в общих чертах охарактеризовать этот новый взгляд на органическое кристаллическое вещество. Однако, прежде чем переходить к новой картине органического кристалла, стоит вкратце обрисовать сущность старых представлений о его строении.

КЛАССИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

По-видимому, это название действительно подходит к тому направлению, которое связано с именем А.И. Китайгородского и отражено в его книгах 1955 и 1971 гг. [9, 10]. В основе классической органической кристаллохимии лежит теория плотной упаковки молекул. Следует, однако, отметить два обстоятельства, часто остающиеся в тени.

Во-первых, концепция ван-дер-ваальсовых атомных радиусов, входящих в состав молекул, и некоторые численные значения таких радиусов были впервые представлены еще в 1932 г. [11, 12] (в этих статьях шла речь о “кристаллических” [11] и “эффективных” [12] радиусах; термин “ван-дер-ваальсов радиус” предложен Полингом [13]). Именно эта концепция составляет главное содержание теории плотных молекулярных упаковок. В работах [11, 14 - 16] появились первые изображения упаковок объемных моделей молекул, в которых отчетливо обнаруживались межмолекуляр-

ные контакты типа “выступ” к “впадине”. Впоследствии эти рисунки были воспроизведены в монографиях [9, 13]. Таким образом, органический кристалл как упаковка молекул, моделируемых совокупностью перекрывающихся атомных ван-дер-ваальсовых сфер, появился в литературе задолго до первой работы Китайгородского [17], в которой использовался не прижившийся термин “межмолекулярный радиус”. (История этого вопроса изложена в обзоре [18].) Однако Китайгородский указал широкую область применения этих представлений, систематически рассмотрел с позиций теории плотной упаковки органические кристаллические структуры, изученные к середине 50-х гг., и поэтому справедливо считается создателем этой общеизвестной концепции.

Во-вторых, к сожалению, в “Органической кристаллохимии” [9] и других трудах Китайгородского отсутствует достаточно точная и ясная формулировка основ теории плотной упаковки молекул в кристаллах. По-видимому, сущность этой теории можно свести, как это было сделано в работе [19], к следующим трем утверждениям:

1) существует система универсальных ван-дер-ваальсовых атомных радиусов, таких, что молекулы, моделируемые внешней поверхностью совокупности перекрывающихся ван-дер-ваальсовых сфер, в кристалле касаются (образуют трехмерный каркас “касаний”), т.е. не висят в пустоте и не проникают друг в друга;

2) молекулы, аппроксимируемые атомными ван-дер-ваальсовыми сферами, располагаются в кристалле по принципу “выступ к впадине”;

3) упаковка молекул, представленных в виде объемных тел, является неуплотняемой, т.е. коэффициент плотности упаковки, выражающий отношение объема молекул к объему кристалла, нельзя увеличить путем малого изменения структурных параметров.

В свете того, что стало известно о строении органических кристаллов за 40 лет, прошедших со времени написания “Органической кристаллохимии”, эти эмпирические обобщения следует считать верными, но лишь в той мере, в какой межмолекулярные атом-атомные потенциалы являются сферически симметричными, т.е. неспецифическими (этот вопрос рассмотрен ниже). Только первое утверждение в явном виде содержится в монографии [9]. Второй и третий тезисы не сформулированы как независимые утверждения, хотя, по сути дела, Китайгородский об этом и говорит. Здесь, однако, требуются уточнения.

Контакт молекула-молекула, построенный по типу “выступ к впадине”, согласно концепции плотной упаковки действительно должен присутствовать во всяком молекулярном кристалле, даже безотносительно к величине коэффициента плотности упаковки. Такой контакт является “защелкой”, фиксирующей некоторое определенное

расположение молекул. Однако не нужно думать, что все соприкасающиеся молекулы контактируют именно так; как правило, в кристалле обнаруживаются и контакты молекула–молекула, относящиеся к типу “выступ к выступу”. На самом деле картина чаще всего такова: повторение некоторого контакта двух молекул, устроенного как “выступ к впадине”, посредством трансляции или другой операции пространственной группы симметрии приводит к образованию бесконечной цепи. Такие цепи, в свою очередь, упаковываются по принципу “выступ к впадине”, но на этот раз впадина обычно образована не атомами одной молекулы, а двумя соседними молекулами цепи. Аналогичным образом упаковываются получающиеся из цепей слои.

При обсуждении третьего тезиса важно определить совершенно точно смысл терминов “плотнейшая упаковка” и “неуплотняемая упаковка” (будем считать, что “плотной” ее делает выполнение первого утверждения). Здесь у Китайгородского нет нужной четкости.

Для ясности уточним, что структурные параметры – это параметры решетки, координаты центров масс молекул и эйлеровы углы, характеризующие их ориентацию; для нежестких молекул сюда еще нужно добавить параметры, описывающие их конформацию. Будем рассматривать зависимость величины $1/k$ от структурных параметров, где k – коэффициент плотности упаковки (говорить о функции $1/k$ удобнее, чем о функции k , поскольку она мыслится как симбатная потенциальной энергии кристалла). Минимумы функции $1/k$ – это неуплотняемые плотнейшие упаковки, глобальный (т.е. самый глубокий) минимум – наиплотнейшая упаковка. Есть основания полагать, что во многих случаях реализующаяся в кристалле упаковка является неуплотняемой или очень близка к таковой. Китайгородский устанавливал это интуитивным путем. В работах [20, 21] были проведены расчеты, показавшие неуплотняемость плоских слоев плоских молекул в кристаллах некоторых хелатных соединений; вместе с тем, эти слои оказались не наиплотнейшими.

Вообще говоря, обсуждение вопроса о соответствии структуры органического кристалла глобальному минимуму функции $1/k$ не имеет смысла, поскольку, как правило, положение этого минимума (наиплотнейшая упаковка) нам не известно и не видно разумных путей решения этой задачи. Вместе с тем, нет смысла особенно упорствовать в достижении этой цели: более прямой и физически более обоснованный способ количественной интерпретации расположения молекул в кристалле дает расчет потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия, а приближение, в котором рассматривается упаковка объемных тел, не имеет никаких, в том числе и вычислительных, преимуществ.

Завершая комментарии к теории плотной упаковки, добавим, что наряду с указанными выше основными ее положениями в монографии [9] содержался ряд обобщений, касающихся координации молекул в слоях и в пространстве кристалла; эти обобщения оказались неверными [22, 23] (например, наиболее часто встречающееся в молекулярном кристалле координационное число равно 14, а не 12). В книге [9] сказано: “Кристалл органического соединения можно рассматривать как систему плотнейшим образом упакованных слоев; молекулы в слое также упакованы плотнейшим образом; они обладают координацией 6 и расположены так, что не существует полярности перпендикулярно слою. Это правило следует рассматривать как обобщение всех существующих опытных данных и с полным основанием можно называть основным правилом органической кристаллохимии”. Такой взгляд на органический кристалл тоже нельзя считать подтвердившимся. Во многих изученных кристаллических структурах затруднительно выделить имеющие какой-либо физический смысл слои с координацией 6. Вместе с тем, известно множество примеров существования полярных кристаллов с вектором поляризации, перпендикулярным слоям (к их числу относятся, в частности, представители структурного класса $P2_1$, $Z = 2(1)$).

В своих книгах [9, 10] Китайгородский отмечал также, что в органических кристаллах чаще всего реализуется несколько типичных способов расположения молекул, прочие способы упаковки молекул встречаются редко. При этом он говорил о пространственных группах, но фактически подразумевал не только симметрию, но и некоторый конкретный способ заселения молекулами той или иной совокупности эквивалентных позиций. Впоследствии такие варианты строения молекулярных кристаллов стали называться структурными классами [24]. Важным моментом в органической кристаллохимии Китайгородского было утверждение, согласно которому молекулы в кристалле в стремлении к плотнейшей упаковке обычно теряют собственные элементы симметрии, попадая в менее симметричное окружение, за исключением центра инверсии, потеря которого не дает никакого выигрыша: иногда сохраняется одна плоскость m , иногда сохраняется одна ось 2, очень редко сохраняется более высокая симметрия – некоторая комбинация элементов симметрии, но центр инверсии сохраняется практически всегда (правило центросимметричности) [9].

Последующие статистические исследования [25 - 27] подтвердили эти представления. В их свете органические кристаллы предстали как довольно однообразные постройки, в которых преобладает “паркетный мотив”, а молекулы чаще всего выглядят как строительные детали лишь двух сортов: центросимметричные и нецентросимметричные. Весьма примечательной чертой

плотных упаковок Китайгородского является то, что в них молекулы, обладая характерной внешней формой, внутри этой оболочки как бы гомогенны. Относительное расположение молекул в явном виде не зависит от их химической природы. Сближаясь, две молекулы не чувствуют друг в друге никаких силовых центров, никакой внутренней неоднородности и останавливаются в позиции, определяемой лишь соответствием выступ-впадина.

Чтобы устранить эту очевидную условность и неадекватность используемой модели, Китайгородский в последующие годы сосредоточил свое внимание на методе атом-атомных потенциалов, что и нашло отражение в монографиях [10, 28]. Но при этом он всегда подчеркивал, что универсальные сферические атом-атомные потенциалы генетически тесно связаны с теорией плотной упаковки. Успех поражающего своей простотой метода атом-атомных потенциалов превзошел все ожидания. Оказалось возможным получать вполне правдоподобные значения потенциальной, а затем и свободной энергии органического кристалла. Основные результаты, достигнутые с помощью этого подхода применительно к органической кристаллохимии, были суммированы в обзоре [29]; они представлены также в книгах [3, 28]. Первоначально победное шествие атом-атомных потенциалов вызвало эйфорию. Однако нереальность модели рано или поздно должна была сказаться.

Совершенно очевидно, что в действительности атом-атомный потенциал не может быть сферически симметричным [30]. Например, взаимодействие двух сближенных молекул этилена при их расположении в одной плоскости и при параллельности их плоскостей должно описываться разными потенциальными функциями, в частности с использованием разных углерод-углеродных потенциалов (с учетом разной относительной ориентации и разного относительного расположения гибридных sp^2 -орбиталей). Предполагалось, однако, что в кристаллах при взаимодействии молекул типа нафталина и более крупных молекул фактически происходит усреднение по всевозможным ситуациям (относительным ориентациям и расположениям), сосуществующим в данном веществе. Поэтому Китайгородский и другие исследователи, активно использовавшие атом-атомное приближение, часто обращали внимание на то, что оно может быть корректным лишь для достаточно крупных молекул.

Но даже в этом случае хороший результат получится лишь при оценке или приблизительном вычислении суммарной потенциальной энергии кристалла $U_{\text{крист}}$. В действительности функция, выражающая зависимость $U_{\text{крист}}$ от структурных параметров, весьма сложна и имеет много близких по глубине минимумов. Достоверные суждения о предпочтительности той или иной структуры,

прогноз полиморфных превращений требуют весьма точного сравнения относительной глубины минимумов, которое не обеспечивается изотропными атом-атомными потенциалами.

КЛЮЧЕВАЯ РОЛЬ СПЕЦИФИЧЕСКИХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНТАКТОВ

Еще задолго до широкого внедрения атом-атомных потенциалов в практику вычисления энергии межмолекулярных взаимодействий была очевидна и неоднократно отмечалась особая роль специфически направленных (т.е. неизотропных) атом-атомных контактов, в числе которых назывались контакты типа металл-металл и металл-кислород во внутрикомплексных соединениях, контакты галоген...галоген и, конечно же, водородные связи. Считалось, однако, что такие контакты можно рассматривать как одиночные, особые, исключительные и выявлять их роль на фоне множественных неспецифических взаимодействий.

В недавней серии работ [31 - 34] была получена новая обстоятельная информация о влиянии специфических взаимодействий на формирование органического кристалла и о геометрических свойствах специфических межмолекулярных контактов. Примечательно, что в этих работах (а также и в более ранних работах многочисленных авторов) был существенно расширен круг атом-атомных взаимодействий, относимых к числу специфических, в частности была ясно представлена структурообразующая роль водородных связей $\text{CH}\cdots\text{O}$.

Особое место в этих исследованиях принадлежит работе [31], в которой отчетливо показано, что признаки специфических взаимодействий обнаруживаются и в контактах атомов C и H. Так, в некоторых кристаллических структурах 4,4'-дизамещенных бифенилов наблюдаются стабильные, постоянные по своим геометрическим характеристикам системы контактов $\text{C}-\text{H}\cdots\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$,

которые, таким образом, тоже нужно отнести к числу специфических. Были высказаны определенные соображения об орбитальной интерпретации этих контактов.

В итоге граница между специфическими и неспецифическими взаимодействиями значительно размылась и сместилась в сторону тех атом-атомных взаимодействий, которые раньше считались "обычными" (неспецифическими). Мы приблизились к такому положению дел, при котором придется сказать, что все межмолекулярные взаимодействия – специфические. Это в корне меняет представление об устройстве и энергетике органического кристалла. Существенную роль в изучении обсуждаемой проблемы должны сыграть теоретические и экспериментальные исследования распределения электронной плотности [35] в межмолекулярном пространстве.

АНОМАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАСПОЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Расположение молекул в кристалле в общих чертах (топологически) характеризуется его принадлежностью к тому или иному структурному классу. Последний объединяет в себе кристаллические структуры с одинаковой пространственной группой симметрии и одинаковым перечнем систем эквивалентных позиций (орбит), занятых молекулами. Анализируя статистические данные о распределении молекул по структурным классам [26, 27], мы вслед за Китайгородским подчеркивали, что лишь некоторые немногочисленные способы расположения молекул широко распространены (мы выделили 14 типичных структурных классов, охватывающих ~85% органических кристаллов; на долю 6 наиболее распространенных из них приходится ~69% кристаллических структур).

Однако в работе [27] были выявлены многочисленные способы расположения молекул, представляющие особый интерес и капитально обогащающие картину строения органического вещества. Еще более детально редкие и аномальные структурные классы рассмотрены в новейшем статистическом исследовании [36], где было зафиксировано 305 классов (из них 14 типичных). Обстоятельный обзор аномальных молекулярных кристаллических структур остается делом будущего. Здесь отметим лишь, что среди "монстров" такого рода имеются мультисистемные кристаллы, в которых молекулы занимают 8 (4 структуры), 9 (2 структуры), 19 (1 структура) орбит. Встречаются также представители экзотических пространственных групп, чрезвычайно редко появляющихся в молекулярных кристаллах. В качестве уникальных исключений наблюдаются классы, в которых молекулы полностью сохраняют свою собственную высокую симметрию (о таких структурах говорил и Китайгородский [9]).

В общей сложности в работе [36] фигурирует около трех тысяч нетипичных структур, распределенных по 291 классу. Если посмотреть на множество органических кристаллов с этой стороны, то оно покажется многообразным и богатым неожиданными молекулярными расположениями – иногда чрезвычайно сложными, иногда очень простыми, но все же не поддающимися интерпретации. И эти обстоятельства также составляют существенную часть нового взгляда на органический кристалл.

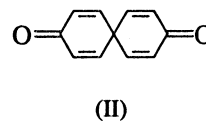
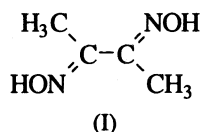
ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫЕ ПОДСИСТЕМЫ

Как уже было сказано, статистические исследования, в том числе и работа [36], подтверждают сделанный Китайгородским вывод о том, что в кристалле симметричные молекулы чаще теряют все свои элементы симметрии, кроме центра инверсии (иногда остается одна ось 2 или одна

плоскость m). Однако этот вывод справедлив, только если, не всматриваясь в конкретные особенности реализующейся укладки, устанавливать симметрию окружения молекул по пространственной группе.

Более скрупулезный подход показал, что во многих случаях в кристаллах присутствуют псевдосимметричные подсистемы (цепи, слои, трехмерные подструктуры) – их симметрия лишь приблизительная, поскольку не фиксируется пространственной группой. При этом если молекула имеет более или менее высокую собственную симметрию, то эта симметрия обычно частично или полностью сохраняется в группе псевдосимметрии подсистемы.

Кропотливая работа по выявлению псевдосимметричных подсистем, проведенная [37] для нескольких кристаллических структур, привела к поразительным результатам. Так, в триклинных кристаллах диметилглиоксима (I), относящихся к структурному классу $P\bar{1}$, $Z = 1(\bar{1})$, обнаружилось сохраняющие собственную симметрию $2/m$ молекулы, цепи с симметрией $P_c 2/m$, слои с симметрией $P_1 2/m$, $Z = 1$ и пространственная подструктура, относящаяся к классу $C2/m$, $Z = 2(2/m)$. Удивительное многообразие псевдосимметричных подсистем было найдено в кристаллах спиро[5, 5]ундека-1,4,7,10-тетраен-3,9-диона (II), относящихся к классу $P\bar{1}$, $Z = 4(1^2)$.



В некоторых из этих подсистем молекулы частично сохраняют высокую собственную симметрию (симметрия молекулы $\bar{4}2m$, симметрия позиции в псевдосимметричной подсистеме иногда бывает $2mm$). Образование всех этих подсистем удалось интерпретировать с помощью метода симметрии потенциальных функций [38].

В картине строения органического кристалла, сформировавшейся в рамках классической органической кристаллохимии, не нашлось места для такого рода псевдосимметричных подсистем. Между тем факт их присутствия имеет очень важное значение. Скорее всего, он означает, что механизм формирования кристаллической структуры, механизм роста кристалла находит отражение в конечном расположении молекул. Вряд ли псевдосимметричная подсистема обычно является наиболее выгодным из возможных способов укладки молекул в образовавшемся кристалле, если существование этой подсистемы не фиксируется пространственной группой. Более вероятно, что это наиболее выгодное промежуточное образование (интермедиат), которое, возникнув на той или иной стадии роста, затем не распадается,

но претерпевает возмущающее искажающее действие. В подобных случаях кристалл вряд ли соответствует глобальному минимуму потенциальной энергии: скорее, он отвечает одному из достаточно глубоких локальных минимумов, достижение которого оказывается наиболее вероятным в данных условиях кристаллизации.

Фактически мы описали здесь процесс образования метастабильного молекулярного кристалла. Есть основания полагать, что такой механизм является достаточно общим для органических веществ и осуществляется отнюдь не только при наличии псевдосимметричных подсистем (эти подсистемы выступают здесь в роли индикатора, но не в качестве первопричины образования метастабильной фазы).

Вероятность “метастабильности” структуры органического кристалла в результате формирования на промежуточных стадиях относительно устойчивых подсистем существенно возрастает, если эти подсистемы являются молекулярными агрегатами, внутри которых молекулы связаны достаточно прочно, например, с помощью водородных связей. В таком случае молекулярные агрегаты – это Н-ассоциаты, относительная стабильность которых хорошо известна. При наличии таких ассоциатов мы вступаем в круг многообразных проблем, связанных с “консерватизмом молекулярных агрегатов”.

ОСОБЫЕ КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Важными и весьма примечательными особенностями обладают полисистемные органические кристаллы. Так называются кристаллические вещества, в которых химически эквивалентные молекулы занимают две или большее число орбит пространственной группы. Молекулы, находящиеся на разных орбитах, симметрически независимы и, следовательно, могут иметь различные геометрические характеристики и разную конформацию. Это создает основу для эффекта контактной конформации, который состоит в том, что в кристалле сосуществуют, закономерно чередуясь, молекулы-конформеры. Многочисленные примеры контактной конформации были описаны и систематизированы в цикле исследований, из которых укажем работы [39, 40].

Но гораздо чаще молекулы, находящиеся на разных орбитах, геометрически равны (или очень близки), даже если эти молекулы нежесткие. В таких случаях, как правило, хотя и не всегда, наблюдается эффект гиперсимметрии, который состоит в том, что независимые молекулы преобразуются друг в друга нетривиальными операциями, не входящими в федоровскую группу и называемыми гиперсимметрическими [38, 41]. Наиболее типичная и часто наблюдающаяся операция гиперсимметрии $2q$ представляет собой поворот на 180° ,

сочетающийся с произвольным сдвигом. Гиперсимметрия уменьшает число степеней свободы (независимых структурных параметров) полисистемного кристалла и существенно влияет на расположение молекул. К сожалению, хотя этот эффект был открыт около 25 лет назад и с тех пор интенсивно изучается, до сих пор не удается понять его природу и причины.

СТРУКТУРНОЕ МНОГООБРАЗИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ. ОБОБЩЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Таким образом, органический кристалл предстает перед нами в совершенно новом качестве. Он пронизан специфическими направленными контактами, нередко обнаруживает необычное расположение молекул (чтобы зафиксировать новые представления о характере этого объекта, мы не употребляем здесь термин “упаковка”). Его структура часто бывает усложнена нетривиальными эффектами, к числу которых относятся псевдосимметрия подсистем (молекулярных агрегатов и ассоциатов), контактная конформация, гиперсимметрия.

Ясно, что в какой-то степени эти черты, обусловленные межмолекулярным взаимодействием, могут проявляться и в других конденсированных фазах. Чтобы это стало возможно, желательно представить многообразие таких фаз в виде единой системы.

На базе структурных представлений (и, по-видимому, только таким способом) можно построить логичную систематику трехмерных конденсированных фаз: кристаллов, квазикристаллов, жидких кристаллов, жидкостей. Прежде всего при этом надо учесть степень упорядоченности системы, в то же время имея в виду, что пути реализации порядка могут быть разными [42]. Упорядоченность, проявляющуюся в наличии трансляции, т.е. решетки, будем называть кристаллической; фактически она совпадает с понятием периодичности. Наряду с этим возможна квазикристаллическая упорядоченность [42], которая характеризуется вполне определенным способом относительного расположения структурных элементов в пространстве и позволяет построить изображение сколь угодно протяженного участка вещества при отсутствии трансляции (решетки); примером квазикристаллического объекта, бесконечного в одном или двух измерениях, может служить апериодическая спираль.

Таким образом, согласно нашим представлениям квазикристаллическое состояние вещества определяется наличием дальнего порядка при отсутствии трансляционной периодичности. Оно отнюдь не является промежуточным между кристаллическим и аморфным состояниями, как это

часто утверждают (см., например, [43]), а представляет собой качественно иную форму существования конденсированного вещества. В реальном квазикристалле (как и в реальном кристалле) могут наблюдаться разного рода дефекты; однако для простоты мы будем рассматривать идеальные системы.

Следует отметить, что приведенное определение принципиально отличается от часто встречающегося представления о квазикристаллах как о фазах, содержащих некристаллографические оси симметрии (например, пятого порядка) [43], или как о фазах, структура которых является непериодичной проекцией на трехмерное пространство структур, периодичных (решетчатых) в пространстве шести измерений [44]. По нашему мнению, и то и другое – лишь частные случаи квазикристаллических систем. К тому же, использование шестимерного пространства (в тех случаях, когда оно оказывается возможным) – это лишь математический прием, позволяющий описать строение некоторых квазикристаллов, но отнюдь не объяснить их возникновение. Физические причины существования квазикристаллов все равно придется искать в трехмерном пространстве. Вместе с тем, наше определение квазикристаллического вещества достаточно близко к представлениям, развитым в классической работе [45]. Однако концепция непериодической (квазикристаллической) упорядоченности появлялась и в более ранних работах. В частности, в статье [46] была описана гипотетическая модель равновесного твердого вещества, построенного из молекул и полностью упорядоченного, но лишенного периодичности хотя бы по одному измерению. К такой модели приводит анализ симметрии потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия. Хотя в статье [46] термин “квазикристалл”, естественно, отсутствовал, описанное в ней гипотетическое вещество точно соответствовало понятию квазикристалла.

Важное обстоятельство заключается в том, что в принципе каждому из трех измерений может соответствовать собственная форма упорядоченности: кристаллическая (*c*) или квазикристаллическая (*q*) или отсутствие порядка (*d*). Тогда индивидуальность конденсированной фазы определяется трехпозиционным символом, а многообразие символов, представленное в виде диаграммы, характеризует многообразие фаз:

ccc ccq cq q qq
ccd cq d qq d
cdd qdd
ddd

Символ *ccc* соответствует фазе, в которой по всем трем измерениям наблюдается кристаллическая упорядоченность, т.е. идеальному кристаллу *S*. Аналогично идеальному трехмерному квазикрис-

таллу *Q* соответствует символ *qqq*, а аморфному веществу *A* (или жидкости *L*) – символ *ddd*.

Первая строка приведенной диаграммы содержит обозначения полностью упорядоченных фаз, причем в фазах *ccq* и *cqq* сочетается кристаллическая и квазикристаллическая упорядоченность. Во второй строке записаны фазы, неупорядоченные в одном измерении, а в третьей строке – фазы, неупорядоченные в двух измерениях. Сочетание кристаллического порядка с неупорядоченностью характерно для фаз типа *ccd* и *cdd*, называемых жидкими кристаллами (первые из них в общих чертах соответствуют смектикам, а вторые – нематикам). По аналогии фазы типа *qqd* и *qdd* следует называть жидкими квазикристаллами; пока такой термин в литературе нам не встречался, представляется, однако, целесообразным его ввести. Наконец, в фазе типа *cqd* сочетаются кристаллическая упорядоченность по одному измерению, квазикристаллическая – по другому и отсутствие порядка по третьему. Приведем примеры пространственных расположений материальных частиц, соответствующие перечисленным типам конденсированных фаз.

Плоская спираль *s* и аperiodическая цилиндрическая спираль *S* с расположенными на них равностоящими материальными точками моделируют соответственно двумерный и одномерный квазикристаллы. Решетчатое, т.е. получаемое с помощью трансляций t_1 и t_2 , расположение одинаково ориентированных коекториальных спиралей *S* обозначается $\{S, t_1, t_2\}$ и представляет собой пример структуры, соответствующей фазе типа *ccq*. Наложение плоских спиралей *S* посредством произвольно ориентированной трансляции *t* (плоскости спиралей при этом располагаются параллельно и на равном расстоянии друг от друга) дает структуру, обозначаемую $\{s, t\}$ и относящуюся к фазам типа *cqq*. Наконец, примером структуры трехмерного квазикристалла *qqq* может служить структура $\{S, s\}$, которая получится, если каждую точку в спирали *s* заменить соответствующим образом ориентированной и расположенной спиралью *S*.

Специального обсуждения заслуживает вопрос о возможности взаимных превращений конденсированных фаз различного типа. Вообще говоря, здесь нет каких-либо ограничений и в принципе фаза любого типа может непосредственно превращаться (при фазовом переходе) в фазу всякого другого типа. Вместе с тем, выделяются “облегченные” переходы, которые не требуют полной перестройки всей атомно-молекулярной системы, а могут быть реализованы как относительные сдвиги (или иные изменения относительного расположения) стабильных подсистем, сохраняющихся без существенных видоизменений по обе стороны перехода. Назовем это явление **консерватизмом структурных фрагментов** при фазовых переходах. Примером таких превращений может

служить постадийное плавление [47], приводящее к образованию ряда мезофаз в процессе превращения кристаллического мезогена в изотропную жидкость. Другой пример – различие свойств растворов 6-метилурацила, получаемых из разных полиморфных модификаций; оно обусловлено присутствием различных Н-ассоциатов [48].

Представленная обобщенная картина многообразия конденсированных фаз, разумеется, упрощена. В действительности ее усложняют по крайней мере два существенных обстоятельства.

Во-первых, наряду с идеальным дальним порядком и полной неупорядоченностью существуют различные степени ближнего порядка, характеризующиеся значением корреляционной длины. Последняя величина показывает, на каком предельном расстоянии с данной степенью точности реализуется та или иная геометрическая закономерность. Таким образом, оказывается возможным плавный переход от полностью упорядоченной фазы к полностью неупорядоченной и появляется множество фаз, промежуточных между теми, которые были показаны выше на треугольнике *CQL*.

Во-вторых, пространственное расположение атомов и молекул даже в простейших случаях описывается целым рядом параметров. Например, молекулярный кристалл (или менее упорядоченная система, состоящая из молекул), характеризуется группой симметрии, а также определенным числом трансляционных и ориентационных параметров, описывающих расположение молекул, с добавлением внутримолекулярных характеристик. При наличии полной (или значительной) упорядоченности по одному из параметров система может быть неупорядоченной по другому параметру. Так, например, в нематических мезофазах молекулы имеют частичную ориентационную упорядоченность – длинные оси стержнеобразных молекул приблизительно параллельны – при отсутствии позиционного порядка [49]. (Для точности нужно, однако, отметить, что благодаря образованию “нитей” в направлении длинных молекулярных осей в нематике имеется частичный трансляционный порядок.) Это второе обстоятельство фактически делает диаграмму *CQL* многомерной и весьма сложной. По-видимому, ее невозможно построить в общем виде с учетом всех мыслимых вариаций. Однако, вероятно, будут полезными отдельные фрагменты этой диаграммы, построенные для более или менее узких классов веществ.

Представленный в настоящей статье единообразный подход к строению весьма различных объектов облегчает совместное сравнительное обсуждение структуры упорядоченных и неупорядоченных фаз (кристаллов и жидкостей, кристаллов и жидких кристаллов). Практическая важность такого обсуждения обусловлена тем, что если для кристаллических веществ рентгено-

структурный анализ и другие дифракционные методы дают надежную структурную информацию, то для жидких кристаллов и, тем более, жидкостей точные сведения о структуре (в особенности о тотальной структуре) практически не доступны. Поэтому особое значение приобретает экстраполяция кристаллоструктурной информации на другие фазовые состояния химических соединений.

Сравнительный анализ структуры различных конденсированных фаз можно назвать “обобщенной кристаллохимией”. Важную роль в этой области будет играть консерватизм структурных фрагментов (в частности, молекулярных ассоциатов и агломератов), о котором говорилось выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bar I., Bernstein J. // *Tetrahedron*. 1987. V. 43. P. 1299.
2. Bernstein J., Sarma J.A.R.P., Gavezzotti A. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 174. P. 361.
3. Desiraju G.R. *Crystal Engineering. The design of organic solids. Materials Science Monographs*, 54. Amsterdam; Oxford; N.Y.; Tokyo: Elsevier, 1989. 312 p.
4. Desiraju G.R., Gavezzotti A. // *Acta Cryst.* 1989. V. B45. P. 473.
5. Brock C.P., Dunitz J.D. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* In press.
6. Zorky P.M. // XIII Eur. Cryst. Meeting. Trieste. 1991. Book of Abstracts. P. 11.
7. Brock C.P. // XVI Congr. Intern. Union of Cryst. Beijing. China. 1993. Col. Abstracts. P. 4.
8. Intern. Union of Cryst. Newsletter. 1993. V. 1. № 2. P. 18 - 21.
9. Кутайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 588 с.
10. Кутайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
11. Mack E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 2141.
12. Magat M. // *Zt. Phys. Chem. B*. 1932. B. 16. S. 1.
13. Pauling L. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*. L.: Cornell Univ. Press. 1939. 429 p.; 3rd ed., 1960. 644 p. Рус. пер.: Паулинг Л. Природа химической связи / Пер. с англ. под ред. Я.К. Сыркина. М.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
14. Orelkin B., Lonsdale K. // *Proc. Roy. Soc. (London) A*. 1934. V. 144. P. 630.
15. Corey R.B. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. V. 60. № 7. P. 1598.
16. Albrecht G., Corey R.B. // *Ibid.* 1939. V. 61. № 5. P. 1087.
17. Кутайгородский А.И. // *Изв. АН СССР. ОХН*. 1946. № 6. С. 587.
18. Зефилов Ю.В., Зоркий П.М. // *Проблемы кристаллохимии*. 1992. М.: Наука, 1993. С. 6.
19. Зоркий П.М. // *Физическая химия: Современные проблемы*. М.: Химия, 1982. С. 134.
20. Зоркий П.М., Порай-Кошиц М.А., Псалидас В.С. // *Журн. структур. химии*. 1966. Т. 7. № 4. С. 577.
21. Зоркий П.М., Порай-Кошиц М.А., Свешникова С.Н. // Там же. 1966. Т. 7. № 5. С. 752.

22. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Вестн. МГУ. Сер. Химия. 1978. Т. 19. № 5. С. 554.
23. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Там же. 1979. Т. 20. № 2. С. 104.
24. Зоркий П.М., Бельский В.К., Лазарева С.Г., Порай-Кошиц М.А. // Журн. структур. химии. 1967. Т. 8. № 2. С. 312.
25. Бельский В.К. // Там же. 1974. Т. 15. С. 726.
26. Belsky V.K., Zorky P.M. // Acta Crystallogr. 1977. V. A33. P. 1004.
27. Черникова Н.Ю., Бельский В.К., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 4. С. 148.
28. Pertsin A.J., Kitaigorodsky A.I. The Atom-Atom Potential Method. Applications to organic molecular solids. Berlin: Springer-Verlag, 1981. 397 с.
29. Тимофеева Т.В., Черникова Н.Ю., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 6. С. 966.
30. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
31. Масунов А.Э., Грищенко С.И., Зоркий П.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 46.
32. Масунов А.Э., Зоркий П.М. // Там же. 1992. Т. 66. № 1. С. 60.
33. Масунов А.Э., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 3. С. 105.
34. Масунов А.Э., Грищенко С.И., Зоркий П.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 221.
35. Зоркий П.М., Масунов А.Э. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 7. С. 1027.
36. Belsky V.K., Zorkaya O.N., Zorky P.M. // Acta Cryst. In press.
37. Zorky P.M., Potekhin K.A., Dashevskaya E.E. // Acta Chim. Hungarica – Models in Chemistry. 1993. V. 130. № 2. P. 221.
38. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур. М.: Изд-во МГУ, 1986. 232 с.
39. Зоркий П.М., Разумаева А.Е. // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 3. С. 463.
40. Лавут Е.Э., Зоркий П.М., Черникова Н.Ю. // Там же. 1981. Т. 22. № 5. С. 89.
41. Zorky P.M., Dashevskaya E.E. // Acta Chim. Hungarica – Models in Chemistry. 1993. V. 130. № 2. P. 247.
42. Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 1. С. 166.
43. Левитов Л.С. // Природа. 1990. № 5. С. 76.
44. Калугин П.А., Китаев А.Ю., Левитов Л.С. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. С. 145.
45. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 1951.
46. Зоркий П.М. // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1982. С. 134.
47. Першин В.К., Першин Вл.К., Зоркий П.М. // Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1988. С. 30.
48. Леонидов Н.Б., Зоркий П.М., Масунов А.Э. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2464.
49. Зоркий П.М., Тимофеева Т.В., Полищук А.П. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 12. С. 1971.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 539.214;539.376;539.67

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАНА

© 1994 г. А. В. Леонтьева, Г. А. Маринин, А. Ю. Прохоров

Академия наук Украины, Донецкий физико-технический институт

Рассмотрены особенности межмолекулярного взаимодействия и их влияние на неупругие свойства кристаллического метана. Показано, что вблизи фазового α - β -перехода (20.48 К) скачком увеличивается скорость стационарной ползучести, а также наблюдается характерный пик низкочастотного внутреннего трения (Q^{-1}). Обнаружена новая аномальная область вблизи 65 К с резким изменением скорости ползучести и пиком Q^{-1} . Это объяснено изменением характера движения молекул от заторможенного к более свободному вращению, что находится в согласии с литературными данными по ЯМР-исследованиям этого кристалла.

Кристаллический метан относится к группе простейших молекулярных кристаллов. Температура плавления CH_4 составляет 90.6 К. Принято считать, что в твердом состоянии метан существует в двух фазах: низкотемпературной α -фазе при температурах $T < T_{\alpha\beta} = 20.48$ К ($T_{\alpha\beta}$ – температура фазового α - β -перехода) и высокотемпературной β -фазе при $T > T_{\alpha\beta}$. Во всей области температур твердый CH_4 имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку, параметр которой a равен: в α -фазе 5.87 Å, в β -фазе 5.90 Å. Скачок объема при фазовом переходе α - β составляет 0.1 см³/моль, $\Theta = 140$ К [1] (Θ – температура Дебая CH_4). По данным [1], группа симметрии α -фазы CH_4 относится к одной из двух групп: $Pm\bar{3}m$ или $R\bar{4}3m$. Что касается β -фазы, то ее группа симметрии $Fm\bar{3}m$.

Известно, что молекула метана имеет форму тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах – атомы водорода [2]. В кристаллическом состоянии при температурах ниже $T_{\alpha\beta}$ эти молекулы стремятся к упорядочению, которое обусловлено существенным вкладом нецентрального (октаполь-октапольного) взаимодействия в энергию связи. При $T \geq 20.48$ К происходит ориентационное разупорядочение молекул CH_4 , которое приводит к переориентации относительно четырех эквивалентных направлений, параллельных осям третьего порядка. Вероятность такой переориентации повышается по мере увеличения температуры, так что в пределе весьма высоких температур ($T \geq 0.7T_m$) молекулы метана совершают практически свободное вращение. По данным ЯМР-исследований [3], при температурах выше 60 К происходит резкое уменьшение полуширины линий резонансного поглощения, что, по мнению авторов [3], свидетельствует

о полностью расторможенном вращении молекул CH_4 подобно их поведению в жидкой фазе. В этом случае нецентральное взаимодействие почти исключается и превалирует межмолекулярная связь, осуществляемая ван-дер-ваальсовскими центральными силами.

В данной работе исследуется и обсуждается роль указанного выше движения молекул метана в формировании макроскопических неупругих свойств, таких, как пластическая деформация при постоянно действующей нагрузке (ползучесть) и низкочастотное внутреннее трение. Последнее изучалось методом обратного крутильного маятника при частотах 5 - 10 Гц и амплитудах деформации 5×10^{-5} .

Объектами исследования служили поликристаллические образцы метана чистотой 99.98%, имеющие форму разрывного образца с длиной рабочей части 30 мм, диаметром 6 мм. Методика получения качественных оптически прозрачных образцов CH_4 с размером зерен 0.5 - 2 мм, имеющих свободную поверхность, а также установки для исследования кристаллов методами ползучести и внутреннего трения описаны ранее в [4, 5].

Результаты исследований температурной зависимости низкочастотного внутреннего трения Q^{-1} и квадрата частоты крутильных колебаний $f^2 \sim G$ (G – модуль сдвига) твердого метана в интервале 8 - 85 К ($(0.09 - 0.94) T_m$) показаны на рис. 1. Видно, что в области низких температур (ниже 50 К) одной из самых интересных особенностей внутреннего трения метана является аномальное увеличение фона Q^{-1} в ≥ 3 раза по мере понижения температуры при $T < 16$ К ($Q^{-1} \approx 3 \times 10^{-3}$ при 15 К и $Q^{-1} \approx 1 \times 10^{-2}$ при 8 К). При $T \rightarrow 0$ наблюдалось также уменьшение значений f^2 , свидетельствующее об уменьшении сил взаимодействия молекул в решетке CH_4 . Эта особенность, как было

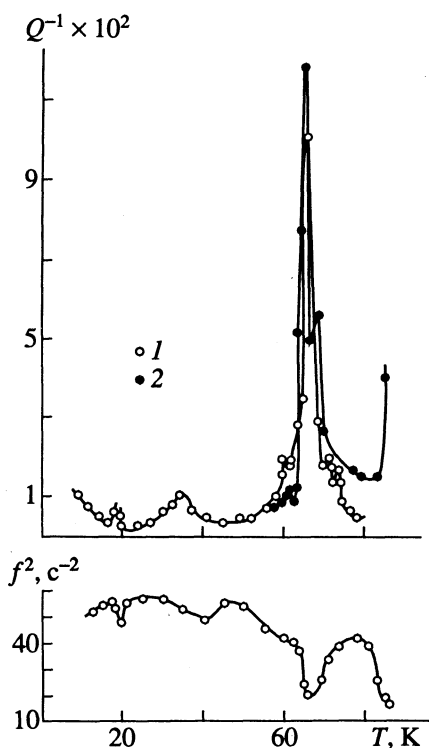


Рис. 1. Температурные зависимости низкочастотного внутреннего трения кристаллического метана (1 – режим охлаждения, 2 – режим нагрева) и квадрата частоты крутильных колебаний.

установлено в [6], свойственна лишь квантовым кристаллам, характеризующимся значительным вкладом энергии нулевого колебательного (Ne , H_2) или вращательного (CH_4 , H_2) движения молекул в энергию связи. Квантовые кристаллы $n\text{-H}_2$ и Ne [6, 7] характеризуются существенным увеличением фона Q^{-1} по мере понижения температуры при $T < 0.2T_{\text{пл}}$. Отметим, что для классических кристаллов характерно закономерное уменьшение фона внутреннего трения при понижении температуры, наблюдаемое в случае кристаллического аргона [4]. Возможной причиной указанных выше аномалий в CH_4 , H_2 и Ne может быть увеличение подвижности дефектов кристаллической структуры вследствие их квантового туннелирования через потенциальный рельеф кристаллической решетки.

Значительная аномалия внутреннего трения при 18 K (вблизи фазового перехода, $T_{\text{ф}} = 20.48$ K) и соответствующий ей минимум на зависимости $f^2(T)$, вероятно, обусловлены изменением характера движения молекул от заторможенного вращения при $T > T_{\text{ф}}$ к ориентационному упорядочению ниже $T_{\text{ф}}$. Данный процесс проявляется в целом ряде аномалий других физических свойств метана, например, теплоемкости [8], скорости ультразвука [9], молярного объема [10] и др. Как видно из рис. 1, вершина пика Q^{-1} при 18 K не обозначена, что связано с существенным разбросом

значений высоты этой аномалии (в наших экспериментах высота пика изменялась в пределах $(2 - 4) \times 10^{-2}$).

Значительный интерес представляет также пик Q^{-1} при 35 K (рис. 1), достигающий высоты 1×10^{-2} . Как будет показано ниже, при указанных температурах происходит резкое изменение энергии активации ползучести, обусловленное сменой механизмов пластической деформации, что, по-видимому, и служит причиной увеличения диссипации энергии крутильных колебаний вблизи 35 K.

При $T > 0.5T_{\text{пл}}$, как видно из рис. 1, основной особенностью спектра внутреннего трения CH_4 является пик Q^{-1} при ~ 65 K. Высота пика с вычетом фона внутреннего трения может достигать 1×10^{-1} . Помимо данной аномалии в области 50 - 85 K наблюдались еще три небольших пика Q^{-1} , а также экспоненциальный рост внутреннего трения вблизи $T_{\text{пл}}$. Как было показано нами ранее при исследовании аргона [11] и неона [7], имеющих подобно метану ГЦК-решетку, появление трех пиков характерно для высоких температур таких кристаллов и может быть обусловлено релаксационными процессами на границах зерен, двойников и субзерен, которые легко могут быть обнаружены методом термовакуумного травления. Значения энергий активации U высокотемпературных пиков в метане оказались близки к энергии активации самодиффузии E_c ($U \approx 1500 - 2000$ кал/моль, $E_c \approx 2000$ кал/моль).

Однако аномальное увеличение Q^{-1} в CH_4 при 60 - 70 K не может быть объяснено в рамках обычных классических представлений. Необходимо отметить, что подобных по величине аномалий внутреннего трения не наблюдалось ни в одном из исследованных ранее кристаллов. На зависимости $f^2(T)$ при этих температурах наблюдался ярко выраженный минимум (рис. 1), что позволяет предположить значительное изменение сил межмолекулярного взаимодействия в метане (в частности, изменение модуля сдвига $G \sim f^2$) в узком интервале температур (3 - 5 K). Возможной причиной такого эффекта в CH_4 может быть переход молекул метана от заторможенного вращения в интервале $20.5 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$ к более свободному вращению при $T > 65 \text{ K}$. Такое предположение хорошо согласуется с данными по исследованию спин-решеточной релаксации в CH_4 методом ЯМР [3], которые показали, что характеристики спин-решеточной релаксации и полуширина линий резонансного поглощения в твердом метане приближаются к соответствующим значениям для жидкого состояния только при температурах выше 60 K.

Таким образом, исследование низкочастотного внутреннего трения кристаллического метана в широком интервале температур позволило выявить его особенности, которые в дальнейшем были исследованы методом ползучести.

Исследование температурной зависимости скорости стационарной ползучести $\dot{\epsilon}$ в интервале 4.5 - 9 К при напряжении $\sigma = 200$ Гс/мм² [12] показало, что при понижении температуры от 9 до 4.5 К она возрастает от 3×10^{-8} до 1.2×10^{-7} . Для объяснения данной аномалии необходимо отметить, что метан при температурах ниже 10 К характеризуется спиновой ядерной конверсией между тремя модификациями, имеющими различные суммарные спины атомов водорода S :

модификация	<i>орто</i> (E)	<i>пара</i> (F)	<i>мета</i> (A)
S	0	1	2

При высоких температурах равновесное соотношение указанных модификаций равно 2 : 9 : 5, при низких температурах равновесной является модификация А [13]. Данный процесс обуславливает аномальное поведение коэффициента термического расширения в метане [14], который становится отрицательным при температурах ниже 9 К. Интересно, что ход $\dot{\epsilon}(T)$ практически совпадает с температурной зависимостью коэффициента термического расширения CH_4 в указанном интервале температур [14].

Увеличение с понижением температуры концентрации модификации А молекул CH_4 с суммарным ядерным спином атомов водорода $S = 2$, которая характеризуется вращательным квантовым числом $J = 0$ и наименьшей энергией основного состояния, приводит, как показано в [13], к ослаблению октуполь-октупольного межчастичного взаимодействия в CH_4 и – в результате этого – к возрастанию объема кристалла [14]. Та же причина обуславливает сглаживание пайерлсовского рельефа, который, как будет показано ниже, контролирует пластическую деформацию в метане при указанных температурах. При этом на скорость движения дислокаций и, следовательно, на $\dot{\epsilon}$ влияет не только увеличение равновесных межмолекулярных расстояний, но и уменьшение крутизны потенциала вблизи равновесных положений. Таким образом, увеличение концентрации спиновой модификации с $S = 2$ в CH_4 по мере понижения температуры должно приводить к более легкой реализации пайерлсовского механизма вследствие сглаживания потенциального рельефа решетки, т.е. к увеличению скорости стационарной ползучести $\dot{\epsilon}$, что и наблюдалось экспериментально.

Исследование температурной зависимости $\dot{\epsilon}$ в окрестности фазового α - β -перехода [12] показало, что при переходе через температуру $T_{\alpha\beta} = 20.48$ К значение $\dot{\epsilon}$ претерпевает скачок примерно на два порядка при движении к $T_{\alpha\beta}$ как от низких температур при $\sigma = 440$ Гс/мм², так и от высоких температур при $\sigma = 300$ Гс/мм². Столь значительная аномалия $\dot{\epsilon}$ может быть обусловлена

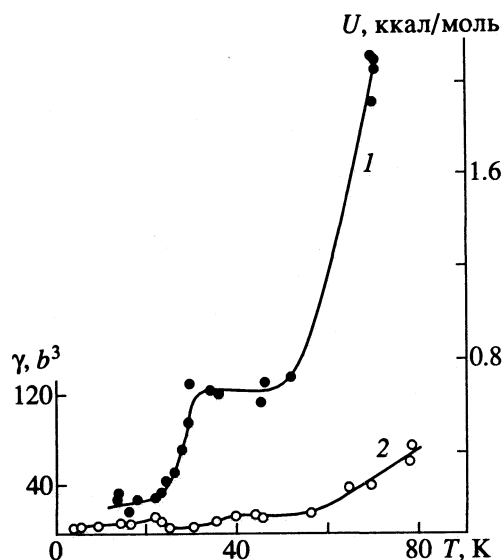


Рис. 2. Температурные зависимости энергии активации ползучести U (1) и активационного объема γ (2) кристаллического метана.

переходом молекул метана от ориентационно упорядоченного состояния при $T < T_{\alpha\beta}$ к заторможенному вращению выше $T_{\alpha\beta}$. Этот переход, вероятно, и предопределяет резкое увеличение $\dot{\epsilon}$ при $T > T_{\alpha\beta}$, поскольку в высокотемпературной фазе движение дислокаций не требует затраты дополнительной энергии при переходе через границы блока (или зерна в поликристалле) на переориентацию молекул CH_4 , что должно иметь место в фазе ориентационного упорядочения.

Отметим также, что закономерности ползучести в метане в области $T < 35$ К характерны для низкотемпературного механизма движения дислокаций в рельефе Пайерлса. Зависимость деформации на переходной стадии ползучести ϵ от времени t удовлетворительно описывается логарифмическим законом $\epsilon = \alpha \ln(\gamma t + 1)$ ($\alpha, \gamma = \text{const}$), что свидетельствует об упрочнении метана на переходной стадии ползучести при этих температурах. Скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ изменяется с напряжением σ по экспоненциальному закону: $\dot{\epsilon} \sim \exp(q\sigma)$, где $q = \text{const}$.

Температурные зависимости энергии активации U и активационного объема γ , построенные по данным ползучести метана, приведены на рис. 2. Видно, что область действия пайерлсовского механизма в метане ($U \approx 200$ кал/моль, $E_c \approx 2000$ кал/моль, $\gamma \approx 10 b^3$, b – вектор Бюргерса) заканчивается при 25 - 30 К резким повышением значений U до ≈ 700 кал/моль. Это позволяет предположить существование промежуточной области в метане ($35 \text{ К} < T < 65 \text{ К}$), пластическая деформация в которой контролируется суперпозицией пайерлсовского и диффузионного механизмов с

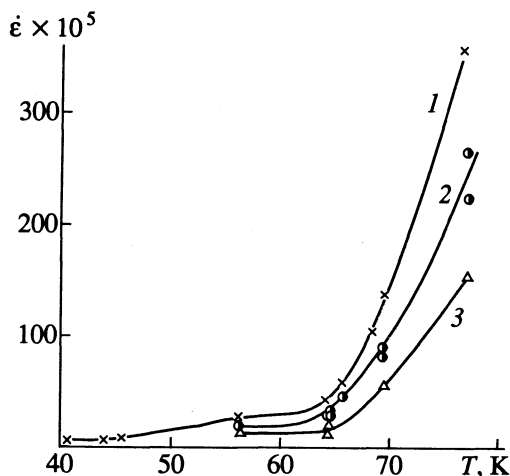


Рис. 3. Зависимости скорости стационарной ползучести метана от температуры при различных напряжениях: 1 – 63, 2 – 42, 3 – 30 Гс/мм².

постепенным увеличением вклада последнего. Как следует из рис. 2, область действия дислокационно-диффузионных механизмов пластической деформации начинается вблизи температуры 65 К ($U \sim E_c$, $\gamma \sim 50 - 100 b^3$). Деформация на переходной стадии ползучести при $T > 65$ К изменяется со временем по степенному закону: $\epsilon \sim \beta t^{1/3}$, $\beta = \text{const}$. Зависимость скорости ползучести от напряжения удовлетворительно описывается степенной функцией $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$, где $n = 2 - 3$.

На рис. 3 показана зависимость скорости стационарной ползучести от температуры, построенная по данным ряда экспериментов в интервале 40 - 80 К. Хорошо видно различие хода зависимости $\dot{\epsilon}(T)$ ниже и выше критической температуры (65 К). Так, для напряжения $\sigma = 63$ Гс/мм² значение производной $d\dot{\epsilon}/dT$ изменяется при переходе через $T = 65$ К в ~ 20 раз. Отметим, что весьма высокая чувствительность $\dot{\epsilon}$ к небольшим колебаниям температуры наблюдалась также и вблизи фазового α - β -перехода [12].

Таким образом, обнаруженные нами вблизи 65 К аномалии внутреннего трения и ползучести метана, а также их сравнение с таковыми при $T_{\alpha\beta} = 20.48$ К убедительно свидетельствуют о том, что переход молекул CH_4 от заторможенного к более свободному вращению вблизи 65 К является более существенным с точки зрения неупругих свойств процессом, чем фазовый переход α - β . Можно предположить, что аномалии неупругих свойств метана вблизи 65 К связаны с тем, что частота переориентации молекул, увеличивающаяся при повышении температуры, при 65 К достигает некоторого критического значения, разделяя

область вращения молекул CH_4 (20.5 - 90.6 К) на два интервала. При $20.5 \text{ К} < T < 65 \text{ К}$ имеет место квазистатический случай, когда время элементарного акта перемещения дислокации в рельефе Пайерлса (t) значительно меньше времени переориентации молекул (τ). В области $T > 65 \text{ К}$, напротив, имеет место свободное вращение молекул относительно движущихся дислокаций, т.е. $t \gg \tau$. Это и является возможной причиной резкого увеличения $\dot{\epsilon}$ и окончательного перехода к дислокационно-диффузионным механизмам пластической деформации с высокой энергией активации, т.е. от квазистатического ориентационного разупорядочения в интервале $20.5 \text{ К} < T < 65 \text{ К}$ к динамическому беспорядку при $T > 65 \text{ К}$.

Авторы благодарят Б.Я. Сухаревского и А. Ежовского за полезное обсуждение и ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прохвятилов А.И., Исакина А.П. Теплофизические свойства твердых веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1988. Вып. 25. С. 139.
2. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
3. Tomita K. // Phys. Rev. 1953. V. 89. № 2. P. 429.
4. Леонтьева А.В., Маринин Г.А., Оберемченко И.А. // Физика низких температур. 1984. Т. 10. № 12. С. 1279.
5. Леонтьева А.В., Романуша В.А., Степанчук Л.В., Анисимова Т.Н. // Укр. физ. журн. 1985. Т. 30. № 2. С. 286.
6. Маринин Г.А., Леонтьева А.В., Сухаревский Б.Я. и др. // Физика низких температур. 1985. Т. 11. № 8. С. 823.
7. Леонтьева А.В., Маринин Г.А., Прохоров А.Ю., Анисимова Т.Н. // Там же. 1988. Т. 14. № 3. С. 305.
8. Colwell J.H., Gill E.K., Morrison J.A. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 3. P. 635.
9. Тарасенко Л.М., Безуглый П.А. Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1976. Вып. 9. С. 5.
10. Прохвятилов А.И., Исакина А.П. // Физика низких температур. 1983. Т. 9. № 4. С. 419.
11. Маринин Г.А., Леонтьева А.В., Оберемченко И.А., Стрельцов В.А. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 8. С. 2301.
12. Леонтьева А.В., Романуша В.А., Прохоров А.Ю., Степанчук Л.В. // Там же. 1988. Т. 30. № 5. С. 1503.
13. Yamamoto T., Kataoka Y. // Prog. Theor. Phys. 1970. V. 46 (Suppl.). P. 383.
14. Aleksandrovskii A.N., Kuchnev V.I., Manzhelii V.G., Tolkachev A.M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 73. № 1. P. K111.

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ,
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ,
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ**

УДК 536.7

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ПО ДАННЫМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ**

© 1994 г. Л. А. Тесленко, В. Ф. Тесленко

Коломенский педагогический институт

Проведены анализ и сопоставление собственных и имеющихся в литературе результатов исследований упругих характеристик, выполненных на моно- и поликристаллических образцах низкосимметричных органических соединений. Определен круг задач, которые для указанных веществ могут успешно решаться ультразвуковыми измерениями текстур. Проведены систематизация экспериментального материала по термодинамическим свойствам органического кристалла и отработка новых подходов в теории и эксперименте. Полученные данные обобщены на основе подхода к текстурам как к макроскопическим однородным средам определенной кристаллографической симметрии. Показано, что хотя измерения на текстурированных образцах ведут к некоторой потере информации, но они значительно проще, а в отношении термодинамики приводят к одинаковым выводам.

Знание упругих характеристик органических веществ дает ценную информацию о взаимодействиях молекул. Становится возможным решать ряд важных задач, возникающих при изучении структуры, полиморфных превращений, различных термодинамических свойств органических молекулярных кристаллов и др.

Наиболее полные данные об упругости получаются, если найден тензор упругости. Однако нахождение всех компонент тензора упругости для низкосимметричных органических кристаллов сопряжено со значительными трудностями. Большинство органических молекулярных кристаллов относится к моноклинной системе. Тензор упругости моноклинного кристалла содержит 13 независимых компонент.

Для определения всех компонент C_{ij} при использовании, например, импульсного ультразвукового метода необходимо измерить скорости распространения продольных и сдвиговых упругих волн по крайней мере в шести неэквивалентных кристаллографических направлениях, т.е. измерить не менее 18 скоростей. Для этого надо иметь достаточное количество крупных ориентированных образцов, размер которых в направлении измерения должен быть около 1.5 см.

Низкосимметричные органические кристаллы при выращивании ведут себя очень "капризно": растрескиваются, двойниваются и т.д. Поэтому получение даже одного крупного монокристалла представляет порой для исследователя самостоятельную и весьма трудоемкую задачу.

Выращенные монокристаллы необходимо сориентировать, а затем изготовить на них определенные срезы. Ориентирование крупных оптически непрозрачных образцов осуществляется путем комбинации рентгеновского фотографического и рентгеновского дифрактометрического методов. А изготовление нужных срезов из-за хрупкости материала по отношению к механическим и тепловым воздействиям может быть выполнено только вручную и требует немалого искусства.

Наконец, для моноклинного кристалла методы расчета компонент тензора упругости C_{ij} по скоростям упругих волн достаточно громоздки. При этом точность расчета различных компонент различна. Так, при погрешности измерения скоростей около 1%, наиболее надежно определяются диагональные компоненты тензора C_{ij} (относительная погрешность составляет 2%), несколько хуже — недиагональные (погрешность — 3 - 4%) и особенно велика погрешность в так называемых "моноклинных добавках" (до 30 - 50%).

Это связано с тем, что при подстановке значений всех 18 экспериментально измеренных скоростей в уравнения Кристоффеля мы получаем систему 18 уравнений с 13 неизвестными. Несмотря на то что число неизвестных меньше числа уравнений, система в целом оказывается несовместной, а решение ее — весьма громоздким. Ввиду невозможности совместного решения всех уравнений система решается приближенно по этапам.

В физике органического кристалла есть проблемы, для решения которых необходимо знание

всего тензора упругости, а не отдельных его компонент или усредненных упругих характеристик. К ним прежде всего следует отнести проблему теории органического кристалла.

Строгой и безупречной квантово-механической теории органического кристалла не существует. В 1960 г. А.И. Китайгородским была предложена полуэмпирическая теория, на основе которой были разработаны методы расчета энергии взаимодействия молекул в органическом кристалле. Этот подход получил широкое распространение под названием метода "атом-атом" потенциалов. При этом экспериментально найденные компоненты тензора упругости использовались как основной способ нахождения коэффициентов в формулах полуэмпирической теории, связывающей свойства органических кристаллов с их структурой. Таким образом, измерениям упругих констант принадлежит решающее слово о практической годности теории. Для таких случаев оправдан и сложный эксперимент, и громоздкий расчет. При этом специально выбираются наиболее подходящие для исследования органические соединения, которые служат "модельными" объектами. Это, как правило, кристаллы с жесткими молекулами.

Однако такие глобальные проблемы, как необходимость проверки новых теорий, бывают довольно редко. Гораздо чаще приходится сталкиваться с не такими значительными, но от этого не менее важными задачами. К ним можно отнести расчет некоторых термодинамических величин органических соединений, оценку различных моделей органического кристалла, выяснение характера полиморфных превращений в органическом кристалле и многие другие. При этом зачастую бывает нужна информация не о полном тензоре упругости, а лишь о некоторых упругих характеристиках. Тогда становится желательным накопление как можно более обширного экспериментального материала по упругости для самых разнообразных классов органических соединений, а не только для специально подобранных "модельных" объектов.

Для решения таких частных задач тензорный метод оказывается нецелесообразным, неоправданно сложным и слишком громоздким. А очень большой разброс в точности получения различных компонент C_{ij} резко снижает ценность полученной информации. Эти и другие соображения заставляют искать для низкосимметричных органических монокристаллов иные пути измерения упругих характеристик.

Много полезных и интересных данных по упругости можно получить, проводя измерения скорости ультразвука в поликристаллических образцах органических веществ. Задача существенно облегчается: не нужно выращивать кристалл, не надо заниматься ориентировкой, можно

обойтись гораздо меньшим количеством вещества. Последнее обстоятельство очень важно. Значительно упрощается математический расчет.

Известно большое количество работ, которые посвящены исследованию упругих свойств поликристаллов (в основном неорганических веществ). В большинстве их рассматриваются методы вычисления упругих констант поликристаллических материалов по упругим свойствам кристаллитов, составляющих поликристаллический агрегат. В целом ряде практических случаев, а особенно в применении к органическим веществам, представляет несомненный интерес обратная задача: в какой мере возможно определение упругих характеристик кристалла из измерений, проводимых на поликристаллических образцах.

Подчеркнем, что достаточно полно эти вопросы рассмотрены и описаны для неорганических материалов, таких, как металлы, минералы и др. Для органических же веществ эти проблемы еще недостаточно изучены и в общем виде окончательно не решены, а в литературе в этой области есть лишь единичные работы.

Данные по упругости, полученные из эксперимента на поликристаллах, могут быть использованы для расчетов некоторых термических и калорических характеристик органических кристаллов (например, дебаевской характеристической температуры Θ , производной энтропии по деформации, константы Грюнайзена и др.). В свою очередь, результаты таких расчетов в сочетании с другими измерениями и расчетами нужны, чтобы судить об адекватности различных моделей органического кристалла, о характере полиморфных превращений, о процессах, происходящих в биологически важных органических веществах и т.д. Полученная при этом информация, несомненно, могла бы быть полезной, например, при синтезировании органических веществ с заранее заданными свойствами.

Таким образом, сопоставляя методы измерения упругих характеристик низкосимметричных органических соединений на моно- и поликристаллических образцах, можно отметить, что оба они имеют достоинства и недостатки. У каждого из них есть "свои" задачи, в решении которых данный метод наиболее эффективен. Поэтому очень важно хорошо представлять целесообразность выбора того или иного метода для достижения конкретной цели.

А.И. Китайгородский около 30 лет назад был инициатором систематических измерений упругих свойств ряда органических соединений с целью проверки метода "атом-атом" потенциалов и использования его для расчета структур и свойств органических веществ [1]. К началу этих исследований в литературе можно было найти всего около десятка разрозненных работ по упругости

органических кристаллов [2, 3] – этилендиамин-тарtrate, [4] – резорцин, [5] – гексаметилентетрамин, [6] – *l*-рамноза-моногидрат, [7] – триглицид-сульфат и некоторые другие).

Под непосредственным руководством А.И. Китайгородского и К.С. Александрова систематические измерения на моно- и поликристаллах сначала проводились некоторое время в Москве в лаборатории структурного анализа Института элементоорганических соединений АН СССР, а затем в лаборатории физики кристаллов Коломенского пединститута. При этом использовался импульсный ультразвуковой метод, который хорошо себя зарекомендовал применительно к органическим веществам. Для первых измерений были выбраны чистые углеводороды, типичные в ряду веществ с “жесткими” молекулами – нафталин, стильбен, толан, дибензил и антрацен. Измерения тензора упругости были сделаны на монокристаллах при комнатной температуре. В дальнейшем температурный интервал был расширен в высокотемпературную область до плавления для нафталина и в низкотемпературную область до температуры жидкого азота для нафталина и антрацена [8 - 12]. Затем был определен тензор упругости монокристаллов мочевины и глицина. Это ациклические соединения с водородными связями. Выполненные вначале для комнатной температуры, измерения позже были распространены в область низких температур до температуры жидкого азота [13, 14].

Результаты этих измерений в совокупности с некоторыми другими данными использовались для расчета термических и калорических характеристик и проверки различных моделей органического молекулярного кристалла [15 - 17]. Позднее подобного рода исследования стали проводиться более широко, а возможности теоретического расчета свойств органического кристалла с помощью эмпирической теории обсуждались во многих работах [18 - 24].

Одновременно с измерениями на монокристаллах на тех же углеводородах были предприняты исследования упругих свойств поликристаллических образцов. Импульсный ультразвуковой метод был опробован для измерения на поликристаллах нафталина, стильбена, толана и дибензила в небольшом диапазоне температур – от комнатной до плавления [25]. Измерения проводились с учетом пористости и текстуры. Были разработаны методики таких измерений [26]. Результаты измерения различных упругих характеристик, полученные на моно- и поликристаллах для одних и тех же объектов, сопоставлялись между собой. Обсуждались возможности расчета усредненных характеристик упругости молекулярных кристаллов из измерений на поликристаллах [27]. Экспериментальные данные были применены

для расчета характеристической дебаевской температуры и ее температурной зависимости [28].

В последние годы работа по измерению упругих и термодинамических свойств, начатая под руководством А.И. Китайгородского в 60-е годы, получила продолжение и дальнейшее развитие. Авторами данного краткого обзора было предпринято исследование возможности применить в термодинамических расчетах упругие характеристики текстурированных образцов вместо значительно более трудоемких упругих констант монокристаллов. Измерения проводились на нескольких сериях органических веществ различных классов:

ряд из пяти простых углеводородов: толана, стильбена, дибензила, нафталина, антрацена;

три гетероциклических соединения с водородными связями: 1,2,4-триазол, 5-амино-1,2,4-триазол и 3-амино-5-метил-1,2,4-триазол;

гомологический ряд из девяти дикарбоновых кислот: щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, пимелиновой, пробковой, азелаиновой, себаценовой и цетиловый спирт.

Для каждого из исследуемых объектов индивидуально найдены условия (минимальные давления при прессовании образцов) и методика обработки экспериментальных данных (исключение пористости, учет текстуры и пр.), которые позволяют считать, что полученные экспериментально для органических поликристаллов (текстур) значения средних упругих констант действительно являются средними упругими характеристиками среды (кристалла). В зависимости от степени текстурирования образцов разработаны две методики измерения упругих характеристик (более строгая и упрощенная). Прямая проверка этих методик показала, что при малой анизотропии и слабо выраженной текстуре обе методики дают хорошее совпадение.

В соответствии с этими методиками измерены скорости распространения продольных и сдвиговых волн в различных неэквивалентных направлениях текстурированных образцов. Из экспериментально полученных значений скоростей рассчитаны упругие характеристики – модуль объемного сжатия K , модуль сдвига G , константы Ламэ и др. Упругие характеристики текстурированных образцов далее использовались для расчета дебаевской характеристической температуры Θ для всех исследуемых объектов.

Сравнение упругих характеристик для органических веществ разных классов, сопоставление результатов, полученных на монокристаллах и текстурированных образцах, обсуждалось в работах [29 - 36].

Полученные данные обобщаются на основе подхода к текстурам как к макроскопическим

Таблица 1. Скорости упругих волн (10^3 м/с) в соединениях I - V

№	v'_1	v'_2, v'_5	v'_3	v'_4	v'_6	v_m
I	2.63	1.40	2.65	1.62	—	1.64
II	2.92	1.41	2.98	1.79	—	1.71
III	2.63	1.35	2.63	1.57	—	1.60
IV	2.82	1.52	2.84	1.76	2.88	1.78
V	2.78	1.45	2.83	1.48	2.86	1.63

Таблица 2. Упругие константы текстурированных образцов (10^9 Па) соединений I - V

№	C'_{11}	C'_{33}	C'_{44}	C'_{12}	C'_{66}	C'_{13}
I	8.15	8.02	2.27	2.07	3.04	—
II	10.03	9.63	2.34	2.79	3.62	—
III	7.61	7.61	2.00	2.19	2.71	—
IV	9.44	9.30	2.72	2.18	3.63	4.48
V	10.03	9.76	2.64	4.51	2.76	5.27

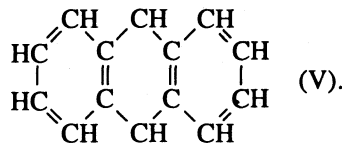
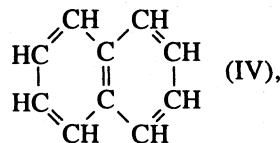
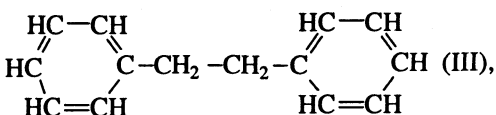
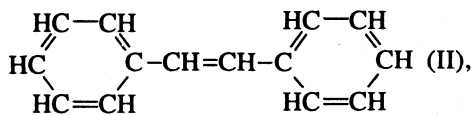
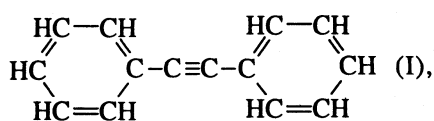
Таблица 3. Усредненные модули упругости соединений I - V (10^9 Па) и значения дебаевской температуры Θ (К)

№	$\bar{C}_{11}$	$\bar{C}_{44} = \mu$	$\bar{C}_{12} = \lambda$	K	G	Θ, K
I	7.88	2.86	2.16	4.07	2.86	102
II	10.03	2.73	4.71	6.50	2.73	100
III	7.65	2.26	3.13	4.54	2.26	93
IV	9.40	3.02	3.36	5.38	3.02	118
V	9.94	2.68	4.59	6.37	2.68	98

однородным средам определенной кристаллографической симметрии и используются для расчета ряда термодинамических величин, дающих характеристику органического кристалла. Например, по температурной зависимости упругих характеристик текстур нафталина и антрацена рассчитаны производные энтропии по деформации и параметр Грюнайзена. На основе этих и некоторых других данных оказалось возможным дать оценку пригодности квазигармонической модели органического кристалла [37].

В табл. 1 - 3 приведены для примера результаты измерений и расчетов, выполненные авторами для ряда простых углеводородов (v'_i — скорость звука в текстурированных образцах; v_m — некоторая средняя скорость звука; C'_{ij} — упругие константы текстурированных образцов, $\bar{C}_{ij}$ — усредненные модули упругости; μ, λ — константы Ламэ; K — модуль Юнга; G — модуль сдвига; Θ — дебаевская характеристическая температура. Указанные параметры приведены для следующих соединений: толана $C_{14}H_{10}$ (I), стильбена $C_{14}H_{12}$ (II),

дибензила $C_{14}H_{14}$ (III), нафталина $C_{10}H_8$ (IV), антрацена $C_{14}H_{10}$ (V)



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
2. Мезон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
3. Bechmann R., Ayers S. // Proc. Phys. Soc. (L.). 1954. V. 67B. P. 422.
4. Кончик В.А. // Кристаллография. 1959. Т. 4. № 2. С. 219.
5. Haussühl S. // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. № 1. P. 58.
6. Чумаков А.А., Сильвестрова И.М., Александров К.С. // Кристаллография. 1957. Т. 2. № 5. С. 707.
7. Константинова В.П., Сильвестрова И.М., Александров К.С. // Там же. 1959. Т. 4. № 1. С. 69.
8. Александров К.С., Беликова Г.С., Рыженков А.П. и др. // Там же. 1963. Т. 8. № 2. С. 221.
9. Тесленко В.Ф., Рыженков А.П., Рыжова Т.В., Александров К.С. // Там же. 1965. Т. 10. № 6. С. 895.
10. Тесленко В.Ф. // Там же. 1967. Т. 12. № 6. С. 1082.
11. Teslenko V.F., Afanasjeva G.K. // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. № 7. P. A-202.
12. Афанасьева Г.К., Мясникова Р.М. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 1. С. 189.
13. Кречетов П.М., Светлов В.Д., Тесленко В.Ф., Китайгородский А.И. // Применение ультразвука к исследованию вещества. М.: МОПИ, 1971. Т. 25. С. 249 - 250.
14. Teslenko V.F., Kretchetov P.M. // Fifth European Crystallogr. Meeting. Denmark, 1979. Abstracts of Reports.

15. *Китайгородский А.И., Корешков Б.Д., Тесленко В.Ф.* // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 2. С. 349.
16. *Afanasjeva G.K., Aleksandrov K.S., Kitaigorodsky A.I.* // Phys. Stat. Sol. 1967. V. 24. P. K61 - K63.
17. *Кречетов П.М., Светлов В.Д., Тесленко Л.А., Тесленко В.Ф.* // Тез. докл. Симпозиума по молекулярным взаимодействиям и реакционной способности органических соединений. Фрунзе, 1972. С. 28 - 29.
18. *Teslenko L.A., Teslenko V.F., Makarsky V.V.* // Acta Crystallogr. 1981. V. 37. Suppl. 05.2-19. P. C-120.
19. *Huntington H.B., Gangoli S.G., Mills J.L.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 9. P. 3844.
20. *Pawley G.S.* // Phys. Stat. Sol. 1967. V. 20. P. 347.
21. *Danno T.* // J. Crystallogr. Soc. Japan. 1973. V. 15. № 6. P. 387.
22. *Перцин А.И., Иванов Ю.П., Китайгородский А.И.* // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 1. С. 115.
23. *Тесленко В.Ф., Тесленко Л.А.* // Тез. докл. VII Всесоюз. симпозиума по межмолекулярному взаимодействию. Пушино, 1986. С. 19.
24. *Teslenko L.A., Koreshkov B.D., Teslenko V.F.* // XII Europ. Cryst. Meeting. Moscow, 1989. Collected abstracts. V. 1. P. 436.
25. *Александров К.С., Тесленко В.Ф.* // Ученые записки. Теоретическая физика. М.: МОПИ, 1969. Т. 222. № 8. С. 37 - 45.
26. *Тесленко Л.А., Тесленко В.Ф.* // Ученые записки. Общетеchnические дисциплины. М.: МОПИ, 1972. С. 116 - 118.
27. *Тесленко В.Ф.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МОПИ, 1967.
28. *Александров К.С., Тесленко В.Ф., Корешков Б.Д.* // Физика твердого тела. 1967. Т. 9. № 3. С. 739.
29. *Тесленко Л.А., Тесленко В.Ф.* // VIII Рабочий семинар по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Программа. Коломна, 1987. С. 11.
30. *Тесленко Л.А., Тесленко В.Ф., Корешков Б.Д.* // II Сессия по проблемам прикладной кристаллохимии: Программа. Воронеж, 1989. С. 9.
31. *Тесленко Л.А.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МИП, 1990.
32. *Тесленко Л.А., Тесленко В.Ф., Корешков Б.Д.* // Тез. докл. VIII Всесоюз. симпозиума по межмолекулярным взаимодействиям. Ч. 1. Новосибирск, 1990. С. 48.
33. *Тесленко Л.А., Тесленко В.Ф., Корешков Б.Д.* // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по кристаллохимии. Киев, 1991. С. 30.
34. *Тесленко Л.А., Петропавлов Н.Н., Тесленко В.Ф.* // Там же. С. 31.
35. *Тесленко Л.А., Тесленко В.Ф., Корешков Б.Д.* // IX Всесоюз. семинар "Структура и динамика молекул и молекулярных систем": Программа. Черноголовка, 1992. С. 8.
36. *Koreshkov B.D., Teslenko V.F., Teslenko L.A.* // 14 European Meeting of Cryst. Amsterdam, 1992. Abstracts of Reports.
37. *Тесленко Л.А., Тесленко В.Ф., Корешков Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 245.

ЖИДКОСТИ И РАСТВОРЫ

УДК 532:537

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СИЛЬНОВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ ТИПА ГЛИЦЕРИНА

© 1994 г. Т. В. Локотош, Н. П. Маломуж

Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова

Исследована физическая природа эффективной статической диэлектрической проницаемости переохлажденных сильновязких жидкостей типа глицерина; ключевую роль в рассмотрении играет представление об их микронеоднородной структуре. Обсуждена роль многочастичных эффектов различного порядка и водородных связей.

Для объяснения термодинамических и кинетических свойств глицерина и подобных ему по характеру межмолекулярных взаимодействий жидкостей в работах [1 - 3] была развита концепция об их микронеоднородной структуре (см. также [4]). Основными доводами в пользу таких представлений являются следующие. Молекулы глицерина имеют анизотропную структуру, отличные от нуля значения мультипольных моментов и, что очень важно, способны образовывать от одной до шести сильных водородных связей с ближайшими соседями [5, 6]. Вследствие этого переход глицерина из жидкого состояния в кристаллическое (характеризующееся полным упорядочением центров масс молекул, их ориентаций и водородных связей) оказывается сильно затрудненным и без влияния специальных стимулирующих факторов не происходит [6, 7]. В обычных условиях при понижении температуры система минует точку кристаллизации T_m без каких-либо заметных проявлений и переходит к устойчивому переохлажденному состоянию, вязкость которого экспоненциально нарастает [7]. При определенной глубине переохлаждения в узком температурном интервале (не превышающем 5 - 7 К) наблюдается уменьшение коэффициента теплового расширения, теплоемкости, диэлектрической проницаемости и ряда других величин примерно на порядок. Температуру T_g , в окрестности которой происходят эти изменения, называют температурой стеклования системы [7]. При $T < T_g$ каких-либо существенных аномалий термодинамических и поляризационных свойств системы не происходит.

Качественно объяснить такое поведение важнейших термодинамических свойств системы можно, если предположить [1 - 3], что в переохлажденных состояниях глицериноподобных жидкостей происходит только частичное пространственно локализованное упорядочение групп молекул. Будем называть такие образования кластерами. В зависимости от степени упорядочения

находится и энергия связи J_1 на одну молекулу. Наибольшее влияние на термодинамические свойства системы оказывают так называемые сильно-связанные кластеры, в которых энергия связи J_1 принимает значения, близкие к значениям J_1 в стеклообразном состоянии. По порядку величин для глицерина $J_1 \sim 10k_B T$. В работах [1, 2] показано, что размер сильносвязанных кластеров достигает 100 - 200 Å и по сравнению с их числом в единице объема или удельным объемом, занимаемым ими, слабо зависит от температуры.

Концепция микронеоднородного строения сильновязких жидкостей типа глицерина нуждается во всесторонней проверке и дальнейшей разработке. Одним из наиболее информативных свойств о природе сильновязкого состояния является эффективная диэлектрическая проницаемость. Определенным образом она зависит от размеров кластеров и занимаемого ими удельного объема ϕ , взаимодействия между кластерами, механизмов формирования диэлектрической проницаемости в объеме сильносвязанных кластеров и окружающей их жидкости. Предварительное изучение диэлектрической проницаемости переохлажденного глицерина в рамках кластерной картины его строения было выполнено в [1, 2].

Вследствие достаточно больших размеров сильносвязанных кластеров их влияние на диэлектрическую проницаемость системы учитывалось методами макроскопической электродинамики. Предполагалось, что диэлектрические свойства в объеме кластеров описываются проницаемостью ϵ_2 , существенно отличной от диэлектрической проницаемости ϵ_1 окружающей жидкости. Было показано, что основные черты температурной зависимости эффективной диэлектрической проницаемости качественно успешно воспроизводятся уже в приближении среднего поля. Вместе с тем, ряд важных тонких деталей поведения ϵ , чувствительных к структуре жидкости, оставался не

вполне понятным. Их анализу и посвящается настоящая работа.

Пределы применимости приближения среднего поля. Для определения эффективной диэлектрической проницаемости микронееднородной среды воспользуемся методами, развиваемыми в работах [8 - 10]. В соответствии с ними, диэлектрическая проницаемость системы может быть представлена в виде функционала

$$\frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon + 2\epsilon_1} = \frac{4\pi}{9} \sum_{k=1}^n \frac{n^k}{k!} \langle \text{Sp} \hat{\alpha}^{(k)} \rangle \quad (1)$$

от набора неприводимых поляризуемостей $\hat{\alpha}^{(k)}$ групп, содержащих k частиц. Здесь n обозначает плотность числа микрочастиц, а $\langle \dots \rangle$ – усреднение по возможным пространственным расположениям частиц группы, их размерам и форме. В общем случае $\hat{\alpha}^{(k)}$ – тензоры второго ранга. Явные выражения для них должны быть получены путем решения подходящих краевых задач электростатики [8, 10].

Для упрощения дальнейших выкладок будем предполагать, что кластеры имеют сферическую форму, а функция распределения $f(R)$ их по размерам в конкретных расчетах задается ступенькой:

$$f(R) = \frac{1}{R_* - r_*} \times \begin{cases} 0, & R < r_*, \\ 1, & r_* \leq R \leq R_*, \\ 0, & R > R_*. \end{cases} \quad (2)$$

Если дополнительно ограничиться только одночастичными вкладами и воспользоваться известным [11, 12] выражением

$$\hat{\alpha}^{(1)} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} R^3 \hat{I} \quad (3)$$

для одночастичной поляризуемости, где $\hat{I}$ – единичный тензор, то нетрудно убедиться в справедливости следующего результата:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon + 2\epsilon_1} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \varphi. \quad (4)$$

Величина удельного объема φ равна: $\varphi = n \bar{V}_p$, где $\bar{V}_p = \frac{\pi}{3} (R_* + r_*) (R_*^2 + r_*^2)$ – средний объем одного кластера. В предельном случае ($\varphi \ll 1$) формула (4) упрощается

$$\epsilon = \epsilon_1 + \frac{3\epsilon_1(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \varphi + O(\varphi^2) \quad (5)$$

и совпадает с первыми членами точного асимптотического разложения [11]. При $\varphi \lesssim 1$, будучи переписанной в виде

$$\epsilon = \epsilon_1 \left\{ 1 + 3\varphi \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \left[1 - \varphi \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \right]^{-1} \right\}, \quad (6)$$

формула (4) оказывается в точности совпадающей со стандартным приближением самосогласованного поля [13] и с результатом, полученным в работе [1] с помощью так называемого метода сферической ячейки.

Применение формул (4) и (6) к описанию эффективной диэлектрической проницаемости переохлажденного глицерина в работе [1] показало, что они, качественно правильно воспроизводя температурную зависимость, приводят к несколько заниженным значениям ϵ [7]. При подходе к температуре T_g со стороны сильно вязких состояний различие между рассчитанными и экспериментальными значениями диэлектрической проницаемости достигает 15 - 20%. Устранение этого различия в [1] путем добавления вкладов, обусловленных влиянием границ сильно связанных кластеров на характер ориентационного порядка в окружающей их жидкости, не было подкреплено убедительными вычислениями.

Сравнимое по величине или даже большее влияние на эффективную диэлектрическую проницаемость переохлажденного глицерина будут оказывать двухчастичные эффекты и эффекты более высокого порядка. Они играют, по-видимому, значительную роль и в обычных молекулярных жидкостях. Однако с образованием сильно связанных кластеров их роль существенно возрастает. К тому же, в этом случае возможен их явный расчет с достаточно высокой точностью.

Другой причиной, влияющей на расчетное значение диэлектрической проницаемости, является недооценка роли водородных связей. Значение ϵ_1 , использованное в [1], было получено путем интерполяции из маловязкой области, где роль водородных связей в формировании величины ϵ_1 была пренебрежимо малой.

Рассмотрим эти вопросы более подробно.

Продольная и поперечная поляризуемости пары микрочастиц. Определим вначале явный вид неприводимой составляющей тензора поляризуемости $\hat{\alpha}^{(2)}$ пары микрочастиц. Пусть в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 имеется поле напряженности E_0 . Внесение в среду двух частиц изменяет ее дипольный момент на величину

$$\mathbf{D} = \frac{\bar{\epsilon}_2 - 1}{4\pi} \left\{ \int_{V_1} \mathbf{E}(\mathbf{r}) dV_1 + \int_{V_2} \mathbf{E}(\mathbf{r}) dV_2 \right\}, \quad (7)$$

где $\tilde{\epsilon}_2 = \epsilon_2/\epsilon_1$ – относительная величина диэлектрической проницаемости микрочастиц. Напряженность поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ допускает естественное представление:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1) + \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_2) + \mathbf{E}^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (8)$$

в котором $\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_i)$ – изменение поля в точке $\mathbf{r}$, обусловленное помещенной в точку $\mathbf{r}_i$ изолированной микрочастицей, $i = 1, 2$, $\mathbf{E}^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – неприводимое изменение напряженности поля в точке $\mathbf{r}$, возникающее вследствие взаимного влияния двух частиц. При $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \rightarrow \infty$ величина $\mathbf{E}^{(2)} \rightarrow 0$. В однородном поле $\mathbf{E}_0$ составляющие $\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_i)$ имеют дипольный характер [12], поэтому

$$\int_{V_1} \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_2) dV_1 + \int_{V_2} \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1) dV_2 = 0 \quad (9)$$

и

$$\begin{aligned} \mathbf{D} = \frac{\tilde{\epsilon}_2 - 1}{4\pi} \left\{ \mathbf{E}_0 (V_1 + V_2) + \int_{V_1} \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1) dV_1 + \right. \\ \left. + \int_{V_2} \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_2) dV_2 + \int_{V_1} \mathbf{E}^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_1 + \right. \\ \left. + \int_{V_2} \mathbf{E}^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_2 \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

С другой стороны, по определению,

$$\mathbf{D} = \vec{\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}_1)\mathbf{E}_0 + \vec{\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}_2)\mathbf{E}_0 + \vec{\alpha}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\mathbf{E}_0. \quad (11)$$

Из сопоставления (10) и (11) следует, что

$$\begin{aligned} \vec{\alpha}^{(2)}(1, 2)\mathbf{E}_0 = \frac{\tilde{\epsilon}_2 - 1}{4\pi} \times \\ \times \left\{ \int_{V_1} \mathbf{E}^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_1 + \int_{V_2} \mathbf{E}^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_2 \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Существенное упрощение уравнения (12) для $\vec{\alpha}^{(2)}$ может быть достигнуто при учете свойств симметрии. Из однородности и изотропности пространства следует, что

$$\vec{\alpha}^{(2)}(1, 2) = \alpha_l(r_{12})\mathbf{n}_{12}\mathbf{n}_{12} + \alpha_t(r_{12})(\vec{I} - \mathbf{n}_{12}\mathbf{n}_{12}), \quad (13)$$

где $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}|$, $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, $\mathbf{n}_{12} = \mathbf{r}_{12}/r_{12}$, а физический смысл продольной α_l и поперечной α_t составляющих бинарной поляризуемости определяется выражениями

$$\vec{\alpha}^{(2)}(1, 2)\mathbf{E}_0 = \begin{cases} \alpha_l(r_{12})\mathbf{E}_0, & \mathbf{E}_0 \parallel \mathbf{r}_{12}, \\ \alpha_t(r_{12})\mathbf{E}_0, & \mathbf{E}_0 \perp \mathbf{r}_{12}. \end{cases} \quad (14)$$

Принимая $\mathbf{E}^{(2)} = -\nabla\Psi_i^{(2)}$ – в продольном ($\mathbf{E}_0 \parallel \mathbf{r}_{12}$) и $\mathbf{E}^{(2)} = -\nabla\Psi_i^{(2)}$ – в поперечном ($\mathbf{E}_0 \perp \mathbf{r}_{12}$) поле, из (12) и (14) находим

$$\begin{aligned} \alpha_i(r_{12}) = -\frac{\tilde{\epsilon}_2 - 1}{4\pi E_0} \left\{ \oint_{S_1} \Psi_i^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dS_1^{(E_0)} + \right. \\ \left. + \oint_{S_2} \Psi_i^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dS_2^{(E_0)} \right\}, \quad i = l, t, \end{aligned} \quad (15)$$

где $dS_i^{(E_0)}$, $i = 1, 2$ – проекция векторного элемента поверхности i -й частицы на направление поля $\mathbf{E}_0$. Использование свойств симметрии позволяет провести дальнейшее упрощение выражений (15). В продольном поле

$$\begin{aligned} \Psi_i^{(2)} = \\ = \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} a_n(R_1, R_2, r_{12}) |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^n P_n(\cos\theta_1), & \mathbf{r} \in V_1, \\ \sum_{n=0}^{\infty} A_n(R_1, R_2, r_{12}) |\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|^n P_n(\cos\theta_2), & \mathbf{r} \in V_2. \end{cases} \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь R_1 и R_2 – радиусы рассматриваемых частиц, $P_n(\cos\theta_i)$ – полиномы Лежандра [14], $\theta_i = ((\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \mathbf{r}_{12})$. Поскольку

$$A_n(R_1, R_2, r_{12}) = (-1)^{n+1} a_n(R_1, R_2, r_{12}),$$

то

$$\alpha_l(r_{12}) = -\frac{1}{3} \frac{\tilde{\epsilon}_2 - 1}{E_0} \times \quad (17)$$

$$\times \{ R_1^3 a_1(R_1, R_2, r_{12}) + R_2^3 a_1(R_2, R_1, r_{12}) \}.$$

В поперечном поле вследствие того, что потенциал внешнего поля Ψ_0 изменяется по закону $\Psi_0 = -\mathbf{E}_0\mathbf{r} = -E_0 r \sin\theta \cos\phi$,

$$\begin{aligned} \Psi_i^{(2)} = \\ = \begin{cases} \sum_{n=1}^{\infty} b_n(R_1, R_2, r_{12}) |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^n P_n^1(\cos\theta_1) \cos\phi_1, & \mathbf{r} \in V_1, \\ \sum_{n=1}^{\infty} B_n(R_1, R_2, r_{12}) |\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|^n P_n^1(\cos\theta_2) \cos\phi_2, & \mathbf{r} \in V_2, \end{cases} \end{aligned} \quad (18)$$

где $P_n^m(\cos\theta_i)$ – присоединенные полиномы Лежандра [14], $\theta_i = ((\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \mathbf{r}_{12})$, ϕ_i – угол между плоскостями, в которых лежат векторы $(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{E}_0)$

и $(\mathbf{r}_{12}, (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i))$. При учете перестановочной симметрии

$$B_n(R_1, R_2, r_{12}) = (-1)^{n+1} b_n(R_1, R_2, r_{12})$$

из (15) и (18) находим

$$\alpha_i(r_{12}) = -\frac{1}{3} \frac{\bar{\epsilon}_2 - 1}{E_0} \times \quad (19)$$

$$\times \{R_1^3 b_1(R_1, R_2, r_{12}) + R_2^3 b_1(R_2, R_1, r_{12})\}.$$

Коэффициенты разложений (16) и (18) должны быть определены путем решения соответствующих краевых задач, которым удовлетворяют потенциальные функции. Несмотря на простоту исходных условий, их решение оказывается весьма громоздким.

Можно показать, что в случае продольного поля

$$\begin{aligned} \frac{a_n}{E_0} = & -\frac{\delta_{n,1}}{R_1^{n-1}} + \sum_{l,s=0}^{\infty} \alpha_{ls}^n \frac{R_1^{l-2n-1} R_2^{s-l+n+2}}{r_{12}^s} + \\ & + \sum_{l,s=0}^{\infty} \frac{1}{m!} (n+1) \dots (n+m) \alpha_{ls}^m \frac{R_1^{s-l+m+2} R_2^l}{r_{12}^{s+n+m+1}}, \end{aligned} \quad (20)$$

а коэффициенты α_{ls}^n удовлетворяют уравнению

$$\begin{aligned} \{\epsilon_2 n + \epsilon_1 (n+1)\} \alpha_{ls}^n = & (\epsilon_2 - \epsilon_1) \delta_{n1} \delta_{s0} \delta_{l3} + \\ & + (\epsilon_2 - \epsilon_1) n \times \\ & \times \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} (n+1) \dots (n+m) \alpha_{(s-l+n+2)(s-n-m-1)}^m. \end{aligned} \quad (21)$$

Далее мы ограничимся построением только асимптотического решения уравнения (21) по степеням $\frac{R_1}{r_{12}}, \frac{R_2}{r_{12}} \ll 1$. В результате оказывается, что

$$\begin{aligned} \frac{a_1(R_1, R_2, r_{12})}{E_0} = & -6 \frac{R_2^3}{r_{12}^3} \frac{\kappa \epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \times \\ & \times \left\{ 1 + 2 \frac{R_1^3}{r_{12}^3} \kappa + 9 \frac{R_1^3 R_2^3}{r_{12}^5} \kappa \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{3\epsilon_1 + 2\epsilon_2} + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (22)$$

где $\kappa = (\epsilon_2 - \epsilon_1)/(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)$.

Асимптотическое разложение в случае поперечного поля строится аналогично. Можно убедиться, что

$$\begin{aligned} \frac{b_1(R_1, R_2, r_{12})}{E_0} = & 3 \frac{R_1^3}{r_{12}^3} \frac{\kappa \epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \times \\ & \times \left\{ 1 - \frac{R_2^3}{r_{12}^3} \kappa - 6 \frac{R_1^3 R_2^3}{r_{12}^5} \kappa \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{3\epsilon_1 + 2\epsilon_2} + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

По своей сути, каждый член разложений (22) и (23) порождается мультипольными взаимодействиями соответствующего порядка.

Формулы (17) и (19) вместе с (22) и (23) полностью определяют поведение продольной и поперечной составляющих бинарной поляризуемости на достаточно больших расстояниях между частицами. При $R_1 = R_2$ они совпадают с полученными в работе [10].

Двухчастичные вклады в диэлектрическую проницаемость. Перейдем теперь к оценке явного вида вклада бинарной поляризуемости в диэлектрическую проницаемость системы. Из условия $\langle \mathbf{n}_{12} \mathbf{n}_{12} \rangle_{\text{ор}} = \frac{1}{3} \bar{I}$, где $\langle \dots \rangle_{\text{ор}}$ — обозначает усреднение по всем возможным пространственным ориентациям вектора $\mathbf{n}_{12}$, из (13) вытекает, что

$$\begin{aligned} \langle \text{Sp} \bar{\alpha}^{(2)}(1, 2) \rangle = \\ = 4\pi \left\langle \int_0^{\infty} (\alpha_i(r_{12}) + 2\alpha_e(r_{12})) r_{12}^2 g(r_{12}) dr_{12} \right\rangle_f, \end{aligned} \quad (24)$$

где $g(r_{12})$ — бинарная корреляционная функция, $\langle \dots \rangle_f$ — усреднение по распределению размеров частиц. С приемлемой точностью $g(r_{12})$ можно аппроксимировать выражением

$$g(r_{12}) = \begin{cases} 1, & r_{12} \geq (R_1 + R_2), \\ 0, & r_{12} < (R_1 + R_2), \end{cases} \quad (25)$$

а усреднение по размерам отдельных частиц производить независимо. Поскольку к тому же почленное интегрирование бесконечных рядов улучшает их сходимость, в качестве величин α_i и α_e в (24) будем использовать их асимптотические разложения. Выполняя в (24) усреднение по междолинному расстоянию, имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \langle \text{Sp} \bar{\alpha}^{(2)}(1, 2) \rangle = & \frac{8\pi}{3} \kappa^3 \times \\ & \times \left\langle R_1^3 R_2^3 \frac{R_1^3 + R_2^3}{(R_1 + R_2)^3} + \frac{3}{5} \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{3\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \frac{R_1^2 R_2^2}{(R_1 + R_2)^4} + \dots \right\rangle_f. \end{aligned} \quad (26)$$

Усреднение по размерам частиц проведем приближенно, воспользовавшись формулой

$$\langle \chi(R_1, R_2) \rangle_f = \chi(\bar{R}, \bar{R}) + 2\chi''(\bar{R}, \bar{R}) \bar{\Delta}^2 + 0 \left(\frac{\bar{\Delta}^2}{\bar{R}^2} \right) \quad (27)$$

для симметричной относительно перестановки $R_1 \leftrightarrow R_2$ функции χ , в которой $\Delta = R - \bar{R}$ — отклонение размера частиц от среднего $\bar{R} = \frac{1}{2}(R_* + r_*)$, $\bar{\Delta}^2 = \langle (R - \bar{R})^2 \rangle_f$, штрих служит обозначением производной по одному из аргументов. Формула (27) тем точнее, чем ниже уровень флуктуаций.

Подставляя полученный таким образом результат в (1), для эффективной диэлектрической проницаемости системы находим

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + 2\varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \varphi \{1 + \lambda\varphi + O(\lambda\varphi)\}, \quad (28)$$

где

$$\lambda = \frac{1}{4} \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right)^2 \left[1 + \frac{3}{20} \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{3\varepsilon_1 + \varepsilon_2} + 9 \left(1 + \frac{1}{15} \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{3\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \right) \frac{\bar{\Delta}^2}{\bar{R}^2} + O\left(\frac{\bar{\Delta}^2}{\bar{R}^2}\right) \right]. \quad (29)$$

При $\lambda\varphi \ll 1$ формула (28) аппроксимируется выражением

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} + \delta\varepsilon + O(\delta\varepsilon^2), \quad (30)$$

в котором

$$\delta\varepsilon = \frac{(\bar{\varepsilon} + 2\varepsilon_1)^2}{3\varepsilon_1} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \lambda\varphi, \\ \text{sign } \delta\varepsilon = \text{sign}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1),$$

а $\bar{\varepsilon}$ определяется согласно уравнению (4). Уместно отметить, что область применимости уравнения (28) не ограничена областью применимости уравнения (2), а имеет совершенно общий характер.

Из соотношений (28) и (29) следует, что даже при $\varphi \rightarrow 1$ двухчастичные вклады в величину ε не превышают 25%. При $\varphi \sim 0.3 - 0.4$, которое соответствует максимальному различию между экспериментальными и расчетными данными в [1], относительная величина двухчастичных вкладов составляет примерно 8 - 10%. Но, что важнее, высота максимума расчетной кривой еще более понижается и отклонение от экспериментальных значений возрастает.

Можно показать, что вклад старших многочастичных поляризуемостей в диэлектрическую проницаемость системы даже при $\varphi \rightarrow 1$ не превышает 10%. Таким образом, для согласования экспериментальных и расчетных данных по величинам ε необходимо более точное определение диэлектрической проницаемости окружающей кластеры жидкости.

Оценка роли водородных связей. Для описания механизмов влияния водородных связей и взаимодействий других типов на диэлектрическую проницаемость микрооднородной системы будем исходить из общего выражения для ε [15, 16], которое для анизотропных молекул может быть представлено в виде

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3V} \left\{ \frac{1}{3} \langle \text{Sp} \hat{\alpha}^{(N)} \rangle + \frac{1}{3k_B T} \langle \mathbf{D} : \mathbf{D} \rangle \right\}. \quad (31)$$

Тензор поляризуемости всей системы $\hat{\alpha}^{(N)}$ и ее спонтанный дипольный момент $\mathbf{D}$ с физической точки зрения разлагаются в ряды по неприводимым многочастичным составляющим:

$$\hat{\alpha}^{(N)} = \sum_{\{q_n\}} \hat{\alpha}^{(n)}(q_n), \quad (32)$$

$$\mathbf{D} = \sum_{\{q_n\}} \mathbf{D}^{(n)}(q_n), \quad (33)$$

где q_n обозначает полный набор координат, задающих состояние группы из n частиц, а $\{q_n\}$ является символом суммирования по всем возможным выборкам n -частичных групп.

С наиболее простыми ситуациями мы сталкиваемся в предельных случаях больших ($\eta > 10^{13}$ П) и малых ($\eta \sim 10^{-2}$ П) вязкостей. В первом случае, который соответствует стеклообразному состоянию системы, тепловое движение с подавляющей вероятностью сводится к малоугловым качаниям молекул и их фрагментов около случайных положений равновесия. Поэтому и парциальную поляризуемость $\hat{\alpha}^{(n)}$, и спонтанный дипольный момент $\mathbf{D}^{(n)}$ группы из n частиц можно разложить в ряд по малым отклонениям координат δx_i системы как целого от их равновесных положений q_n^0 :

$$\hat{\alpha}^{(n)}(q_n) = \hat{\alpha}^{(n)}(q_n^0) + \sum_{j \in q_n} \frac{\partial \hat{\alpha}^{(n)}}{\partial q_j} \bigg|_{q_n^0} \delta x_j + \frac{1}{2} \sum_{j, k \in q_n} \frac{\partial^2 \hat{\alpha}^{(n)}}{\partial q_j \partial q_k} \bigg|_{q_n^0} \delta x_j \delta x_k + \dots, \quad (34)$$

$$\mathbf{D}^{(n)}(q_n) = \mathbf{D}^{(n)}(q_n^0) + \sum_{j \in q_n} \frac{\partial \mathbf{D}^{(n)}}{\partial q_j} \bigg|_{q_n^0} \delta x_j + \frac{1}{2} \sum_{j, k \in q_n} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^{(n)}}{\partial q_j \partial q_k} \bigg|_{q_n^0} \delta x_j \delta x_k + \dots \quad (35)$$

Так как стеклообразное состояние в целом изотропно, то $\sum_{\{q_n\}} \mathbf{D}^{(n)}(q_n^0) = 0$. Учитывая также, что

при усреднении по тепловому равновесию

$$\langle \delta x_i \rangle = 0, \quad \langle \delta x_j \delta x_k \rangle = C_{jk} k_B T, \quad (36)$$

где C_{jk} — структурные константы стеклообразного состояния, и ограничиваясь только квадратичными по отклонениям δx_j вкладами, для диэлектрической проницаемости системы получим

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{9} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{n^m}{m!} [\langle \text{Sp} \hat{\alpha}^{(m)}(q_m^0) \rangle + a^{(m)} T + b^{(m)}], \quad (37)$$

$$b^{(1)} = 0.$$

Угловые скобки здесь обозначают только усреднение по возможным статическим m -частичным конфигурациям. Выражения для $a^{(m)}$ и $b^{(m)}$, порождаемых составляющими поляризуемости и дипольного момента групп молекул, легко могут быть

восстановлены. Очевидно, что $a^{(m)}T \ll \langle \text{Sp} \hat{\alpha}^{(m)}(q_m^0) \rangle$. С достаточно хорошей точностью в области сильновязких состояний

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + C \delta n(T) + \dots, \quad \delta n(T) = n(T) - n_0, \quad (38)$$

где ε_0 и n_0 — значения диэлектрической проницаемости и плотности системы при $T \rightarrow 0$.

Здесь очень важно подчеркнуть, что двухчастичные и более высокого порядка вклады в поляризуемость и спонтанный дипольный момент системы обусловлены в первую очередь водородными связями. Однако переориентации группы молекул, сохраняющие все водородные связи, но изменяющие направления дипольных моментов молекул, в стеклообразном состоянии невозможны. Поэтому аномально большие вклады в величину ε , подобные наблюдаемым в протонно-неупорядоченных льдах [17], отсутствуют. Поскольку и $b^{(m)} \sim \frac{1}{3} \langle \text{Sp} \hat{\alpha}^{(m)} \rangle$, то значения диэлектрической проницаемости глицерина и подобных ему жидкостей в стеклообразном состоянии должны иметь тот же порядок величины, что и для простых жидкостей. Это хорошо согласуется с экспериментом.

Приведенные аргументы справедливы и в отношении диэлектрической проницаемости в объеме сильносвязанных кластеров. Формула (38) может использоваться с целью экстраполяции температурной зависимости ε_2 в область промежуточных значений вязкости системы. С ее помощью можно контролировать и точность экстраполяции плотности стеклообразного состояния при продвижении в жидкую область.

В другом предельном случае маловязких состояний перемещения и повороты отдельных молекул относительно слабо оказываются скоррелированными. Поэтому от (31) — (33) целесообразно перейти к выражению

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{9} \left\{ \sum_{m=1}^n \frac{n^m}{m!} \langle \text{Sp} \hat{\alpha}^{(m)}(q_m) \rangle + \frac{1}{k_B T} \sum_{m=1}^n \sum_{k=1}^{m-1} \frac{n^m}{k! (m-k)!} \langle \mathbf{D}^{(k)}(q_k) \mathbf{D}^{(m-k)}(q_{m-k}) \rangle \right\}. \quad (39)$$

Здесь основной вклад в формирование ε вносится, очевидно, флуктуациями дипольных моментов групп молекул. Вклад поляризуемостей групп молекул остается на том же уровне, что и в стеклообразном состоянии, и может быть оценен по значениям показателя преломления n . При температурах, заметно больших температуры плавления T_m , доминируют одночастичные вклады, так что

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{p^2 - 1}{p^2 + 2} + \frac{4\pi n(T)}{9 k_B T} (\mathbf{D}^{(1)})^2 + \dots \quad (40)$$

Как следует из [1], формула (40) хорошо описывает величину и температурную зависимость жидкого глицерина вплоть до T_m и даже несколько ниже. Вместе с тем, значения $|\mathbf{D}^{(1)}|$, полученные подгонкой к экспериментальным данным [7], превышают значения дипольных моментов изолированных молекул глицерина [18]. Это свидетельствует о перенормировке дипольных моментов молекул вследствие многочастичных вкладов даже при достаточно высоких температурах.

При дальнейшем понижении температуры различие между значениями ε , определяемыми по формуле (40) и экспериментально наблюдаемыми, становится еще более заметным. Несомненно, что здесь все более существенную роль играют водородные связи. Вследствие их короткодействующего характера они влияют на угловые корреляции дипольных моментов только ближайших соседей. По порядку величин число молекул, связанных водородными связями, со-

ставляет $\frac{1}{2} n z \exp\left(\frac{-\varepsilon_H}{k_B T}\right)$, где z — число ближайших соседей, ε_H — средняя энергия Н-связи. Оценка коррелятора дипольных моментов ближайших соседей $\langle \mathbf{D}^{(1)}(1) \mathbf{D}^{(1)}(2) \rangle$, соединенных Н-связями, представляет собой отдельную задачу. Не останавливаясь на этом и принимая

$$\langle \mathbf{D}^{(1)}(1) \mathbf{D}^{(1)}(2) \rangle = \kappa(T) (\mathbf{D}^{(1)})^2, \quad (41)$$

где $\kappa(T)$ — сравнительно слабо зависящий от температуры множитель, $\kappa(T) \ll 1$, и ограничиваясь в (39) только одночастичными вкладами, для диэлектрической проницаемости микронеоднородной жидкости получаем

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{p^2 - 1}{p^2 + 2} + \frac{4\pi n(T)}{9 k_B T} (\mathbf{D}^{(1)})^2 \times \left[1 + \frac{1}{2} \kappa(T) z \exp\left(\frac{-\varepsilon_H}{k_B T}\right) \right] + \dots \quad (42)$$

В не слишком широком температурном диапазоне в окрестности T_m температурной зависимостью $\kappa(T)$ и экспоненты можно пренебречь, и формула (42) сводится к (40) с перенормированным значением дипольного момента отдельной молекулы. Можно убедиться, что при определенном выборе численных значений $\kappa(T)$ и ε_H формула (42) позволяет получить необходимый прирост диэлектрической проницаемости ε_1 ($\varepsilon_1 \approx \varepsilon$) жидкости в окружении сильносвязанного кластера и устранить различие между расчетными и экспериментальными значениями эффективной диэлектрической проницаемости переохлажденного глицерина.

Для более достоверного определения величин $\kappa(T)$ и ε_H необходим тщательный анализ уравнения состояния, теплоемкости системы и других

термодинамических величин. Эти вопросы и связанный с ними численный анализ поведения эффективной диэлектрической проницаемости глицирина здесь опускаются только из-за недостатка места.

Проведенное нами рассмотрение позволяет, в принципе, описать экспериментально наблюдаемые значения диэлектрической проницаемости с погрешностью, не превосходящей ошибки эксперимента. Дальнейшее уточнение картины связано с построением более детальной модели сильно связанного кластера, учитывающей изменение его свойств при смещении от его центра к периферии, статических отклонениях формы кластеров от сферической и т.п. Формулу (28) для диэлектрической проницаемости системы можно использовать и в противоположном направлении — для восстановления температурной зависимости удельного объема $\varphi(T)$, занимаемого сильно связанными кластерами. Это будет способствовать исключению ошибок, порождаемых процедурами интерполяции при удалении от T_m или T_g . Отдельным важным вопросом является изучение тонких особенностей частотной дисперсии диэлектрической релаксации, ее согласования со спектрами акустической релаксации, а также молекулярного и рамановского рассеяния света. Сочетание последнего с данными инфракрасного поглощения света очень существенно в целях диагностики роли водородных связей. Эти, а также и многие другие вопросы будут предметом дальнейшего изучения.

Авторам приятно выразить благодарность П.М. Зоркому и участникам руководимого им семинара по структуре и свойствам растворов (Черноморка, 1993) за плодотворное обсуждение результатов работы. Ее выполнение было бы невозможным без финансовой поддержки фондов фундаментальных исследований Минобразования и ГКНТ Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маломуж Н.П., Пелишенко С.Б. // Укр. физ. журн. 1990. Т. 35. № 3. С. 388.
2. Маломуж Н.П., Пелишенко С.Б. // Там же. 1990. Т. 35. № 4. С. 577.
3. Malomuzh N.P., Pelishenko S.B. // Phys. Lett. A. 1991. V. 154. № 5, 6. P. 269.
4. Исакович М.А., Чабан И.А. // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. № 5. С. 1343.
5. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 843.
6. Van Konigsveld H. // Rec. Trav. Chem. 1968. V. 87. P. 243.
7. Уббеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. С. 420.
8. Кузьмин С.В., Маломуж Н.П. // Укр. физ. журн. 1991. Т. 36. № 9. С. 1347.
9. Kuzmin S.V., Malomuzh N.P. // Prog. Colloid. & Polym. Sci. 1991. V. 84. P. 171.
10. Malomuzh N.P., Kuzmin S.V. // Reports of the First World Congress on Emulsion. Paris, 1993.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. С. 620.
12. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1966. С. 616.
13. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. N.Y.: John Wiley and Sons, 1983. P. 660.
14. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Специальные функции математической физики. М.: Наука, 1978. С. 320.
15. Фрëлих Г. Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 251.
16. Аркатов Ю.Н., Фишер И.З. // Физика жидкого состояния. 1979. Вып. 7. С. 71.
17. Эйзенберг Г., Кауцман Ф. Структура и свойства воды. М.: Мир, 1975. С. 278.
18. Справочник по дипольным моментам / Сост. О.А. Осипов, В.И. Минин, А.Д. Горновский. М.: Высш. шк., 1971. С. 416.

ЖИДКОСТИ И РАСТВОРЫ

УДК 536.7

СООТНОШЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ФАЗ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМ

© 1994 г. А. А. Зайцев

Ивановский государственный университет

Получено соотношение, связывающее большие статистические суммы решеточного газа для состояний, лежащих по обе стороны от точки фазового перехода. Установлено, что следствиями этого соотношения являются выражение для химического потенциала и формула связи плотностей фаз в точке фазового перехода.

Различные варианты модели решеточного газа могут быть достаточно эффективно применены для описания термодинамических свойств жидкостей типа сжиженных благородных газов и жидких кристаллов (например, [1, 2]). Существенными преимуществами использования модели решеточного газа являются возможность применения специфических расчетных методов, разработанных для вычисления статистических сумм решеточных моделей (например, [3]), и возможность обобщения модели на случаи нецентральных и непарных взаимодействий.

Возможен следующий путь отождествления системы частиц, взаимодействие которых описывается парным потенциалом, с решеточным газом. Весь объем, в котором находятся частицы, разбивается на такие малые ячейки объемом v_0 , чтобы в каждой ячейке могло поместиться не более одной частицы. Вводя для каждой ячейки, центр которой характеризуется радиусом-вектором $\mathbf{r}_i$, величины n_i , могущие принимать значения 0 и 1, энергии взаимодействия частиц в i -й и k -й ячейках записывают в виде $\epsilon_{ik} n_i n_k$, где ϵ_{ik} — энергия частиц, находящихся на расстоянии $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|$.

Учитывая наряду с потенциальной энергией взаимодействия частиц

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \epsilon_{ik} n_i n_k \quad (1)$$

кинетическую энергию, большую статистическую сумму такой системы можно представить в виде

$$\Xi = \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^1 e^{-\beta E}, \quad (2)$$

где $\beta = 1/kT$ (k — постоянная Больцмана, T — температура),

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{N_0} \epsilon_{ik} n_i n_k + t \sum_{i=1}^{N_0} n_i, \quad (3)$$

$-\beta t = \beta \mu + \ln(\lambda v_0)$, μ — химический потенциал, $\lambda = (2\pi m/\beta h^2)^{3/2}$, $N_0 = v/v_0$ — число ячеек. Величины n_i можно рассматривать как операторы с собственными значениями 0 и 1 и представить Ξ в виде

$$\Xi = \text{Spe}^{-\beta E}.$$

Величина λ в формулу (3) введена таким образом, чтобы при отсутствии взаимодействия ($\epsilon_{ik} = 0$) из (2) получалось выражение для большой статистической суммы идеального решеточного газа, в каждой ячейке которого может находиться не более одной частицы:

$$\Xi_0 = (1 + \lambda v_0 e^{\beta \mu})^{N_0},$$

где $1 + \lambda v_0 e^{\beta \mu}$ — большая статистическая сумма ячейки, λv_0 — статистическая сумма частицы, движущейся в объеме v_0 .

Разложение Ξ_0 по степеням $e^{\beta \mu}$ дает

$$\Xi_0 = 1 + e^{\beta \mu} \lambda N_0 v_0 + e^{2\beta \mu} \frac{N_0(N_0 - 1)}{2!} v_0^2 \lambda^2 + \dots,$$

и при $v_0 \rightarrow 0$ коэффициенты при $e^{N\beta \mu}$ представляют собой статистические суммы N -частичного идеального газа.

Для статистической суммы, определяемой формулой (2), может быть доказано важное для дальнейших следствий положение, заключающееся в том, что при стремлении v_0 к нулю большая статистическая сумма решеточного газа, определяемая формулой (2), превращается в большую статистическую сумму классической статистической физики для системы частиц с парным взаимодействием, характеризуемым потенциальной функцией $\epsilon(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|)$.

Для доказательства этого положения статистическую сумму (2) следует представить в виде

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_{n_1, n_2, \dots=0}^1 \exp \left((\beta\mu + \ln(\lambda v_0)) \sum_i n_i - \frac{\beta}{2} \sum_{i,k} \varepsilon_{ik} n_i n_k \right), \quad \left(\sum_i n_i = N \right) \quad (4)$$

и, учтя определение интеграла как предела суммы, убедиться, что при $v_0 \rightarrow 0$ коэффициенты при $e^{N\beta\mu}$ будут равны классическим статистическим суммам

$$Q_N = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \frac{K_N}{N!},$$

где K_N – конфигурационный интеграл для системы из N частиц.

В данной работе для изучения особенностей фазовых переходов в решеточном газе используются простое преобразование операторов n_i , входящих в выражение (3) для энергии, позволяющее получить универсальную связь между статистическими суммами состояний, находящихся по разные стороны от точки фазового перехода.

Введем операторы $n'_i = 1 - n_i$ и, выразив n_i через n'_i , получим

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ik} \varepsilon_{ik} n'_i n'_k - (a+t) \sum_i n'_i + \left(\frac{1}{2} a + t \right) N_0, \quad (5)$$

где $a = \sum_k \varepsilon_{ik}$. Так как собственными значениями операторов n'_i , как и n_i , являются числа 0 и 1, то из сопоставления выражений (3) и (5) следует

$$\Xi(\beta, z) = \Xi(\beta, z') z^{N_0} e^{-aN_0\beta/2}, \quad (6)$$

где

$$z = e^{-\beta t}, \quad z' = e^{\beta(a+t)}. \quad (7)$$

Таким образом, соотношение (6) позволяет, зная Ξ при одном значении z , находить Ξ при другом z , определяемом выражением (7).

Пусть фазовый переход происходит при некотором значении z_0 . Согласно теории Янга и Ли [4], при $N \rightarrow \infty$ корень уравнения $\Xi(\beta, z) = 0$ стремится к z_0 . Из (6) следует, что тем же свойством должно обладать и значение $z'_0 = e^{\beta a}/z_0$ и, если при данном β существует только одна точка фазового перехода, то

$$z_0 = z'_0 = e^{\beta a/2}. \quad (8)$$

Формула (8) для фазового перехода в решеточном газе была получена ранее другим методом для случая $\varepsilon_{ik} < 0$ (см. [5]). При данном выводе это ограничение не имеет значения. В случае фазового перехода, как следует из (7) и (8), значения z и z' лежат по разные стороны от точки фазового

перехода и, таким образом, из соотношения (6) следует возможность по термодинамическим функциям для каких-то состояний одной фазы находить их значения для соответственных состояний другой фазы.

Как следует из связи оператора E решеточного газа и оператора энергии модели Изинга [3] вида

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ik} u_{ik} s_i s_k + B \sum_i s_i,$$

значения $z = z_0$ в решеточном газе соответствуют тому, что $B = 0$ в выражении для энергии модели Изинга и изменение $\ln Q$ в модели Изинга при $B = 0$ с изменением β происходит вдоль линии фазового перехода в плоскости β, z . Точка фазового перехода в модели Изинга соответствует концу этой линии. Так как неаналитичность функции $\ln \Xi(\beta, z)$ имеется только в точках фазового перехода, то отсюда, в частности, следует невозможность фазового перехода в модели Изинга при $B \neq 0$.

Дифференцирование соотношения (6) по z с учетом (7) приводит к формуле

$$\frac{\partial \ln \Xi(\beta, z)}{\partial z} = - \frac{\partial \ln \Xi(\beta, z')}{\partial z'} \frac{z'}{z} + \frac{N_0}{z},$$

откуда с учетом выражения для числа частиц

$$N = z \partial \ln \Xi(\beta, z) / \partial z$$

получаем, что числа частиц в состояниях, связанных соотношением (7), находятся в следующей зависимости:

$$N_1 + N_2 = N_0. \quad (9)$$

Из (9), в частности, следует, что в критической точке, где различие в плотностях частиц в различных фазах исчезает,

$$N_1 + N_2 = N, \quad N = N_0/2,$$

и в точке фазового перехода ниже температуры критической точки для плотностей чисел частиц $\rho_1 = N_1/v$ и $\rho_2 = N_2/v$ ($v = N_0 v_0$) должно выполняться соотношение

$$\rho_1 + \rho_2 = 1/v_0. \quad (10)$$

Выражение (10) ставит под сомнение возможность описания фазовых переходов в рамках классической физики, так как, если было бы возможно сосуществование двух фаз в классической системе ($v_0 \rightarrow 0$), плотность хотя бы одной фазы должна была бы быть бесконечной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев А.А., Тимошинин В.С. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 7. С. 1811.
2. Гарин И.Н., Зайцев А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 5. С. 136.
3. Зайцев А.А. // Теор. и мат. физика. 1989. Т. 79. № 3. С. 437.
4. Lee T.D., Yang C.H. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 410.
5. Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты. М.: Мир, 1971.

УДК 541.8:541.135

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И УСЛОВИЯ
РАССЛАИВАНИЯ В СОЛЕВЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ИЗОПРОПАНОЛА И АЦЕТОНА

© 1994 г. Г. М. Дакар, П. А. Хакимов

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

Из условий расслаивания водных растворов изопропанола и ацетона, содержащих хлорид натрия, и на основании представлений о высаливании неэлектролитов найден состав молекулярных образований в расслаивающихся растворах. Сделан вывод о межмолекулярной ассоциации в водных растворах неэлектролитов средних концентраций.

Водные растворы кислородсодержащих органических неэлектролитов, в частности изопропанола и ацетона, характеризуются (особенно в области малых концентраций) отрицательными избыточными энтальпией H^E и энтропией S^E , причем $|TS^E| > |H^E|$, что обуславливает положительное отклонение этих растворов от идеальности ($G^E = H^E - TS^E > 0$) [1]. Для более концентрированных растворов с ростом содержания неэлектролита избыточная энтальпия возрастает и становится положительной. Возрастает и избыточная энтропия, но при этом G^E остается положительной величиной.

О причинах экзотермичности смешения разбавленных растворов неэлектролитов и их упорядоченности среди исследователей нет принципиальных разногласий. Эти свойства связываются так или иначе с гидрофобной гидратацией молекул неэлектролита при заполнении полостей ажурной структуры воды (льдо- или клатратоподобной). Что касается области средних и больших концентраций, то о природе межмолекулярных взаимодействий в растворах существуют различные мнения. Одни авторы делают выводы о самоассоциации и микрогетерогенности растворов [2, 3], другие приводят данные в пользу межмолекулярной ассоциации [4, 5].

В настоящем сообщении предлагается выяснить структуру водных растворов изопропанола и ацетона по влиянию добавок хлорида натрия на их расслаиваемость.

Дело в том, что, хотя эти два неэлектролита смешиваются с водой при любой температуре и в любых отношениях (при атмосферном давлении), присутствие электролита (хлоридов натрия или калия) в растворах выше определенной концентрации вызывает, по нашим наблюдениям, их расслаивание при повышении температуры. Если придерживаться представлений о высаливании неэлектролитов из их водных растворов добавками

неорганических солей [6], то условия расслаивания растворов можно связать с молекулярным механизмом этого процесса, что позволяет судить о природе межмолекулярных взаимодействий в растворах.

В нашей работе температуру начала расслаивания (выделения второй жидкой фазы) T_p определяли визуально по появлению помутнения в растворе при нагревании или по его исчезновению при охлаждении. Повторением нагревания и охлаждения уточняли значение T_p ($\Delta T_p < 0.2$ К). Отмечалось, что при содержании неэлектролита

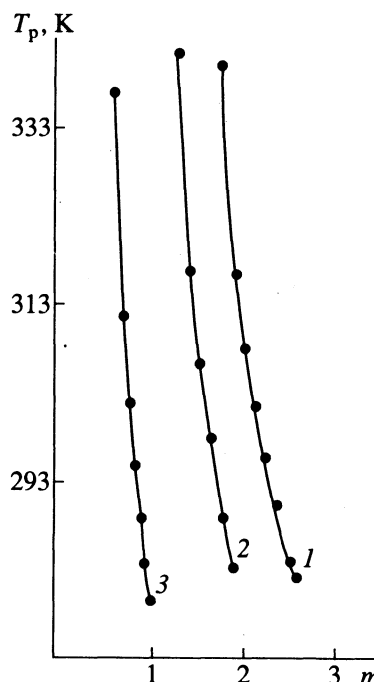


Рис. 1. Зависимости температуры расслаивания (T_p) водных растворов изопропанола от концентрации хлорида натрия (m , моль/кг) при концентрации изопропанола x : 1 – 0.11; 2 – 0.17; 3 – 0.30 мол. доли.

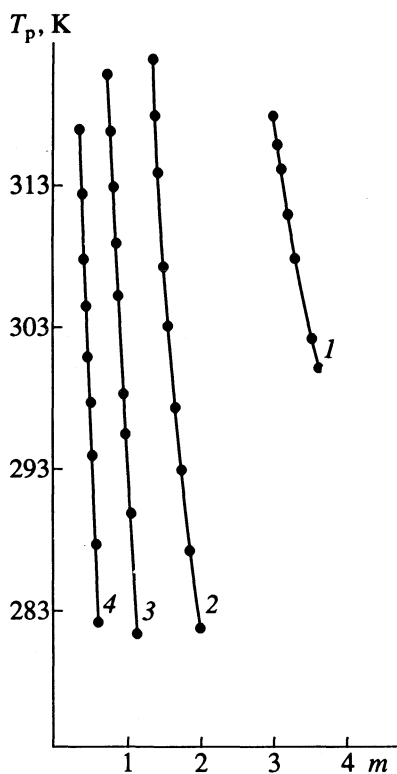


Рис. 2. Зависимости температуры расслаивания (T_p) водных растворов ацетона от концентрации хлорида натрия (m , моль/кг) при концентрации ацетона x : 1 – 0.10; 2 – 0.20; 3 – 0.30; 4 – 0.40 мол. доли.

(x , мол. доли) меньше определенного значения (около 0.06 в случае изопропанола и 0.09 в случае ацетона) добавка хлорида натрия в растворы до насыщения не вызывает их расслаивание даже при температуре кипения.

Таблица 1. Состав растворов H_2O –ацетон– $NaCl$ в момент расслаивания при различных температурах (x , мол. доли ацетона; n_{H_2O} , n_{ac} , m_p , моль/кг)

x	n_{H_2O}	n_{ac}	m_p (283.1 K)	m_p (303.1 K)	m_p (317.1 K)
0.1	40.85	4.54	—	3.5	3.04
0.2	30.74	7.68	1.95	1.55	1.40
0.3	23.30	9.99	1.10	0.92	0.78
0.4	17.62	11.75	0.60	0.48	0.36

Таблица 2. Состав растворов H_2O –изопропанол– $NaCl$ в момент расслаивания при различных температурах (x , мол. доли изопропанола; n_{H_2O} , n_{iz} , m_p , моль/кг)

x	n_{H_2O}	n_{iz}	m_p (283.1 K)	m_p (298.1 K)	m_p (313.1 K)	m_p (328.1 K)
0.11	39.30	4.86	2.58	2.26	2.03	1.92
0.17	32.97	6.75	1.94	1.70	1.54	1.44
0.30	22.84	9.79	0.96	0.82	0.75	0.70

На рис. 1, 2 представлены зависимости величин T_p от концентрации хлорида натрия при различных содержаниях изопропанола и ацетона, а в табл. 1, 2 приведены составы растворов в момент их расслаивания при различных температурах. Видно, что с ростом концентрации соли температура расслаивания уменьшается, и тем сильнее, чем больше концентрация неэлектролита.

Согласно представлениям о высаливании неэлектролитов [6], гидратация ионов добавленной соли уменьшает долю воды, связанной с неэлектролитом, что приводит к уменьшению его растворимости и расслаиванию раствора. При этом подразумевается, что при дефиците воды в растворе ионы соли связываются преимущественно с водой, что энергетически оправдано. На молекулярном уровне это может означать, что добавки соли вызывают смещение равновесия процессов ассоциации между молекулами воды и неэлектролита в сторону образования менее гидратированных ассоциатов. На основании этого мы предположили, что в момент расслаивания раствора все его молекулы находятся в виде гидратированных образований: $NaCl \cdot yH_2O$ и $A \cdot \xi H_2O$, где A – молекула неэлектролита, а y – сумма гидратных чисел катиона и аниона соли. Значения y и ξ можно вычислить из уравнения баланса воды

$$m_p y + n_A \xi = n_{H_2O}, \quad (1)$$

где m_p , n_A и n_{H_2O} – известные числа молей соли, неэлектролита и воды в расслаивающемся растворе. Таким образом, для определения величин y и ξ достаточно составить два уравнения типа (1), исходя из значений m_p , n_A и n_{H_2O} , соответствующих двум расслаивающимся растворам при одной заданной температуре, но в различных областях концентраций неэлектролита.

В табл. 3, 4 приведены полученные таким образом значения y и ξ с помощью данных табл. 1 и 2. Как следует из этих таблиц, число ξ сохраняет постоянное значение, равное единице и для изопропанола, и для ацетона, несмотря на широкие интервалы варьирования температуры (283 – 328 K), содержания неэлектролита (0.11 – 0.30 мол. доли в случае изопропанола и 0.20 – 0.40 мол. доли в случае ацетона) и концентрации соли (0.36 – 3.5 моль/кг). Это доказывает, что в солевых водных растворах изопропанола и ацетона непосредственно перед расслаиванием молекулы неэлектролита находятся в виде моногидратов, в которых, очевидно, связь между молекулами осуществляется через водородную связь $A \cdots HOH$. Повышение температуры или дополнительное количество воды приводит к разрыву этой последней водородной связи в ассоциатах, т.е. к выделению свободного неэлектролита и началу расслаивания в растворе.

Образование водородной связи между молекулами воды и неэлектролита в растворах средних и

Таблица 3. Вычисленные по соотношению (1) числа гидратации NaCl (y) и ацетона (ξ) в отдельных областях концентраций (x , мол. доли) ацетона в момент расслаивания растворов

T, K	y	ξ	y	ξ
	$\Delta x = 0.40 - 0.30$		$\Delta x = 0.30 - 0.20$	
283.1	14.0	0.79	11.7	1.05
313.1	16.3	0.84	15.3	0.93
317.1	17.5	0.95	16.0	1.08

Таблица 4. Вычисленные по соотношению (1) числа гидратации NaCl (y) и изопропанола (ξ) в отдельных областях концентраций (x , мол. доли) изопропанола в момент расслаивания растворов

T, K	y	ξ	y	ξ
	$\Delta x = 0.30 - 0.17$		$\Delta x = 0.17 - 0.11$	
283.1	13.5	1.02	13.2	1.08
298.1	15.2	1.06	15.04	1.09
313.1	17.3	0.93	16.9	1.03
328.1	18.0	1.05	17.8	1.05

больших концентраций спектроскопически доказано в случае ацетона [7]. Оно энергетически выгодно в случае изопропанола, так как водородная связь между молекулами спирта и воды сильнее, чем между молекулами воды [8].

Из вышеизложенного можно заключить, что образование моногидратов неэлектролита в растворах в предраслаиваемом состоянии является результатом процессов межмолекулярной ассоциации в водных растворах средних и больших концентраций. Добавки соли в растворы вызывают смещение этих процессов в сторону образования менее гидратированных ассоциатов, вплоть до образования моногидратов при расслаивании.

Из табл. 3 и 4 следует также, что при заданной температуре гидратное число хлорида натрия (y) сохраняет постоянное значение в широких интервалах концентраций изопропанола, ацетона и соли. При повышении температуры это гидратное число несколько увеличивается, что согласуется с результатами ряда работ, в которых также

отмечается рост гидратных чисел электролитов в их водных растворах при повышении температуры [9, 10]. Как вытекает из табл. 3 и 4, среднее значение гидратного числа (y) увеличивается с температурой следующим образом:

T, K	283.1	298.1	313.1	328.1
y	13	15	17	18

Замечательно, что полученное нами значение гидратного числа хлорида натрия при комнатной температуре (13 - 15) согласуется с концентрацией границы полной гидратации этой соли, приведенной в работе [11], равной 3.96 моль/кг, что соответствует гидратному числу $55.5/3.96 \approx 14.0$ (55.5 – число молей воды в 1 кг). Это еще одно подтверждение справедливости метода расчета гидратных чисел y и ξ и правомерности наших выводов о межмолекулярной ассоциации в водных растворах средних концентраций исследуемых неэлектролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов В.П., Панов М.Ю. // Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 129 - 131.
2. Наберухин Ю.И., Рогов В.А. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 3. С. 369.
3. Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 5. С. 816.
4. Reeves L.W., Yue C.P. // Canad. J. Chem. 1970. V. 48. № 12. P. 3307.
5. Безруков О.Ф. // Молекулярная физика и биофизика водных систем. 1979. Вып. 4. С. 42 - 54.
6. Сергеева В.Ф. // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 4. С. 717.
7. Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 1. С. 8.
8. Кочнев И.Н., Сидорова А.И. // Молекулярная физика и биофизика водных систем. 1974. Вып. 2. С. 74 - 78.
9. Буслаев М.Н., Самойлов О.Я. // Журн. структур. химии. 1963. Т. 4. № 5. С. 682.
10. Самойлов О.Я., Ястремский П.С. // Там же. 1971. Т. 12. № 3. С. 379.
11. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. // Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. С. 127.

ЖИДКОСТИ
И РАСТВОРЫ

УДК 541.8:541.135

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ТРОЙНЫХ СОЛЕВЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
АЦЕТОНА И ИЗОПРОПАНОЛА И ИХ ВЯЗКОСТЬ

© 1994 г. Г. М. Дакар, П. А. Хакимов

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

Исследована зависимость относительной вязкости водных растворов ацетона и изопропанола от концентрации добавленной соли (хлорида натрия) при заданных мольной доле неэлектролита и температуре (283, 298 и 313 К), при этом мольные доли неэлектролитов соответствовали областям малых, средних и больших концентраций. Наблюдаемый сложный характер этой зависимости интерпретирован на основании сочетания процессов: а) клатратообразования в разбавленных растворах; б) межмолекулярной ассоциации и ее смещения в сторону образования ассоциатов – моногидратов; в) сольватации (гидратации) ионов соли; г) ионной ассоциации.

Необходимость исследования вязкости солевых водных растворов ацетона и изопропанола продиктована сделанными ранее выводами о разном характере межмолекулярных взаимодействий в этих растворах, которое должно сложным образом отразиться на характере концентрационной зависимости их вязкости.

Действительно, результаты исследования влияния добавок солей (NaCl, KCl) на концентрационную и температурную зависимости адиабатической сжимаемости водных растворов ацетона [1 - 3] и изопропанола (рис. 1) показывают, что существуют три области концентраций неэлектролита, в которых растворы отличаются между собой по их строению и природе межмолекулярных взаимодействий.

Первая область – это область малых концентраций (мол. доли) неэлектролитов: $x = 0 - x_{\text{инв}}$, где $x_{\text{инв}}$ – концентрация неэлектролита в точке пересечения изотерм адиабатической сжимаемости растворов (β_s) как функции концентрации неэлектролита (x) (точка инверсии, см. рис. 1). В случае ацетона $x_{\text{инв}} \approx 0.06$, а в случае изопропанола $x \approx 0.04$. Было показано, что в этой области в растворах образуется клатратоподобная структура, которая не разрушается даже большими добавками соли (до 2 моль/кг), а наоборот, ионы соли стабилизируют эту структуру, внедряясь в доступные им ее малые полости.

Вторая область – это узкая область $x_{\text{инв}} - x_{\text{мин}}$, где $x_{\text{мин}}$ – концентрация (мол. доли) неэлектролита при минимуме β_s ($x_{\text{мин}} \approx 0.1$ в случае ацетона и $x_{\text{мин}} \approx 0.06$ в случае изопропанола). Продолжение уменьшения величины β_s с ростом x в этой области дает основание предположить, что из-за близости значений $x_{\text{инв}}$ и $x_{\text{мин}}$ клатратоподобная

структура в растворах еще существует, а дополнительные молекулы неэлектролита вторгаются в уже занятые большие полости этой структуры, искажая ее вплоть до разрушения; при этом усиливается гидрофобное взаимодействие. Добавки соли способствуют этому разрушению, о чем свидетельствует смещение положения минимума величины β_s в сторону меньших концентраций x без изменения значения $x_{\text{инв}}$.

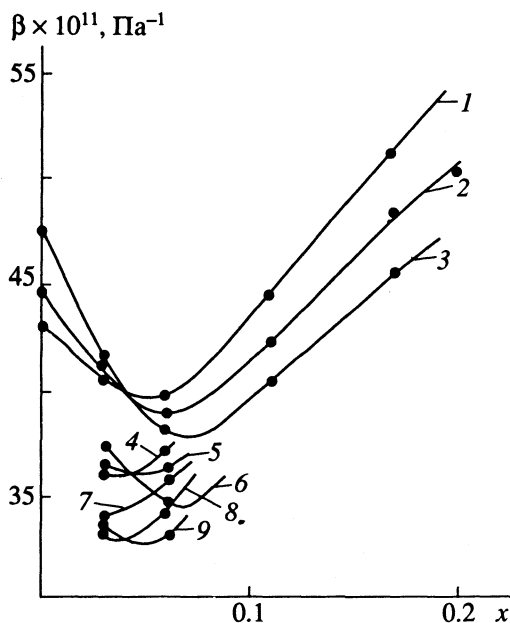


Рис. 1. Изотермы адиабатической сжимаемости растворов H_2O –изопропанол–NaCl как функции концентрации изопропанола (x , мол. доли) при разных концентрациях соли m (1, 2, 3 – 0; 4, 5, 6 – 1; 7, 8, 9 – 2 моль/кг) и температурах (1, 4, 7 – 313; 2, 5, 8 – 298; 3, 6, 9 – 283 К).

Третья область – это область средних и больших концентраций неэлектролита $x > x_{\min}$. Было найдено, что растворы в этой области становятся расслаиваемыми под влиянием добавок солей (NaCl, KCl) при нагревании. В результате анализа условий расслаивания растворов [4] было установлено, что составы растворов в момент расслаивания соответствуют образованию моногидратов ацетона и изопропанола в широких интервалах температур и концентраций соли и неэлектролита. Из этого был сделан вывод, что образование моногидратов перед расслаиванием является последней стадией смещения процессов межмолекулярной ассоциации под влиянием добавок соли в сторону образования менее гидратированных форм ассоциатов. Межмолекулярная ассоциация начинается в растворах после распада клатратоподобной структуры при $x > x_{\min}$. Оно обуславливает избыточное поглощение ультразвука в растворах, которое возникает и резко усиливается именно при $x > x_{\min}$ [3].

Таким образом, было показано, что в водных растворах ацетона и изопропанола в зависимости от концентрации неэлектролита происходит либо клатратообразование, либо межмолекулярная ассоциация. В этих растворах присутствуют различные молекулярные образования, доли которых меняются при добавлении соли. Поэтому можно ожидать сложный характер зависимости вязкости растворов от концентраций соли, так как взаимодействие между ассоциатами разной степени гидратации, ионами соли, молекулами неэлектролита и воды может меняться по-разному в зависимости от количества добавляемой соли и температуры.

В данной работе вязкость растворов определяли с помощью вискозиметра Оствальда с точностью до 1 - 2%. Полученные данные представлены на рис. 2 и 3 в виде графиков зависимости относительной вязкости растворов (η/η_0 , где η – вязкость солевого раствора, η_0 – вязкость бессолевого раствора) от концентрации добавленной соли (NaCl) при заданных содержаниях неэлектролита и температуре (283, 298 и 313 K), причем концентрации ацетона и изопропанола были выбраны таким образом, чтобы исследуемые растворы представили области малых, средних и больших концентраций неэлектролитов. На рис. 2 и 3 представлена также соответствующая зависимость для водных растворов соли без неэлектролита [5]. Видно, что в отсутствие неэлектролита отмечается простая зависимость относительной вязкости от концентрации соли: η/η_0 линейно зависит от m_{NaCl} . В присутствии ацетона и изопропанола наблюдается совсем другая картина: с ростом добавок соли относительная вязкость меняется неравномерно, особенно в случае изопропанола. Для некоторых растворов она имеет экстремумы, и при определенных концентрациях ее величина становится меньше единицы, т.е. вязкость

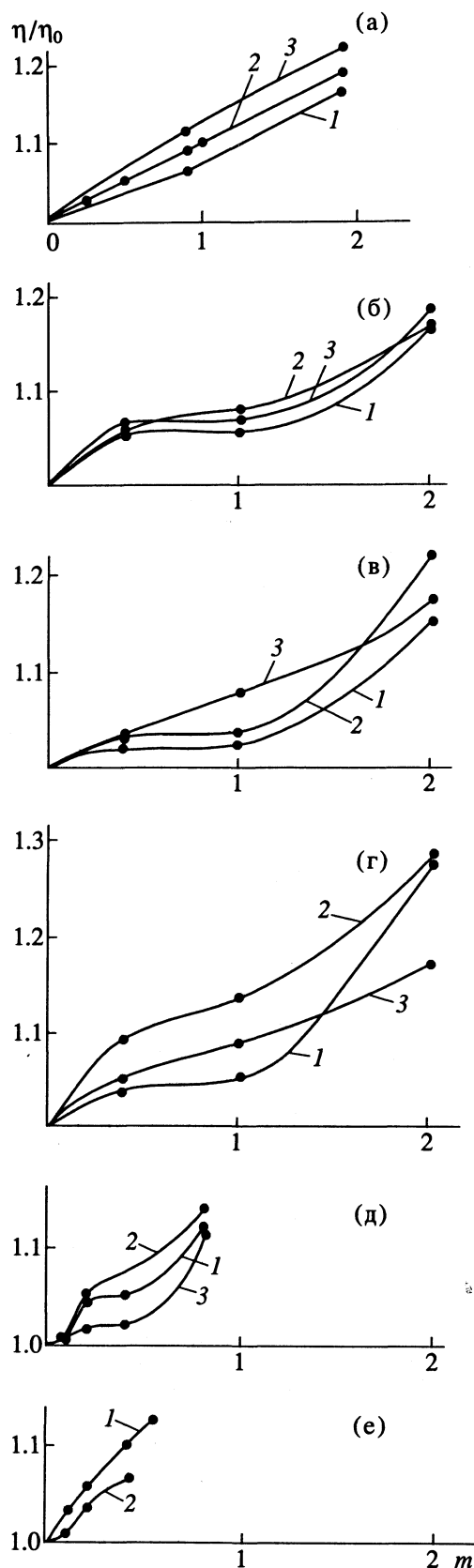


Рис. 2. Зависимости относительной вязкости водных растворов ацетона от концентрации хлорида натрия (m , моль/кг) при температурах 283 (1); 298 (2); 313 K (3) и концентрациях ацетона 0 (а); 0.03 (б); 0.06 (в); 0.10 (г); 0.20 (д) и 0.40 мол. доли (е).

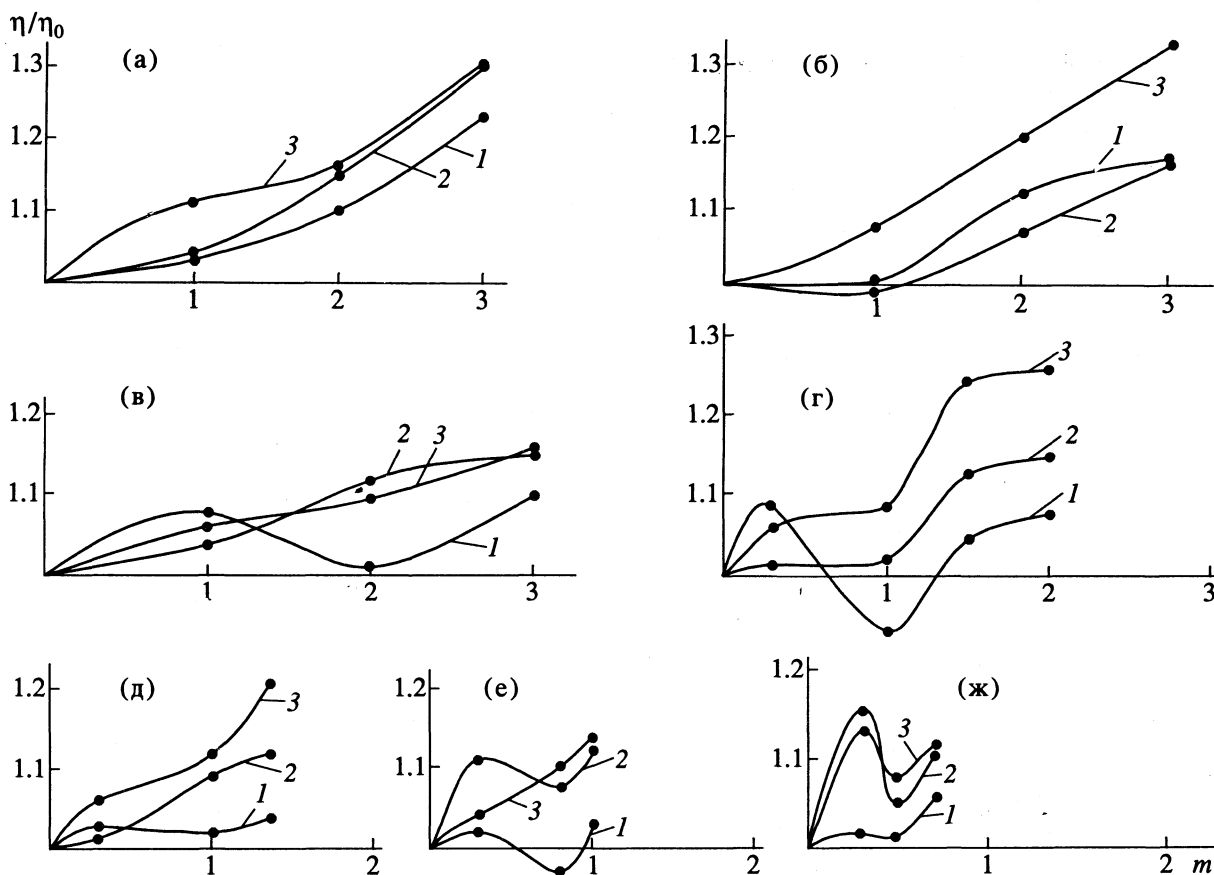


Рис. 3. Зависимости относительной вязкости водных растворов изопропанола от концентрации хлорида натрия (m , моль/кг) при температурах 283 (1); 298 (2); 313 К (3) и концентрации изопропанола 0.03 (а); 0.045 (б); 0.06 (в); 0.11 (г); 0.17 (д); 0.20 (е) и 0.30 мол. доли (ж).

солевого раствора становится меньше вязкости исходного бессолевого раствора ("отрицательная" вязкость).

Найденный сложный характер зависимости вязкости водных растворов ацетона и изопропанола от добавок хлорида натрия можно объяснить на основании вышеизложенных выводов о структуре исследуемых растворов. В зависимости от концентрации неэлектролита вязкость этих растворов обусловлена такими процессами, как: а) клатратообразование в разбавленных растворах; б) межмолекулярная ассоциация и ее смещение в сторону образования ассоциатов – моногидратов; в) сольватация (гидратация) ионов соли; г) ионная ассоциация. Эти процессы неодинаково влияют на вязкость, а некоторые противоположно: с одной стороны, гидратация ионов (в начале добавления соли) и ионная ассоциация (при больших концентрациях соли) увеличивают вязкость растворов, а с другой стороны, смещение равновесия ассоциации между молекулами воды и неэлектролита (ацетона, изопропанола) в сторону образования менее гидратированных ассоциатов до моногидратов под влиянием добавок соли уменьшает вязкость растворов. Если в растворах

существует клатратоподобная структура ($x < x_{\min}$), то внедрение ионов соли в ее малые полости не оказывает заметного влияния на вязкость растворов. Сочетание всех этих факторов при различных температурах может объяснить представленные на рис. 2 и 3 сложные зависимости.

Так, при $x < x_{\min}$ (графики на рис. 2б и 3а) в водных растворах ацетона и изопропанола происходит образование клатратоподобной структуры, но не все молекулы воды связаны в этой структуре. Поэтому ионы первых добавок хлорида натрия взаимодействуют с молекулами воды, а также между собой, что вызывает первоначальный рост вязкости. При дальнейшем введении соли до 1 моль/кг ионы натрия и хлора могут внедриться в доступные им полости клатратоподобной структуры, что обуславливает постоянство вязкости или замедление ее роста. При больших концентрациях соли преобладает роль ион-ионного взаимодействия, что является причиной нового роста вязкости.

При $x = x_{\text{инв}}$ (графики на рис. 2в и 3б) практически все молекулы воды и неэлектролита связаны в клатратоподобной структуре, которая не разрушается добавками соли до 1 моль/кг. Ионы соли,

внедряясь в малые полости этой структуры, не вносят существенного изменения в вязкость раствора ($\eta/\eta_0 \approx 1$). При больших концентрациях соли, а также при повышении температуры до 313.1 К клатратоподобная структура становится менее устойчивой, в результате чего проявляется эффект взаимодействия между ионами и молекулами воды (гидратация), что приводит к росту вязкости.

Таким же образом можно интерпретировать графики, относящиеся к растворам средних и больших концентраций неэлектролитов с учетом процессов межмолекулярной ассоциации и смещения их в сторону образования менее гидратированных ассоциатов. Например, при $x = 0.20$ (графики на рис. 2д и 3е) в растворах существует равновесие между различными ассоциатами неэлектролитов. Начальный рост относительной вязкости с добавками соли можно связать с преобладанием эффекта гидратации ионов, а постоянство вязкости, замедление ее роста или ее уменьшение – с компенсацией этого эффекта эффектом

смещения равновесия между ассоциатами в сторону образования менее гидратированных ассоциатов, увеличение доли которых должно привести к уменьшению вязкости. При дальнейшем увеличении концентрации соли рост вязкости обусловлен в основном ион-ионным взаимодействием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хахимов П.А., Дакар Г.М., Каришбаев А.К. // Применение новейших достижений физики конденсированных сред. Ташкент, 1989. С. 108 - 109.
2. Хахимов П.А., Дакар Г.М., Ланишина Л.В., Каришбаев А.К. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Иваново, 1991. С. 171.
3. Дакар Г.М., Хахимов П.А., Корицова М.Л. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 200.
4. Дакар Г.М., Хахимов П.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 6. С. 993.
5. Справочник химика. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1964. С. 715.

ЖИДКОСТИ И РАСТВОРЫ

УДК 539.218:532.74+541.572.6+541.572.7

УЧЕТ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЗАДАЧЕ ПРОГНОЗА ПЛОТНОСТИ ВЕЩЕСТВ

© 1994 г. В. А. Потемкин, Е. В. Барташевич, А. В. Белик

Челябинский государственный университет

Показано, что наибольшая ошибка в прогнозе плотности веществ по структурным данным единственной молекулы в рамках модели DENSON достигается для ассоциированных соединений. Рассмотрен один из вариантов коррекции расчетной плотности вещества за счет учета эффекта диполь-дипольных взаимодействий. Показано, что такой учет может быть произведен исходя из геометрических характеристик единственной молекулы (при использовании "кристаллохимического геометрического стандарта") путем расчета потенциала, создаваемого диполями каждой пары атомов в молекуле на ее поверхности. На примере 52 соединений установлено, что при учете диполь-дипольных взаимодействий среднее отклонение расчетной величины плотности от экспериментальной изменяется от 0.0074 до 0.0042, а среднеквадратичное отклонение – от 0.080 до 0.044.

Имитационная модель DENSON [1 - 3] позволяет получить удовлетворительную точность расчета плотности широкого круга органических веществ исходя из геометрических данных единственной молекулы. (При этом желательно, чтобы задаваемые геометрические параметры молекулы были близки к экспериментальным [4], т.е. имели реальные значения.) Однако, как показано в [1, 5], существуют классы веществ, для которых расчет плотности из данных по молекулярной геометрии не обеспечивает требуемой точности. Прежде всего это относится к существенно ассоциированным соединениям, для которых характерно сокращение межмолекулярных контактов по отношению к величине $(r_i r_j)^{1/2} - \delta$, где r_i и r_j – ван-дер-ваальсовы радиусы атомов i и j соответственно; $\delta = 0.015$ нм [6]. Подобные сокращения контактов могут возникать, как было показано ранее (например, в [7 - 10]), благодаря силам электростатической природы (и в первую очередь, мультипольным взаимодействиям), а также специфическим невалентным взаимодействиям [10 - 13]. Очевидно, что нельзя пренебрегать ассоциацией подобных соединений. Поэтому в качестве исходной информации для расчета плотности в рамках модели DENSON следует принимать геометрию ассоциата, точнее – геометрические характеристики структурной единицы каждого конкретного вещества (молекула – для неассоциированных веществ, ассоциат – для веществ с устойчивыми сокращенными межмолекулярными контактами). Определение структурной единицы вещества близко по смыслу аналогичному понятию, введенному в [14]. Так, удовлетворительная точность расчета плотностей ряда карбоновых кислот достигается при использовании геометрических характеристик их димеров [1]. На основании

этих данных для многих соединений возможна априорная оценка плотности, если заранее предположить строение ассоциата, что в ряде случаев можно сделать, поскольку длины многих сокращенных контактов, например водородной связи, хорошо известны и их изменения закономерны [15]. Однако в случае полифункциональных, а также стерически затрудненных молекул подобные оценки сильно усложняются (см. например [16]). Имеются случаи, когда вообще не представляется возможным априори установить, ассоциированы ли молекулы данного вещества. Более того, имеются данные, показывающие поливариантность структур ассоциатов в жидкостях [17] даже в относительно простых случаях. Традиционно такие задачи решаются путем минимизации потенциальной энергии или максимизации коэффициента заполнения пространства по взаимному расположению молекул. Другой путь, предлагаемый в данной работе, заключается в определении возможностей образования ассоциата за счет мультипольных взаимодействий. Такое определение может быть произведено путем расчета поля потенциала, создаваемого диполями всех пар атомов молекулы на ее поверхности.

Из всех составляющих межмолекулярных взаимодействий наиболее важными являются мультипольные и, в первую очередь, диполь-дипольные. В общем виде для энергии диполь-дипольных взаимодействий можно записать следующее выражение:

$$E = \mu_1 \mu_2 / R^3 - 3(\mu_1 \mathbf{R})(\mu_2 \mathbf{R}) / R^5,$$

где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты взаимодействующих частиц; $\mathbf{R}$ – вектор, их соединяющий; R – его длина. Очевидно, что энергия диполь-дипольных взаимодействий зависит от взаимной ориентации

диполей. При фиксированной оптимальной ориентации диполей энергия взаимодействия может быть представлена соотношением

$$E = -2\mu_1\mu_2/R^3. \quad (1)$$

В случае свободного вращения (ориентационное взаимодействие) энергия может быть вычислена по формуле

$$E = -2\mu_1^2\mu_2^2/3kTR^6, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для предварительной оценки возможности учета диполь-дипольных взаимодействий в модели DENSON используются следующие приближения. Рассматриваются дипольные моменты каждой пары атомов в молекуле (поскольку в общем случае каждая пара атомов одной из молекул имеет возможность взаимодействия с какой-либо парой другой). Таким образом производится неявный учет всех мультиполей молекулы, а, как показано в [8, 17], высшие мультипольные взаимодействия в ряде случаев могут значительно превосходить известные оценки. Для упрощения расчетов в первом приближении дипольный момент пары атомов считается пропорциональным разности их электроотрицательностей по Полингу. Из данных для единственной молекулы может быть рассчитан только потенциал взаимодействия, такой, что введением в его поле пары атомов другой молекулы с единичным дипольным моментом получается значение энергии. Таким образом, путем расчета потенциала, создаваемого дипольным моментом каждой пары атомов, производится неявный учет не только диполь-дипольных контактов, но и высших мультипольных взаимодействий, однако в каждом случае они рассчитываются как диполь-дипольные.

Более сложным является вопрос оценки межмолекулярных контактов по данным для единственной молекулы. Эффективным расстоянием можно считать ближайшее расстояние от центра данного диполя (пары атомов) до поверхности молекулы. Оценка такого расстояния также затруднена вследствие сложности анализа геометрической формы молекулы, составленной из эффективных атомных сфер. Нами использован следующий алгоритм оценки такого расстояния: центр координат помещается в геометрический центр молекулы

$$x_0 = \sum_{i=1}^N x_i/N, \quad y_0 = \sum_{i=1}^N y_i/N, \quad z_0 = \sum_{i=1}^N z_i/N,$$

где x_i , y_i , z_i – координаты i -го атома; N – число атомов в молекуле. Затем определяются собственные числа и собственные векторы матрицы $\tilde{X}\tilde{X}$ ($\tilde{X}$ – матрица декартовых координат атомов молекулы размерностью $3N$). На полученных собственных векторах (которые являются главными осями эллипсоида) путем добавления к их

длине некоторой величины δ строится эллипсоид, имеющий объем, эквивалентный объему молекулы, вычисленному в рамках модели DENSON. Такой эллипсоид хорошо описывает и форму молекулы. Однако для длинноцепочечных молекул (например, высших алканов) концевые атомы выходят за границы эллипсоида. Поэтому для оценки расстояний используется описанный эллипсоид, подобный и концентрический эллипсоиду эквивалентного объема. Такая геометрическая фигура позволяет аналитически определить расстояние до любой точки поверхности.

Для определения потенциала диполь-дипольных взаимодействий на поверхности эллипсоида производится определение проекций дипольных моментов на нормаль к поверхности эллипсоида, проходящую через центр данного диполя (радиальная составляющая потенциала диполь-дипольных взаимодействий) и перпендикулярно к ней (тангенциальная составляющая). Расстояние определяется как ближайшее до поверхности эллипсоида от центра каждой пары атомов в каждом из октантов, образуемых осями, параллельными главным осям и проходящими через центр данного диполя. В результате суммирования таких потенциалов для всех пар атомов в молекуле получаем величины потенциалов радиальных и тангенциальных взаимодействий:

$$E_{\text{рад}} = \sum_{j=1}^{N(N-1)} e_{rj}, \quad AE_{\text{рад}} = \sum_{j=1}^{N(N-1)} |e_{rj}|, \quad (3)$$

$$E_{\text{тан}} = \sum_{j=1}^{N(N-1)} |e_{tj}|,$$

где e_{rj} и e_{tj} – проекции потенциала диполь-дипольных взаимодействий j -й пары атомов (радиальная и тангенциальная составляющие соответственно).

Такой отдельный расчет необходим в силу разного влияния радиальной и тангенциальной составляющих на плотность веществ. Если тангенциальная составляющая при любом расположении пары атомов в молекуле может приводить к образованию ориентации притяжения, то радиальная составляющая сильно зависит от баланса диполей, направленных к поверхности и от поверхности молекулы (так, четырехфтористый углерод способен только к диполь-дипольному расталкиванию именно благодаря радиальным составляющим и невозможности занять ими ориентацию притяжения). Расчет производился как согласно уравнению (1), отвечающему фиксированному расположению диполей, так и по уравнению (2) для случая свободного вращения, поскольку жидкости отвечают, по всей видимости, некоторой суперпозиции подобных явлений. Полученные потенциалы зависят от размера молекулы, поэтому для оценки их влияния на плотность разумно воспользоваться удельными величинами,

Экспериментальные значения d_4^{20} [19 - 21] и отклонения расчетных величин

Соединение	d_4^{20}	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Соединение	d_4^{20}	Δ_1	Δ_2	Δ_3
Ацетон	0.7908	-0.0173	0.0189	0.0131	Пентан	0.6263	-0.0545	-0.0371	-0.0250
5-Метил-4-пропилфуроксан	1.1071	0.0040	0.0258	0.0481	Гексан	0.6548	-0.0449	-0.0269	-0.0143
5-Метил-4-бутилфуроксан	1.0794	0.0223	0.0685	0.0666	Гептан	0.6594	-0.0542	-0.0351	-0.0224
5-Метил-4-амилфуроксан	1.0525	0.0120	0.0408	0.0557	Октан	0.7026	-0.0219	-0.0022	0.0106
5-Метил-4-гексилфуроксан	1.0274	0.0083	0.0348	0.0518	Декан	0.7301	-0.0098	-0.0075	-0.0060
4-Пропил-5-этилфуроксан	1.0678	-0.0158	0.0026	0.0260	3-Метилпентан	0.6643	-0.0795	-0.0568	-0.0463
5-Пропил-4-бутилфуроксан	1.0262	-0.0061	0.0182	0.0366	Ацетонитрил	0.7828	-0.0628	-0.0002	-0.0319
Изопентан	0.6146	-0.0897	-0.0703	-0.0593	Анилин	1.0217	0.0681	0.0659	0.1019
Неопентан	0.6135	-0.0866	-0.0672	-0.0574	Бензол	0.8790	-0.0051	-0.0104	0.0204
Изогексан	0.6599	-0.0627	-0.0414	-0.0304	о-Ксилол	0.8802	-0.0210	-0.0048	0.0144
Неогексан	0.6492	-0.0964	-0.0730	-0.0632	м-Ксилол	0.8642	-0.0091	-0.0133	0.0298
2,3-Диметилбутан	0.6616	-0.0865	-0.0717	-0.0658	п-Ксилол	0.8611	-0.0099	-0.0018	0.0182
Фуразан	1.1680	-0.0672	-0.1421	-0.0862	Азотная кислота	1.5130	0.0130	0.0121	-0.0525
Диметилфуразан	1.0512	-0.0132	0.0100	0.0297	Перекись водорода	1.4500	0.3935	0.0070	0.2302
Диметилнитратфуразан	1.5754	0.0028	0.0195	0.0646	Вода	0.9978	0.2295	0.0137	0.0376
Муравьиная кислота	1.2196	0.1321	-0.0238	0.0473	Пировиноградная кислота	1.2670	0.0789	0.0024	0.0848
Уксусная кислота	1.0492	0.0504	0.0282	0.0718	Нонан	0.7176	-0.0097	-0.0061	-0.0060
Изомасляная кислота	0.9504	0.0036	0.0333	0.0447	Хинолин	1.0929	0.0284	0.0230	0.0629
2-Метилмасляная кислота	0.9410	-0.0181	0.0113	0.0193	N,N-Диметиланилин	0.9557	0.0158	0.0375	0.0573
Пеларгоновая кислота	0.9057	0.0259	0.0440	0.0554	N,N-Диэтиланилин	0.9351	-0.0176	0.0131	0.0263
Энантовая кислота	0.9187	0.0270	0.0449	0.0570	N-Метиланилин	0.9868	0.0262	0.0400	0.0655
Пропионовая кислота	0.9920	0.0351	0.0219	0.0670	2,3-Ксилидин	0.9931	0.0338	0.0535	0.0742
Метакриловая кислота	1.0153	0.0289	0.0293	0.0654	2,4-Ксилидин	0.9740	0.0361	0.0513	0.0736
Акриловая кислота	1.0511	0.0357	-0.0282	0.0479	2,6-Ксилидин	0.9796	0.0164	0.0395	0.0592
Линоленовая кислота	0.9046	0.0077	0.0254	0.0458	3,5-Ксилидин	0.9720	0.0479	0.0597	0.0834
Линолевая кислота	0.9025	0.0452	0.0821	0.0660	Нитрометан	1.1382	0.0029	-0.0170	-0.0348

отнесенными либо к числу пар атомов в молекуле ($N(N-1)$), либо к поверхности молекулы, либо к моментам инерции. Для определения плотности удобно воспользоваться некоторым коэффициентом, зависящим от потенциалов диполь-дипольных взаимодействий ($k_{\text{дд}}$), при умножении на который величины, определяемой в рамках модели DENSON, получим плотность с учетом диполь-дипольных контактов:

$$d_4^{20} = k_{\text{дд}} d_{\text{D}}, \quad (4)$$

где d_{D} – плотность рассчитанная по схеме [2, 3] без учета диполь-дипольных взаимодействий.

В результате для расчета коэффициента $k_{\text{дд}}$ в случае, если оценку потенциала производить в согласии с уравнением (1), предлагается выражение

$$k_{\text{дд}} = a_0 + a_1 \frac{|E_{\text{рад}}|}{N(N-1)} + a_2 \frac{AE_{\text{рад}}}{N(N-1)} + a_3 \frac{E_{\text{тан}}}{N(N-1)} + a_4 \left(\frac{|E_{\text{рад}}| AE_{\text{рад}}}{N(N-1)} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где $a_0 = 0.9621$, $a_1 = -1.1650$, $a_2 = -3.7646$, $a_3 = 1.6619$, $a_4 = 1.9194$, значения E вычисляются по формулам (3). Если расчет потенциала про-

изводить в соответствии с уравнением (2), то для $k_{\text{дд}}$ предлагается зависимость

$$k_{\text{дд}} = a_0 + a_1 \frac{E_{\text{тан}}}{N(N-1)} + a_2 \left(\frac{E_{\text{рад}} |A E_{\text{рад}}|}{N(N-1)} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где $a_0 = 0.9530$, $a_1 = 2.1912$ и $a_2 = 0.3944$. Для оценки возможности учета диполь-дипольных контактов выбран ряд соединений, как обладающих ярко выраженными сильными диполь-дипольными взаимодействиями (карбоновые кислоты, фуроксаны), так и не обладающих таковыми (алканы), которые приведены в таблице.

Следует отметить, что ранее [1 - 3] для алканов использовался упрощенный геометрический стандарт, когда длины всех связей С-С принимались равными 0.154 нм, С-Н-связей – 0.109 нм и углы при атомах С – тетраэдрическими. Благодаря исследованию [18] появилась возможность использовать “кристаллохимический стандарт” для геометрических параметров соединений. Несмотря на то, что его применение к алканам привело к значительной потере качества прогноза плотности, тем не менее, как свидетельствуют данные таблицы, учет диполь-дипольных взаимодействий открывает широкие возможности использования унифицированного “геометрического стандарта” для длин валентных связей.

В таблице приведены экспериментальные [19 - 21] значения плотности (d_4^{20}) соединений и отклонения расчетных величин от экспериментальных, где $\Delta_1 = d_4^{20} - d_D$; $\Delta_{2,3} = d_4^{20} - k_{\text{дд}} d_D$, значение $k_{\text{дд}}$ получено по формулам (5) и (6) соответственно для Δ_2 и Δ_3 . При расчете плотности без учета $k_{\text{дд}}$ стандартное отклонение составляет 0.080, а величина среднего отклонения $\Delta_{\text{ср}} = 0.0074$. При учете $k_{\text{дд}}$ согласно уравнению (5) величина стандартного отклонения составляет 0.044, а $\Delta_{\text{ср}} = 0.0042$ (по уравнению (6) соответственно 0.063 и 0.0267). Очевидно, что учет $k_{\text{дд}}$, как в варианте фиксированного расположения диполей, так и при их вращении, позволяет улучшить точность расчета плотности. Однако учет фиксированного расположения диполей в жидкостях более предпочтителен. Погрешность расчета плотности при этом практически вдвое ниже, нежели без учета величины $k_{\text{дд}}$. Что удивительно, удивительная точность расчета плотности достигнута даже для таких веществ, как перекись водорода и азотная кислота. Расчет проводился исходя из средних значений длин связей [18], определенных для кристаллов, и наиболее вероятной конформации. Молекулярный объем вычислялся в приближении “включения пустот”. Значительно более точные результаты могут быть получены (как показано ранее [1]) при использовании экспериментальных геометрических данных (или другого “геометрического стандарта” – для “свободных” молекул), а также при учете конформационного

равновесия. Дальнейшее совершенствование модели может быть связано с использованием более надежных характеристик для оценки дипольных моментов, нежели полинговская электроотрицательность.

Полученные результаты показывают, что в рамках модели DENSON возможен учет диполь-дипольных взаимодействий в задаче прогноза плотности веществ с использованием информации о структуре единственной молекулы и рассмотренного в работе подхода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белик А.В., Ульянова Л.В., Зефирова Н.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 628.
2. Белик А.В., Потемкин В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 140.
3. Белик А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 4. С. 51.
4. Вилков Л.В., Матрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. 224 с.
5. Белик А.В., Потемкин В.А. // Тез. докл. VIII Всесоюз. симп. по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул. Новосибирск, 1990. Ч. I. С. 68.
6. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества (данные структурных исследований 1971 - 1973 гг.). М.: Наука, 1982. С. 6.
7. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 1. С. 116.
8. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Там же. 1976. Т. 17. № 6. С. 994.
9. Зоркий П.М. Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1982. С. 134 - 178.
10. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 5. С. 713.
11. Соколов Н.Д., Савельев В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 13.
12. Масунов А.Э., Грищенко С.И., Зоркий П.М. // Там же. 1992. Т. 66. № 1. С. 46.
13. Масунов А.Э., Зоркий П.М. // Там же. 1992. Т. 66. № 1. С. 60.
14. Лаптев В.И. Количество вещества в газовых и некоторых конденсированных средах. М., 1991. 160 с.
15. Сивчик В.В. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 4. С. 905.
16. Журавлев В.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 225.
17. Дуров В.А. // Там же. 1992. Т. 66. № 1. С. 211.
18. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. P. S1 - S19.
19. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса. М.: Химия, 1981. Т. 1. С. 72.
20. Свойства органических соединений: Справ. / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
21. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фуроксанов (Строение и синтез). М.: Наука, 1981. С. 71.

ЖИДКОСТИ И РАСТВОРЫ

УДК 548.1

ПРОСТОЙ МЕТОД РАСЧЕТА КРИТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ВЕЩЕСТВА

© 1994 г. В. И. Лаптев

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

Показано, что уравнение Ван-дер-Ваальса позволяет рассчитать любой из трех критических параметров вещества при двух известных. Критическая плотность выбрана в качестве примера расчета как наименее изученное из них свойство. В основе метода лежит отношение β мольных объемов вещества, рассчитанных по уравнениям состояния реального и идеального газов. Обнаружена линейная корреляция значений β в нормальном и критическом состояниях вещества, при использовании уравнения Ван-дер-Ваальса она позволяет легко рассчитать искомую величину.

Измерение параметров состояния веществ, находящихся в критической точке кривой равновесия “жидкость–пар”, является трудоемкой задачей. Среди них плотность вещества ρ и ее обратная величина – удельный объем v – значительно труднее измеримы, чем давление (p) и температура (T). Поэтому у двух третей изученных веществ, а их ~600 [1], определены только p и T . Известные методы расчета критической плотности [1 - 3] смогли лишь незначительно восполнить этот пробел вследствие узкой области их применения, ограниченной, в частности, требованием близкого химического родства веществ. Излагаемый метод свободен от указанного ограничения и позволяет легко рассчитать плотность вещества в критической точке по известным температуре и давлению.

В основе расчета критической плотности лежит величина β , равная отношению мольных объемов газа, рассчитанных по уравнениям состояния реального и идеального газов. В работе использовано уравнение Ван-дер-Ваальса в виде

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT, \quad (1)$$

где a , b и R – постоянные, а V – мольный объем вещества.

Мольный объем газа, соответствующий уравнению идеального газа (помечен нижним индексом “0”), рассчитывался по формулам

$$V_0 = RT/p, \quad (2)$$

$$V_0 = M_0/\rho, \quad (3)$$

где M_0 – масса моля молекул вещества. Таким образом, величина

$$\beta = V/V_0 \quad (4)$$

будет равна отношению

$$\beta = M/M_0, \quad (5)$$

где величине M можно придать смысл средней “молекулярной” массы всех сортов продуктов

межмолекулярного взаимодействия по аналогии с растворами [4, с. 227]. Уравнения (1) - (5) позволяют также рассчитать значения β жидкостей.

Уравнение (5) позволяет разделить все значения β на три группы по признаку их отличия от единицы. К первому случаю относится значение $\beta = 1$. Оно трактуется как соответствующее отсутствию взаимодействия между молекулами вещества. Примером этого случая может служить идеальный газ. Если $\beta < 1$, то частицы вещества неустойчивы и должны быть диссоциированы. Если же $\beta > 1$, то молекулы вещества, напротив, взаимодействуют между собой. Механизмы их взаимодействия разнообразны и определяются химической индивидуальностью вещества. Описанию случаев, когда $\beta > 1$, посвящена большая часть данной работы.

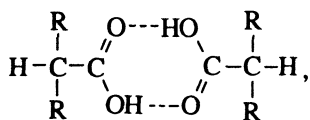
Приведенная выше трактовка значений β подтверждается расчетами по уравнениям (1) - (5). Так, газам в нормальных условиях соответствуют значения $\beta = 1$ с точностью ошибок экспериментальных данных. Значения $\beta < 1$ не встречались в практике расчетов. Все рассмотренные жидкости и плотные газы имеют значения $\beta > 1$. Диапазон полученных значений β приведен в таблице. Вещества в ней подобраны так, чтобы они представляли основные классы веществ, а трактовка результата межмолекулярного взаимодействия была достаточно известна.

Из таблицы видно, что среди жидкостей бром обладает наименьшим значением β , которое отвечает способности брома образовывать молекулярные кристаллы с гораздо более слабыми связями между димерами, чем в самой паре атомов. Водородные связи органических жидкостей вносят дополнительный вклад в межмолекулярное взаимодействие. Поэтому и значения β у них больше, чем у брома. Так, в уксусной кислоте

Значения β и критической плотности жидкостей и газов

Вещество	β	β_c	$\Delta\beta$	ρ_c , кг/м ³		Δ , %
				опыт	расчет	
H ₂	1.00	1.23	-0.23	31.03	—	—
D ₂	1.00	1.20	-0.20	66.84	68.03	2
⁴ He	1.00	1.24	-0.24	69.88	—	—
³ He	1.00	—	—	—	41.49	—
Br ₂	1.40	1.39	0.01	1258	1066	-18
SiCl ₄	1.58	1.29	0.29	521	525	0.8
CCl ₄	1.62	1.37	0.25	559	544	-2.8
n-Масляная кислота	1.63	1.28	0.35	302	316	3.8
Этанол	1.84	1.51	0.33	275	271	-1.5
SO ₃ (ж)	1.95	1.44	0.51	617	674	8.4
D ₂ O	1.98	1.67	0.31	360	342	-5.3
H ₂ O	2.01	1.63	0.38	322	319	0.9
Изомасляная кислота	2.01	1.61	0.40	302	307	1.6
Ацетон	2.06	1.68	0.38	278	271	-2.5
Уксусная кислота	2.28	1.87	0.41	351	356	1.4
Трифторуксусная кислота	2.79	—	—	—	503	—
HCN	3.09	1.90	1.19	195	239	18
HF	4.70	3.20	1.50	290	378	23

(R = H) две углеродные цепочки образуют кольцевой димер



поэтому и значение β достигает 2.28.

Структура воды также определяется существенным вкладом водородных связей в энергетический баланс жидкости. Поэтому и значение β достигает 2.01. Однако нельзя утверждать, что жидкая вода состоит из ярко выраженных (как у брома и уксусной кислоты) димеров. Отметим, что статистические расчеты свойств воды показывают лучшие результаты, если считать начальным структурным элементом не молекулу воды, а ее димер.

Наиболее сильно влияние водородных связей на структуру жидкостей проявляется у синильной и плавиковой кислот. У первой степень ассоциации ~ 2 [5, с. 880], у второй — обнаружены цепочки (HF)₄ [6, с. 233]. Эти факты соответствуют результатам расчетов: максимальные из всех полученных значений имеют синильная и плавиковая кислоты (таблица).

Значения β , отнесенные к нормальным условиям, полезны как мера эффекта межмолекулярных сил, поскольку плотность вещества в нормальных условиях является доступной величиной.

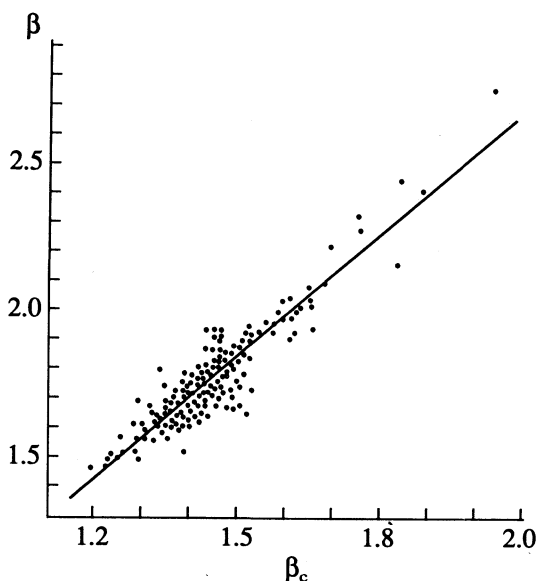
Чем больше значение β , тем сильнее эффекты ассоциации исходных молекул в образовании жидкой и газовой фаз. В таблице жидкости расположены по этому признаку при 298 К и 1.01×10^5 Па. В иных условиях расположение жидкостей меняется. Особый интерес вызывает критическая точка линии равновесия жидкости и пара.

Критическая точка отлична от остальных тем, что в ней первая и вторая производные давления от объема при постоянной температуре равны нулю. Это условие позволяет записать известное равенство

$$\rho_c = 8p_c M_c / 3RT_c \quad (6)$$

Нижний индекс “с” указывает на принадлежность значений критическому состоянию вещества. Значению M_c в данной работе придается смысл средней “молекулярной” массы всех сортов продуктов межмолекулярного взаимодействия в жидкости по аналогии с уравнением (5). Тогда, решив совместно уравнения (5), (6), можно получить значения β_c при известных трех критических параметрах вещества. Расчеты выполнены для 211 веществ, которые удовлетворяли последнему условию. Данные взяты из наиболее полной сводки критических параметров [1]. В таблице приведена часть полученных результатов.

Как и ожидалось, все значения β_c меньше величин β , рассчитанных для комнатных условий, так как вещество менее плотно в критическом



Линейная корреляция значений β в комнатных и критических условиях.

состоянии, чем в нормальном. Понятен также тот факт, что величина этого понижения $\beta - \beta_c = \Delta\beta$ у жидкостей не является константой, поскольку значения β отражают силу межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, и химическую индивидуальность веществ. Неожиданностью явилась линейная корреляция значений β и β_c жидкостей. Поле корреляции представлено на рисунке. Каждой точке соответствует одно вещество из сводки [1]. Статистическая обработка этого массива данных по методу наименьших квадратов дает уравнение прямой

$$\beta = 1.417\beta_c - 0.265 \quad (7)$$

с коэффициентом корреляции 0.9. Таким образом, легко рассчитав значение β при комнатной температуре по уравнениям (1) - (4), можно по уравнениям (5) - (7) рассчитать искомую величину — критическую плотность вещества.

Проверка точности расчетов ρ_c проведена на примере тех же 211 соединений, у которых экспериментально определены все три критических параметра. Вводилась случайная величина Δ , равная отклонению экспериментального значения ρ_c от расчетного, выраженная в процентах. Далее проверялась гипотеза о нормальном законе распределения случайной величины Δ . Расчеты показали, что нормальный закон распределения случайной величины не противоречит данным. Среднее квадратическое отклонение не превышает 3.8%. Таким образом, значения ρ_c , рассчитанные по уравнениям (1) - (7), можно считать достоверными.

Следует отметить возможность определения по уравнениям (1) - (7) не только значений ρ_c , но и другого критического параметра при известных двух. Схема расчета остается прежней, меняется

лишь искомый параметр в уравнении (6). Предположение критической плотности перед температурой и давлением отдано в настоящей работе лишь в силу ее наименьшей изученности.

Иная сторона универсальности изложенного подхода к расчету критических параметров состоит в том, что он применим как для неорганических, так и для органических соединений, кислот, спиртов, эфиров, простых жидкостей и газов, других классов соединений. Всего в работе рассмотрено ~500 соединений. Исключений не наблюдалось.

Изложенный метод расчета критических параметров веществ чувствителен к структурным особенностям в ряду изомеров химического соединения. Так, структура димера изомасляной кислоты ($R = CH_3$) похожа на димер уксусной кислоты. Замена водорода метильной группой не влечет за собой значительную перестройку водородных связей между кислотными группами. Поэтому кольцевой димер должен существовать и у изомасляной кислоты, а значения β сравнимы. Расчеты подтвердили данное предположение (таблица). Вероятность образования кольцевого димера, у которого боковые цепи длиннее на четыре атома углерода, должна быть меньше, чем у изомасляной кислоты. Поэтому количество кольцевых димеров n -масляной кислоты должно быть меньше, чем в ее изомере. Меньше должно быть и значение β как в критическом, так и в нормальном состоянии кислот. Расчеты подтвердили и это предположение (таблица). Пример масляной кислоты не единичен.

Малую чувствительность значений β веществ к их изотопному составу можно рассматривать как условие равенства значений β в ряду изотопов химического элемента. Величина β мало зависит от массы ядер атомов, поскольку она отражает лишь то или иное распределение электронной плотности между атомами. Из таблицы видно, что это утверждение справедливо: значения β_c водорода и дейтерия различаются на 2%. При этом следует учесть, что различие масс их ядер является наибольшим среди изотопов. Поэтому погрешность расчета искомых величин не будет превышать 2% при условии равенства значений β_c в каком-либо изотопном ряду химического элемента. Таким образом, зная критические давление, температуру и плотность одного из изотопов, можно по формуле (6) рассчитать значение β_c и, применив ее с уже известным значением β_c , определить любой критический параметр изотопа при известных двух. В таблице представлены результаты расчета ρ_c изотопов водорода и гелия. Отклонение расчетного значения от экспериментального не превышает ожидаемых 2%. В качестве примера рассчитана критическая плотность

изотопа ${}^3_2\text{He}$, экспериментальное значение которой неизвестно.

Возможности изложенного метода расчета критических параметров вещества иллюстрированы в данной работе лишь незначительной частью проведенных расчетов. В качестве примера в таблице приведен результат расчета ранее неизвестной критической плотности трифторуксусной кислоты. В полном объеме полученные данные и их обсуждение депонируются в ВИНТИ. Здесь же отметим лишь внешнюю аналогию между величинами β_c и z_c – критическим коэффициентом сжимаемости. Сравним их записи. Из уравнений (5), (6) следует, что

$$\beta_c = 0.375RT_c\rho_c/p_cM_0,$$

а для z_c известно следующее выражение [1 - 3]:

$$1/z_c = RT_c\rho_c/p_cM_0,$$

т.е. эти величины связаны соотношением $\beta_c = 0.375/z_c$. Однако преимущество величины β перед z состоит в том, что для расчета ее критических значений по изложенному методу не требуется знания критических параметров. В основе расчета лежит утверждение о неравенстве чисел исходных молекул вещества и частиц всех сортов жидкой или плотной газовой фаз. Эта идея представлена автором в работах [7, 8] как необходимость введения в уравнение Ван-дер-Ваальса четвертой переменной наряду с давлением, температурой и объемом вещества. Такой переменной признано количество вещества, т.е. число атомов, молекул, ионов и других структурных элементов, из которых состоит вещество. Единицей измерения количества вещества является моль.

В заключение отметим, что необходимость корректировки уравнения Ван-дер-Ваальса обсуждалась давно и неоднократно [9]. Признавались зависимыми от тех или иных параметров состояния вещества постоянные уравнения a и b .

В [10] зависимой от давления и температуры представлена также и универсальная газовая постоянная. Идея же введения в уравнение Ван-дер-Ваальса четвертой переменной – количества вещества, как аргумента наряду с температурой, давлением и объемом, кажется более плодотворной, чем его корректировка. Примером тому служит изложенный здесь метод расчета критической плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 591 с.
2. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987. 188 с.
3. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета / Пер. с польск. М.: Химия, 1966. 535 с.
4. Карпетьянц М.Х. Химическая термодинамика. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1975. 584 с.
5. Краткая химическая энциклопедия: В 5 т. М.: Сов. энциклопедия, 1965. Т. 4. 1182 с.
6. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М.: Госхимиздат, 1954. 971 с.
7. Лантев В.И. Идентификация реального структурного элемента жидкости как носителя свойств жидкой фазы вещества. М., 1986. 14 с. – Деп. в ВИМИ 25.03.86. № Д06751.
8. Лантев В.И. Количество вещества в газовых и некоторых конденсированных средах. 2-е изд., доп. М., 1991. 150 с.
9. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1948. 339 с.
10. Татевский В.М., Абраменков А.В., Ткачик З.А., Грикина О.Е. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. № 2. С. 124.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

УДК 532.783

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМОРФИЗМА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛБЕНЗОАТА И НОВЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ ГЕЛИКОИДАЛЬНОГО СМЕКТИКА A*

© 1994 г. Н. Л. Крамаренко*, Л. А. Кутуля**, В. И. Кулишов***,
А. С. Толочко***, Г. П. Семенкова**, В. П. Семиноженко**

*Харьковский государственный университет

**Академия наук Украины, Институт монокристаллов, Харьков

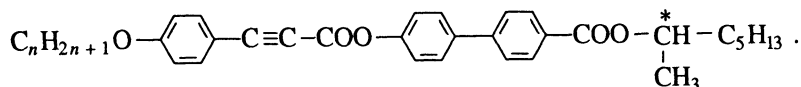
***Институт физики, Киев

На основе текстурных, оптических, калориметрических данных и результатов малоуглового рентгеновского рассеяния изучен полиморфизм жидкокристаллических систем с индуцированной геликоидальной структурой, включающих ахиральные мезогенные производные фенилбензоата и хиральные добавки на основе S- α -фенил- и S- α -бензилэтиламинов. Установлено индуцирование в этих системах новой фазы – геликоидального смектика A (SmA^*). Изучено изменение фазовых диаграмм в зависимости от природы матрицы и хиральной добавки. Показано, что тип хиральных добавок существенно влияет на интервал существования SmA^* . Наблюдаемые закономерности полиморфизма обсуждены с учетом особенностей молекулярной структуры хиральных добавок и характера их мезоморфизма.

Для полиморфных жидкокристаллических (ЖК) систем де Женом [1, с. 377] был описан переход из нематической (N) или холестерической (N*) в смектическую A (SmA) фазу по аналогии с переходом из нормального в сверхпроводящее состояние. В случае сверхпроводника магнитное поле может либо выталкиваться из него (переход I рода, эффект Мейснера), либо проникать на какую-то глубину в виде вихрей Абрикосова (переход II рода в сверхпроводящее состояние осуществляется через абрикосовскую фазу). Разрабатывая идею де Жена, авторы работы [2] по аналогии с абрикосовской фазой при переходе холестерик– SmA предположили образование промежуточной фазы из деформаций кручения, которую назвали twist-grain-boundary (TGB). Эта фаза характеризуется образованием своеобразной решетки из закрученных зерновых границ, каждая из которых состоит из регулярных дислокаций кручения – аналогов вихрей Абрикосова. Согласно работе [2], такая фаза должна существовать в

хиральных жидких кристаллах, если предположить, что молекулярная хиральность является аналогом магнитного поля. Как показано в [2], природа перехода холестерик– SmA зависит от величины параметра Гинзбурга $k = \lambda/\xi$ (λ – глубина проникновения магнитного поля, ξ – длина когерентности); при $k < 1/\sqrt{2}$ осуществляется переход I рода, при $k > 1/\sqrt{2}$ – II рода (через TGB-фазу). Таким образом, в некоторых хиральных ЖК-системах с параметром $k > 1/\sqrt{2}$ вблизи холестерикосмектического перехода можно ожидать возникновение новой геликоидальной фазы.

Появление такой фазы наблюдалось практически независимо рядом авторов [3 - 8] в различных ЖК-системах. В работах [4, 5] новая фаза, которая была определена как геликоидальный смектик A (SmA^*), наблюдалась для индивидуальных мезогенов гомологической серии R- и S-энантиомеров:



Смектик SmA^* возникал между изотропной и смектической C* (SmC^*) фазами в узком температурном интервале $\Delta T \approx 4\text{K}$. Оптическими и рентгеноструктурными методами на ориентированных образцах авторы показали, что новая

геликоидальная фаза является SmA^* и ее можно отождествить с TGB-фазой [2].

Подобная фаза наблюдалась также в полимерных холестерических жидких кристаллах [3] и в системах с индуцированной спиральной

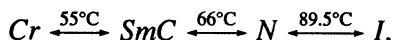
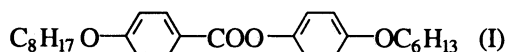
структурой между холестерическим и смектическим A состояниями, при значительном содержании хирального компонента (70% холестерилнонаноата и 30% нонилоксибензойной кислоты) [6]. Недавно нами получены убедительные доказательства индуцирования SmA^* -фазы малыми количествами высокохиральной добавки в смектогенном C -нематике – n -(n -гексил)оксифенил- n -(n -октил)оксibenзоате [7, 8].

Настоящая работа посвящена исследованию полиморфизма ЖК-систем на основе производных фенолбензоата с индуцированной хиральными добавками спиральной структурой. Варьированием состава ахиральной матрицы и концентрации хиральных добавок различной природы получены фазовые диаграммы полиморфизма при возникновении новой геликоидальной фазы SmA^* . Экспериментальные результаты сопоставлены с теорией [2], а также рассмотрены некоторые критерии формирования SmA^* -фазы.

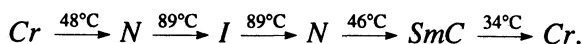
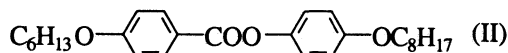
Исследования полиморфизма проведены оптическими, калориметрическим и рентгеноструктурными методами (поляризационная микроскопия, измерения температурной зависимости шага спирали, дифференциальная сканирующая калориметрия, малоугловое рентгеновское рассеяние).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

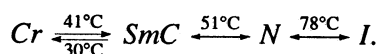
В качестве ахиральных ЖК-матриц использованы известные мезогены сложнэфирного типа, производные фенолбензоата [9]:



а также эвтектическая бинарная смесь III, содержащая 70% I и 30% II:

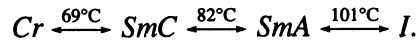
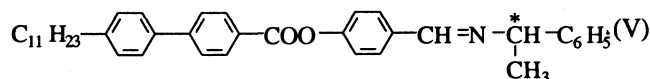
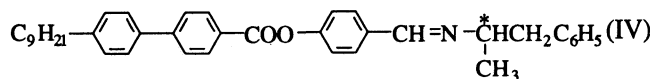


Для смеси III сохраняется энантиотропный полиморфизм, характерный для индивидуального эфира I, но с существенным понижением температур фазовых переходов:



В качестве хиральных добавок использованы мезогенные соединения сложнэфирного типа IV и V, обладающие собственным энантиотропным

мезоморфизмом и высокой степенью хиральности молекул [10]:



Структурное сходство хиральных и ахиральных компонентов обеспечивало их смешиваемость во всем интервале концентраций.

Идентификация фазовых текстур осуществлялась с помощью поляризационного микроскопа "Polam P-111". Образцы приготавливались в виде тонких слоев между стеклянными пластинками, предварительно обработанными поливиниловым спиртом и натертыми в одном направлении. Толщина образцов (14 - 60 мкм) задавалась тефлоновыми прокладками. Образцы помещались в специально сконструированную ячейку (точность стабилизации температуры ± 0.5 K).

Для установления типов мезофаз исследуемых систем и индивидуальных компонентов использовалось малоугловое рентгеновское рассеяние на неориентированных образцах в стеклянном 1-мм капилляре, как описано в работе [8]. Основные результаты рентгеновских исследований представлены на рис. 1 и 2.

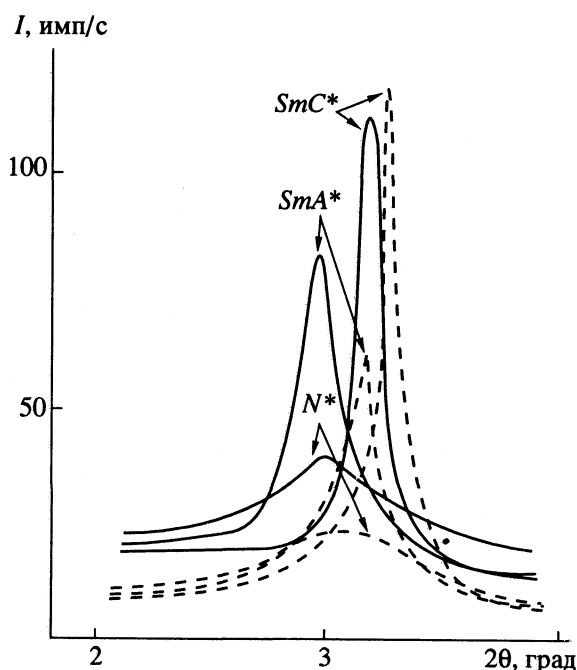


Рис. 1. Пики малоуглового рентгеновского рассеяния для систем I - IV (3.75 мол. % IV, сплошные линии) и III - IV (4.0 мол. % IV, пунктирные линии).

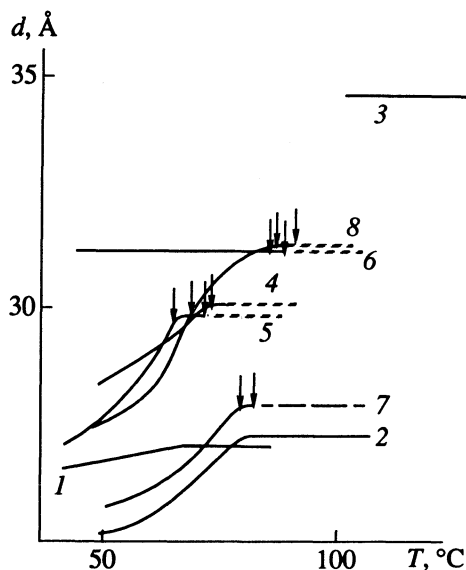


Рис. 2. Температурные зависимости межслоевого расстояния d для ахиральных матриц I (1) и III (2), хиральной добавки IV (3), смесей I - IV с концентрациями IV, равными 2.3 (4), 3.75 (5), 26.8 мол. % (6), и смесей III - IV с концентрациями IV, равными 4.0 (7), 18.0 мол. % (8). Пунктиром показана холестерическая фаза, стрелками – SmA^* .

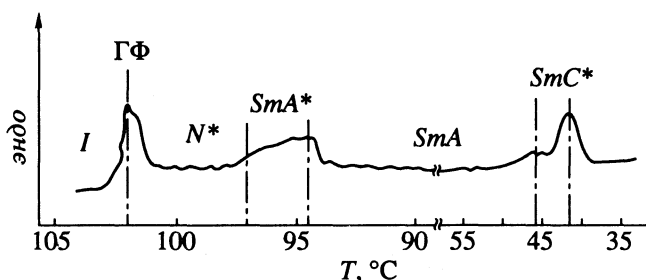


Рис. 3. Термограмма бинарной системы I - IV (25.3 мол. % IV), измеренная в режиме охлаждения.

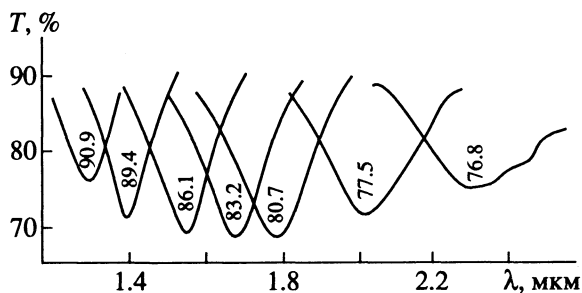


Рис. 4. Спектры селективного отражения при разных температурах (°C) для системы I - IV (7.9 мол. % IV).

Температуры фазовых переходов определялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии на "Perkin-Elmer" со скоростью нагревания или охлаждения 1.25, 2.5 и 5 К/мин. В качестве примера на рис. 3 приведена термограмма бинарной смеси с концентрацией 25.3 мол. % хиральной добавки IV в матрице I.

Шаг геликоида в N^* -, SmA^* - и SmC^* -фазах определялся следующими методами.

1. Метод Гранжана-Кано: ось геликоида перпендикулярна стеклам клиновидной ячейки, а длинные молекулярные оси располагаются в плоскости стекол в N^* - и SmA^* -фазах и приблизительно перпендикулярны им в SmC^* -состоянии. Значение шага определяется по расстоянию между линиями дисклинаций.

2. По положению полос селективного отражения света в ближней ИК- и в видимой областях спектра для образцов с планарной ориентацией молекул.

Для определения шага геликоида в N^* - и SmA^* -фазах применялись оба метода; шаг в SmC^* определялся методом Гранжана-Кано для специально приготовленных клиновидных образцов с гомеотропной ориентацией молекул жидкого кристалла. Шаг рассчитывали как $P = 2x \tan \alpha$ (α – угол клина, x – расстояние между линиями Гранжана-Кано) для N^* - и SmA^* -фаз и как $P = x \tan \alpha$ в SmC^* -фазе [11, 12]. Следует отметить, что линии Гранжана-Кано дисторгируются при температуре перехода $N^* \rightarrow SmA^*$ и восстанавливаются при выдерживании образца в SmA^* -фазе в течение 15 - 20 мин.

Спектры селективного отражения от планарно ориентированных образцов измерялись в интервале существования N^* - и SmA^* -фаз на спектрофотометре "Hitachi-330" в ближнем ИК- и видимом диапазоне (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение хиральных добавок в используемые ахиральные ЖК-матрицы трансформирует N - и SmC -фазы соответственно в N^* - и SmC^* -состояния с геликоидальной надмолекулярной структурой. Наблюдение с помощью поляризационного микроскопа полиморфных переходов в смесях с малыми (от 1 до 8 мол. %) и большими (от 20 до 30 мол. %) концентрациями добавок показало следующую последовательность текстур. При охлаждении холестерической фазы на фоне плоской текстуры появляются регулярные полосы, которые при определенной температуре перестраиваются в текстуру "отпечатков пальцев", отличающуюся от холестерической размытостью линий. При дальнейшем охлаждении размытая текстура "отпечатков пальцев" переходит в фокально-коническую SmC^* (малые концентрации хиральной добавки). Для систем с большим содержанием хирального компонента при понижении температуры на фоне плоской холестерической вырастает "пластинчатая" текстура, домены которой имеют полигональную форму, напоминающую мозаичную текстуру голубой фазы. Эта плоская "пластинчатая" текстура проявляет селективное отражение света в видимой области с

гораздо более яркими цветами, чем холестерическая. Наблюдаемые текстуры между N^* и SmC^* (или SmA) идентифицировались нами как новая геликоидальная фаза.

Как видно из рис. 5, значения шага P плавно возрастают при переходе из холестерической в наблюдаемую новую фазу. Измерения температурных зависимостей $P(T)$ для различных смесей и данные поляризационной микроскопии показали, что оси геликоидов в обеих фазах располагаются перпендикулярно длинным осям молекул, т.е. при планарной ориентации ось геликоида перпендикулярна, а при гомеотропной – параллельна стеклам.

Слоевое упорядочение наблюдаемой геликоидальной фазы, характерное для SmA , было установлено малоугловым рентгеновским рассеянием. Как видно из рис. 1, форма пика рассеяния в температурной области новой геликоидальной мезофазы отличается от таковой для холестерической фазы: интенсивность пика резко возрастает без существенного изменения его положения (например, в случае смеси с 3.75 мол. % хиральной добавки IV в эфире I значение $2\theta_{\max} = 3.00^\circ$, $\Delta(2\theta) = 0.70^\circ$ для холестерической фазы и $2\theta_{\max} = 2.92^\circ$, $\Delta(2\theta) = 0.24^\circ$ для SmA^* -фазы соответственно). Такая форма пика типична для смектического молекулярного упорядочения [13, 14]. При дальнейшем понижении температуры в области существования SmC^* -фазы пик малоуглового рассеяния смещается в область больших θ и значительно сужается ($2\theta_{\max} = 3.22^\circ$ и $\Delta(2\theta) = 0.10^\circ$ при 40°C для той же смеси). Таким образом, в исследуемых системах наблюдаются две различные смектические фазы.

Температурные зависимости межслоевого расстояния d , определяемого по положению пиков рассеяния, для индивидуальных компонентов и их смесей приведены на рис. 2. Как для ахиральных матриц I и III, так и для исследуемых систем с малыми концентрациями хиральных добавок с ростом температуры наблюдается плавное увеличение межслоевого расстояния, что характерно для SmC^* -фаз. Но для систем с хиральным компонентом в температурном интервале существования второго смектического состояния межслоевое расстояние остается постоянным. Это позволяет заключить, что геликоидальное (по данным оптических исследований) смектическое состояние, промежуточное между SmC^* - и N^* -фазами, является SmA^* .

Используя формулу Шерера для корреляционной длины $\xi_{\parallel}$ в области SmA^* -фазы: $\xi_{\parallel} = \lambda / \Delta(2\theta) \cos(2\theta/2)$, мы установили, что слоевое SmA -упорядочение распространяется на несколько молекулярных слоев: 7 - 15 в температурном интервале SmA^* -фазы для смесей с низкой концентрацией (2 - 4 мол. %) и 16 - 18 для систем с концентрацией 18 - 20 мол. % хирального компонента. Таким образом, структурными элементами SmA^*

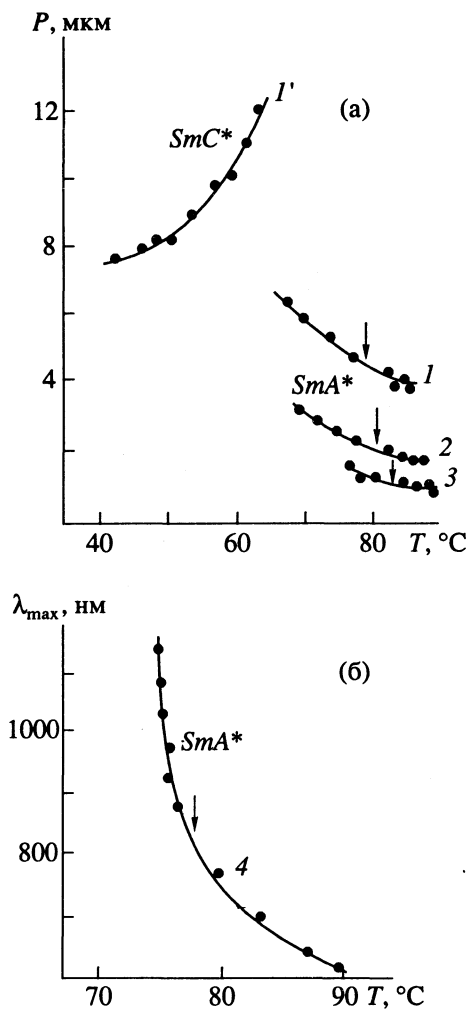


Рис. 5. Температурные зависимости шага спирали для системы I - IV (а) и длины волны максимума селективного отражения света $\lambda_{\max}$ для системы III - IV (б) с различными концентрациями IV: 1, I' - 1.5, 2 - 4.4, 3 - 7.9, 4 - 18.4 мол. %. Стрелками указано начало интервала SmA^* .

можно считать блоки из молекулярных слоев. Можно оценить, что их величина возрастает с повышением концентрации хиральной добавки и понижением температуры исследуемых смесей.

Сравнивая величину блоков со значениями шага спиральной структуры при разных температурах, мы пришли к выводу, что число блоков на шаге спирали остается примерно постоянным, в то время как величины блоков (и число смектических слоев в блоке) проявляют тенденцию к увеличению по мере приближения к температуре перехода SmA^* - SmC^* (число блоков 90 - 95 для системы с 4 мол. % и 12 - 14 при концентрации 18 мол. % добавки). Исходя из этого, надмолекулярное упорядочение в SmA^* можно представить в виде решетки из дислокаций кручения, период которой увеличивается с понижением температуры и увеличением концентрации хиральной добавки в ахиральной матрице. Уменьшение плотности

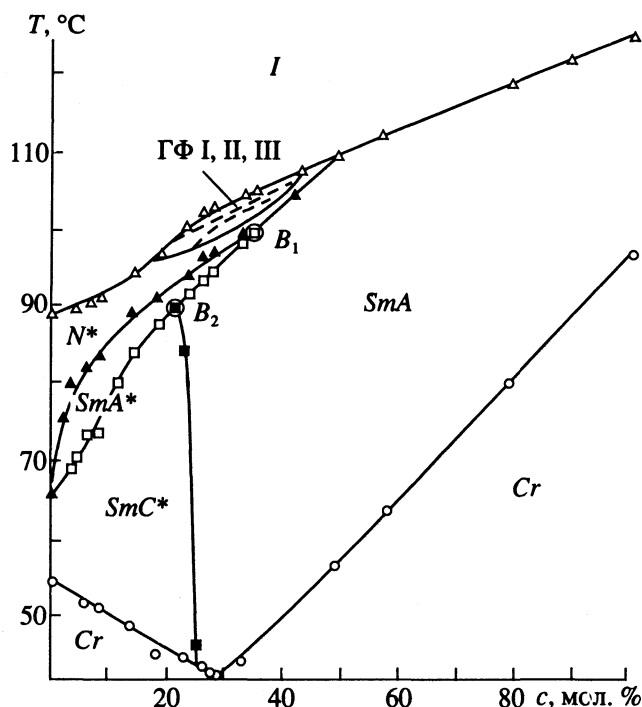


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы I - IV.

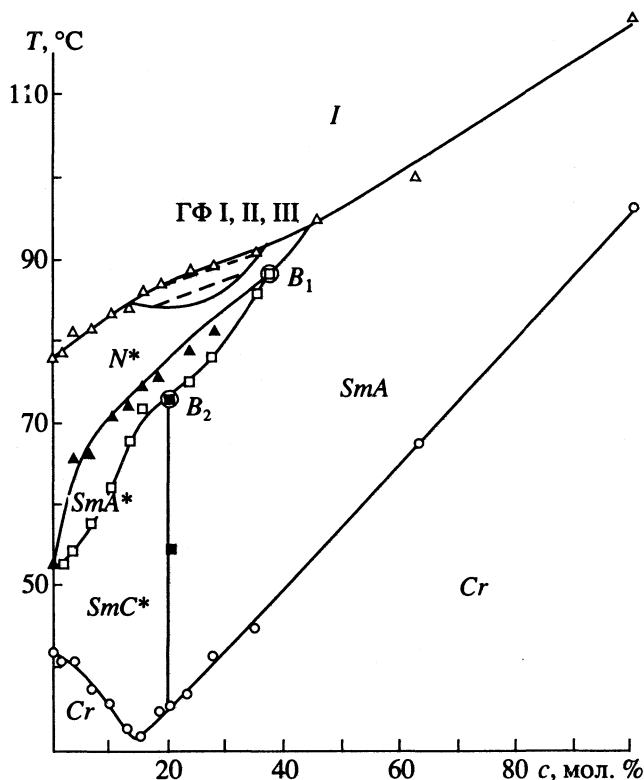


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы III - IV.

дислокаций на шаге спирали SmA^* способствует ее раскручиванию и делает энергетически выгодным переход $SmA^* \rightarrow SmC^*$ (SmA). Такой дислокационный механизм перехода, вероятно, может быть аналогичен холестерико-нематическому

переходу во внешнем поле, описанному де Женом [1, с. 284], что согласуется с моделью работы [2], в которой молекулярная хиральность в ЖК-системах рассматривается как аналог внешнего магнитного поля, а SmA^* — как аналог абрикосовой фазы.

На рис. 6 - 8 приведены фазовые диаграммы для систем I - IV, III - IV и III - V (получены в режиме нагревания), из которых следует, что варьирование ахиральной матрицы заметно влияет на области существования холестерической, SmC^* - и SmA -фаз (площади, занимаемые на диаграммах). В то же время интервал существования SmA^* , который определяется на диаграммах расстоянием между трикритическими точками B_1 и B_2 [2], практически остается неизменным ($\Delta T \approx 11$ K). Замена хиральной добавки IV на V существенно перераспределяет области существования SmC^* - и SmA -фаз и заметно уменьшает интервал SmA^* ($\Delta T \approx 7$ K).

Исходя из описанного характера диаграмм, можно сделать вывод о существенном влиянии на полиморфизм рассматриваемых систем собственного мезоморфизма хиральных компонентов. Наличие в случае V собственной SmC^* -фазы сближает точки B_1 и B_2 на диаграмме, уменьшая тем самым область SmA^* . Вероятно, введение в исследуемые матрицы хиральных компонентов, имеющих только SmC^* -фазу, приведет к исчезновению на фазовой диаграмме SmA^* -области. Эти соображения согласуются с данными работы [4]: SmA^* -фаза исчезает с усилением в гомологическом ряду исследованных мезогенов склонности к проявлению SmC^* -мезоморфизма.

Таким образом, характер собственного мезоморфизма хирального компонента в рассматриваемых системах определяет область существования SmA^* и может служить некоторым критерием формирования такой фазы. В свою очередь, особенности мезоморфизма хиральных добавок IV и V определяются различием их молекулярной структуры [10]. Анизометричная молекулярная форма IV, наличие высокополяризуемого π -электронного остова, наряду с длинным концевым алкильным радикалом и конформационно подвижной бензильной группой на противоположных концах анизометричных молекул, благоприятствуют проявлению SmA -мезоморфизма. В случае хиральной добавки V с фенильной группой у хирального центра в любых возможных конформациях анизометричность молекул ниже, чем для IV, а их форма характеризуется более существенным боковым "выступом". Такие особенности формы молекул обуславливают склонность к SmC^* -упорядочению. Сметогенность и высокая степень хиральности исследованных хиральных добавок позволяют, таким образом, создавать ЖК-системы с индуцированными спиральными

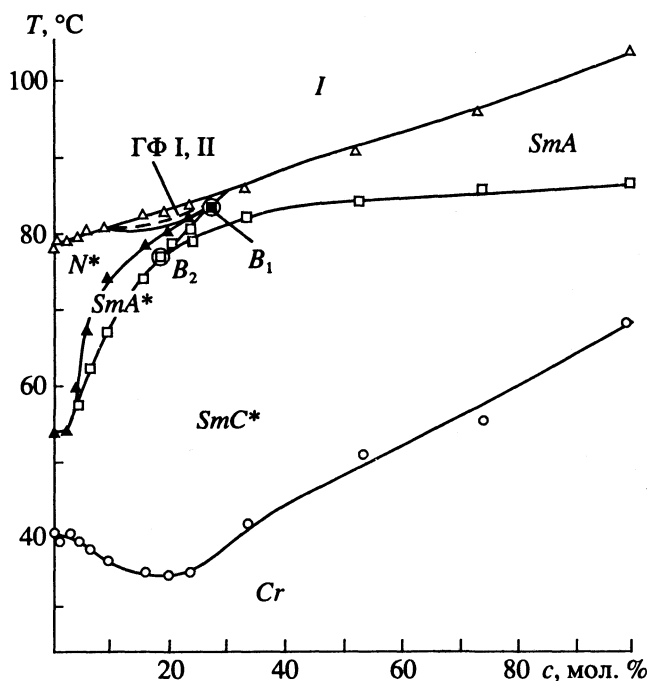


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы III - V.

структурами и заданным характером полиморфизма.

На фазовых диаграммах исследованных систем внутри узкой температурной области (от 1 до 2.5 K) наблюдается появление голубых фаз ГФ I, II и III, подобно отмеченному в работе [15] для систем, включающих хиральные мезогенные сложные эфиры. По мере уменьшения интервала SmA^* сужается и область существования голубых фаз. С ростом концентрации хиральной добавки практически одновременно подавляются голубые и SmA^* -фазы. Можно предположить, что важным фактором формирования указанных фазовых состояний является наличие циботактических кластеров, зарождающихся в предшествующих изотропной и холестерической фазах. Образование таких кластеров характерно для различных мезогенов сложноэфирного типа [16]. Отмеченные выше структурные особенности исследованных хиральных добавок, по-видимому, также благоприятствуют возникновению кластеров с радиусом корреляции, оптимальным для SmA^* -упорядочения.

При этом достаточно размытый переход от холестерической к SmA -фазе через промежуточное SmA^* -состояние, который следует из калориметрических данных (рис. 3), соответствует представлениям об увеличении размеров кластеров с понижением температуры. Такие изменения, по-видимому, определяют последовательность полиморфных состояний в исследуемых системах.

Сравнение полученных нами фазовых диаграмм с теоретической [2] показывает, что SmA^* можно представить как TGB-фазу; вместе с тем теория [2] не учитывает всей сложности полиморфизма в реальных хиральных ЖК-системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
2. Lubensky T.C., Renn S.R. // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. № 8. P.4392.
3. Фрейдзон Я.С., Тропица Е.Г., Цукрук В.В. и др. // Высокмолекуляр. соединения. 1987. Т. 29 А. С. 1371.
4. Goodby J.W., Waugh M.A., Stein S.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 449.
5. Srajer G., Pindak R., Waugh M.A., Goodby J.W. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. № 13. P. 1545.
6. Lavrentovich O.D., Nastishin Yu.A., Kulishov V.I. et al. // Europhys. Lett. 1990. V. 13. № 4. P. 313.
7. Kramarenko N.L., Tolochko A.S., Semenkova G.P. et al. // Summer European Liquid Crystal Conf. Lithuania. Vilnius, 1991. V. 1. P. 152.
8. Крамаренко Н.Л., Семенкова Г.П., Кулишов В.И. и др. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1266.
9. Demus S.D., Demus H., Zashce H. // Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1976.
10. Кутуля Л.А., Семенкова Г.П., Ярмоленко С.Н. и др. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 1. С. 183.
11. Takezoe H., Kondo K., Fukuda A., Kuze E. // Japan J. Appl. Phys. 1982. V. 21. P. 627.
12. Rozanski S.A. // Phys. Stat. Solidi. 1983. V. 79. P. 309.
13. McMillan W.L. // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. № 3. P. 936.
14. Wendorff J.H., Price F.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. V. 24. № 1/2. P. 129.
15. Yang D.K., Crooker P.P. // Phys. Rev. A. 1987. V. 35. № 10. P. 4419.
16. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. С. 129.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

УДК 532.783

ТОЧЕЧНЫЕ И ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ТИПА В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

© 1994 г. Т. В. Кушнарева, С. В. Кушнарев, В. К. Першин

Челябинский государственный университет

В одноконстантном приближении континуальной теории нематического состояния исследованы структура, устойчивость и энергетические характеристики сингулярных структур в поле директора, обладающих инверсной и зеркальной симметрией. Показано, что этот класс дефектов включает линейные дисклинации полуцелой силы, которые имеют только две плоскости симметрии, и точечные дефекты целых сил k с $(|k| - 1) + 1$ плоскостями симметрии. Установлены их отличия соответственно от известных плоских дисклинаций и аксиально симметричных точечных дефектов как по структуре и симметрии, так и по зависимости свободной энергии от силы дефекта: энергия рассматриваемых сингулярных конфигураций пропорциональна их силе, вследствие чего они являются энергетически выгодными. Из анализа структуры и энергии сделан вывод, что точечные дефекты цилиндрического типа представляют собой симметрично "вытекающие" вдоль дисклинационной линии топологически неустойчивые плоские линейные особенности целой силы, а линейные дефекты являются объемными аналогами топологически устойчивых плоских дисклинаций полуцелой силы, структура которых слегка искажена "вытеканием".

Многие физико-химические и биологические процессы сопровождаются возникновением и аннигиляцией дефектов структуры [1]. Часто они воспринимаются как неизбежный фактор и не принимаются во внимание при интерпретации экспериментальных результатов. Однако иногда пренебрежение ими существенно искажает физическую картину явления. Возникающие при этом трудности могут быть преодолены, если известны структура и симметрия дефектов, их энергия, а также особенности взаимодействия.

Известно [1], что дефекты структуры непосредственно не связаны с характером взаимодействия молекул, а зависят только от типа упорядоченности среды. Каждому способу упорядочения соответствует свой набор сингулярностей. В настоящей работе продолжено изучение дефектов, которые могут существовать в среде с нематическим упорядочением молекул, их структуры, симметрии, условий устойчивости и энергетических характеристик.

Решение поставленной задачи в рамках континуальной теории нематического состояния предполагает нахождение и последующий анализ векторной функции $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, которая описывает поле директора среды, искаженной из-за наличия в ней дефектов, и удовлетворяет уравнениям равновесия

$$\mathbf{H} - \mathbf{n}(\mathbf{nH}) = 0, \quad (1)$$

где $\mathbf{H}$ – молекулярное поле [2]. Представим декартовы компоненты директора в виде

$$n_x = \sin \alpha \cos \beta, \quad n_y = \sin \alpha \sin \beta, \quad n_z = \cos \alpha, \quad (2)$$

где функции α и β зависят только от углов θ и φ сферической системы координат¹ (рис. 1). Если считать, что $\alpha = \alpha(\theta)$, $\beta = \beta(\varphi)$, то в приближении равенства упругих модулей Франка $K_i = K$ ($i = 1, 2, 3$) известны некоторые частные решения уравнений (1). Так, решения, представимые в виде полиномов Чебышева

$$\alpha_j^*(\theta, s) = \pm \sum_{i=0}^m \gamma_i(s, j) \theta^i, \quad \beta = \varphi, \quad s \neq 1, \quad (3)$$

где s и j – сила и номер сектора дефекта, $\gamma_i(s, j)$ – численные коэффициенты [3], соответствуют аксиально симметричным точечным дефектам (ТД). Другим частным решением (1) являются функции

$$\tilde{\alpha} = \pi/2, \quad \tilde{\beta} = n\varphi + C_0, \quad (4)$$

$$n = 0, \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \dots,$$

описывающие линейные дефекты – дисклинации с плоской структурой [4]. Кроме того, используя подстановку $t = \ln \tan \theta/2$, можно получить более общее, чем (4), решение уравнений (1) [2]

$$\alpha^\pm(\theta) = 2 \arctg \left(\operatorname{tg}^{\pm |k|} \frac{\theta}{2} \right); \quad (5)$$

$$\beta(\varphi) = k\varphi + C_0, \quad (6)$$

¹ Для отдельного дефекта в неограниченной среде функция $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ не зависит от координаты r , так как в рассматриваемой задаче нет параметров размерности длины, с помощью которых могла бы быть построена безразмерная функция $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{f}(r)$ [2].

где C_0 – постоянная, связанная с ориентацией директора на границе рассматриваемого объема в плоскости xy . Следует отметить, что случай $k = -1$ в (5), (6) соответствует аксиально симметричному гиперболическому ежу ($\alpha = \pm\theta$, $\beta = -\varphi + C_0$, где C_0 – любое число), а $k = 1$ – либо радиальному ежу, обладающему сферической симметрией ($\alpha = \theta$, $\beta = \varphi + 2\pi s$; $\alpha = \pi - \theta$, $\beta = \varphi + (2s + 1)\pi$, $s \in \mathbb{Z}$), либо гиперболическому ежу ($\alpha = \theta$, $\beta = \varphi + (2s + 1)\pi$; $\alpha = \pi - \theta$, $\beta = \varphi + 2\pi s$), либо несимметричным равновесным конфигурациям с точечными особенностями ($2\pi s < C_0 < (2s + 1)\pi$). Согласно [5], изменение параметра C_0 приводит к непрерывным переходам между этими структурами, которые в дальнейшем рассматриваться не будут. Для значений $k \neq 1$ изменение параметра C_0 не меняет конфигурацию и симметрию поля директора дефекта, а лишь поворачивает его вокруг оси z . Следовательно, без ограничения общности можно положить $C_0 = 0$.

Обычно считается, что решения (5), (6) описывают точечные особенности в объеме нематического жидкого кристалла (НЖК), причем параметр k может принимать только целые значения $k = \pm 1, \pm 2, \dots$ [4]. Однако, если предположить, что директор не зависит от координаты θ , то функции $\tilde{\alpha}$ и $\tilde{\beta}$ (4) при полуцелых значениях k уже не представляют собой частный случай этих выражений. Согласно [2], полуцелые k не могут характеризовать точечные дефекты в трехмерном пространстве. Поэтому исключение из области определения таких k может привести к потере целого класса дефектов, отличных от известных ТД.

Покажем, что параметр k может быть не только целым, но и полуцелым. Из (2) и условия непolarity нематика (эквивалентность $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$) следует инвариантность конфигураций директора относительно следующих преобразований функций α и β (рис. 1):

$$\begin{aligned}\alpha(\theta) &= \alpha(\theta) + 2\pi m, \\ \beta(\varphi + 2\pi) &= \beta(\varphi) + 2\pi l\end{aligned}\quad (7a)$$

или

$$\begin{aligned}\alpha(\theta) &= -\alpha(\theta) + (2m + 1)\pi, \\ \beta(\varphi + 2\pi) &= \beta(\varphi) + (2l + 1)\pi,\end{aligned}\quad (7b)$$

где m и l – целые числа. Используя условие однозначности

$$\mathbf{n}(\alpha(\theta), \beta(\varphi)) = \mathbf{n}(\alpha(\theta), \beta(\varphi + 2\pi)),$$

получаем $k = l/2$. Условию (7a) удовлетворяют только целые значения k , а условию (7b) – полуцелые.

Теперь рассмотрим структуру дефектов, соответствующих решениям (5), (6). Для этого запишем систему дифференциальных уравнений для

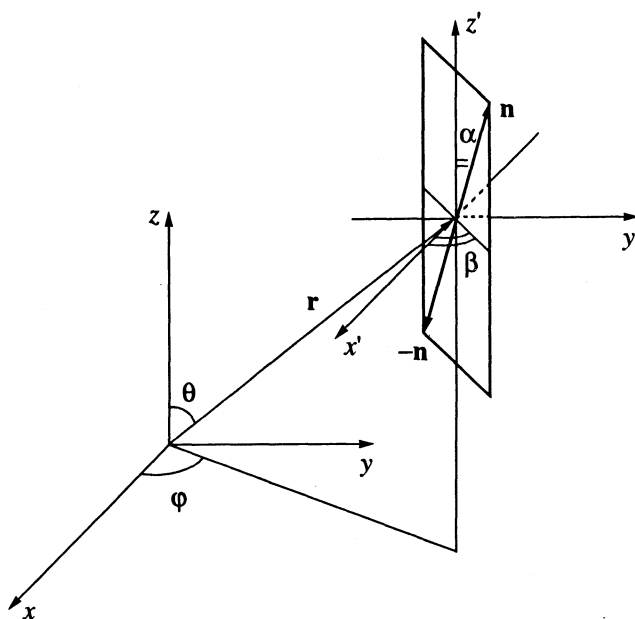


Рис. 1. Координаты произвольной точки нематической среды и директора в лабораторной и локальной системах координат соответственно.

линий поля директора. В цилиндрической системе координат (ρ, φ, z) она имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}d(\ln \rho)/d\varphi &= \operatorname{ctg}(\beta(\varphi) - \varphi), \\ d\rho/dz &= \operatorname{tg} \alpha \cos(\beta(\varphi) - \varphi).\end{aligned}\quad (8)$$

Первое из уравнений (8) определяет структуру в плоскости xy , а второе – пространственные линии директора. Подставляя в (7) выражения для $\alpha^*(\theta)$ и $\beta(\varphi)$, после интегрирования получим

$$\rho_k(\varphi, C_1) = C_1 |\sin(k - 1)\varphi|^{1/(k-1)}, \quad C_1 > 0, \quad (9)$$

$$\frac{dz}{d\rho} = \frac{1 - g(\rho, z)^{2|k|}}{g(\rho, z)^{|k|}} \frac{1}{\cos((k - 1)\varphi)}, \quad (10)$$

где

$$g(\rho, z) = [(\rho^2 + z^2)^{1/2} - z]\rho^{-1}.$$

Из соотношения (9) видно, что в плоскости xy имеется точечная особенность, распределение линий директора вокруг которой совпадает с распределением для двумерных ТД силы k ; линии в этой плоскости симметричны относительно поворотов на углы $\pi/|k - 1|$ для полуцелых k и $2\pi/|k - 1|$ для целых k и при $k > 1$ являются замкнутыми кривыми (рис. 2). Решение дифференциального уравнения (10) приводит к появлению еще одного параметра C_2 , который определяет семейство поверхностей $\rho_k(z, \varphi, C_2)$. Любая пространственная линия поля директора представляет собой сечение одной из поверхностей цилиндров $\rho_k(\varphi, C_1)$ поверхностью $\rho_k(z, \varphi, C_2)$ и характеризуется параметрами C_1 и C_2 . Это означает, что все векторные линии лежат на цилиндрических поверхностях и при одном и том же значении параметра C_1 имеют одинаковую

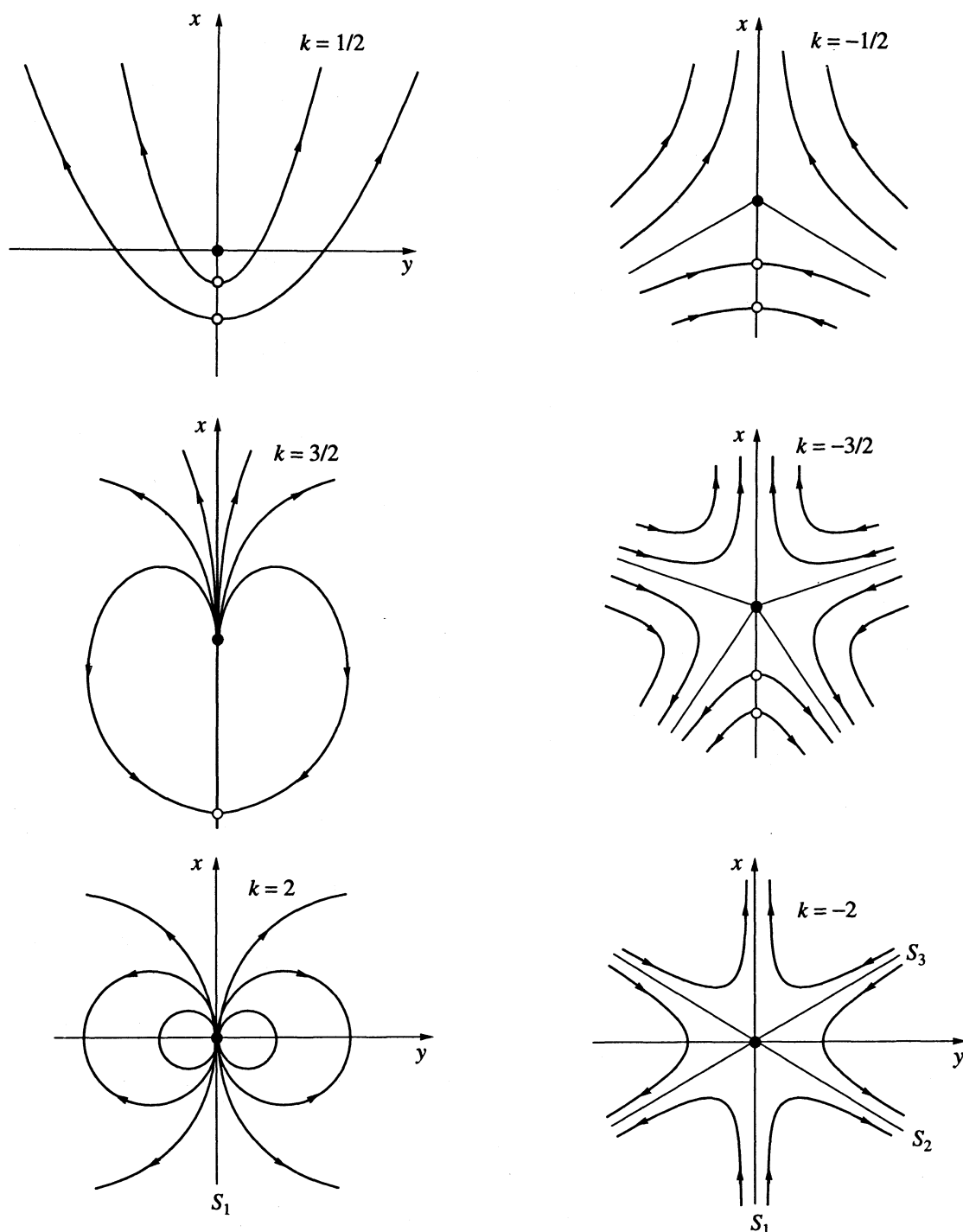


Рис. 2. Схематическое представление некоторых дефектов цилиндрического типа в плоскости xy . Стрелки указывают направление увеличения координаты z вдоль линий директора, S_i – плоскости симметрии.

проекцию на плоскость xy . Поэтому такие структуры в дальнейшем будем называть дефектами цилиндрического типа. Кроме того, из инвариантности уравнений (9), (10) относительно преобразований $y \rightarrow -y$ и $z \rightarrow -z$ следует, что соответствующие сингулярности имеют по меньшей мере две плоскости симметрии – xz и xy , т.е. обладают зеркальной симметрией. Поэтому, если

известна структура поля директора в области $z \geq 0, y \geq 0$, ее можно восстановить во всем пространстве, т.е. ограничиться анализом поведения пространственных линий директора только в этой области. Следует отметить, что в случае нечетных k имеется также симметрия относительно плоскости yz , так что дефекты с $k = (2n + 1)$, $n \in \mathbb{Z}$ являются инверсно-симметричными.

Ограничимся здесь качественным решением данной задачи, используя уравнение (10). Так, при $z > 0$ функция $g(\rho, z) < 1$, следовательно, знак производной $dz/d\rho$ совпадает со знаком $\cos((k-1)\varphi)$. Отсюда легко определить, при каких углах φ положительное приращение координаты ρ приводит к положительному, а при каких – к отрицательному приращению координаты z вдоль векторной линии. Лучи $\varphi^* = \pi(1+2p)/2(k-1)$ (где $p > 0$ – целое число, не превышающее $2|k-1|-1/2$) делят плоскость xy на $2|k-1|$ одинаковых секторов, в каждом из которых сохраняется знак производной $dz/d\rho$, причем $dz/d\rho > 0$ при $0 < \varphi < \varphi^*$, $2\varphi^* < \varphi < 3\varphi^*$, ..., $\pi - (2p+1)\varphi^* < \varphi < \pi$. Отметим, что при $\varphi^* = \pi$ и полуцелых k векторная линия имеет условные экстремумы (значения $k = (4p-1)/2$ соответствуют максимуму по z , а $k = (4p+1)/2$ – минимуму). Существование такого экстремума следует из симметричности векторных линий относительно плоскости xz и нечетного количества секторов в плоскости xy . Таким образом, все рассматриваемые здесь структуры можно схематически изобразить в плоскости, как показано на рис. 2.

Заметим, что изменение знака перед $|k|$ в выражении (5) приводит к изменению знака производной $dz/d\rho$, и для получения конфигураций, соответствующих функциям $\alpha^-(\theta)$, на рис. 2 необходимо только изменить направление стрелок в обратную сторону².

Численное решение дифференциального уравнения (10) для различных значений k позволяет построить пространственные линии поля директора. Рассмотрим некоторые из них, начиная с полуцелых значений k .

1) $k = -1/2$ (рис. 3а). Поверхности $\rho_{-1/2}(\varphi, C_1)$ при фиксированном C_1 представляют собой три гиперболических цилиндра, которые при увеличении C_1 “отодвигаются” от начала координат. Во всех сечениях, параллельных плоскости xy , на оси z имеется особая точка. Таким образом, рассматриваемая здесь сингулярность представляет собой линейную дисклинацию, которая отличается от известной плоской дисклинации силы $-1/2$ более сложной объемной структурой.

2) $k = +1/2$ (рис. 3б). Векторные линии этого дефекта лежат на параболическом цилиндре и при $\varphi = \pi$, как и в предыдущем случае, имеют условный экстремум, в котором координата z достигает своего минимального (для α^+) или максимального (для α^-) значения для данного параметра C_2 . Из рис. 3б видно, что получающаяся при этом линейная дисклинация также обладает объемной структурой и аналогична линейному дефекту силы $1/2$ с плоским распределением директора.

² Функции $-\alpha(\theta, k)$ также являются решениями уравнений равновесия, однако при $k \neq 1$ они не дают качественно новых конфигураций, а соответствуют конфигурациям $\alpha(\theta, k)$, повернутым на угол π вокруг оси z .

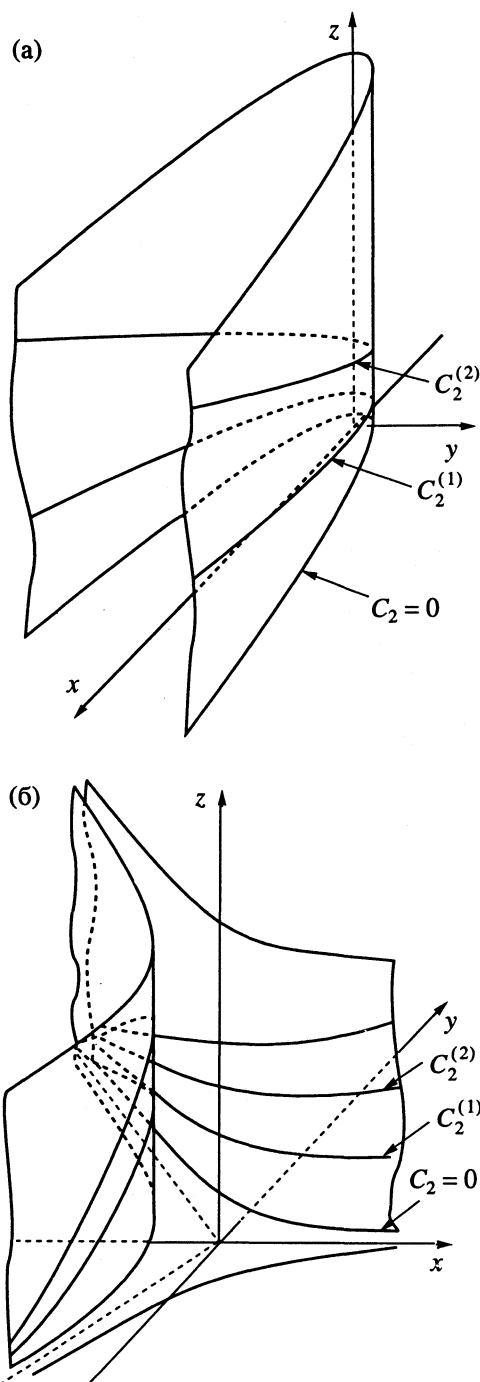


Рис. 3. Структура поля директора дефектов цилиндрического типа с $|k| = 1/2$ для $z > 0$ и $C_0 = 0$; $C_2^{(2)} > C_2^{(1)}$; $k = -1/2$ (а) и $+1/2$ (б).

3) $k = \pm(2p+1)/2$, p – положительные целые числа. На основании приведенного выше анализа частных случаев $|k| = 1/2$, и, зная характер цилиндрических поверхностей $\rho(\varphi, C_1)$ (9), можно построить векторную линию для любого значения p . Получающийся при этом бесконечный ряд конфигураций с линейными особенностями изоморфен

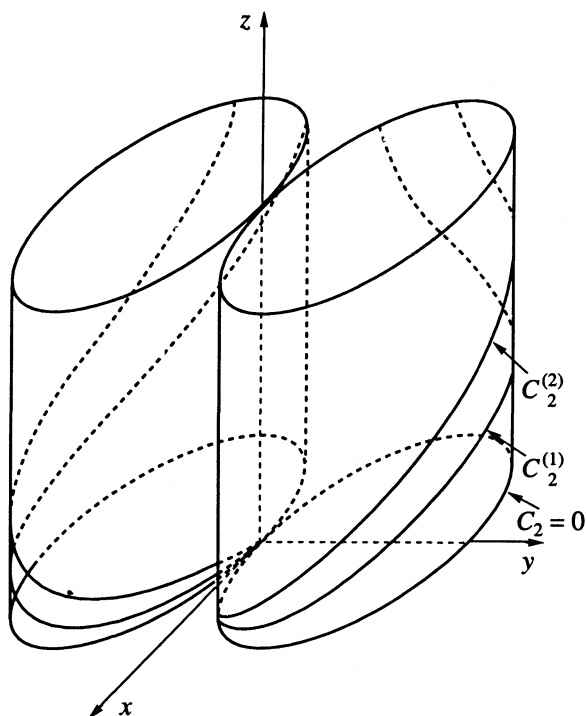


Рис. 4. Структура поля директора дефекта цилиндрического типа с $k = +2$ для $z > 0$ и $C_0 = 0$; $C_2^{(2)} > C_2^{(1)}$.

множеству плоских линейных дисклинаций полуцелых сил, однако отличается от них небольшим симметричным “вытеканием” линий директора вдоль оси z . Как видно из рис. 2, замена знака перед $|k|$ в выражении (5) изменяет пространственную структуру этих дефектов таким образом, что максимум по координате z на линии превращается в минимум, и наоборот. Поэтому при одном и том же полуцелом значении k существует пара таких объемных дисклинаций – одна с минимумом, а другая – с максимумом по z .

Рассмотрим теперь структуру сингулярностей, соответствующих целым значениям k .

1) $k = 2$ (рис. 4). Из численного анализа следует, что все векторные линии расположены на поверхностях пар касающихся своими боковыми сторонами круговых цилиндров. Сингулярность имеется только в плоскости xu и является точечной. Однако в отличие от объемного ТД силы $+2$ с аксиальной симметрией [3] пространственные линии директора не являются замкнутыми: они выходят из начала координат и при $\varphi \rightarrow \pi$ уходят на бесконечность, как показано на рис. 4.

2) $k = -2$. В этом случае векторные линии расположены на гиперболических цилиндрах $\rho_{-2}(\varphi, C_1)$. Поскольку их число четное (рис. 2), симметрия относительно плоскости xz не приводит к появлению условных экстремумов на кривой, и соответствующая особенность также является точечной.

3) $|k| > 2$. При увеличении абсолютного значения k на единицу количество цилиндрических поверхностей $\rho(\varphi, C_1)$ увеличивается на две, что обуславливает возникновение дополнительной плоскости симметрии, проходящей через ось z и “асимптоту”, разделяющую эту пару цилиндров в плоскости xu . Таким образом, получается бесконечный ряд точечных сингулярностей с $(|k - 1| + 1)$ плоскостями симметрии, которые отличаются от аксиально симметричных ТД сил k [3]. Соответствующие линии этих дефектов подобны только в плоскости xu , однако эффект “притяжения” векторных линий к оси z [3], характерный для аксиально симметричной структуры, отсутствует. Кроме того, векторные линии, характеризующиеся одинаковыми значениями параметра C_2 , имеют одинаковую проекцию на плоскость xu , которая совпадает с одной из плоских линий директора.

Как видно из рис. 2, замена знака перед $|k|$ в выражении (5), приводящая к обращению стрелок, в отличие от случая полуцелых k дает такую же конфигурацию, но только повернутую на угол π вокруг оси z .

Из выражения (6) и рис. 2 - 4 следует, что структуры полей директора рассматриваемых здесь инверсно-симметричных ТД с одинаковыми по модулю, но противоположными по знаку значениями k отличаются. Значения $k > 0$ соответствуют точечным дефектам радиального типа (все линии поля директора проходят через особую точку), а $k < 0$ – дефектам гиперболического типа (пространственные линии директора не проходят через особую точку). Следовательно, параметр k можно считать некоторой характеристикой структуры рассматриваемых здесь ТД, аналогичной силе дефекта в двумерном случае.

Таким образом, структура и симметрия дефектов цилиндрического типа полностью определяется дискретным параметром k . Представляет интерес рассмотреть зависимость свободной энергии от этого параметра, которая в одноконстантном приближении имеет вид

$$E = \frac{K}{2} \int_V \{ (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + (\operatorname{rot} \mathbf{n})^2 \} dV, \quad (11)$$

где V – сферический объем радиуса R с центром в начале координат. Подставляя в (11) функции (5), (6) и интегрируя, получаем выражение для энергии в явном виде

$$E(\alpha^+, k) = 4\pi KR|k| \begin{cases} 2, & k = 1, \\ 1 + kJ(k), & k \neq 1, \end{cases} \quad (12)$$

где

$$J(k) = \int_0^\infty \frac{x^{|k|-1} (1 - x^{|k|})}{(1 + x^{|k|})^3} \frac{1 - x}{1 + x} dx > 0. \quad (13)$$

Можно показать, что зависимость $E(\alpha^-, k)$ отличается от (12) только при $k = 1$. Для $k = 1$ функции $\alpha^+(\theta)$ и $\alpha^-(\theta)$ соответствуют радиальному и гиперболическому ежам, энергии которых различны [1].

Так как интегральная функция $J(k)$ является четной и положительной, из выражения (12) следует, что дефекты при $k > 0$ имеют большую энергию, чем дефекты с противоположными по знаку значениями k , как и в случае аксиально симметричных ТД [3]. Значения энергии $E(k)/\pi KR$, полученные с помощью квадратурных формул Гаусса [6] при автоматическом выборе шага интегрирования, представлены в таблице. При расчетах верхний предел интегрирования для $k < 10$ выбирается равным $10^3 - 10^5$, а для $k \geq 19$ достаточно интегрировать от 0 до 10 вследствие быстрого убывания подынтегральной функции при $x \rightarrow \infty$ до нулевого значения. Зависимость от параметра k линейная, причем разность энергий положительных и отрицательных дефектов равна $\Delta E(k) = 8\pi KR k^2 J(k)$. Кроме того, из таблицы видно, что $\Delta E(k)$ достаточно быстро сходится к постоянному пределу $\Delta E_{\text{lim}} = 4\pi KR$ (при $k \geq 10$ величина $|\Delta E(k) - \Delta E_{\text{lim}}|$ не превышает $0.033\pi KR$). Следовательно, $J \approx 1/2k^2$, и соотношение (12) можно представить в виде простой аналитической формулы

$$E(k) \approx 4\pi KR(|k| + \frac{1}{2} \text{sign}(k)), \quad k \neq 1. \quad (14)$$

Отметим, что значение энергии радиального ежа ($k = 1$) не удовлетворяет линейной зависимости (14). Это связано со скачкообразным переходом при $k \rightarrow 1$ от зеркальной симметрии к сферической.

Таким образом, в рамках одного класса решений уравнений равновесия НЖК целые и полуцелые значения параметра k описывают объемные сингулярности различной размерности – точечные и линейные дефекты, обладающие либо инверсной, либо зеркальной симметрией. Все линейные дефекты имеют только две плоскости симметрии независимо от значения k , тогда как точечные – имеют $(|k| - 1) + 1$ плоскостей симметрии. В плоскости xu по структуре поля директора они ничем не отличаются от двумерных ТД, а их энергия прямо пропорциональна силе дефекта. Общей чертой всех рассмотренных структур является то, что векторные линии лежат на цилиндрических поверхностях, что придает им некоторое сходство с плоскими линейными дисклинациями и позволяет предположить связь между этими типами дефектов.

Дисклинации цилиндрического типа при $|k| > 1/2$ более выгодны по сравнению с известными плоскими дисклинациями в НЖК вследствие линейной зависимости энергии от силы и при соответствующей геометрии эксперимента должны наблюдаться чаще. Кроме того, для каждого k существует два типа таких дисклинаций, имеющих

Значения $E^\pm(k)/\pi KR$ для дефектов цилиндрического типа, полученные с точностью $\epsilon = 10^{-5}$

L	$ k $	$E^+(k)/\pi KR$	$E^-(k)/\pi KR$
10^5	1/2	2.8584	1.1416
10^5	1	8	2.6667
10^5	3/2	7.5800	4.4200
10^6	2	9.7168	6.2832
10^5	5/2	11.800	8.2015
10^5	3	13.850	10.150
10^4	7/2	15.885	12.115
10^4	4	17.909	14.091
10^4	9/2	19.926	16.073
10^4	5	21.939	18.061
10^4	11/2	23.949	20.051
10^3	6	25.957	22.043
10^4	13/2	27.963	24.037
10^3	7	29.968	26.032
10^3	15/2	31.972	28.028
10^3	8	33.975	30.025
10^3	17/2	35.978	32.022
10^3	9	37.980	34.0208
10^3	19/2	39.982	36.018
10^3	10	41.984	38.016
10^3	21/2	43.985	40.015
10^2	11	45.987	42.013

Примечание. Знак “+” соответствует дефектам положительной силы, “–” – дефектам отрицательной силы, L – верхний предел интегрирования в выражении (13).

одинаковые энергии. Поэтому следует ожидать, что между ними возможны непрерывные переходы без значительных затрат энергии. Решения (4) для плоских линейных дисклинаций являются частным случаем решений (5), (6) для дефектов цилиндрического типа. При $|k| > 1/2$ последние обладают меньшей энергией по сравнению с плоскими дисклинациями соответствующей силы. Объемные искажения векторных линий представляют собой “вытекание” из плоскостей, перпендикулярных оси z , и связаны с “размораживанием” директора и появлением у него дополнительной степени свободы. Формально это приводит к зависимости его декартовых компонент еще от одной пространственной координаты (θ) по сравнению с двумерной задачей. Вследствие этого топологически устойчивые дисклинации полуцелых сил k и с плоским распределением директора остаются дисклинациями, слегка искажаясь “вытеканием”. Плоские дисклинации с целыми k , которые являются топологически неустойчивыми, “вытекают” полностью, преобразуясь в точечный дефект. Сохранение точечной сингулярности в плоскости xu обусловлено равновероятностью

“вытекания” в положительном и отрицательном направлениях оси z , что в свою очередь связано с соответствующей симметрией уравнений равновесия НЖК.

В заключение отметим, что ТД цилиндрического типа существенно отличаются от известных аксиально-симметричных ТД как по структуре и симметрии, так и по зависимости энергии от силы. Замкнутость линий директора положительных аксиально-симметричных ТД в отличие от линий рассматриваемых здесь ТД не позволяет предполагать возможность непрерывных переходов между данными структурами одинаковой силы, так как при этом неизбежны разрыв векторной линии, удаление одного из ее концов на бесконечность и преодоление связанного с этим большого энергетического барьера.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (93-02-14725).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курик М.В., Лаврентович О.Д. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 154. С. 381.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
3. Кушнарев С.В., Кушнарева Т.В., Першин В.К. // Кристаллография. 1992. Т. 37. С. 994.
4. Chandrasekhar S., Ranganath G. // Adv. Phys. 1986. V. 35. P. 507.
5. Kushnaryova T.V., Kushnaryov S.V., Pershin V.K. European Conf. on Liq. Cryst. and Technology. 7 - 12 March 1993. Flims. Switzerland. Abstracts. P. 155.
6. Бахвалов Ч.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы. М.: Наука, 1987. 600 с.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

УДК 539.1

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ НЕИОННОГО МИЦЕЛЛЯРНОГО РАСТВОРА

© 1994 г. В. А. Лобаскин, В. К. Першин

Челябинский государственный университет

Исследовано фазовое поведение водных мицеллярных растворов неионогенных поверхностно-активных веществ. В приближении жестких мицелл построено феноменологическое осмотическое уравнение состояния раствора. На основе полученного уравнения рассмотрены различные типы фазового поведения изотропных мицеллярных растворов: описаны кривые расслоения с нижней критической точкой и кривые, соответствующие замкнутой двухфазной области. Установлено, что асимметрия кривой расслоения мицеллярной системы определяется параметрами потенциала средней силы, описывающего эффективное межмицеллярное взаимодействие. Показано, что расчетные кривые сосуществования хорошо согласуются с экспериментальными данными для неионных мицеллярных растворов.

Исследование физических свойств неионных мицеллярных растворов не только является важной фундаментальной проблемой, но и представляет практический интерес ввиду разнообразных технических приложений этих объектов. В последнее время значительное число экспериментальных и теоретических работ посвящено выяснению природы наблюдающегося в этих системах фазового перехода расслоения и описанию сопровождающих расслоение критических явлений [1 - 6]. При концентрациях амфифила выше критической концентрации мицеллообразования и температурах выше точки помутнения система амфирил-вода расслаивается на два изотропных мицеллярных раствора с различным содержанием амфифила.

Экспериментально показано, что в некоторых из растворов мицеллярные параметры – размер и форма мицелл – остаются практически неизменными в широком интервале температур вплоть до критической точки [2, 3]. Последнее позволяет перейти от попыток интерпретации критического поведения в рамках модели мицеллярного роста к рассмотрению межмицеллярных взаимодействий. Формирование при нагревании изотропного раствора фазы с высокой концентрацией мицелл свидетельствует о возрастании эффективного межмицеллярного притяжения с температурой [1 - 3].

Свойства эффективного межмицеллярного взаимодействия обсуждались в ряде работ [2, 3, 7], в [1, 2] отмечена аналогия между расслоением изотропной мицеллярной системы и расслоением жидкой смеси и предложено рассматривать раствор как флюид взаимодействующих жестких частиц. В [8] для анализа фазового поведения мицеллярного раствора используется феномено-

логический подход, обобщающий модель Вандер-Ваальса.

Цель данной работы – построение уравнения состояния мицеллярного раствора с учетом межмицеллярных взаимодействий и рассмотрение на его основе процесса фазового разделения в многокомпонентных системах.

Мицеллярный раствор в модели твердых сфер. Пусть концентрация амфифила в растворе c , удовлетворяет условию $c \gg \text{ККМ}$, где ККМ – критическая концентрация мицеллообразования. Тогда можно считать, что практически все молекулы амфифила организованы в мицеллы. Полную концентрацию амфифила запишем в приближении двух состояний [9]

$$c = n_m t + n_m M, \quad (1)$$

где n_m , t и n_m , M – концентрации и молекулярные массы мономеров и мицелл соответственно. В этом приближении $n_m \approx c/M$ и $n_m = \text{ККМ}/t$. В дальнейшем будем полагать, что размеры и форма мицелл слабо зависят от концентрации и не изменяются с температурой вплоть до критической точки и каждая из них представляет собой твердую сферу фиксированного радиуса r_0 .

Критические концентрации амфифила в растворах $C_i E_j$, как правило, не превышают 10 мас. %, и даже в окрестности точки расслоения мицеллярная система остается разреженной. При малых значениях мольной доли поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворе доля молекул сольвента, участвующих в гидратации, также невелика. Поэтому, принимая во внимание малость молекул воды по сравнению с мицеллами, растворитель в межмицеллярном пространстве можно считать непрерывной средой, через которую осуществляется взаимодействие гидратированных

мицелл друг с другом. В этом случае осмотическое уравнение состояния можно представить в виде вириального ряда [10]

$$P = RTn_m + RTn_m (1 + Bn_m + Cn_m^2 + \dots). \quad (2)$$

Здесь P – осмотическое давление, R – универсальная газовая постоянная, B и C – второй и третий вириальные коэффициенты соответственно. Феноменологическое уравнение состояния мицеллярного раствора обсуждалось ранее в [8], где, в отличие от настоящей работы, объем мицелл учитывался так же, как в модели Ван-дер-Ваальса, и в уравнении отсутствовал член, описывающий осмотическое давление раствора мономеров.

Для разбавленного раствора ограничимся рассмотрением только парных взаимодействий и второго вириального коэффициента, который в случае центральных сил определяется интегралом [11]

$$B(T) = \int_0^{\infty} (\exp(-u(r)/kT) - 1) r^2 dr, \quad (3)$$

где $u(r)$ – потенциал, соответствующий эффективному межмицеллярному взаимодействию, r – расстояние между центрами частиц.

Для рассматриваемой задачи определяющими являются взаимодействия растворитель–мицелла и мицелла–мицелла. Вклад первого в потенциал средней силы обусловлен гидратацией амфифильных молекул, и это опосредованное водой взаимодействие зависит от температуры. Оно приводит к ослаблению сил притяжения между мицеллами из-за эффективного отталкивания, возникающего при перекрывании их гидратных оболочек [7]. Для сферических частиц, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, потенциал зависит только от расстояния между их центрами. Кроме того, каждая мицелла непрозрачна для полей других мицелл, и поэтому “чувствует” только поле ближайших соседей. Для описания такого взаимодействия используем псевдопотенциал в виде треугольной ямы

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon(g - r/\sigma)/(g - 1), & \sigma < r < g\sigma \\ 0 & r > g\sigma, \end{cases} \quad (4)$$

где $\sigma = 2r_0$ – эффективный диаметр мицеллы, $\varepsilon = \varepsilon(T)$ – зависящая от температуры энергия взаимодействия соприкасающихся частиц, g – радиус действия сил в единицах σ , который в мицеллярной системе вследствие непрозрачности частиц ограничен величиной $g\sigma \sim n_m^{-1/3}$, соответствующей среднему расстоянию между ними.

Подставляя псевдопотенциал (4) в (3), находим

$$B(T) = (16/3) \pi r_0^3 + \int_{\sigma}^{g\sigma} (\exp(-(\varepsilon(T)/kT)(g - r/\sigma)/(g - 1))) r^2 dr.$$

После интегрирования получим [12]

$$B(T)/B_0 = 1 + (g^3 - 1) + 3T^* (g - 1)^2 \times \\ \times [2T^* (g - 1) + (g + 1)] - 3T^* (g - 1) \times \\ \times [2(T^*)^2 (g - 1)^2 + 2T^* (g - 1) + 1] \Delta, \quad (5)$$

где $B_0 = (16/3) \pi r_0^3$, $T^* = kT/\varepsilon$, $\Delta = \exp(\varepsilon/kT) - 1$.

Далее, учитывая экранирование мицеллярного поля, заменим в (5) величину g на $(3n_m B_0/2\pi)^{-1/3}$ и рассмотрим поведение функции $B(n_m, T)$:

$$B(n_m, T) = E_1(T)n_m^{-1} + E_2(T)n_m^{-2/3} + \\ + E_3(T)n_m^{-1/3} + E_4(T). \quad (6)$$

Здесь

$$E_1(T) = (2\pi)(1 + T^* + 2(T^*)^2 - 2(T^*)^3 \Delta), \\ E_2(T) = (12\pi^2 B_0)^{1/3} (T^* - 8(T^*)^2 - 2(T^*)^2 \Delta + 6(T^*)^3 \Delta), \\ E_3(T) = (18\pi B_0^2)^{1/3} (T^* (1 - \Delta) + 4(T^*)^2 (1 + \Delta) - \\ - 6(T^*)^3 \Delta), \\ E_4(T) = B_0 + 3T^* B_0 ((1 - 2T^*)(1 + \Delta) + 2(T^*)^2 \Delta).$$

В области малых концентраций в выражении (6) доминирует слагаемое, пропорциональное n_m^{-1} , а при больших плотностях, когда $(3n_m B_0/2\pi) \approx 1$, члены порядка n_m^{-1} , $n_m^{-2/3}$ и $n_m^{-1/3}$ сравнимы по величине и функция $B(n_m, T)$ ведет себя как степенная функция n_m^{-q} ($1 < q < 2$). С учетом этого представим функцию $B(n_m, T)$ в виде

$$B(n_m, T) = B_0 - a(T)n_m^q, \quad (7)$$

где q – эффективный показатель, который при $(3n_m B_0/2\pi) \ll 1$ будем считать постоянным, $a(T)$ – коэффициент, зависящий от температуры. Такая замена обеспечивает хорошее приближение функции $B(n_m, T)$ (5) в области малых концентраций (рис. 1) и позволяет последовательно провести аналитические вычисления [8].

Перепишем уравнение состояния (2) с учетом соотношений (1), (7)

$$P = RT(KKM/m + c/M + B_0(c/M)^2 + a(T)(c/M)^q) \quad (8)$$

и перейдем к его анализу.

Сначала, задавая различные значения $a(T)$ при фиксированном q , исследуем поведение изотерм уравнения (8). В зависимости от величины $a(T)$ для любых $1 < q < 2$ получим три качественно различных типа изотерм и восприимчивостей $(\partial P/\partial c)_T^{-1}$. 1) При $a(T) \geq 0$ функция $P(c)$ монотонно возрастает во всем интервале концентраций, а восприимчивость $\chi_T = (\partial P/\partial c)_T^{-1}$ монотонно

убывает. 2) При $a(T_c) \leq a(T) < 0$ кривая $\Pi(c)$ при монотонном возрастании имеет точку перегиба, а χ_T – максимум. 3) В точке $a(T_c)$ восприимчивость χ_T расходится, и при $a(T) < a(T_c)$ функция $\Pi(c)$ становится убывающей на некотором отрезке $c' - c''$, а сжимаемость в этом интервале отрицательна. Чтобы исключить нефизическую часть изотермы, необходимо приравнять друг к другу химические потенциалы растворенного вещества в сосуществующих фазах [11].

Параметры критической точки определяются путем совместного решения уравнений $(\partial \Pi / \partial c)_T = 0$, $(\partial^2 \Pi / \partial c^2)_T = 0$ и уравнения состояния (8):

$$c_c / M = \frac{q-1}{2B_0(2-q)}, \quad (9a)$$

$$RT_c = \frac{a(T_c)q(q-1)^{q-1}}{(2B_0)^{q-1}(2-q)^{q-2}}, \quad (9б)$$

$$P_c = RT_c KKM / m + a(T_c) \frac{(q-1)^q(1-q)}{2(2B_0(2-q))^q}. \quad (9в)$$

Значения c_c , $a(T_c)$ в (9а), (9б) совпадают с полученными в [8] при $q \rightarrow 1$, в то время как в выражении для P_c (9в) слагаемое, относящееся к раствору мономеров, обуславливает существенное отличие от прежних результатов. Последнее связано с тем, что число свободных молекул ПАВ в слабом растворе сравнимо с числом мицелл.

Для того чтобы исследовать влияние параметра q на свойства изотермы, рассмотрим асимптотики уравнения (7). Предел $q = 1$ отвечает большим значениям g , когда средняя длина экранирования намного превосходит диаметр мицеллы. Эта возможность реализуется в сильно разбавленных растворах, когда расстояние между частицами велико, а псевдопотенциал обладает дальнедействующими свойствами. Из (9а) – (9в) следует, что в этом случае критическая концентрация и критическое давление минимальны. Переход в уравнении (7) к пределу $q = 2$ соответствует короткодействующим силам или существенному экранированию в концентрированном растворе. Критические величины c_c и P_c при этом принимают наибольшие возможные значения.

Кривая сосуществования. Рассмотрим теперь фазовую диаграмму мицеллярной системы. Для ее построения в координатах c , T кроме уравнения состояния необходимо задать также функцию $a(T)$ и значение параметра q .

Температурная зависимость псевдопотенциала и обусловлена уменьшением гидратных оболочек мицелл при нагревании раствора, которое приводит к ослаблению отталкивания между ними. Глубина потенциальной ямы $\epsilon(T)$ при этом увеличивается. Полагая, что температурный множитель $a(T)$ в (8) связан с коэффициентом $E_1(T)$ при n_m^{-1} в (6) как $a(T) = AE_1(T)$ (A – постоянный

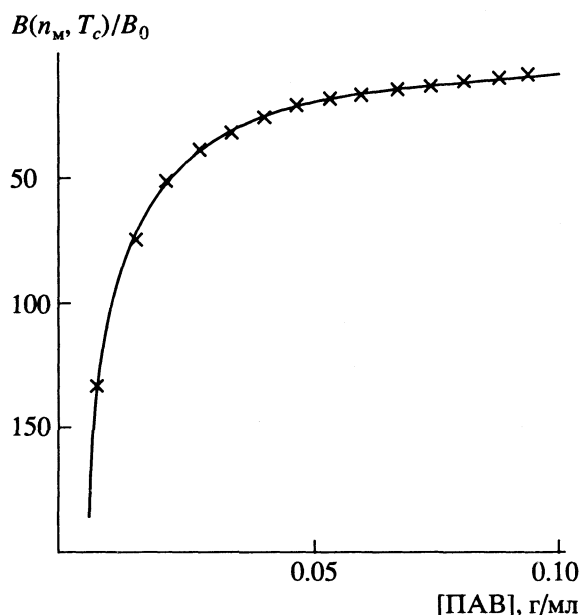


Рис. 1. Аппроксимация кривой $B(n_m, T_c)$ (6) функцией $B(n_m, T_c)$ (7): точки – значения $B(n_m, T_c)/B_0$ (6) при $\epsilon(T) = 2RT_c$; сплошная линия – функция $B_0 - a(T)n_m^q/B_0$ (7), $q = 1.05$. По оси абсцисс отложены значения концентрации ПАВ (на примере раствора $C_{12}E_8-H_2O$ (см. рис. 4)).

множитель), находим, что $a(T)$ также растет по модулю при возрастании T . Следовательно, критическая точка (c_c, T_c) (9) является нижней точкой расслоения, так как при $a(T) < a(T_c)$ каждому значению давления и температуры соответствуют два устойчивых состояния с различными концентрациями амфифила c_1 и c_2 ($c_1 < c_2$). Две ветви кривой сосуществования выходят из точки c_c, T_c , и с ростом $|a(T)|$ увеличивается и расстояние между ними.

Численный анализ показывает, что поведение параметра порядка в двухфазной области $\phi = (c_2 - c_1)/c_c$ при любых $1 < q < 2$ описывается степенным законом $\phi = Dt^\beta$ ($t \rightarrow 0$), где D – численный коэффициент, $t = (T_c - T)/T_c$ – относительная температура, $\beta = 1/2$ – критический показатель среднеполевой теории. Значение D определяется здесь видом функции $a(T)$ при $t > 0$. В пределе $t \rightarrow 0$ кривая $c(T)$ симметрична относительно c_c , при повышении температуры ветвь $c_1(T)$ приближается к вертикальной линии $c = KKM$, а $c_2(T)$ уходит в область больших концентраций.

Асимметрия кривой расслоения при $t > 0$ описывается законом $((c_2 + c_1) - 2c_c = Ft^{1-\alpha})$, где α – критический показатель теплоемкости, $\alpha \approx 0$. Исследование формы кривой при варьировании параметра q показывает, что случаю $q \rightarrow 1$ ($q - 1 \sim 10^{-2}$) отвечают резко асимметричные линии $c(T)$ с критической точкой в области малых концентраций. При больших $q \sim 1.3 - 1.5$ получаем из (8) кривые со слабой асимметрией.

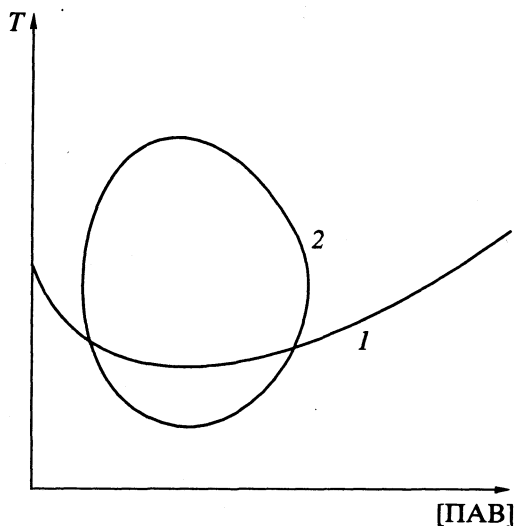


Рис. 2. Фазовые диаграммы изотропного мицеллярного раствора с нижней критической точкой (1) и с замкнутой двухфазной областью (2).

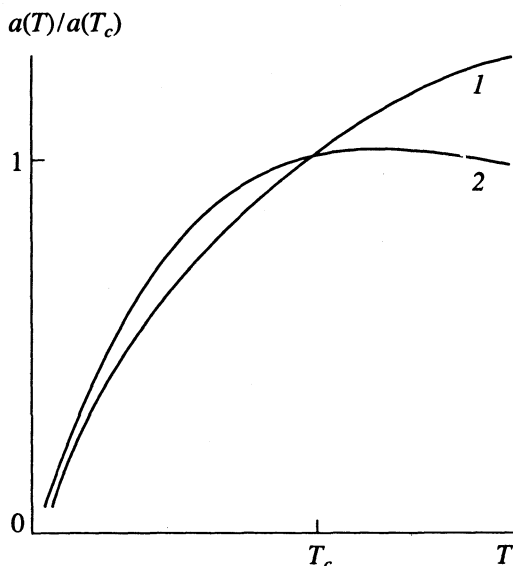


Рис. 3. Вид функции $a(T)$ для диаграмм 1 и 2, приведенных на рис. 2.

Из численного анализа уравнения (8) и соответствующих кривых сосуществования следует, что в зависимости от вида функции $\epsilon(T)$ для любых $1 < q < 2$ возможны два типа фазовых диаграмм мицеллярного раствора. На рис. 2 (кривая 1) приведена линия расслоения, полученная с монотонно возрастающей функцией $\epsilon(T)$, а кривая 2 на рис. 2 демонстрирует замкнутую двухфазную область, возникающую в результате ослабления эффективного притяжения при $T > T_c$. В первом случае область сосуществования двух фаз ограничена только нижней критической точкой, во втором – существует также верхняя критическая температура, выше которой система вновь становится однородной. (На рис. 3 приведен вид

функции $a(T)$ для этих двух диаграмм.) Подобное возвратное поведение характерно для бинарных жидких смесей и термотропных нематиков [13].

Существование фазовых диаграмм с верхней точкой расслоения растворов неионных ПАВ установлено в экспериментах [9], а механизм такого возвратного перехода обсуждается в [7]. В данном случае немонотонное изменение параметра порядка при нагревании обусловлено температурной зависимостью энергии эффективного межмицеллярного взаимодействия. Исходя из этого, можно предположить существование возвратных переходов и в лиотропных мезофазах.

Анализ экспериментальных данных. Подробные экспериментальные данные о системах $C_{12}E_8$ –вода и $C_{12}E_6$ –вода (додецил окта- и гексаоксигликоль моноэфиры), приведенные в работах [1–6], позволяют провести детальные исследования в рамках модели жестких сфер. При расчетах в уравнение (8) вводятся значения критической концентрации мицеллообразования ККМ, критической концентрации расслоения c_c , молекулярной массы мицелл и мономеров m и M и температуры в точке помутнения T_c . Величина q и функция $\epsilon(T)$ варьируются с целью подгонки экспериментальной кривой расслоения, при этом параметр B_0 также считается переменным. В [8] анализ экспериментальных данных включает расчет параметра q по взятым из опыта величинам B_0 .

На рис. 4 приведены расчетные кривые сосуществования для растворов $C_{12}E_8$ – H_2O и $C_{12}E_8$ – D_2O . Для этих систем характерны низкая критическая концентрация, сильная асимметрия кривой сосуществования и быстрый рост параметра порядка (разности концентраций в сосуществующих фазах) [1, 2, 4–6]. Наилучшая аппроксимация экспериментальных кривых получена при $q \approx 1.05$. Как показано выше, величинам $q \approx 1$ соответствуют значения $g \gg 1$ в (5), когда радиус действия сил значительно превышает размер мицеллы. Таким образом, расслоение при малых концентрациях возможно в рассматриваемой системе только в том случае, если на больших расстояниях силы притяжения доминируют.

Параметры треугольной потенциальной ямы найдены путем аппроксимации линии $B(n_m, T_c)$ (6) функцией (7) в интервале концентраций $c = 0.001 - 0.1$ г/см³. Оценка энергии взаимодействия мицелл $\epsilon(T_c)$ дает величину $\epsilon(T_c) \sim 2RT_c \approx 6$ кДж/моль на расстоянии $r = 35$ Å. Оценка радиуса мицеллы из параметра B_0 дает результат, заниженный по сравнению с экспериментальным значением (расчет – $r_0 \approx 17$ Å для $C_{12}E_8$, эксперимент – $r_0 \approx 33$ Å [3]). Как следует из (9а), это связано с малостью параметра q . Задавая более высокие значения q ($q \sim 1.4$), можно получить лучшую оценку r_0 [8], однако при этом кривая сосуществования плохо соответствует наблюдаемой в экспериментах.

Анализ формы расчетной линии расслоения позволяет предсказать возможные отклонения критического поведения мицеллярной системы от универсальных законов. Так, исследование асимметрии кривой для $C_{12}E_8-H_2O$ показывает, что эффективный критический показатель α в интервале относительной температуры $t = 10^{-4} - 10^{-2}$ достигает величины $\alpha_{eff} = -0.04 \pm 0.01$, в то время как его среднеполевое значение $\alpha = 0$. Показатель $\beta_{eff} \approx 0.46$ также отличается от среднеполевого $\beta = 0.5$ в интервале $t = 10^{-4} - 10^{-2}$, соответствующем типичным пределам интерполяции в эксперименте.

Таким образом, для описания основных особенностей поведения неионного мицеллярного раствора вблизи нижней точки расслоения изотропный раствор был представлен в виде газа жестких сферических частиц, силы взаимодействия между которыми зависят от температуры. Было получено феноменологическое осмотическое уравнение состояния, позволяющее описать фазовое расслоение раствора. В рамках предложенной модели показано, что:

1) мицеллы в разреженном растворе можно рассматривать как самостоятельно взаимодействующие структурные единицы, а влияние замены растворителя свести к изменению констант потенциала;

2) псевдопотенциал эффективного межмицеллярного взаимодействия можно представить в виде потенциальной ямы с малой глубиной и характерным размером порядка среднего расстояния между мицеллами ($r \sim 10r_0$). При этом псевдопотенциал описывает отталкивание при низких температурах, где вода является хорошим растворителем для гидрофильных цепочек молекул амфифила, и притяжение, возникающее при высоких температурах в результате сочетания действия ван-дер-ваальсовских сил между углеводородными ядрами мицелл с эффектом ослабления гидратации гидрофильных цепочек;

3) температурная зависимость псевдопотенциала межмицеллярного взаимодействия определяет вид кривой расслоения, которая может оказаться замкнутой при недостаточно быстром росте эффективного притяжения с температурой;

4) сильная зависимость мицеллярных сил от температуры в окрестности критической точки влияет на наблюдаемые значения критических индексов, обуславливая их отличие от значений, соответствующих однокомпонентным системам;

5) рассчитанные в рамках модели жестких мицелл кривые расслоения хорошо согласуются с экспериментальными данными для неионных мицеллярных систем $C_{12}E_7$ -вода.

Для аппроксимации экспериментальных данных в настоящей работе использовалась предельно упрощенная модель потенциала. Однако, как видно из приведенного анализа, ряд характерных

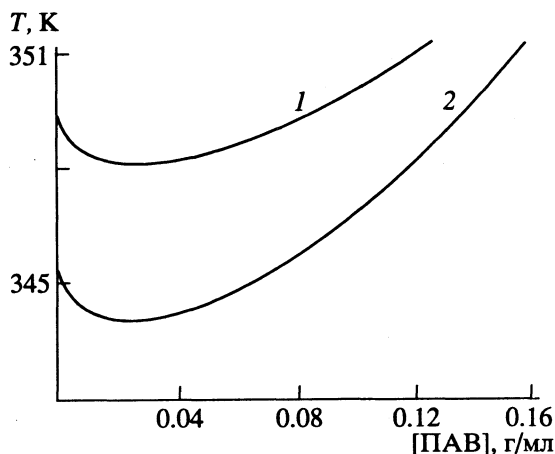


Рис. 4. Расчетные кривые расслоения для растворов $C_{12}E_8-H_2O$ (1) и $C_{12}E_8-D_2O$ (2) ($q = 1.05$).

свойств неионного мицеллярного раствора можно описать в рамках данного подхода независимо от конкретных механизмов взаимодействия. Согласие результатов модели жестких сфер с экспериментальными данными позволяет считать, что на основе вириального уравнения состояния при последовательном рассмотрении действующих в растворе сил может быть дано адекватное описание критических свойств мицеллярных систем.

Авторы признательны Фонду Сороса (Soros Foundation) за финансовую поддержку настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Degiorgio V., Piazza R., Corti M., Minero C. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 5. P. 1025.
2. Corti M., Minero C., Degiorgio V. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 2. P. 309.
3. Magid L., Triolo R., Jonson J.S. // Ibid. 1984. V. 88. № 12. P. 5730.
4. Hamano K., Kaneko T., Fukuhara K., Kuwahara N. // Int. J. Thermophys. 1989. V. 10. № 2. P. 389.
5. Cantu L., Corti M., Degiorgio V. et al. // J. Coll. Interface Sci. 1987. V. 116. № 2. P. 384.
6. Wilcoxon J., Schaefer D., Kaler E. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 3. P. 1909.
7. Reatto L., Tau M. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 108. № 2. P. 292.
8. Лобаскин В.А., Першин В.К. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 311.
9. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. М.: Химия, 1992.
10. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 2. P. 276.
11. Нестеров А.Е., Лунатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984.
12. Fowler R.H., Graben H.W., De Roceo A., Feinberg M.J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 3. P. 1083.
13. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

УДК 539.1

ТЕПЛОВЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ МИЦЕЛЛ С ПЕРЕНОСОМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

© 1994 г. А. В. Затовский, А. В. Звелиндовский

Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова

Изучены коллективные возбуждения слабого раствора сферических мицелл, моделируемых раствором капель несмешивающихся жидкостей. Развита корреляционная теория тепловых флуктуаций для гидродинамических полей капли сжимаемой жидкости, взвешенной в сжимаемом растворителе. Сформулированы граничные условия с учетом случайных тепловых источников и переносом молекул поверхностно-активных веществ на границе раздела жидкостей. Получены точные в предложенном гидродинамическом подходе выражения для корреляционных функций флуктуаций полей скорости и плотности масс мицеллы, а также для динамического структурного фактора.

Структуре и равновесным физическим свойствам мицелл и микроэмульсий посвящено большое число публикаций [1 - 3]. Тепловое движение молекул таких объектов обладает отличительными особенностями по сравнению с однородными простыми жидкостями или растворами и проявляется при анализе широкого круга физических явлений. Для изучения динамических процессов в этих системах в качестве зонда часто используют внешнюю силу, которая слегка выводит систему из равновесия, а затем измеряют зависящий от времени линейный отклик на эту силу или его спектр. Во всех случаях исследуются динамические свойства спонтанных флуктуаций относительно равновесного состояния, а описание отклика можно провести с помощью временных или пространственно-временных корреляционных функций. Если длина волны зондирующего жидкость излучения превышает сотню атомных расстояний, то традиционно спектры рассеяния описываются на основе гидродинамических уравнений. По мере усложнения структуры молекул жидкости и уменьшения длины волны излучения гидродинамические уравнения дополнялись новыми коллективными переменными или дисперсией кинетических и термодинамических коэффициентов [4].

Методами компьютерного моделирования теплового молекулярного движения жидкостей подтвердили существовавшее представление о его коллективном характере и установили применимость обычной гидродинамики в области времен, соответствующих примерно десяти столкновениям на частицу, и на расстояниях порядка нескольких их диаметров [5 - 7]. В связи с этим для низкочастотных тепловых возбуждений растворов мицелл или везикул и микроэмульсий оправдано феноменологическое описание на основе гидродинамических уравнений.

Микроэмульсии образуются в смесях двух нерастворимых жидкостей с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ). При критической концентрации ПАВ термодинамически выгодным является образование мицелл – капелек одной жидкости в другой, границы которых насыщены молекулами ПАВ. В растворах молекул, способных упаковываться в двухслойную мембрану, образуются везикулы. Тепловые возбуждения микроэмульсий можно описать феноменологически, моделируя их слабыми растворами мелких капель в среде растворителя. В этом случае можно использовать газовое приближение, в рамках которого эмульсионные капли считаются слабозаимодействующими, и можно изучать возбуждения одной отдельно взятой капли, мицеллы, везикулы. В данной работе ограничимся изучением слабого раствора сферических мицелл или везикул.

В имеющихся публикациях [8 - 15] изучались законы дисперсии возбуждений, связанные с релаксацией формы поверхности мицеллы к равновесной или капиллярные возбуждения везикул. Среди коллективных возбуждений выделялись также вклады, которые определяются локальной поверхностной энергией, концентрационными модами и гидродинамическими течениями как в объеме, так и в приповерхностном слое. Ранее нами [13 - 16] была построена корреляционная теория тепловых флуктуаций для гидродинамических полей капли сжимаемой жидкости, взвешенной в сжимаемом растворителе. Изучение спектров корреляционных функций (КФ) билинейных комбинаций гидродинамических полей основано на флуктуационно-диссипативной теореме (ФДТ) [17]. Плотности случайных полей, генерирующих тепловые флуктуации, считались распределенными как по объему капли, так и вне его, а учет нормальной к поверхности раздела

случайной силы приводил к флуктуациям формы поверхности раздела.

Спектральные плотности КФ гидродинамических полей содержат все коллективные возбуждения мицеллы, связанные с флуктуационными движениями поверхности и свойствами приповерхностных течений. Их анализ [13], основанный на сильных неравенствах между размерами капли, глубиной проникновения вязкой волны и длиной звуковой волны, существенно зависит от порядка предельных переходов. Отметим лишь, что частотные спектры в каждом из случаев значительно упрощаются и для фиксированной сферической гармоники представимы в виде комбинации конечного числа лоренцианов с параметрами, зависящими от физических характеристик капли и окружения.

В данной работе построена корреляционная теория гидродинамических флуктуаций слабого раствора мицелл с учетом динамических изменений плотности молекул ПАВ. Наряду с нормальными к поверхности раздела составляющими случайных сил введены их тангенциальные составляющие, приводящие к перенормировке вкладов объемных, поверхностных и концентрационных мод в спектральные плотности КФ гидродинамических полей. Графически представлены результаты изучения поведения динамического структурного фактора при различных параметрах модели.

Уравнения движения и граничные условия. Будем считать, что уравнения движения для флуктуационных полей скорости v , плотности и давления являются линеаризованными уравнениями Навье–Стокса с постоянными коэффициентами сдвиговой и объемной вязкости и содержат спонтанные напряжения

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta p + \rho \operatorname{div} v &= 0, \\ \rho \frac{\partial v_l}{\partial t} &= -c^2 \nabla_l \delta p - \eta \operatorname{rot}_l \operatorname{rot} v + \\ &+ \left(\frac{4}{3} \eta + \zeta \right) \nabla_l \operatorname{div} v + \nabla_n \sigma'_{ln}, \end{aligned} \quad (1)$$

где c – скорость звука, ρ – равновесная плотность. Для капли жидкости гидродинамические параметры и переменные снабдим индексом 1, а для внешней жидкости растворителя – 2. Поверхность границы раздела испытывает малые отклонения вблизи сферы радиусом R_0 , эти радиальные отклонения представим в виде разложения по сферическим гармоникам

$$R(\theta, \varphi, t) = R_0 \left(1 + \sum_{lm} u_{lm}(t) Y_{lm}(\theta, \varphi) \right), \quad l \geq 2. \quad (2)$$

Суммирование в (2) начинается с $l = 2$, так как значение $l = 0$ соответствует равномерному расширению капли, а член $l = 1$ – смещению капли

как единого целого, при котором ее энергия не изменяется. Предельное значение индекса суммирования $l_{\max} \sim \pi R_0/a$, где a – межатомное расстояние. Индекс l пробегает значения от $-l$ до l . В нашем феноменологическом описании граница раздела считается бесконечно тонкой и характеризуется плотностью поверхностной энергии g , которую можно представить в виде разложения по локальным радиусам кривизны R_1 и R_2 границы раздела:

$$g = \alpha - \beta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 + \frac{\bar{\kappa}}{R_1 R_2}. \quad (3)$$

Это разложение необходимо учитывать в условиях экстремально малых значений коэффициента поверхностного натяжения при добавлении в смесь нерастворимых жидкостей ПАВ. Подробное обсуждение разложения по инвариантам радиусов кривизны приведено в [10]. Заметим лишь, что наличие в разложении (3) члена с коэффициентом β , меняющего знак при изменении знака радиусов кривизны, отражает тот факт, что жидкости, разделенные границей мицеллы, являются различными. Поэтому для мицелл можно считать $\beta > 0$, если радиус кривизны отсчитывается изнутри мицеллы. Для везикул $\beta = 0$, а разложение имеет физический смысл, если $\kappa > 0$, $2\kappa + \bar{\kappa} > 0$. Эти условия гарантируют положительную определенность полной поверхностной энергии при малых радиусах, а распределение мицелл по размерам имеет максимум при R_0 при условии $kT/(2\kappa + \bar{\kappa}) \ll 1$. При наличии ПАВ коэффициент поверхностного натяжения является функцией концентрации этого вещества и малые отклонения концентрации от равновесной представим в виде разложения, аналогичного (2):

$$\begin{aligned} n^s(\theta, \varphi, t) &= n^s + \delta n^s = \\ &= n^s \left(1 + \sum_{lm} v_{lm}(t) Y_{lm}(\theta, \varphi) \right), \quad l \geq 1. \end{aligned} \quad (4)$$

Наличие на границе раздела капли и растворителя пленки адсорбированного вещества может существенно изменить гидродинамические свойства поверхности раздела. При изменении формы поверхности, сопровождающем движение объемных жидкостей, происходит растяжение или сжатие этой поверхности, что приводит к изменению концентрации адсорбированного вещества. Эти изменения приводят к появлению дополнительных сил, которые следует учесть в граничных условиях. Граничные условия для гидродинамических полей существенно дополняются членами, зависящими от поверхностной плотности импульса $\rho_s v^s$ и кривизны. Линеаризованные граничные условия детально обсуждались в [10, 11], мы лишь дополним эти условия случайными поверхностными

силами, определяемыми разностью приповерхностных напряжений:

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}^s, \quad \mathbf{v}_r^s = \dot{r}, \quad (5)$$

$$\rho_s \frac{\partial v_r^s}{\partial t} + \sum_{lm} \frac{\alpha_l}{R_0} (l(l+1) - 2) u_{lm} Y_{lm} =$$

$$= \delta p_1 - \delta p_2 + \sigma_{rr}^{(2)} - \sigma_{rr}^{(1)} + f_r, \quad (6)$$

$$\rho_s \frac{\partial v_t^s}{\partial t} = (\sigma'_{ik} n_k)_t^{(2)} - (\sigma'_{ik} n_k)_t^{(1)} + \frac{\partial \alpha}{\partial n^s} \nabla_t \delta n^s + f_t, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \delta n^s}{\partial t} + n^s \nabla_t v_t^s = 0, \quad (8)$$

где

$$\sigma_{rr}^{(j)} = 2\eta_j \frac{\partial v_{jr}}{\partial r} + (\zeta_j - \frac{2}{3}\eta_j) \operatorname{div} \mathbf{v}_j, \quad (9)$$

$$(\sigma'_{ik} n_k)_t^{(j)} = \eta_j \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \right) v_{jt} + \eta_j \nabla_t v_{jr},$$

$$\alpha_l \equiv \alpha - \frac{2\beta}{R_0} + \frac{\kappa l(l+1)}{R_0^2}, \quad (10)$$

$p_1 = \delta p_1 + p_0 + 2\alpha/R_0$, $p_2 = \delta p_2 + p_0$, p_0 — давление при $r = \infty$ и $\delta p_i = c_i^2 \delta \rho_i$, c — скорость звука, α — коэффициент поверхностного натяжения, характеризующий бесконечно тонкую поверхность раздела. Здесь индексами r и t обозначены радиальная и касательная составляющие векторов в сферической системе координат с началом в центре равновесной капли. Уравнение (8), в соответствии со сказанным выше, определяет сохранение поверхностной концентрации.

Поскольку линейное приближение подразумевает малость смещений u по сравнению с единицей, все граничные условия следует рассматривать при $r = R_0$. Удобно перейти к фурье-компонентам по времени, оставляя для них прежние обозначения и заменяя дифференцирование по времени умножением на $-i\omega$.

Вследствие линейности гидродинамических уравнений для поля скорости и давления и линейности граничных условий, полное решение краевой задачи для неоднородных уравнений будем искать в виде суммы двух вкладов. Пусть первый удовлетворяет неоднородным уравнениям во всем пространстве с нулевыми значениями скорости течения на границе раздела двух жидкостей. Вторым вклад определяется уравнениями гидродинамики без объемных случайных источников, но с условиями непрерывности касательных компонент скорости и тензора натяжений и граничными условиями (5) - (8). Первое слагаемое было нами подробно изучено ранее [18], его вклад в динамический структурный фактор для мицелл размером $10^2 - 10^3 \text{ \AA}$ и малой энергии передачи оказывается

малым, и далее мы ограничимся изучением флуктуаций, возбуждаемых поверхностными источниками.

Спектральные плотности тепловых флуктуаций и структурный фактор мицеллярного раствора. Спектральные плотности флуктуирующих гидродинамических полей найдем с помощью ФДТ. В этом случае необходимо иметь выражение для средней мощности, диссипируемой в системе под действием случайных источников. Диссипацию энергии, обусловленную спонтанными поверхностными напряжениями, запишем в виде

$$Q = -\oint ds [v_i^{(1)} \sigma'_{ik}^{(1)} n_k - v_i^{(2)} \sigma'_{ik}^{(2)} n_k] =$$

$$= \oint ds v_i^s f_i. \quad (11)$$

Поле скорости удобно представить в виде разложения по ортонормированным векторным сферическим функциям P , B и C :

$$\mathbf{v}_i(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\lambda} [P_{\lambda}(\theta, \varphi) F_{1\lambda}(r, \omega) +$$

$$+ B_{\lambda}(\theta, \varphi) G_{1\lambda}(r, \omega) + C_{\lambda}(\theta, \varphi) H_{1\lambda}(r, \omega)], \quad (12)$$

$$\lambda = l, m.$$

Из уравнений Навье—Стокса можно получить систему линейных уравнений для скалярных коэффициентов разложения. Для внутренней области решения этой системы, конечные при $r = 0$, имеют вид:

$$F_1 = C_1^L j_l'(k_{1\parallel} r) + C_1^N \frac{l(l+1)}{k_{1\perp} r} j_l(k_{1\perp} r),$$

$$G_1 = [l(l+1)]^{1/2} \left[C_1^L \frac{j_l(k_{1\parallel} r)}{k_{1\parallel} r} + \right.$$

$$\left. + C_1^N \left(j_l'(k_{1\perp} r) + \frac{j_l(k_{1\perp} r)}{k_{1\perp} r} \right) \right], \quad (13)$$

$$H_1 = [l(l+1)]^{1/2} C_1^M j_l(k_{1\perp} r),$$

где $j_l'(x) = dj_l(x)/dx$, и введены обозначения

$$k_{1\perp} = \left(\frac{i\omega \rho_1}{\eta_1} \right)^{1/2}, \quad k_{1\parallel} = \frac{\omega}{c_1} \left(1 - \frac{i\omega \nu_{1\parallel}}{c_1^2} \right)^{-1/2}, \quad (14)$$

$$\nu_{\parallel} = (\zeta + \frac{4}{3}\eta) / \rho.$$

Верхние индексы возле констант интегрирования C соответствуют разложению поля скорости по векторным сферическим функциям L , M , N [19], которое легко получается из разложения (12) и для краткости здесь не выписывается. Индексы сферических гармоник ниже будут опущены. Решения для внешней области, соответствующие слабозатухающим продольным волнам и затухающим поперечным сдвиговым волнам, получаются

заменой индекса 1 на 2 и функций Бесселя на функции Ханкеля первого рода $h^{(1)}$. Заметим, что общее решение для внешней области должно содержать как $h^{(1)}$, так и $h^{(2)}$. Для исключения экспоненциальной расходимости при $r \rightarrow \infty$ мы должны использовать функции $h^{(1)}$, если аргумент имеет положительную мнимую часть, и $h^{(2)}$ в противном случае. Однако, как мы увидим далее, эти функции входят в уравнения только в комбинациях, инвариантных относительно замены (1) на (2).

Из граничных условий (5) - (8) находим систему линейных неоднородных алгебраических уравнений для коэффициентов C , неизвестных амплитуд поверхностных смещений и отклонений концентрации ПАВ от равновесного значения:

$$\begin{aligned} l(l+1) [\bar{C}_1^N(\varrho(y_1) + 1) + \bar{C}_1^L] &= -i\omega R_0 v_{lm}, \\ \bar{C}_1^L \varrho(x_1) + \bar{C}_1^N l(l+1) &= -i\omega R_0 u_{lm}, \\ \bar{C}_2^L \mathcal{H}(x_2) + \bar{C}_2^N l(l+1) &= -i\omega R_0 u_{lm}, \\ u_{lm} [\alpha_i(l+2)(l-1) - \rho_s \omega^2 R_0^2] - \\ - \bar{C}_1^L \eta_1 [y_1^2 + 4\varrho(x_1) - 2l(l+1)] + \\ + \bar{C}_1^N l(l+1) 2\eta_1(\varrho(y_1) - 1) + \\ + \bar{C}_2^L \eta_2 [y_2^2 + 4\mathcal{H}(x_2) - 2l(l+1)] - \\ - \bar{C}_2^N l(l+1) 2\eta_2(\mathcal{H}(y_2) - 1) &= R_0 f^s, \\ 2\eta_1 \left\{ \bar{C}_1^L(\varrho(x_1) - 1) - \bar{C}_1^N [\varrho(y_1) + 1 - \right. \\ \left. - l(l+1) + \frac{1}{2}y_1^2] \right\} + v_{lm} \left[B - \frac{\rho_s \omega^2 R_0^2}{l(l+1)} \right] - \\ - 2\eta_2 \left\{ \bar{C}_2^L(\mathcal{H}(x_2) - 1) - \bar{C}_2^N [\mathcal{H}(y_2) + 1 - \right. \\ \left. - l(l+1) + \frac{1}{2}y_2^2] \right\} &= g^s \frac{R_0}{[l(l+1)]^{1/2}}, \\ C_1^M &= A_1^M h^s. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь f, g, h — амплитуды разложения случайной силы на поверхности по сферическим функциям, аналогично (12). Введены дополнительные обозначения:

$$\begin{aligned} A_1^M &= \frac{R_0}{j_l(y_1) ([l(l+1)]^{1/2})} \{ -i\omega \rho_s R_0 + \\ &+ \eta_1(\varrho(y_1) - 1) - \eta_2(\mathcal{H}(y_2) - 1) \}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\varrho(z) = z \frac{\partial}{\partial z} \ln j_l(z), \quad \mathcal{H}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} \ln h_l^{(1)}(z),$$

$$z = \{x_i, y_i\}, \quad x_{1,2} = k_{1,2\parallel} R_0, \quad y_{1,2} = k_{1,2\perp} R_0, \quad (17)$$

$$B = -n^s \partial \alpha(n^s) / \partial n^s > 0.$$

Из системы линейных уравнений по правилу Крамера легко выразить все неизвестные коэффициенты через амплитуды случайной силы

$$\begin{aligned} \bar{C}_j^L &= A_j^{Lf} f^s + A_j^{Lg} g^s, \\ \bar{C}_j^N &= A_j^{Nf} f^s + A_j^{Ng} g^s, \quad j = 1, 2. \end{aligned} \quad (18)$$

Явный вид коэффициентов A очень громоздкий, и выписывать его не будем. Корни детерминанта алгебраических уравнений (15) содержат все типы коллективных возбуждений слабого раствора капель, связанные с флуктуационными движениями поверхности и свойствами приповерхностных течений.

Для средней мощности, диссипируемой в системе под действием случайных поверхностных источников, из (11) получим

$$Q = \text{Re} R_0^2 \sum_{\lambda} (F_{\lambda}^s f_{\lambda}^{s*} + G_{\lambda}^s g_{\lambda}^{s*} + H_{\lambda}^s h_{\lambda}^{s*}). \quad (19)$$

Уравнения (18) совместно с выражением (19) позволяют воспользоваться ФДТ для построения спектральных плотностей флуктуирующих амплитуд разложения, так что результат расчета принимает вид:

$$\begin{aligned} \langle |\bar{C}_{1\lambda}^L|^2 \rangle_{\omega} &= \\ &= \frac{k_B T}{\pi R_0^2} \text{Re} \frac{A_1^{Lf} (1 + \varrho^*(y_1)) - [l(l+1)]^{1/2} A_1^{Lg}}{(1 + \varrho^*(y_1)) \varrho^*(x_1) - l(l+1)}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \langle |\bar{C}_{1\lambda}^N|^2 \rangle_{\omega} &= \\ &= \frac{k_B T}{\pi R_0^2} \text{Re} \frac{A_1^{Ng} \varrho^*(x_1) / [l(l+1)]^{1/2} - A_1^{Nf}}{(1 + \varrho^*(y_1)) \varrho^*(x_1) - l(l+1)}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\langle |\bar{C}_{1\lambda}^M|^2 \rangle_{\omega} = \frac{k_B T}{\pi R_0^2} \text{Re} \frac{A_1^M}{j_l^*(y_1) [l(l+1)]^{1/2}}. \quad (22)$$

С учетом найденных выражений спектральные плотности эйлеровых корреляционных функций скорости и плотности принимают вид:

$$\langle v_1(\mathbf{r}, t) v_1(\mathbf{r}', t') \rangle_{\omega} = \sum_{\lambda, \Phi} \langle |\bar{C}_{1\lambda}^{\Phi}|^2 \rangle_{\omega} \Phi_{\lambda}(\mathbf{r}) \Phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}'), \quad (23)$$

$$\Phi = \{L, N, M\},$$

$$\langle \delta \rho_1(\mathbf{r}, t) \delta \rho_1(\mathbf{r}', t') \rangle_{\omega} = \sum_{lm} \langle |\bar{C}_{1lm}^L|^2 \rangle_{\omega} \times$$

$$\times \frac{\rho_1 |k_{1\parallel}|^2}{\omega^2} j_l(k_{1\parallel} r) j_l^*(k_{1\parallel} r') Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta', \varphi'), \quad (24)$$

где восстановлены векторные функции M, L, N . Теперь, аналогично способу, изложенному нами ранее [16] для жидкости в сферических порах,

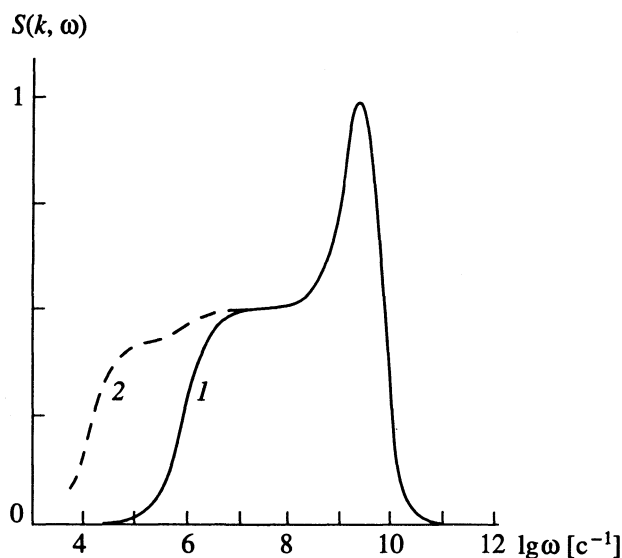


Рис. 1. Динамический структурный фактор мицелл ($kR_0 = 0.3$, ($R_0 = 400 \text{ \AA}$), $\rho_1 = 900$, $\rho_2 = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\eta_1 = 1$, $\eta_2 = 0.2 \text{ кг/(м с)}$, $\zeta_i = 0.75\eta_i$, $c_1 = 1400$, $c_2 = 1500 \text{ м/с}$, $\alpha_i = 2 \sim 10^{-4} \text{ Дж/м}^2$, $\rho_s = 4.5 \times 10^{-7} \text{ кг/м}^2$) для двух значений поверхностного модуля упругости B : 5×10^{-2} (1), 10^{-3} Дж/м^2 (2).

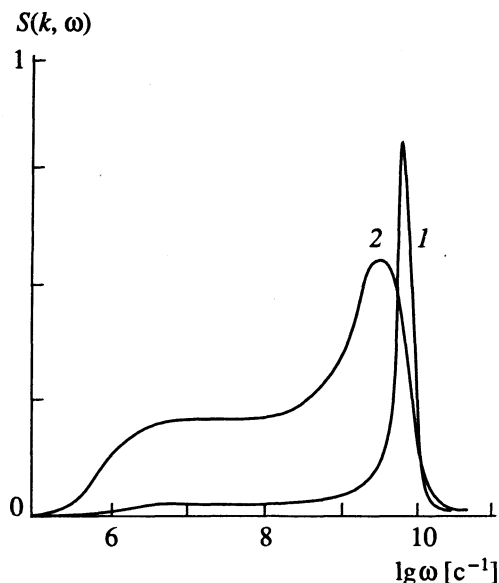


Рис. 2. Динамический структурный фактор мицелл при $kR_0 = 0.2$ ($R_0 = 400 \text{ \AA}$), $B = 0.05 \text{ Дж/м}^2$ и различных вязкостях растворителя η_2 : 0.05 (1), 0.2 кг/(м с) (2). Остальные параметры такие же, как на рис. 1.

можем легко найти выражение для динамического структурного фактора (ДСФ) капли жидкости. Результат имеет вид:

$$S_1(k, \omega) \propto \left(\frac{\rho_1 R_0^3}{c_1} \right)^2 \frac{\omega^2}{1 + (\omega v_{1\parallel} / c_1^2)^2} \times \sum_l (2l+1) \left| j_l(kR_0) \frac{\mathcal{Q}kR_0 - \mathcal{Q}(x_1)}{(kR_0)^2 - x_1^2} \right|^2 \langle |\bar{C}_{1l}^L|^2 \rangle_\omega. \quad (25)$$

Аналогичное выражение получается и для окружающей мицеллу жидкости.

На рис. 1 представлен ДСФ мицеллярного раствора. Учет по сравнению с предыдущими работами тангенциальных поверхностных источников случайных напряжений, связанных с перераспределением ПАВ по поверхности мицеллы, существенно изменил форму спектра – наличие в этом случае концентрационных мод привело к появлению дополнительного низкочастотного вклада, который особенно чувствителен к изменению поверхностного модуля упругости B . На рис. 2 показано изменение динамического структурного фактора с ростом вязкости растворителя.

Нами построена корреляционная теория гидродинамических флуктуаций слабого раствора мицелл с переносом молекул поверхностно-активного вещества на границе раздела. Получены билинейные спектральные плотности корреляционных функций гидродинамических полей, содержащие коллективные возбуждения, обусловленные

тепловыми флуктуациями поверхности и приповерхностных течений жидкости.

В результате анализа показано, что учет концентрационных мод ПАВ вносит существенный вклад в динамический структурный фактор мицелл в области низкочастотных возбуждений. Концентрационные моды, связанные с изменением плотности поверхностной пленки, зависят от поверхностного модуля упругости B (17), который не мал, в отличие от коэффициента поверхностного натяжения. Неоднородность молекул ПАВ приводит к вкладам в спектральные плотности полей со специфической зависимостью от частоты и вязкости [10, 12]. Нагляднее всего эта зависимость проявляется в спектре флуктуаций амплитуд концентрации. При большой глубине проникновения сдвиговой волны ($|y| \gg 1$) и частотах, превышающих капиллярные $(\alpha_l / \rho R_0^3)^{1/2}$, имеем

$$\langle |v_{1l}|^2 \rangle_\omega \sim \frac{k_B T}{R_0^2 B \gamma} \text{Re} \left\{ -i\omega \left[\frac{B l(l+1)}{\gamma} + (-i\omega)^{3/2} \right] \right\}^{-1}, \quad (26)$$

$$\gamma = [(\rho_1 \eta_1)^{1/2} + (\rho_2 \eta_2)^{1/2}] R_0^2.$$

В нашем подходе не учитывались лишь вязкие поверхностные натяжения, которые должны были бы повлиять на результат (26). Но развитый здесь подход позволяет исследовать тепловые флуктуации мицелл и в этом случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Мителла. М.: Мир, 1980. С. 597.
2. *Chevalier Y., Zemb T.* // Rep. Prog. Phys. 1990. V. 53. P. 279.
3. Введенков А.А. Физика растворов. М.: Наука, 1984. С. 109.
4. Марч Н., Паринелло М. Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях. М.: Мир, 1986. С. 320.
5. Лагарьков А.Н., Сергеев В.М. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125. С. 409.
6. *Alder B.J., Wainright T.E.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 1. P. 18.
7. Фишер И.З. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 1647.
8. *Miller C.A., Scriven L.E.* // J. Fluid Mech. 1968. V. 32. P. 417.
9. *Milner S., Safran S.A.* // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. P. 4371.
10. Лебедев В.В., Муратов А.Р. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 1751.
11. *Sparling L.C., Sedlak J.E.* // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. P. 1351.
12. *Lisy V.* // Phys. Lett. A. 1990. V. 150. P. 105.
13. *Lisy V., Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* // Physica A. 1992. V. 183. P. 262.
14. Затовский А.В., Звелиндовский А.В. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. С. 648.
15. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V., Lisy V.* // Physics in Ukraine. Proceedings of Int. Conf. Statistical physics and phase transitions. Kiev, 1993. P. 185.
16. Звелиндовский А.В. // Физика жидкого состояния. Киев, 1991. Вып. 19. С. 3.
17. Рытов С.М., Кравцов Ю.А., Татарский В.И. Введение в статистическую радиофизику. Ч. 2. М.: Наука, 1978. С. 464.
18. Затовский А.В., Звелиндовский А.В. // Журн. техн. физики. 1990. Т. 60. С. 129.
19. Морс Ф.М., Фешбах Г. Методы теоретической физики. Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 886.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 542.98

ПРОТОННЫЕ ЭКСИТОНЫ НА ОДНОРОДНЫХ ФРАГМЕНТАХ МОЛЕКУЛ ДНК

© 1994 г. Е. А. Гребнева, К. Б. Толпыго

Академия наук Украины, Физико-технический институт, Донецк

Рассмотрены законы дисперсии экситонов на однородных фрагментах молекул ДНК. Определены групповые скорости экситонов.

Нуклеиновые кислоты, в которых записана наследственная информация, представляют некоторое подобие одномерному неупорядоченному кристаллу и характеризуются определенным порядком расположения пар оснований аденин-тимин (АТ) и гуанин-цитозин (ГЦ). Каждой паре в нулевом приближении можно приписать определенные уровни энергии ее электронной подсистемы, а также уровни протонов (водородных атомов), осуществляющих водородные связи аденина (А) с тимином (Т) и гуанина (Г) с цитозином (Ц) соответственно двумя или тремя водородными связями $h-b-i$, $i = 1, 2$ или $1-3$. Энергии этих уровней обозначаются $\epsilon_{i,k}$, где i – номер связи, k – номер возбуждения, $k = 0, 1, 2 \dots$. Наиболее интересны возбуждения на первый уровень $k = 1$, требующий энергии порядка 0.5 эВ. Для разных связей они различаются на сотые доли электронвольт, до 0.1 - 0.2 эВ. Обозначим n – номер связи ($n = 1, 2, \dots, N$) для цепочки из N пар. Но энергии $\epsilon_{i,k}$ для пар одного сорта от номера связи n не зависят. Соответствующие волновые функции протонов мы будем обозначать как $\varphi_{i,k}^n(r_i^n)$, где r_i^n – координата протона i -й связи в n -й паре.

Учет взаимодействия протонов разных связей и разных пар дает в общем случае весьма сложный спектр энергии и представляет собой самостоятельную задачу для каждого расположения пар АТ и ГЦ.

Благодаря огромному общему числу пар в молекуле ДНК (порядка миллионов) нередко встречаются небольшие однородные участки, состоящие из пар одного вида (АТ или ГЦ) с $N \sim 3 - 6$ (иногда $N > 6$), или участки с чередованием пар (ГЦ ЦГ-ГЦ ЦГ... или ГЦ АТ-ГЦ АТ...). Наконец, бывают неоднократные повторения более сложного фрагмента, скажем, (ГЦАТГЦ) с некоторым периодом $N \sim 3 - 6$. Во всех таких случаях легко найти спектр возбужденных состояний, пренебрегая краевыми эффектами (например, в пределе $N \rightarrow \infty$). Этот спектр аналогичен спектрам электронных экситонов в кристаллах (одномерных цепочках атомов). Поэтому соответствующие возбуждения были названы протонными

экситонами [2]. Аналогично могут быть рассмотрены кратные возбуждения, когда возбуждаются сразу два или несколько протонов тех же или соседних связей. Тогда можно говорить о столкновениях и взаимном рассеянии (упругом или неупругом) различных экситонов. При их небольшом числе в сравнении с общим числом пар N эти эффекты можно считать малым возмущением. Но возможен и особый случай, когда возбуждения двух соседних протонов оказываются связанными.

В работе [1] был определен потенциал двух протонов связей $h-b-1$ и $h-b-2$ в паре ГЦ, когда протоны переходят к атомам партнеров: протон $h-b-1$ от атома азота цитозина к атому кислорода гуанина, а протон связи $h-b-2$ – от атома азота гуанина к атому азота цитозина, как это показано на рис. 1 работы [2]. Такие состояния являются метастабильными, и их уровни лежат примерно на 1 эВ выше уровня протонов при их “нормальном” расположении. Движение такого двойного экситона оказывается затрудненным вследствие довольно малой величины резонансного интеграла для передачи энергии соседним парам (из-за достаточно сильной ортогональности соответствующих волновых функций по причине малого их перекрытия). Это движение будет характеризоваться очень малой групповой скоростью, т.е. возбуждение будет практически локализовано на одной паре ГЦ. В [3], а позже в [4] высказывалась мысль о большом значении таких состояний в явлении мутаций при УФ-облучении ДНК.

В данной работе рассматриваются законы дисперсии и групповые скорости экситонов для описанных выше случаев.

Законы дисперсии для экситонов на однородных фрагментах молекул ДНК. В пренебрежении взаимодействием всех протонов волновая функция единичного возбуждения на k -й уровень i -й связи в n -й паре есть

$$\Psi_{i,k}^n = \varphi_{i,k}^n \prod_{n' \neq n} \varphi_{i,0}^{n'} \quad (1)$$

Взаимодействие будет описываться гамильтонианом

$$H_{\text{int}} = \sum_{i,j} \sum_{n,n'} \frac{e_i e_j}{\epsilon_{\infty} |r_i^n - r_j^{n'}|} + H_{\text{комп}}. \quad (2)$$

Здесь e_i, e_j – заряды протонов (по расчетам [5], $\sim 0.30 - 0.35e$), поскольку заряд ядер частично экранируется $1s$ -электронами атомов; $\epsilon_{\infty} \sim 2$ – эффективная диэлектрическая (высокочастотная вследствие быстрых движений протонов) проницаемость “среды” (практически это вода); $H_{\text{комп}}$ – компенсирующее взаимодействие электроотрицательных атомов N или O с протонами других (не принадлежащих связи $h-b-i$) связей, а также взаимодействие компенсирующих отрицательных зарядов атомов N и O между собой. Считаем в целом молекулу ДНК нейтральной. Тогда среднее значение второго слагаемого (2) на протонных функциях (1) – практически постоянно, независимо от состояния протонов, поскольку амплитуды колебаний последних $(\hbar/m\omega)^{1/2}$ много меньше средних расстояний между зарядами.

Энергия состояния (1) есть $E_{i,k}^0 = E_0 + \epsilon_{i,k} - \epsilon_{i,0}$ и, очевидно, N -кратно вырождена, так как возбуждение может быть локализовано на любой паре n . Здесь E_0 включает среднее значение H_{int} (2), когда все протоны невозбуждены. Правильным нулевым приближением, удовлетворяющим условию трансляционной симметрии, будет линейная комбинация состояний (1) с фиксированными i, k и всеми n . Это будет

$$\Psi_{i,k}^{\kappa} = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{n=1}^N \exp(i\kappa n) \Psi_{i,k}^n, \quad (3)$$

состояния с разными i и k не будут в этом приближении смешиваться, так как мы предполагаем (как это будет оправдано ниже), что разности $\epsilon_{i,k} - \epsilon_{j,k}$ при $i \neq j$ и $\epsilon_{i,k} - \epsilon_{i,k'}$ при $k \neq k'$ значительно превосходят матричные элементы $M_{nn'}$ для перехода возбуждения с n' -й пары на n -ю. Усредняя гамильтониан взаимодействия H_{int} (2) на функции $\Psi_{i,k}^{\kappa}$ (3), мы получаем энергию в первом порядке теории возмущений:

$$\begin{aligned} E_{i,k}(\kappa) = E_0 + \epsilon_{i,k} - \epsilon_{i,0} + \frac{e_i^2}{\epsilon_{\infty}} \sum_{n \neq n'} \iint \frac{|\varphi_{i,k}^{n'}(r_i^{n'})|^2}{|r_i^n - r_i^{n'}|} \times \\ \times [\varphi_{i,k}^n(r_i^n)^2 - |\varphi_{i,0}^n(r_i^n)|^2] dr_i^n dr_i^{n'} + \\ + \frac{e_i^2}{\epsilon_{\infty}} \sum_{n'} \iint \varphi_{i,k}^n(r_i^n) \varphi_{i,0}^{n'}(r_i^{n'}) \varphi_{i,k}^{n'}(r_i^{n'}) \varphi_{i,0}^n(r_i^n) \times \\ \times \frac{dr_i^n dr_i^{n'}}{|r_i^n - r_i^{n'}|} \exp[-i\kappa(n - n')]. \end{aligned} \quad (4)$$

Первое слагаемое в (4) описывает изменение энергии взаимодействия (i, n)-й связи с окружением при ее возбуждении на k -й уровень. Эта величина не зависит ни от κ , ни от положения n -го узла. Второе слагаемое есть резонансный интеграл для передачи возбуждения с n' -й связи на n -ю. Мы упростили его, разложив кулоновский потенциал по степеням разностей $r_i^n - \bar{r}_i^n = u_i^n$ и $u_i^{n'} = r_i^{n'} - \bar{r}_i^{n'}$, отнесенных к средним расстояниям между равновесными положениями протонов $\bar{r}_i^n - \bar{r}_i^{n'}$. В этом разложении первым не исчезающим членом будет диполь-дипольное взаимодействие

$$M_{nn'} = \frac{P_{i,k}^n P_{i,k}^{n'}}{\epsilon_{\infty} |\bar{r}_i^n - \bar{r}_i^{n'}|^3} - \frac{3P_{i,k}^n |\bar{r}_i^n - \bar{r}_i^{n'}| P_{i,k}^{n'} |\bar{r}_i^n - \bar{r}_i^{n'}|}{|\bar{r}_i^n - \bar{r}_i^{n'}|^5}, \quad (5)$$

где $P_{i,k}^n = e_i \int u_i^n \varphi_{i,k}^n \varphi_{i,0}^n dr_i^n$ и аналогичная величина $P_{i,k}^{n'}$ – матричные элементы дипольных моментов для перехода протона $\varphi_{i,0} \rightarrow \varphi_{i,k}$.

Формула (5) упростится, если учесть, что дипольные моменты $P_{i,k}^n, P_{i,k}^{n'}$ лежат в плоскостях оснований и приблизительно перпендикулярны оси спирали z , в то время как разности $\bar{r}_i^n - \bar{r}_i^{n'}$ приблизительно ей параллельны. Тогда $\bar{r}_i^n - \bar{r}_i^{n'} = l(n - n')$, где n, n' – номера пар, а $l = 3.4 \text{ \AA}$ – расстояние между плоскостями соседних пар. Кроме того, $P_{i,k}^n P_{i,k}^{n'} = P_{i,k}^2 \cos(n - n')\varphi$, где $\varphi \approx 36^\circ$ – угол поворота оснований вокруг оси спирали при переходе к соседней паре, поскольку на полный оборот приходится 10 пар оснований. Таким образом, объединяя в (4) слагаемые, отличающиеся знаком разности $n - n'$, мы имеем

$$E_{i,k}(\kappa) = \text{const} + \frac{2P_{i,k}^2}{\epsilon_{\infty} l^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} (\cos n\varphi)(\cos n\kappa) + \epsilon_{i1} - \epsilon_{i,0}. \quad (6)$$

В таблице приведены значения энергий основного и первого возбужденного уровней протонов, а также дипольных моментов $P_{i,k}$. Рисунок 1 изображает зависимости $E_{i,k}(\kappa)$ для трех экситонных зон $h-b-i$ в системе полигуанин–полицитозин (N в пределе стремится к бесконечности). В действительности ряд по n быстро сходится и формула (6)

Параметры трех водородных связей $h-b-i$ в паре ГЦ (ϵ , мэВ; P , ед. CGSE)

i	ϵ_i	$-\epsilon_{i0}$	$-\epsilon_{i1}$	$\epsilon_{i1} - \epsilon_{i0}$	$P_{i,01} \times 10^{20}$
1	0.35	114.517	106.494	348	1.930
2	0.33	117.713	109.455	358.7	2.072
3	0.31	111.507	102.952	371.4	1.773

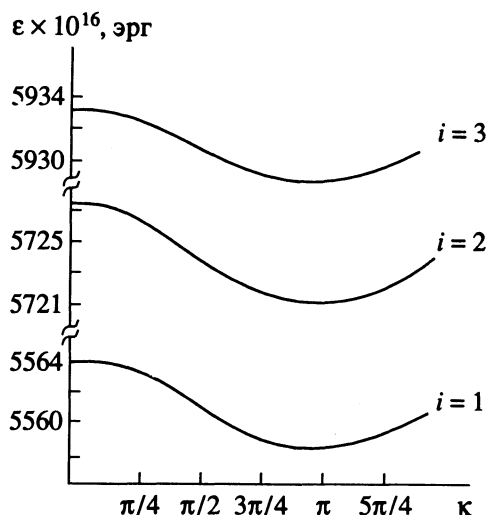


Рис. 1.

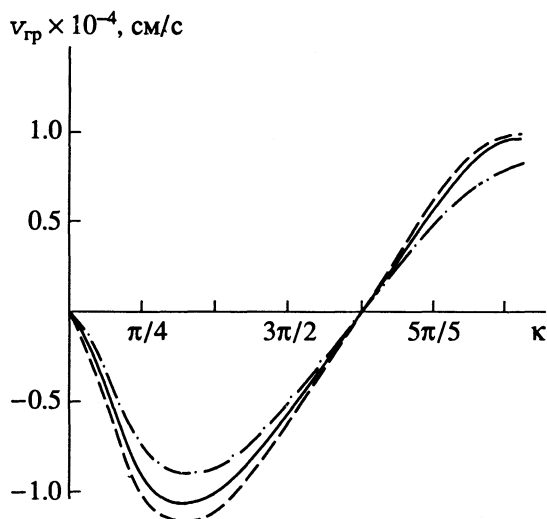


Рис. 2.

становится справедливой с точностью выше 0.1% начиная с $n = 10$.

При нахождении групповой скорости экситона заметим, что z -я координата пары есть $z_n = nl$. Поэтому экспоненту (3) можно записать как $\exp i\kappa z_n/l$ и волновым числом в обычных обозначениях будет κ/l . Тогда

$$v_{гр} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{i,k}(\kappa)}{\partial (\kappa/l)} = - \frac{2P_{i,k}^2}{\hbar \epsilon_{\infty} l^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\varphi \sin n\kappa}{n^2}. \quad (7)$$

Зависимости $v_{гр}(\kappa)$ приведены на рис. 2. Следует отметить, что скорость $v_{гр}$ знакопеременна по отношению к κ и имеет для всех связей порядок 10^4 см/с.

Экситоны в цепочке с чередующимися парами оснований АТ и ГЦ. Будем нумеровать четными номерами пары АТ, а нечетными – ГЦ и введем

вспомогательные состояния $\Psi_{i,k}^{2n}$ и $\Psi_{i,k}^{2n+1}$, описывающие возбуждения только этих пар,

$$\begin{aligned} \Psi_{i,k}^{2n} &= \varphi_{i,k}^{2n} \prod_{n'} \varphi_{i,k}^{2n'} \varphi_{j,0}^{2n'+1}, \\ \Psi_{i,k}^{2n+1} &= \varphi_{j,k}^{2n+1} \prod_{n'} \varphi_{j,0}^{2n'+1} \varphi_{i,0}^{2n'}. \end{aligned} \quad (8)$$

Согласно формуле (8), им отвечают законы дисперсии

$$\begin{aligned} E_{i,k}(\text{АТ}) &= E_{\text{АТ}}^0 + \frac{(P_{i,k}^{\text{АТ}})^2}{4\epsilon_{\infty} l^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\cos 2n\varphi) \cos 2n\kappa}{n^3}, \\ E_{j,k}(\text{ГЦ}) &= E_{\text{ГЦ}}^0 + \frac{(P_{j,k}^{\text{ГЦ}})^2}{4\epsilon_{\infty} l^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\cos 2n\varphi) \cos 2n\kappa}{n^3}. \end{aligned} \quad (9)$$

Они дают приблизительно в 8 раз более узкие зоны по сравнению с задаваемыми формулой (6) и разнесенные на величину $E_{\text{ГЦ}}^0 - E_{\text{АТ}}^0$ (разность энергии возбуждения пар ГЦ и АТ), имеющую порядок 0.1 эВ.

Правильной функцией нулевого приближения будет суперпозиция состояний (8)

$$\begin{aligned} \Psi_{i,j,k}^{\kappa} &= \frac{1}{N^{1/2}} \left[C_1 \sum_n \exp(i\kappa 2n) \Psi_{i,k}^{2n} + \right. \\ &\quad \left. + C_2 \sum_n \exp[i\kappa(2n+1)] \Psi_{j,k}^{2n+1} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь общее число пар есть $2N$.

Среднее значение гамильтониана взаимодействия (2) на функции (10) есть

$$\bar{H}_{\text{int}} = C_1^2 E_{i,k}(\text{АТ}) + C_2^2 E_{j,k}(\text{ГЦ}) + 2C_1 C_2 H_{ij}(\kappa), \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} H_{ij}(\kappa) &= \frac{P_{i,k}^{\text{АТ}} P_{j,k}^{\text{ГЦ}}}{4\epsilon_{\infty} l^3} \times \\ &\times \sum_{n=0,1,2}^{\infty} \frac{(\cos(n+1/2)2\varphi) \cos(2n+1)\kappa}{(n+1/2)^3}. \end{aligned} \quad (12)$$

Вариация $\bar{H}_{\text{int}}$ по C_1 и C_2 при условии нормировки $C_1^2 + C_2^2 = 1$ (функции (8) взаимно ортогональны из-за возможности пренебречь перекрыванием функций $\varphi_{i,k}$ разных пар) дает систему уравнений

$$\begin{aligned} [E_{i,k}(\text{АТ}) - \lambda] C_1 + H_{ij} C_2 &= 0, \\ H_{j,i}(\kappa) C_1 + [E_{j,k}(\text{ГЦ}) - \lambda] C_2 &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Корни секулярного уравнения есть

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} [E_{i,k}(\text{АТ}) + E_{j,k}(\text{ГЦ})] \pm \frac{1}{4} [E_{i,k}(\text{АТ}) - E_{j,k}(\text{ГЦ})]^2 + [H_{i,j}(\kappa)]^2 \}^{1/2}. \quad (14)$$

В зависимости от соотношения между величиной $H_{ij}(\kappa)$ в (12) и разностью $E_{i,k}(\text{АТ}) - E_{j,k}(\text{ГЦ})$ имеем приближенные выражения. Если $E_{i,k}(\text{АТ}) > E_{j,k}(\text{ГЦ})$ и $E_{i,k}(\text{АТ}) - E_{j,k}(\text{ГЦ}) \gg |H_{i,j}(\kappa)|$, то

$$E^+ = E_{i,k}(\text{АТ}) + \frac{|H_{i,j}(\kappa)|^2}{E_{i,k}(\text{АТ}) - E_{j,k}(\text{ГЦ})} + \dots, \quad (15)$$

$$E^- = E_{j,k}(\text{ГЦ}) - \frac{|H_{i,j}(\kappa)|^2}{E_{i,k}(\text{АТ}) - E_{j,k}(\text{ГЦ})} - \dots;$$

при противоположном знаке неравенства

$$E^\pm = \frac{1}{2} [E_{i,k}(\text{АТ}) + E_{j,k}(\text{ГЦ})] \pm |H_{i,j}(\kappa)| \pm \frac{|E_{i,k}(\text{АТ}) - E_{j,k}(\text{ГЦ})|^2}{|H_{i,j}(\kappa)|} \pm \dots \quad (16)$$

Здесь мы имеем две более широкие зоны, определяемые в основном величиной $H_{i,j}(\kappa)$ (12), являющиеся зеркальными (по энергии) отражениями друг друга относительно кривой $1/2[E_{i,k}(\text{АТ}) + E_{j,k}(\text{ГЦ})]$. Этот случай актуален только при близости энергии (7) экситонных зон АТ и ГЦ.

Передача возбуждения между связями в пределах одной пары оснований и соответствующие экситонные зоны. Рассмотрим случай, когда энергии возбуждения разных связей одной пары сравнительно близки. Данные таблицы не удовлетворяют этому условию, однако не исключено, что в парах АТ этот случай и реализуется. Тогда будет иметь место смешивание экситонов различных зон i, j . Для каждой из зон справедливы свои законы дисперсии, задаваемые формулой (6). Используя суперпозицию возбужденных состояний разных связей типа (10)

$$\Psi = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_n [C_1 \exp(ikn) \Psi_{i,k}^n + C_2 \exp(ikn) \Psi_{j,k}^n], \quad (17)$$

мы получим средний гамильтониан вида (11), но с другим значением величины $H_{i,j}(\kappa)$. Вместо (12) будем иметь

$$H_{i,j}(\kappa) = \frac{2P_{i,k}P_{j,k}}{\epsilon_\infty l^3} \sum_n \frac{\cos n\phi \cos n\kappa}{n^3} + \frac{1}{\epsilon_\infty r_0^3} [P_{i,k}P_{j,k} - 3P_{i,k}P_{j,k} \cos(P_{i,k}r_0)]. \quad (18)$$

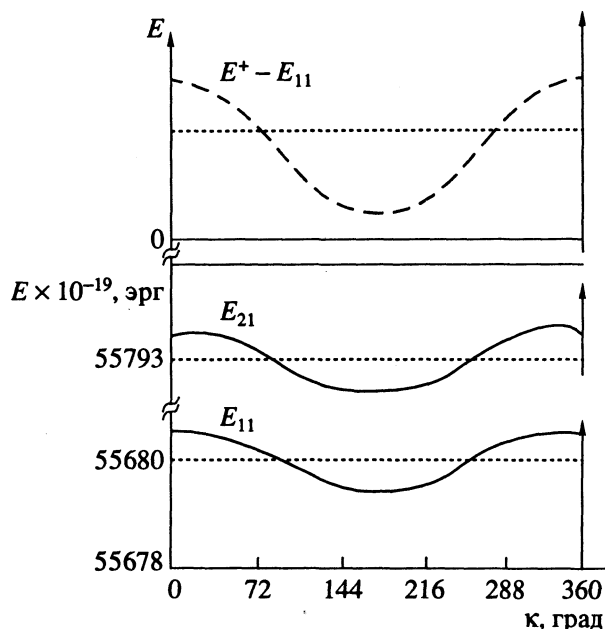


Рис. 3.

Здесь последнее слагаемое есть взаимодействие дипольных моментов разных связей в одной паре. Для них, как следует из рис. 1 работы [2], диполи $P_{i,k}$ и $P_{j,k}$ противоположны по направлению, а $r_0 \approx 1 \text{ \AA}$ – расстояние между равновесными положениями протонов на i -й и j -й связях, угол между r_0 и диполями составляет приблизительно 70° и 110° . Что касается остальных членов суммы (18), то они практически совпадают с выражениями (5), так как расстояния между разными связями различных пар практически не отличаются от расстояний между одинаковыми связями. В последней строке таблицы приведены значения последнего слагаемого (18) для $i = 1, j = 2$. Минимизируя средний гамильтониан, приходим к значениям энергий экситона вида (14). Оценки показывают, что разности величин $E_{i,k} - E_{j,k}$ значительно превосходят величину $H_{i,j}(\kappa)$. Поэтому справедливы приближенные формулы (15). Рисунок 3 показывает одну из кривых, описываемых уравнением (15), и в увеличенном масштабе – разность $E^+ - E_{i,k}(\kappa)$.

Мы видим, что смешивание возбуждений разных связей лишь незначительно изменяет законы дисперсии для экситонов. Это оправдывает сделанные выше предположения при получении формулы (6) и построении кривых рис. 1.

Двойное возбуждение протонов ДНК с их переходом к атомам-партнерам. В связи с идеей о том, что в основе потенциальных мутаций лежит образование редких таутомерных форм $\Gamma^* - \text{Ц}^*$, способных к “неправильному” спариванию $\Gamma^* - \text{Т}$ и $\text{Ц}^* - \text{А}$, автор [6] предложил механизм туннелирования протона к атому-партнеру. Однако не было экспериментального подтверждения протекания такого процесса [7]. К тому же тщательные

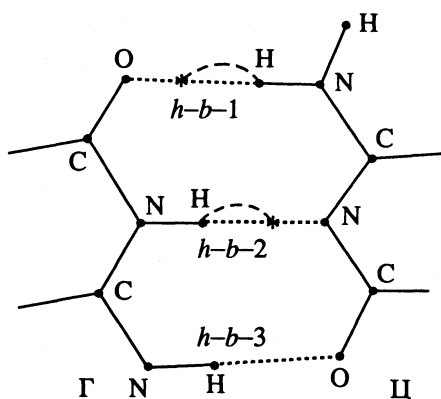


Рис. 4.

расчеты, проведенные в работе [8], показали, что потенциальные кривые для всех трех связей в системе ГЦ обладают каждая всего одним минимумом. Это делает такие переходы вообще невозможными. Однако позднее в работе [1] было обнаружено, что протоны двух связей $h-b-1$ и $h-b-2$ в системе ГЦ обладают побочным минимумом потенциальной энергии, лежащим примерно на 1 эВ выше основного. При этом протон связи $h-b-1$ переходит от атома азота к атому кислорода гуанина, а протон связи $h-b-2$ переходит от азота гуанина к азоту цитозина. Эта ситуация показана на рис. 4, изображающем контакт оснований Г и Ц.

Оба минимума разделены небольшим барьером. Поэтому такой переход возможен, скорее всего, при значительном возбуждении обоих протонов (например, вследствие УФ-облучения) с последующим “опусканием” протонов в новые положения равновесия (изображены звездочками на рис. 4) [7]. Рассмотрим возможное движение такого “двойного экситона” вдоль цепочки полигуанин-полицитозин. Его состояние в n -й паре ГЦ описывается функцией

$$\Psi_{1,2}^n = \varphi_{i,k}^n |r_1 - r_1^*| \varphi_{2k}^n (r_2 - r_2^*) \times \prod_{n'} \varphi_{1,0}^{n'} (r_3^{n'} - \bar{r}_3^{n'}) \varphi_{20}^{n'} (r_4^{n'} - \bar{r}_4^{n'}). \quad (19)$$

Переход такого возбуждения на n' -ю пару будет описываться матричным элементом

$$M_{nn'} = \iiint \varphi_{i,k}^n (r_i^n - r_1^*) \varphi_{2k}^n (r_2 - r_2^*) \times H_{\text{int}} \varphi_{1k}^{n'} (r_3^{n'} - r_3^{n'*}) \times \varphi_{2k}^{n'} (r_4^{n'} - r_4^{n'*}) \varphi_{10}^n (r_1^n - \bar{r}_1^n) \varphi_{20}^n (r_2^n - \bar{r}_2^n) \times \varphi_{10}^{n'} (r_3^n - \bar{r}_3^n) \varphi_{20}^{n'} (r_4^{n'} - \bar{r}_4^{n'}) dr_1^n dr_2^n dr_3^n dr_4^n. \quad (20)$$

Замечая, что гамильтониан H_{int} содержит только парные взаимодействия вида $|r_1^n - r_3^{n'}|^{-1}$, $|r_4^{n'} - r_2^n|^{-1}$, мы заключаем, что любой член в (20) будет содержать по меньшей мере два интеграла неортогональности:

$$\int \varphi_{2k}^n (r_2^n - r_2^{n*}) \varphi_{20}^n (r_2^n - \bar{r}_2^n) dr_2^n, \quad (21)$$

$$\int \varphi_{2k}^{n'} (r_4^{n'} - r_4^{n'*}) \varphi_{20}^{n'} (r_4^{n'} - \bar{r}_4^{n'}) dr_4^{n'}.$$

Эти интегралы малы, поскольку радиус состояния даже возбужденной функции $\varphi_{2k}^n (r_2^n - r_2^{n*})$ много меньше расстояния между точками равновесия $r_2^{n*} - \bar{r}_2^n$, вокруг которых центрированы функции $\varphi_{2k}^n (r_2^{n*}) \varphi_2^n (r_2^n - \bar{r}_2^n)$ и $\varphi_4^{n'} (r_4^{n'} - r_4^{n'*})$. Аналогичные неравенства имеют место и для второго произведения. Из малости величин $M_{nn'}$ (20) следует малость групповой скорости таких возбуждений и большая их эффективная масса. Возбуждение оказывается длительное время локализованным на одной паре. Это и означает, что пара Г-Ц перешла в редкую таутомерную форму Г*-Ц*, другими словами, произошла потенциальная мутация. Она может превратиться в истинную мутацию в процессе репликации или репарации [3, 4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clementi E., Coronghi U.G., Detritch J. et al. // Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp. 1984. V. 18. P. 601.
2. Толпыго К.Б., Гребнева Е.А. // Укр. физ. журн. 1993. Т. 38. № 3. С. 355.
3. Гребнева Е.А. // Там же. 1992. Т. 37. № 11. С. 1636.
4. Гребнева Е.А. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 7. С. 1024.
5. Scordamaglia R., Cavallone F., Clementi E. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5545.
6. Zöwdin P.-O. // Rev. of Mod. Phys., 1963. V. 35. № 3. P. 724.
7. Ольховская Ж.П., Толпыго К.Б. // Укр. физ. журн. 1970. Т. 15. № 9. С. 1939.
8. Clementi E., Meill J., von Niessen W. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 2. P. 508.

СТЕРЕОХИМИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН

УДК 541.63

СТРУКТУРА ХИРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ. АНАЛИЗ КОНЦЕПЦИИ КОНФИГУРАЦИИ И МЕХАНИЗМОВ СТЕРЕОИЗОМЕРИЗАЦИИ

© 1994 г. В. Е. Кузьмин

Академия наук Украины, Физико-химический институт им. А.В. Богатского, Одесса

Переформулирована концепция стереохимической конфигурации на основе представления хиральной молекулы как системы хиральных симплексов. Разработана система стереоанализа хиральных молекул любого структурного типа, позволяющая однозначно описать их конфигурацию, определить "топкость" различных атомов (групп), изучить процессы стереоизомеризации.

Со времени эпохального открытия Пастера, сто пятьдесят лет назад и до настоящего времени, концепция хиральности играет фундаментальную роль в естествознании вообще и в химии, в частности. В системе стереохимических знаний для описания хиральности молекулярных структур используется такое понятие, как конфигурация. Хотя любой химик интуитивно понимает, что выражает термин "стереохимическая конфигурация"¹, дать универсальное и однозначное определение этой характеристики весьма затруднительно (см., например, [1 - 2]). В данной работе мы попытаемся такое определение сформулировать и, самое главное, попытаемся разобраться в ряде стереохимических проблем, которые возникают при анализе связи "хиральность-конфигурация" и до настоящего времени либо не сформулированы, либо носят дискуссионный характер.

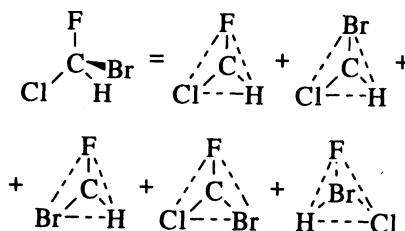
В целом, мы рассмотрим следующие вопросы.

1. Что такое стереохимическая конфигурация?
2. Как систематизировать многообразие хиральных молекул? (Система элементов хиральности Прелога [3] весьма ограничена и неоднозначна.)
3. Всегда ли можно классифицировать молекулы на гомохиральные подклассы только на основании их хиральности как единственного признака?
4. Почему при конфигурационной изомеризации энантиомер не всегда проходит через ахиральную границу?

Для решения этих проблем мы использовали концепцию хиральных симплексов [4], согласно которой любая хиральная система может быть представлена как совокупность элементарных структурных единиц носителей хиральности (позитивный критерий хиральности) — хиральных

симплексов (ХС). Последние представляют собой пространственные формы, содержащие 4 вершины и от 0 до 6 ребер. В.А. Никаноровым² показано, что существует 68 типов ХС — 55 симметрии C_1 (хироны), 7 симметрии C_2 (аксоны) и 4 симметрии D_2 (гироны).

Многообразие ХС обусловлено разнообразием способов дифференцировки вершин и ребер и различными их комбинациями. Полное число ХС, необходимых для представления N -атомной хиральной молекулы, составляют $N! / [(N-4)! \times 4!]$. Так, например, для описания простой молекулы с асимметричным атомом углерода необходимо 5 симплексов (хиранов):



Число независимых ХС существенно меньше $N - 3$ (любая пара из вышеприведенных ХС).

Таким образом, позитивным³ критерием хиральности является наличие системы хиральных симплексов, некомпенсирующих влияние друг друга. Ахиральные молекулы также могут включать в свою структуру не только ахиральные симплексы, но и хиральные. Однако последние в этом случае обязательно образуют мезоформу, т.е. компенсируют влияние друг друга.

Основным инструментом исследования хиральных структур (как ХС, так и молекул) в настоящей работе явился метод функций диссимметрии [5 - 8],

¹ В настоящей работе мы будем использовать термин "стереохимическая конфигурация", чтобы избежать путаницы, так как термин "конфигурация" используют физики, математики и др. в совершенно ином смысле.

² Мы искренне признательны В.А. Никанорову (ИНЭОС РАН, Москва) за подробную информацию и плодотворные дискуссии по данной проблеме.

³ Негативным критерием хиральности является отсутствие у системы зеркально-поворотных осей S_n (см., например, [1]).

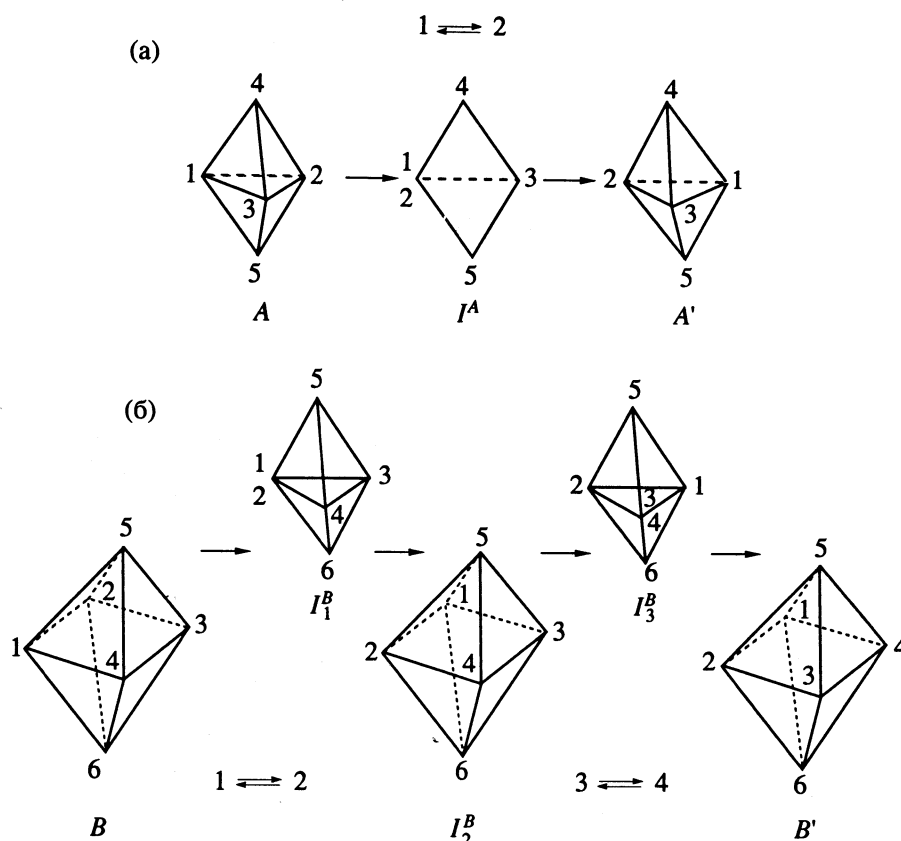


Рис. 1. Схема энантиомеризации хиральных тригональной бипирамиды (а) и тетрагональной бипирамиды (б).

позволяющий количественно оценивать “степень хиральности” различных молекулярных систем и неплохо зарекомендовавший себя при решении различных прикладных задач [9 - 11].

Обсуждение полученных результатов начнем с проблемы классификации энантиомеров (проблема 3 – см. выше). Ограниченность системы Кана–Ингольда–Прелога [1], официально используемой по рекомендации IUPAC, очевидна. Для хиральных систем без центров хиральности отнесение энантиомеров к *R*- или *S*-ряду либо весьма затруднительно, либо невозможно, за исключением некоторых специальных случаев [12]. До настоящего времени вопрос о возможности существования универсальной системы классификации энантиомеров является дискуссионным. Подчеркнем, что речь идет не о формальной стереохимической номенклатуре, а о возможности построения стерических рядов (гомохиральных подклассов) с точки зрения подобия энантиомеров [1].

Эрнст Рух [13] показал, что возможны два типа хиральных структур: *A* и *B*. Для первых возможно однозначное построение конфигурационных рядов, а для последних нет. Согласно Руху, характерной особенностью структур *A* является обязательный переход через ахиральный интермедиат I^A при энантиомеризации $A \rightleftharpoons A'$ (рис. 1а). Для структур типа *B* на пути изомеризации ахиральный интермедиат не реализуется (рис. 1б).

В ходе этого процесса смысл хиральности изменяется, но нет возможности указать, в какой момент, и нельзя провести границу между энантиомерными структурами. Отсюда вытекает, что для этого типа структур гомохиральности не существует, т.е. нельзя энантиомеры отнести к различным стерическим рядам.

Анализируя концепцию Э. Руха, прежде всего следует отметить, что более корректно не хиральные структуры разделять на два класса (*A* и *B*), а механизмы энантиомеризации. Так, например, рассмотренную выше тетрагональную бипирамиду можно энантиомеризовать, меняя местами заместители 5 и 6. При таком способе изомеризации реализуется ахиральный интермедиат, когда все заместители лежат в одной плоскости. Кроме того, для хирального тетраэдра, который по Руху является структурой типа *A*, возможен путь энантиомеризации через систему дисфеноидов и тетрагональную пирамиду (см. [1]), на котором ахиральный интермедиат отсутствует. Таких примеров можно привести достаточно много.

Разобраться, каким образом структура может энантиомеризоваться, минуя ахиральный интермедиат (проблема 4 – см. выше), мы попытались на примере тетрагональной бипирамиды. Для этого указанную структуру мы рассмотрели как систему 15 хиральных симплексов (рис. 2). Далее, по пути изомеризации мы следили за каждым ХС,

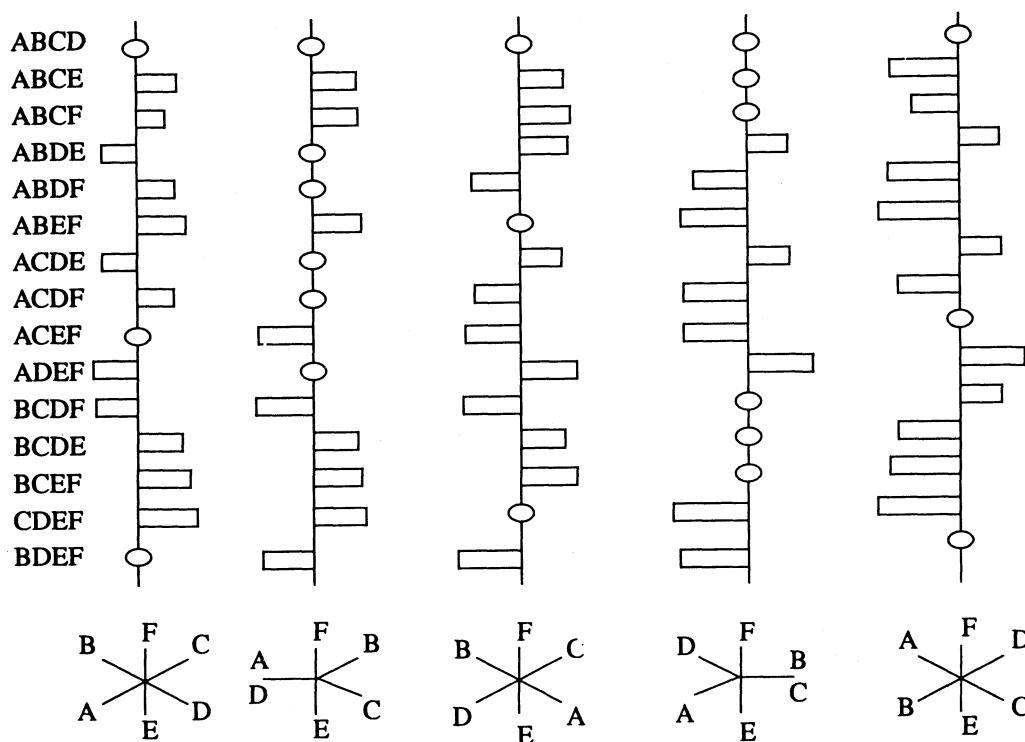


Рис. 2. Изменение конфигурации хиральных симплексов при энантиомеризации хиральной тетрагональной бипирамиды.

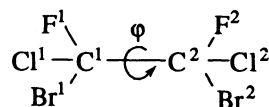
оценивая его функцию диссимметрии (ФД). Как видно из рис. 2, в процессе изомеризации все ХС проходят через ахиральный интермедиат (○) при монотонном изменении ФД (на рис. 2 величина ФД отражается длиной соответствующего горизонтального прямоугольника; прямоугольники справа и слева от вертикальной прямой соответствуют ХС разных подклассов гомохиральности). Важной особенностью обсуждаемого процесса является то, что вся система проходит через ахиральную границу асинхронно, разные ХС в различных точках траектории. Поэтому структура в целом во всех точках траектории хиральна. В процессе энантиомеризации структуры *A* все ХС синхронно становятся ахиральными в точке I^A и, естественно, вся структура в этой точке также ахиральна. На наш взгляд, эта особенность протекания энантиомеризации и определяет различия между системами *A* и *B*. Тем не менее, оба типа структур при энантиомеризации проходят через ахиральную границу – в случае *A* явно, в случае *B* неявно (по частям).

Подробный анализ траекторий стереоизомеризации различных молекул позволил нам выделить четыре элементарных механизма энантиомеризации ХС (рис. 3), комбинации которых определяют процессы энантиомеризации всей системы (молекулы). В верхней части рис. 3 показаны типы траекторий энантиомеризации ХС через ахиральный интермедиат. Характерной особенностью син-

хронной изомеризации (реализуется, например, для тригональной бипирамиды) является симметричный переход через ахиральный интермедиат (в центре координаты реакции относительно исходного и конечного продуктов), при этом прямой путь (сплошные линии) и обратный (пунктирные линии) накладываются друг на друга.

При асинхронном механизме переход ХС через ахиральный интермедиат может происходить в любом месте координаты реакции (реализуется для тетрагональной бипирамиды, см. рис. 2), причем прямой путь и обратный не совпадают (“стereoхимический гистерезис”).

Оказалось, что не обязательно все ХС должны проходить через ахиральную границу в процессе энантиомеризации (см. нижнюю часть рис. 2). Возможна ситуация, когда пары ХС, образованных одними и теми же атомами (группами), взаимопревращаются друг в друга (связанные симплексы). Причем, как и в предыдущем случае, такой процесс может быть как синхронный (в центре координаты реакции такие ХС образуют мезоформу), так и асинхронный. Для иллюстрации подобного случая в качестве примера можно привести конформационную изомеризацию молекулы:



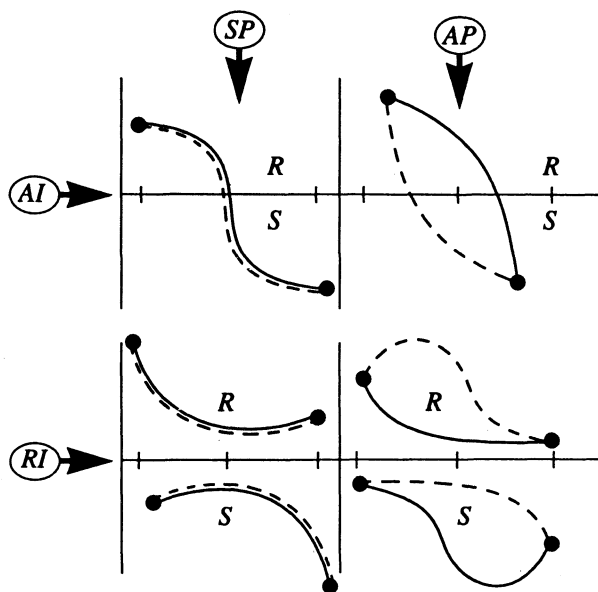
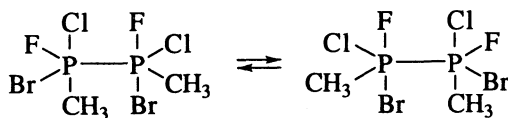


Рис. 3. Траектории трансформации хиральных симплексов, соответствующие элементарным процессам стереоизомеризации (SP – синхронный (симметричный) процесс, AP – асинхронный (асимметричный) процесс, AI – ахиральный интермедиат, RI – рацемический интермедиат, R – область “правых” структур, S – область “левых” структур.

Хотя эта молекула сама по себе ахиральна (мезо-форма), она содержит хиральные симплексы, которые энантиомеризуются при указанном конформационном переходе⁴. Так, симплекс $F^1Cl^1Br^2F^2$ проходит через ахиральную границу в центре траектории, а симплексы $F^1Cl^1Br^1F^2$ и $F^2Cl^2Br^2F^1$, хиральные в каждой точке траектории, образуют связанную пару энантиомеров. Связанную пару образуют также симплексы $F^1Cl^1Br^1C^1$ и $F^2Cl^2Br^2C^2$, уровень хиральности (ФД) которых не изменяется в ходе превращения.

Другой пример – топомеризация:



В ходе этого превращения симплексы $F^1Cl^1Br^1CH_3^1$ и $F^2Cl^2Br^2CH_3^2$ свою конфигурацию не меняют (S – для первого и R – для второго), хотя в результате геометрической перестройки величина хиральности (ФД) каждого из них изменяется. Фактически они образуют связанную пару и могут переходить друг в друга, минуя ахиральный интермедиат. При этом процесс их взаимопревращения может быть как симметричный (синхронный), так и асимметричный (асинхронный).

⁴ В ходе этого превращения реализуется “фантом-хиральность”, согласно [1].

Таким образом, представление хиральных молекул как системы симплексов позволяет понять особенности пространственной трансформации стереоизомеров. В дальнейшем мы сочли целесообразным применить аналогичный подход для анализа и идентификации стереохимической конфигурации хиральных соединений. К сожалению, до настоящего времени понятие “стереохимическая конфигурация” (СК) является в основном интуитивным для большинства химиков. Четкого и универсального (охватывающего все возможные случаи) определения СК пока нет. Определения СК, приведенные в большинстве учебников и монографий по стереохимии, либо не конструктивны, либо пригодны для ограниченного набора хиральных соединений, либо просто неверны [13]. Например: “Конфигурация – пространственное расположение заместителей вокруг центра, обуславливающего возможность существования зеркальных форм” [14]. (Известно, что хиральные молекулы не обязательно содержат центр хиральности (асимметрический центр).)

“Конфигурация – это определенная группировка атомов в пространстве, которые становятся различными лишь при вращении вокруг простых связей” [15]. (Непонятно, о какой группировке атомов идет речь, кроме того, известно множество примеров изменения СК при вращении вокруг простых связей, например “антропоизмерия”).

“Конфигурация – качественное понятие, которое служит для выражения того или иного относительного расположения атомов данной молекулы в пространстве” [16] (не конструктивно, не ясно, чем конфигурация отличается от конформации).

Наиболее глубокий анализ концепции СК проведен, на наш взгляд, в работе [2]. Прежде всего, авторы подчеркивают, что характеристика СК не непрерывна, не связана с метрическими отношениями, но зависит от взаимного расположения элементов структуры. В этой связи определение СК должно быть построено на основе топологических критериев. Поэтому авторы [2] вводят новое понятие – “молекулярная топологическая форма” (МТФ). Последняя представляет собой выпуклый многогранник, охватывающий всю структуру. Группы, попавшие внутрь многогранника, именуются особыми точками. Если две структуры описываются гомеоморфными многогранниками, то они обладают одинаковой МТФ. Структурные изменения молекулы, при которых не изменяется МТФ, сохраняют СК. Однако, так как понятие СК имеет смысл только для хиральных молекул, авторы [2] определяют СК как инвариант хиральной МТФ. Фактически СК определяет множество конформаций, соответствующих одной и той же хиральной МТФ. Изменение СК связано либо с изменением МТФ при сохранении

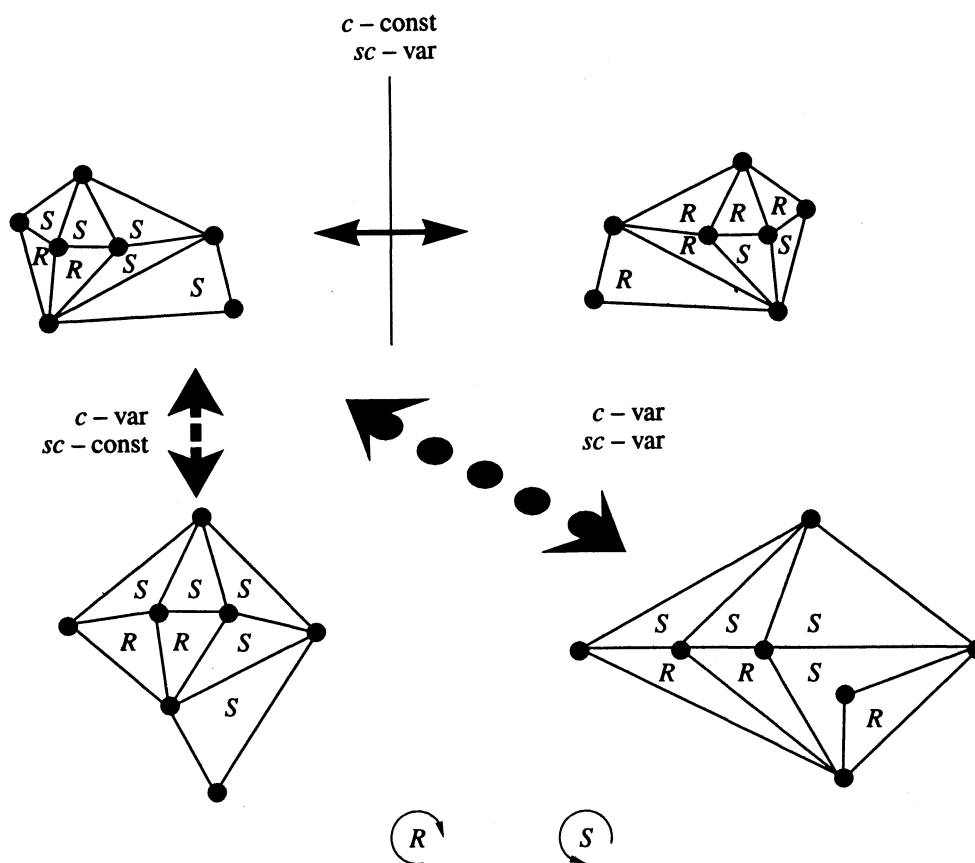


Рис. 4. Схема трансформаций хирального мультиплекса в различных процессах стереоизомеризации (— энантиомеризация, --- диастереоизомеризация, конформационная изомеризация; c — конформация, sc — стереохимическая конфигурация).

хиральности (тип *B* по Э. Руху), либо с исчезновением хиральности (тип *A* по Э. Руху). Таким образом, проделанный в работе [2] анализ существенно проясняет ситуацию с концепцией СК. Сформулированное определение СК носит универсальный характер, но тем не менее остается ряд вопросов, на которые в работе [2] ответов нет: 1) какова роль особых точек в МТФ, как их взаимное положение влияет на СК; 2) каким образом учитывается наличие (отсутствие) связей между атомами; 3) в каких случаях изменение МТФ приводит к переходу в другой класс гомохиральности.

Чтобы эти вопросы снять, мы попытались сформулировать определение СК, рассматривая молекулу как систему хиральных симплексов — хиральный мультиплекс (ХМ). При таком подходе можно определить, что “СК — инвариант хирального мультиплекса”. Это определение иллюстрируется рис. 4, на котором приведены двумерные аналоги ХС и ХМ, а также переходы между ними. Отметим, что при таком определении первые два из упомянутых вопросов снимаются. Фактически, любая хиральная молекула, имеющая более четырех атомов, рассматривается как диастереомер. Каждый ХС, как элементарный носитель хиральности, без особых

сложностей может быть отнесен к одному из подклассов гомохиральности (“левому” или “правому”) с помощью правил Кана–Ингольда–Прелого⁵. Другими словами, построение стерических рядов для симплексов, что фактически эквивалентно определению их СК, не представляет сложности.

Для хиральных симплексов СК отражает дуальность (“левый” — “правый”), обусловленную хиральностью. Для ХМ возможно построение более двух стерических рядов, их количество определяется величиной 2^N , где N — число ХС, входящих в ХМ. Из такого представления хиральности молекулы видно, что разбиение всего многообразия хиральных структур на два класса — “левые” и “правые” — в большинстве случаев является искусственным и формальным. Оно правомерно только для систем, состоящих из ХС одного подкласса гомохиральности (“левых” или “правых”). Сложные хиральные структуры несут в себе, как правило, “левые” и “правые” черты одновременно.

⁵ Необходимы дополнительные правила, учитывающие старшинство одинаковых заместителей, расположенных различным образом относительно геометрического центра симплекса.

В этом случае наша задача сначала распознать их, а затем классифицировать. При построении системы классификации необходимо учитывать как СК симплексов, входящих в молекулу, так и их тип (хирон, гирон, аксон) [4]. Принимая во внимание эти обстоятельства, на наш взгляд, можно создать без особых трудностей универсальную систему классификации хиральных структур. При указанном подходе система элементов хиральности [1] теряет смысл. По-видимому, эта потеря не приведет к драматическим последствиям, так как нет строгих правил определения элементов хиральности, и они охватывают ограниченное число хиральных структур (см., например, [17]).

Как видно из рис. 4, переход к другому энантиомеру обязательно сопровождается изменением конфигурации всех ХС. Частичное изменение конфигурации симплексов приводит к другому диастереомеру (в смысле, указанном выше). Деформация структуры молекулы без изменения конфигурации симплексов соответствует чисто конформационному переходу.

Как указывалось выше, N -атомную молекулу можно представить как суперпозицию $N!/((N-4)! \times 4!)$ симплексов. Это число слишком велико для описания стереохимической конфигурации реальных молекул. Так как среди этих симплексов большую часть составляют зависимые, необходимы правила для выбора независимых симплексов. Их число значительно меньше — $(N-3)$, благодаря чему с их помощью возможно описание СК. При таком подходе каждый последующий симплекс строится на одной из граней предыдущего. Система независимых симплексов может быть построена большим числом способов. Чтобы эту процедуру построения сделать инвариантной, необходима инвариантная система нумерации атомов. Такие системы известны для молекулярных графов [18], их несложно модифицировать для молекулярных структур.

Дифференциацию топологически вырожденных атомов можно провести, анализируя их пространственное окружение (расстояние до наиболее "старших" из остальных атомов). Таким образом, имея каноническую нумерацию в молекуле — 1, 2, 3, 4, ..., N , легко выбрать систему независимых симплексов — 1, 2, 3, 4; 2, 3, 4, 5; 3, 4, 5, 6; ...; $(N-3)$, $(N-2)$, $(N-1)$, N . Обозначая конфигурацию хиральных симплексов +1 или -1 и вводя обозначение 0 для ахиральных симплексов, для любой молекулы можно построить стереохимический код, допускающий компактное представление в виде десятичного числа. Такой код будет однозначно идентифицировать СК исследуемого соединения и позволит решать обратную задачу — по коду восстановить конфигурацию.

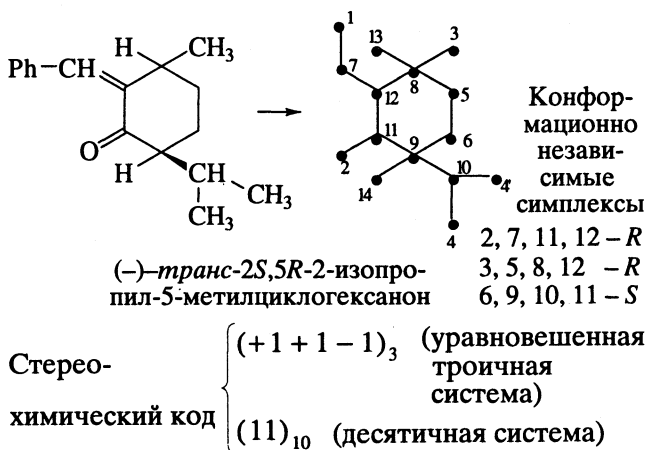
Для полной реализации указанной процедуры стереоанализа необходимо решить еще две проблемы:

а) построение формального правила выбора независимых симплексов и описание их СК, когда для определенной группы атомов вырождение снять невозможно (т.е. они эквивалентны из-за симметрии молекулы);

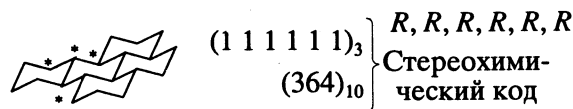
б) определение конфигурации любого зависимого симплекса, когда известно только СК для всех независимых и нет дополнительной информации о пространственной структуре.

Оба вопроса требуют специального рассмотрения, которое выходит за рамки настоящей работы.

Описание СК значительно упрощается, если производить стереоанализ не просто хиральных структур, а химически хиральных [18], т.е. таких, которые содержат хиральные фрагменты, конфигурация которых не изменяется при любой конформационной перестройке, допустимой в условиях наблюдения. В этом случае процедура стереоанализа требует выбора только конформационно независимых симплексов. Стереоанализ реальной молекулы можно проиллюстрировать на следующем примере:



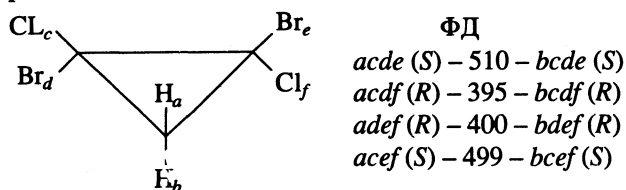
В рамках предлагаемого подхода можно описать СК практически любой молекулы, например, одного из энантиомеров *транс*-, *транс*-, *транс*-пергидротрифенилена:



(Звездочкой обозначен один из шести конформационно независимых симплексов.) Конфигурацию этой молекулы ни в одной другой из существующих стереохимических номенклатур описать невозможно.

Указанная процедура стереоанализа позволяет не только идентифицировать СК молекул, но и для топологически эквивалентных групп (вырожденных вершин молекулярного графа) определять их "топность". Если две группы (атома) гомотопны, то два набора симплексов, в которые входят эти группы, эквивалентны с точки зрения СК и степени хиральности (ФД). Если группы

энантиотопны, то в этих двух наборах все симплексы имеют попарно противоположную конфигурацию. Если группы диастереотопны, то симплексы в указанных наборах отличаются не только конфигурацией, но и уровнем хиральности (ФД), например, в приведенном ниже соединении атомы брома гомотопны:



Мы попытались проанализировать возможности только стереоанализа хиральных систем, хотя с помощью предлагаемого подхода возможно проводить и стереодизайн, т.е. конструирование молекулярных систем с заданным уровнем хиральности из симплексов различного типа. Этот вопрос будет обсужден в последующих публикациях. Что касается стереоанализа, то для его реализации в настоящее время развивается автоматическая компьютерная система (комплекс программ).

Подводя итог, отметим, что разрабатываемый подход представляется нам перспективным как для концептуального развития стереохимии, так и для различных прикладных стереохимических задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В.И. Введение в теоретическую стереохимию. М.: Наука, 1982. С. 244.
2. Дрозд В.И., Зефирова Н.С., Соколов В.И., Станкевич И.В. // Журн. орг. химии. 1979. Т. 15. С. 1785.
3. Прелог В. // Успехи химии. 1969. Т. 38. С. 952.
4. Никаноров В.А. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по кристаллохимии. Черноголовка, 1987. С. 13. 191.
5. Кузьмин В.Е., Стельмах И.Б. // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. С. 45.
6. Кузьмин В.Е., Стельмах И.Б. // Там же. 1987. Т. 28. С. 50.
7. Kuz'min V.E., Stel'makh I.B., Pozigun D.V., Bekker M.B. // J. Phys. Org. Chem. 1992. V. 5. P. 293.
8. Kuz'min V.E., Stel'makh I.B., Yudanov I.V. et al. // Ibid. 1992. V. 5. P. 299.
9. Kutulya L.A., Kuz'min V.E., Stel'makh I.B. et al. // Ibid. 1992. V. 5. P. 308.
10. Кузьмин В.Е., Стельмах И.Б. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. С. 150.
11. Кутуля Л.А., Кузьмин В.Е., Стельмах И.Б. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 737.
12. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 3. М.: ВИНТИ, 1983. С. 404.
13. Рух Э. // Успехи химии. 1975. Т. 14. С. 156.
14. Потанов В.М. Основы стереохимии. М.: Химия, 1972.
15. Стоддарт Д.Ф. Стереохимия углеводов. М.: Мир, 1972.
16. Ногради М. Стереохимия. М.: Мир, 1984.
17. Hirschmann H., Hanson K.R. // MATCH. 1985. № 17. P. 147.
18. Lectures note in Chemistry. Perspectives in Theoretical Stereochemistry. В.; Heidelberg; N.Y.; Tokyo: Springer-Verlag, 1984.

СТЕРЕОХИМИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН

УДК 541.63:547.13

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОНОВ

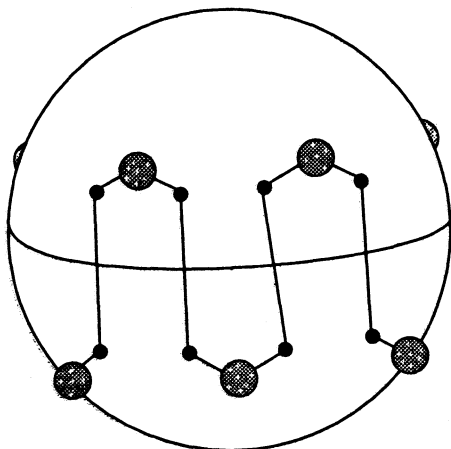
© 1994 г. В. Е. Кузьмин, Д. В. Народицкий, И. С. Рублев

Академия наук Украины, Физико-химический институт им. А.В. Богатского, Одесса

Разработана процедура геометрического дизайна "браслетообразных" конформаций краун-эфиров, оптимально "обволакивающих" сферические ионы. Получено соотношение, связывающее число фрагментов $-O-CH_2-CH_2-$, торсионный угол в них и радиус сферического иона для конструируемых комплексов. Предложены макроциклические комплексоны нового типа – "браслетанды".

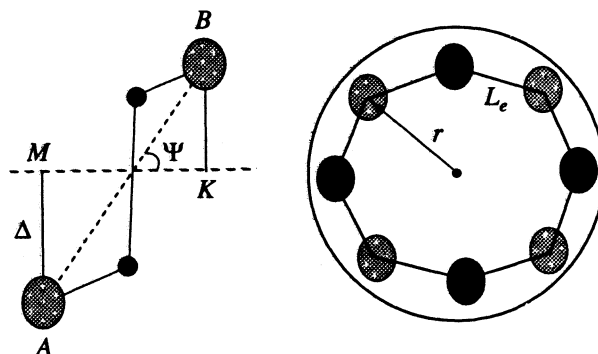
Ранее [1] была предложена стратегия молекулярного дизайна супрамолекулярных соединений. В соответствии с ней комплексон (лиганд) собирается из хелатных фрагментов, комплементарно обволакивая молекулу "гостя". В результате конструируется супрамолекулярное соединение. Конкретное приложение указанной стратегии обсуждается в данной работе. Показана возможность конструирования симметричных комплексов краун-эфиров со сферическими ионами. Последние равномерно "обволакиваются" замкнутой молекулярной цепочкой, построенной из фрагментов $-O-CH_2-CH_2-$. Геометрические параметры указанных фрагментов с учетом возможных незначительных искажений при укладке на сферу, следующие: длины связей C–C и C–O соответственно (1.54 ± 0.05) и (1.43 ± 0.05) Å; валентные углы O–C–C и C–O–C соответственно (111 ± 1) и (110 ± 1) град. Во всех последующих вычислениях и построениях эти параметры оставались близкими к равновесным для обеспечения минимальных линейных и угловых напряжений в молекуле.

В данной работе был проанализирован симметричный вариант укладки фрагментов краун-эфира ("блоков сборки") на сферу:



Фактически для реализации разработанной схемы конструирования комплексов необходимо было решить геометрическую задачу, т.е. найти область допустимых торсионных углов φ фрагментов $O \sim O$, таких, которые обеспечат замкнутую циклическую структуру указанного типа при фиксированном числе блоков сборки N и радиусах сферы (расстояния ион–кислород) – R . В конечном итоге необходимо построение зависимости $\varphi = f(N, R)$. Для этого были введены дополнительные геометрические параметры

$$AB = L, \quad AM = \Delta, \quad L_e = MK = L \cos(\Psi/2)$$



Атомы кислорода на сфере образуют призму, верхняя и нижняя грани которой являются правильными N -угольниками со стороной L_e и радиусом описанной окружности $r = 0.5L_e/\sin(\kappa)$, где $\kappa = 180/N$. Очевидно, что $R = (\Delta^2 + r^2)^{1/2}$. Расчет величины L можно проследить по следующей схеме (рис. 1), где B' и C' проекции групп $-CH_2-$ на грань указанной выше призмы:

$$AC = [AB^2 + BC^2 - 2AB \cdot BC \cos(111^\circ)]^{1/2} = 2.47 \text{ Å},$$

$$\angle OO'A = \varphi/2, \quad \angle OBA = 180^\circ - 111^\circ = 69^\circ,$$

$$OA = AB \sin(69^\circ) = 1.36 \text{ Å},$$

$$OO' = BB' = CC' = OA \cos(\varphi/2) = 1.36 \cos(\varphi/2),$$

$$AB' = (AB^2 - B'B^2)^{1/2} = [2.1 - 1.85 \cos^2(\varphi/2)]^{1/2},$$

$$AC' = (AC^2 - C'C^2)^{1/2} = [6.1 - 1.85 \cos^2(\varphi/2)]^{1/2}.$$

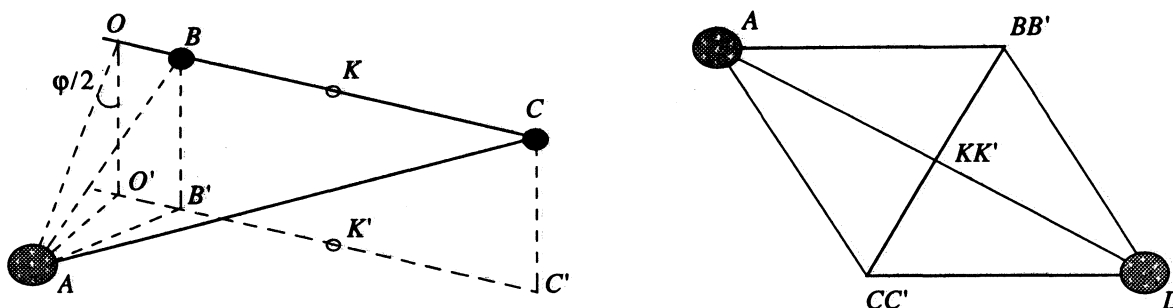


Рис. 1. Геометрические параметры "блока сборки", уложенного на грань призмы.

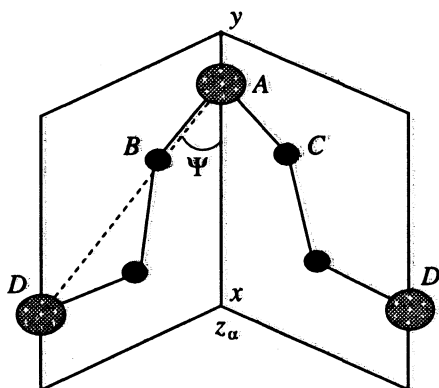
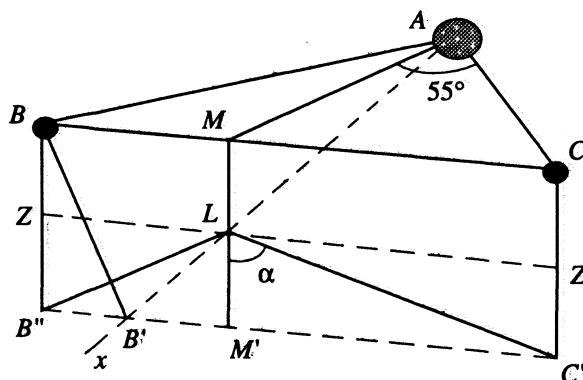


Рис. 2. Геометрические параметры стыковки БС на гранях призмы.



Учитывая, что проекции атомов кислорода и метиленовых групп на грань призмы образуют параллелограмм $AB'DC'$, легко определить параметр L :

$$AD^2 + (B'C')^2 = 2((AC')^2 + (AB')^2),$$

$$L = AD = [2((AC')^2 + (AB')^2 - (B'C')^2)]^{1/2} = \\ \approx [14 - 7.4 \cos(\varphi/2)]^{1/2}.$$

В предлагаемой модели каждый из "блоков сборки" (БС) как бы лежит на грани призмы и, следовательно, торсионный угол φ будет зависеть от угла между ее гранями, а также от числа N блоков сборки. Как видно из рис. 2,

$$BM = ZL = B'M' = AB \sin(55^\circ) = 1.17 \text{ \AA},$$

$$AM = AB \cos(55^\circ) = 0.82 \text{ \AA},$$

$$ZB'' = ZL / \tan \alpha = 1.17 \cos \alpha / \sin \alpha;$$

зная, что $BB' = 1.36 \cos(\varphi/2)$, находим:

$$BB'' = 1.36 \cos(\varphi/2) / \sin \alpha,$$

$$ML = BZ = BB'' - ZB'',$$

$$AL = (AM^2 - ML^2)^{1/2},$$

$$B''L = BM / \sin \alpha = 1.17 / \sin \alpha,$$

$$B'L = B''L - B''B' = (1.17 - 1.36 \cos(\varphi/2) \cos \alpha) / \sin \alpha.$$

Воспользуемся еще одним построением (рис. 3):

$$\Psi = 90^\circ - (\gamma - \delta),$$

$$\gamma = \arctg(B'L/AL),$$

в соответствии с теоремой косинусов

$$\delta = \arccos(((K'A) + (B'A) - (B'K')) / (2K'A B'A)).$$

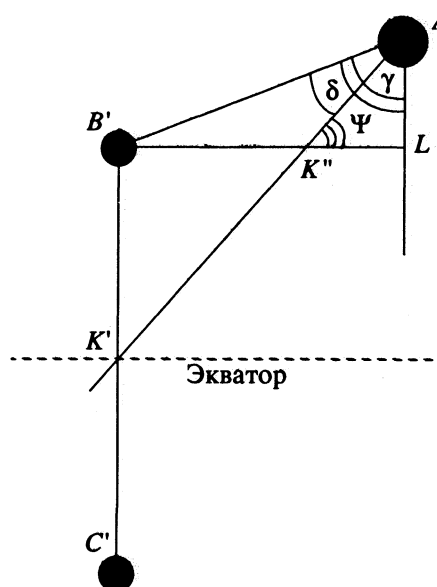


Рис. 3. Проекция БС на одну из граней призмы.

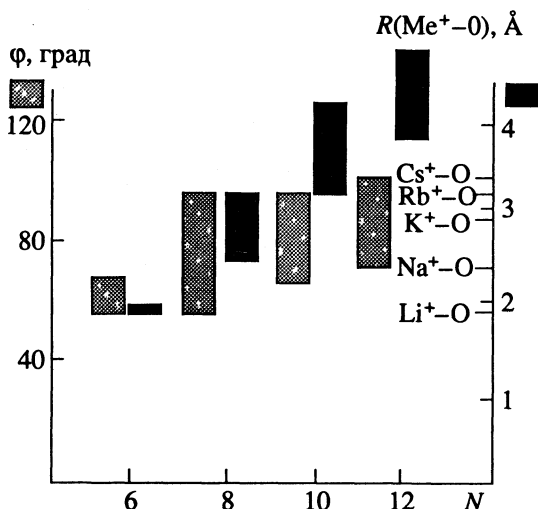


Рис. 4. Зависимости торсионного угла φ и радиуса сферы R от числа (N) фрагментов $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, образующих макроцикл.

Очевидно, что

$$L_e = L \cos(\Psi) = L \sin(\gamma - \delta),$$

$$\Delta = 0.5L \sin \Psi = 0.5L \cos(\gamma - \delta);$$

учитывая, что $\cos \alpha = \sin(180^\circ/N)$ и что $\sin \alpha = \cos(180^\circ/N)$, и вводя следующие обозначения: $a = 180^\circ/N$, $b = 0.5/\sin a$, $c = \cos(\varphi/2)$, $d = c^2$, $e = 1.36c$, $f = (e - 1.17 \sin a)/\cos a$,

$$A = \arctg((1.17 - e \sin a)/(\cos a(0.67 - f^2)^{1/2})),$$

$$B = \arccos((5 - 3.7d)/[(14 - 7.4d)(2.1 - 1.85d)]^{1/2}),$$

легко получить

$$r = b(14 - 7.4d)^{1/2} \sin(A - B),$$

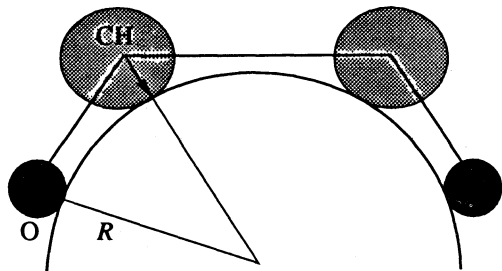
$$\Delta = 0.5(14 - 7.4d)^{1/2} \cos(A - B).$$

Учитывая, что $R = (\Delta^2 + r^2)^{1/2}$, получаем соотношение, связывающее параметры N , R и φ .

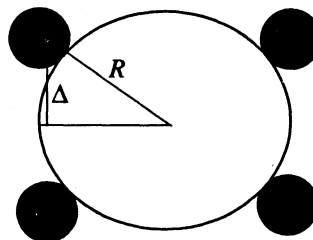
При использовании указанных соотношений необходимо иметь в виду ряд ограничений.

1. Торсионный угол φ может варьироваться от 0 до $\varphi_{\max}$. Причем $\varphi_{\max} < 180^\circ$ из-за того, что ван-дер-ваальсовы радиусы кислорода и метиленовой группы не совпадают и "укладка" фрагментов краун-эфиров (БС) производится не на плоскость, а на сферу. В соответствии с расчетом

$$\varphi_{\max} = \arccos\{(R - [(R - 1.4)^2 - \Delta^2 + 2]^{1/2})/1.36\}.$$



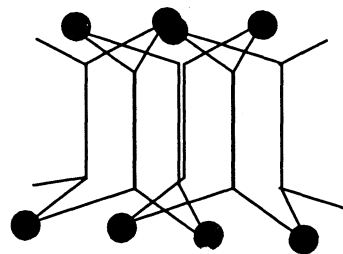
2. Если радиус комплексуемого иона мал, то при указанном выше способе укладки фрагментов краун-эфиров на сферу может происходить сближение атомов кислорода у полюсов сферы на расстояние, меньшее суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, т.е. такие комплексы не могут быть реализованы. С учетом этого ограничения оптимальное, на наш взгляд, расположение донорных центров на сфере иона будет достигаться при $R/\Delta \leq \sqrt{2}$



3. При описанной выше схеме расположения БС на сфере могут использоваться только краун-эфир с четным N .

С помощью полученных соотношений, варьированием N с учетом всех ограничений были определены в каждом конкретном случае диапазоны значений R (расстояние $\text{M}^+ \dots \text{O}$) и углов φ , соответствующие возможным комплексам. Полученные результаты для $N = 6, 8, 10, 12$ приведены на рис. 4. Как видно из этой диаграммы, для комплексов щелочных металлов, в которых краун-эфир комплексантарно обволакивают сферический ион, наиболее перспективны лиганды с $N = 6, 8, 10$. Для взаимодействия с Li^+ по указанному выше типу подходит полиэфир с $N = 6$, для Na^+ и K^+ с $N = 8$ и для Rb^+ и Cs^+ с $N = 10$.

Необходимо помнить, что в настоящей работе анализируется чисто геометрическая возможность существования комплексов, в которых лиганд оптимально обволакивает ион. Энергетическая возможность реализации указанных комплексов была проанализирована методами молекулярной механики (программы MMX, Pс Model). Для фиксации указанной выше структуры комплексов фрагменты $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ были конформационно закреплены путем их включения в состав шестичленного цикла:



В результате были сконструированы три макроциклических комплекса нового типа – "браслетанды" (рис. 5).

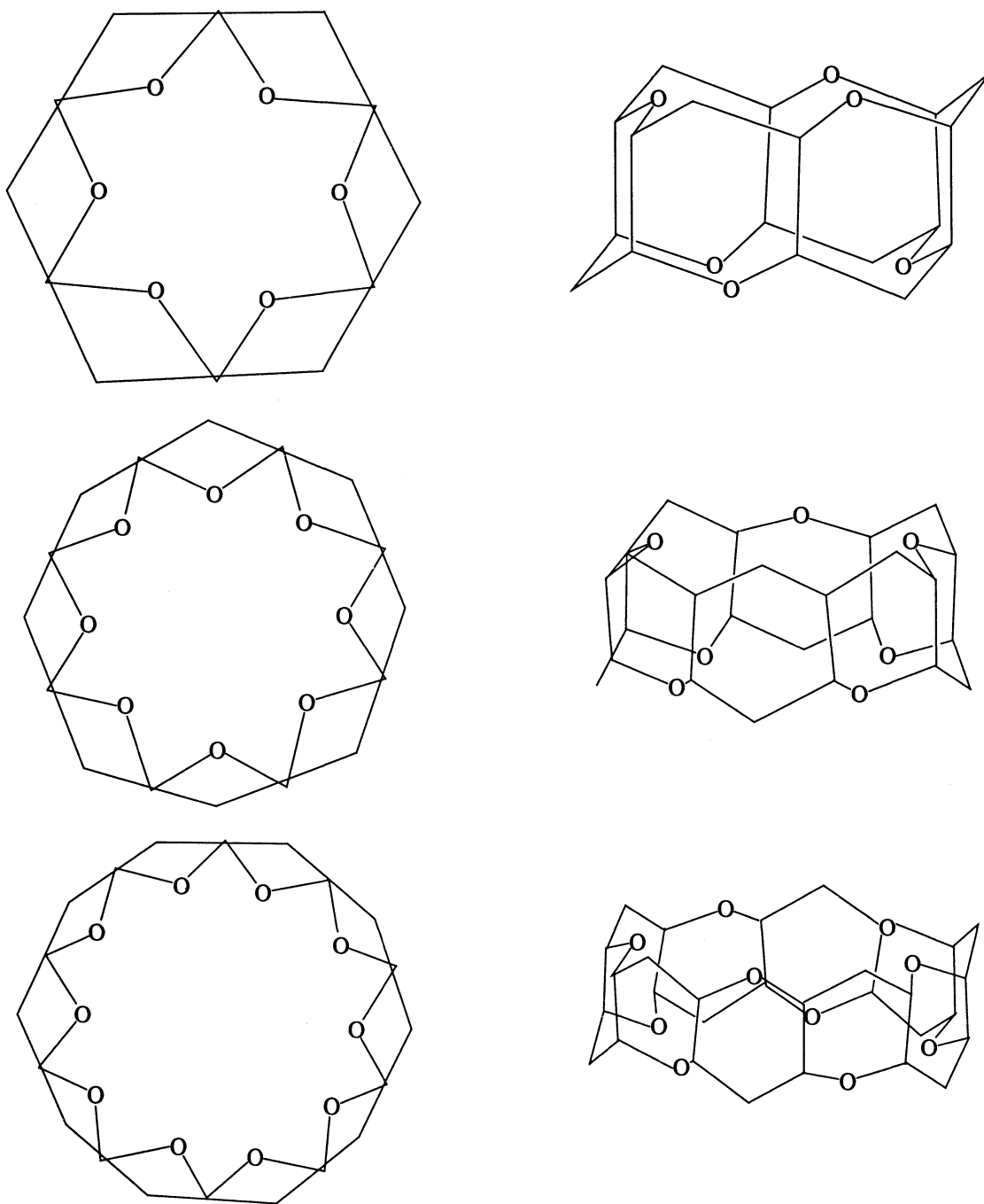


Рис. 5. “Браслетанды” – новый тип макроциклических комплексов.

Методом молекулярной механики были определены геометрические и энергетические параметры этих лигандов при различных значениях N :

N	6	8	10
ϕ , град	67	73	79
E , ккал/моль	52.1	68.5	119.8

Указанные параметры комплексов “браслетандов” с ионами щелочных металлов приведены в таблице. Из нее видно, что результаты молекулярно-механических расчетов в целом согласуются с

расчетами молекулярного дизайна. “Браслетанд” с $N = 6$ наиболее пригоден для комплексообразования с Li^+ , с $N = 8$ – для комплексообразования с Na^+ , с $N = 10$ – для комплексообразования с Rb^+ , Cs^+ . По всей вероятности, “браслетанды” должны, с точки зрения селективности комплексообразования, занять промежуточное положение между краун-эфирами и криптандами, так как у них реализуется достаточно жесткое расположение донорных центров, удобное для взаимодействия со сферическими ионами. Нам представляется, что

Рассчитанные методом молекулярной механики геометрические и энергетические параметры комплексов "браслетандов" с ионами щелочных металлов ($R(\text{Me}^+-\text{O})$, Å; φ , град; E , ккал/моль)

Ион	R	φ	$-E$	R	φ	$-E$	R	φ	$-E$
	$N = 6$			$N = 8$			$N = 10$		
Li^+	1.39	63	600.5	2.19	57	675.9	2.97	63	288.3
Na^+	2.03	67	529.5	2.28	60	681.8	2.26 - 3.88	68	417.7
K^+	2.21	75	378.6	2.44	65	644.7	2.53 - 3.69	66	488.2
Pb^+	2.27	78	319.4	2.49	67	616.1	2.64 - 3.34	66	459.6
Cs^+	2.36	81	235.5	2.55	69	586.3	2.95	65	480.3

"браслетанды" могут быть достаточно перспективным типом макроциклических комплексов.

На наш взгляд, разработанные методы молекулярного дизайна являются удобным инструментом для целенаправленного конструирования различных супрамолекулярных соединений. Развитие метода позволит конструировать молекулы

"хозяев" для молекул "гостя" не только сферической формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмин В.Е., Позигун Д.В. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 25.

СТЕРЕОХИМИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН

УДК 541.636:547.29:546.56+546.72/73

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИБЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА

© 1994 г. Д. В. Позигун, В. Е. Кузьмин, Д. Г. Чихичин, Г. Л. Камалов

Академия наук Украины, Физико-химический институт им. А.В. Богатского, Одесса

Методом молекулярной механики проведен анализ стерических факторов, определяющих каталитические свойства полиядерных пивалатов железа(III) и ацетилацетонатов кобальта(II) в реакции жидкофазного окисления дибензилowego эфира (ДБЭ), а также реакционную способность фенантролиналинооксиловых комплексов кобальта(II) – переносчиков молекулярного кислорода. Показано, что высокая селективность окисления ДБЭ в присутствии комплекса $\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Piv}_{12}$ в сравнении с $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Piv}_6]\text{Piv}$ определяется большими стерическими препятствиями координации гидропероксида с каталитическим центром. Установлено, что аттрактивные несвязанные взаимодействия типа $\text{Co}\dots\text{O}_2$ способствуют активации кислорода кубановым комплексом $[\text{Co}(\text{OCH}_3)(\text{acac})(\text{CH}_3\text{OH})_4]$, что обуславливает большую глубину окисления ДБЭ в сравнении с катализатором $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Показано, что эритро-изомеры фенантролин- α -аминокислотных комплексов состава $[\text{CoPhenL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]^+$ и $[(\text{CoPhenL})_2\text{O}_2\text{OH}]^+$ стерически предпочтительнее трео-изомеров, однако для последних пространственные препятствия процессу оксигенации меньше, что связано с конформационной подстройкой гидратных комплексов, а также аттрактивными взаимодействиями кислорода с алкилом.

Одним из важнейших свойств комплексов переходных металлов является их способность активировать и обратимо связывать молекулу кислорода. В значительном числе случаев такие кислородные комплексы устойчивы, могут быть выделены и достаточно полно охарактеризованы [1, 2]. Всестороннее изучение пространственного и электронного строения этих соединений, а также механизма их действия открывает путь к созданию принципиально новых каталитических систем, отличающихся значительно более высокой производительностью и избирательностью по сравнению с существующими. К такого рода катализаторам, обеспечивающим селективное окисление органических соединений с достаточно высокими скоростями при температурах, близким к комнатной, относятся карбоксилатные и β -дикетонатные комплексы 3d-металлов (см., например, [3]).

Однако роль комплексов переходных металлов с кислородом не ограничивается чисто каталитическим аспектом. Такие соединения имеют большое практическое значение как источники чистого кислорода [4], индикаторы [5] и катализаторы электровосстановления [6] кислорода, лекарственные препараты [7] и т.п. Очевидно, что функционирование кислородных комплексов переходных металлов, в особенности полиядерных, в существенной степени определяется их пространственным строением. В этой связи нам представляется интересным изучить стерические факторы реакционной способности таких систем,

когда указанные факторы являются доминирующими.

В работах [8, 9] методом молекулярной механики (МММ) мы исследовали пространственное строение изомерных гидросокарбоксилатных и тиосемикарбазидкарбоксилатных комплексов меди(II) и влияние структуры органических лигандов на устойчивость и изомерный состав таких комплексов. Было показано, что:

в ряду карбоксилатов 1,2-дикарбоновых кислот (LH_2) состава $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ реальная молекула может представлять собой суперпозицию двух изомерных структур с бидентатно-циклической и бидентатно-мостиковой координацией карбоксилатных групп. С увеличением структурной жесткости лиганда вклад изомера с бидентатно-циклическим типом координации возрастает;

для тиосемикарбазидных и фенилтиосемикарбазидных комплексов состава $\text{CuCl}_2(\text{H-TCK})_2$ более устойчивыми являются *транс*-изомеры с диэкваториальной ориентацией фенильных заместителей, введение которых в металлоцикл приводит к увеличению стерического напряжения и уменьшению устойчивости комплексов;

возможность образования тиосемикарбазид-карбоксилатных комплексов состава $\text{CuL}_n(\text{H-TCK})_2$ ($n = 1, 2$; L – анион моно- или дикарбоновой кислоты) зависит от стерических напряжений, создаваемых карбоксилатным лигандом.

Изложенные результаты были подтверждены экспериментальными данными и послужили основной предпосылкой для обсуждаемых ниже

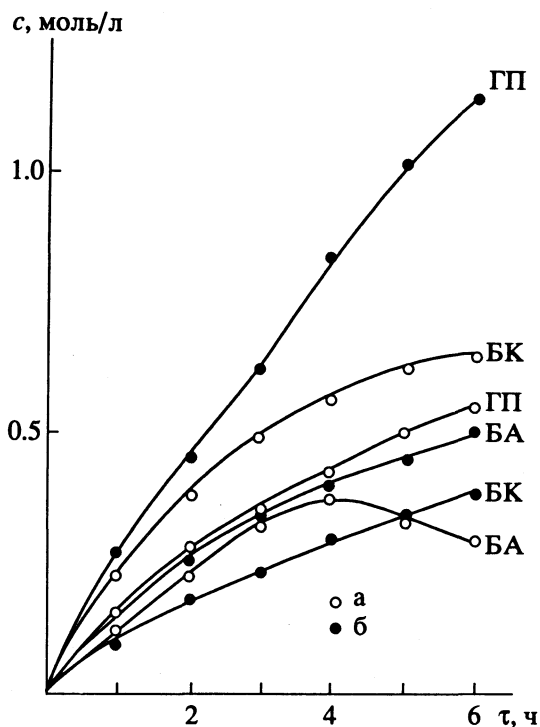
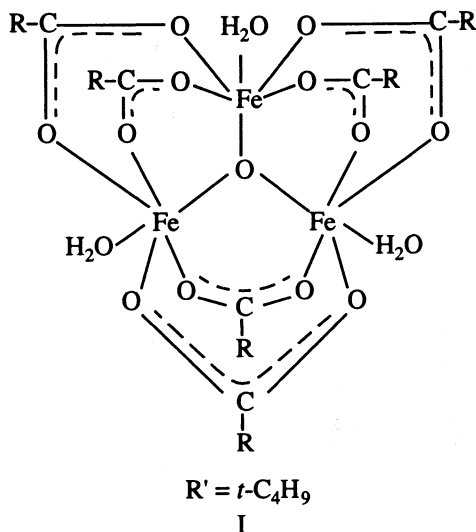


Рис. 1. Накопление продуктов окисления ДБЭ в присутствии $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Piv}_6]\text{Piv}$ (а) и $\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Piv}_{12}$ (б) [13].

итогах анализа стерических факторов, определяющих каталитические свойства полиядерных комплексов железа(III) и кобальта(II) в модельной реакции жидкофазного окисления дибензильного эфира (ДБЭ) и реакционную способность фенантролин- α -аминокислотных комплексов кобальта(II) – переносчиков кислорода.

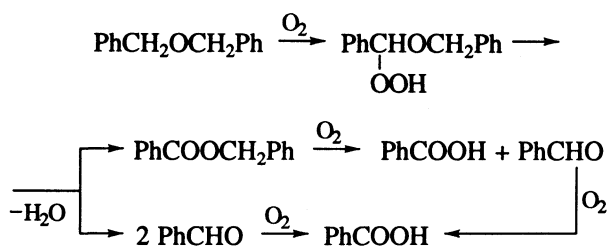
Конформационные расчеты были проведены аналогично [8, 9] с помощью комплекса программ CONCOORD, описанного в [10].



СТЕРИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ $\text{Fe}(\text{III})$ И $\text{Co}(\text{II})$ В ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ДИБЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА

Жидкофазное окисление ДБЭ (многоотнажный побочный продукт ряда химических производств) представляет интерес как один из возможных путей его утилизации с целью получения соответствующего гидропероксида (ГП), бензальдегида (БА), бензойной кислоты (БК) и т.п.

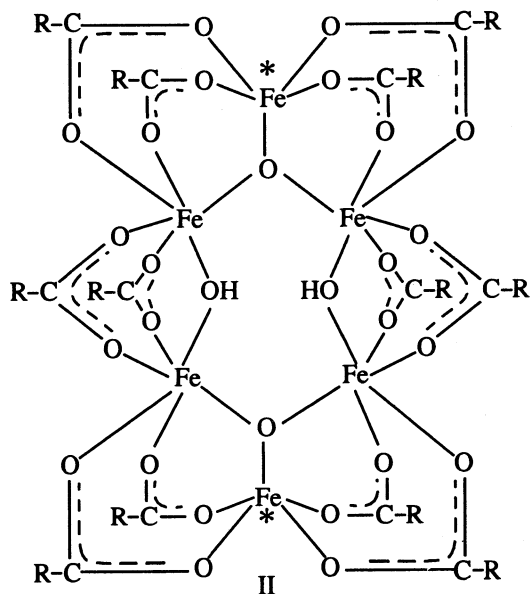
Согласно [11, 12], основные стадии жидкофазного окисления ДБЭ в присутствии μ_3 -оксотриметаллкарбоксилатов и β -дикетонатов 3d-металлов можно представить следующей схемой:



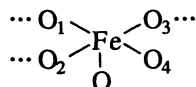
Первичным продуктом окисления является ГП, который затем может распадаться по различным маршрутам. Селективность указанного процесса по каждому из продуктов будет определяться характером распада ГП на катализаторе.

Как показал эксперимент (рис. 1, [13]), пивалатные комплексы $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Piv}_6]\text{Piv}$ (I) и $\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Piv}_{12}$ (II) проявляют практически одинаковую каталитическую активность, однако селективность процесса по ГП в присутствии шестиядерного комплекса II существенно выше.

Наблюдаемые различия в каталитических свойствах комплексов I и II, по всей вероятности, не могут быть объяснены различиями в электронном строении, поскольку лигандное окружение каталитического центра в обоих случаях практически одинаково (комплекс II является димером I):



Таким образом, можно допустить, что указанные различия в селективности окисления ДБЭ обусловлены в основном пространственным строением I и II, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (РСА) [14, 15]. Как видно из табл. 1, геометрия реакционного центра



в комплексах I и II существенно различна. В трехъядерном пивалате железа(I) основание координационного полиэдра (валентные углы $\text{O}_1\text{--Fe--O}_4$, $\text{O}_2\text{--Fe--O}_3$) уплощено по сравнению с шестиядерным комплексом II. Это означает, что в последнем реакционный центр в большей мере "втянут" в полость комплекса. В связи с этим в случае соединения II каталитический центр более экранирован (менее доступен), что может препятствовать его координации с объемными реагентами (например, ГП и ДБЭ).

Руководствуясь изложенным, мы провели расчет энергии пространственного напряжения как самих комплексов, так и их модельных аддуктов с молекулярным кислородом, ДБЭ и ГП.

Экспериментально было показано [13], что комплексы I и II не разрушаются в ходе реакции. Поскольку эти соединения представляют собой жесткие каркасные структуры, оправданным является предположение, что их геометрия в кристаллической и жидкой фазах подобна. Поэтому при расчетах дополнительной оптимизации структуры относительно данных РСА не проводилось. Заметим также, что в отличие от координационно ненасыщенного комплекса II, комплекс I может образовывать обсуждаемые аддукты только в результате лигандного обмена. В связи с этим расчет энергии исходного состояния I выполнен для моногидратированного комплекса. Так как в использованном нами силовом поле [16, 17] отсутствуют параметры атом-атомных потенциальных функций для железа(III), при расчете энергии несвязных взаимодействий учитывалась только электростатическая составляющая.

В соответствии с [18 - 20], в расчетах моделировалась нелинейная структура (угол $\text{M--O--O} = 120^\circ$) центрального узла аддуктов комплексов I и II с кислородом и ГП. Для более корректного учета стерических препятствий, возникающих при координации, расстояние (l) железо-кислород реагента варьировалось в интервале 2 - 6 Å. Важно отметить, что такие аддукты рассматривались как индивидуальные молекулы.

В качестве интегральной характеристики динамической загроможденности каталитиче-

Таблица 1. Валентные углы (град) координационного узла в комплексах I и II (приведены валентные углы пентакоординированного атома железа)

Угол	Fe_3 [14]	Fe_6 [15]
$\text{O}_1\text{--Fe--O}_2$	94	89
$\text{O}_1\text{--Fe--O}_3$	82	87
$\text{O}_1\text{--Fe--O}_4$	168	123
$\text{O}_2\text{--Fe--O}_3$	170	151
$\text{O}_2\text{--Fe--O}_4$	91	86
$\text{O}_3\text{--Fe--O}_4$	91	89

Таблица 2. Стерические индексы реакционной способности пивалатных комплексов I и II

Аддукт с	IS_1		IS_2	
	Fe_3	Fe_6	Fe_3	Fe_6
O_2	3.1	5.0	4.4	6.9
ДБЭ	76.4	110.8	104.2	151.2
ГП	66.2	109.7	90.5	149.6

ского центра нами использовались стерические индексы:

$$IS_1 = -\lg \sum_{l=2}^6 \exp(-\Delta E(l)/RT),$$

$$IS_2 = \sum_{l=2}^6 \Delta E(l) \exp(-\Delta E(l)/RT) \times \left[\sum_{l=2}^6 \exp(-\Delta E(l)/RT) \right]^{-1},$$

где ΔE – разность энергий (ккал/моль) пространственного напряжения исходного комплекса и аддукта. Такие индексы, в определенном смысле, отражают стерические вклады в свободную энергию (IS_1) и энтальпию (IS_2) активации. Аналогичный подход нами ранее успешно использовался для анализа стерических факторов реакционной способности сложных эфиров в процессах щелочного гидролиза [21, 22].

Как показал расчет (табл. 2, рис. 2), стерические препятствия при образовании аддуктов комплексов I и II с молекулярным кислородом различаются незначительно. В то же время при координации ГП эти различия весьма существенны. Анализ парных взаимодействий для аддуктов с ГП позволил установить, что меньшая доступность каталитического центра в комплексе II в сравнении с I обусловлена, главным образом, репульсивными взаимодействиями $t\text{-C}_4\text{H}_9 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ –, энергия которых составляет 83 и 175 ккал/моль соответственно ($l = 2$ Å).

Для аддуктообразования с ДБЭ стерические индексы также свидетельствуют (табл. 2) об имеющихся различиях в доступности реакционного

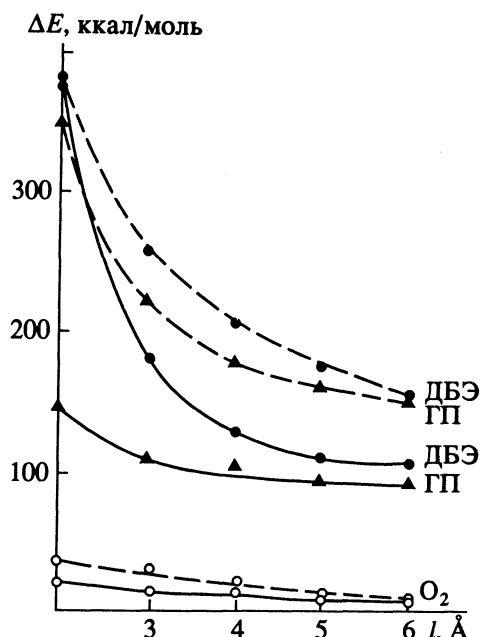


Рис. 2. Зависимости стерического напряжения (ΔE) аддуктообразования комплекса I (сплошные линии) и II (пунктирные линии) от расстояния Fe—O.

центра в комплексах I и II. Однако, как видно из рис. 2, эти различия проявляются главным образом для $l \geq 2.5$ Å, в то время как на расстоянии $l \approx 2$ Å, типичном для связи Fe—O, разница в конформационных энергиях аддуктов ДБЭ с I и II незначительна.

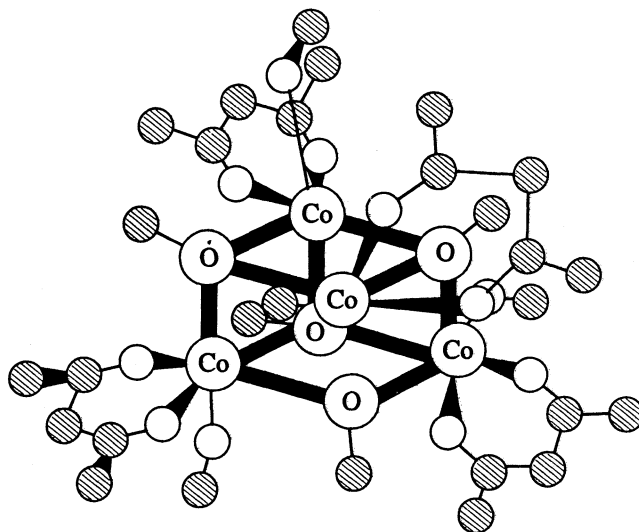
Таким образом, сопоставление катализаторов I и II показывает, что из всех рассмотренных комплексов — интермедиатов реакции окисления — энергии пространственного напряжения существенно отличаются только для аддуктов с ГП. Это позволяет предположить, что стерические препятствия процессу разложения ГП, вероятно, и определяют большую селективность жидкофазного окисления ДБЭ в присутствии шестиядерного комплекса II по сравнению с его трехядерным аналогом I.

В специально поставленном эксперименте [13] мы обнаружили, что скорость разложения ГП в присутствии комплекса I в 2 раза выше в сравнении с II. Итак, в случае пивалатных комплексов железа(III) с увеличением нуклеарности их пространственное строение изменяется таким образом, что селективность процесса жидкофазного окисления ДБЭ до ГП возрастает.

В противоположность этим комплексам, ацетилацетонаты *транс*-Co(асас)₂(H₂O)₂ (III) и [Co(ОСН₃)(асас)(СН₃ОН)]₄ (IV) являются катализаторами более глубокого окисления ДБЭ, причем в данном случае увеличение нуклеарности приводит к заметному повышению скорости накопления БК [13]. Отметим, что это не связано с увеличением числа каталитических центров, поскольку при уравнивании концентрации по

кобальту активность комплекса IV тем не менее в 1.6 раза выше, чем комплекса III [13].

По данным РСА [23], комплекс IV имеет кубановую структуру:



Считая, в первом приближении, электронную структуру каталитического центра в III и IV подобной¹, мы сочли возможным сравнить их каталитические свойства с точки зрения стерических факторов.

Аналогично рассмотренным выше карбоксилатам трехвалентного железа, был выполнен расчет энергии пространственного напряжения комплексов III и IV, их аддуктов с молекулярным кислородом, ДБЭ, ГП и определены соответствующие стерические индексы.

Поскольку соединения III и IV являются координационно насыщенными, то в качестве исходных рассматривались комплексы с одним отщепленным терминальным лигандом, т.е. каталитический центр в обоих комплексах представлял собой пентакоординированный атом кобальта. При расчете энергии пространственного напряжения IV и его аддуктов использовались данные РСА [23]. Схема координации кислорода аналогична приведенной выше. Так же как и в предыдущем случае, расстояние кобальт—кислород реагента варьировалось от 2 до 6 Å. Для атомов кобальта(II) были использованы имеющиеся параметры силового поля [16] для кобальта(III).

Результаты расчета приведены в табл. 3 и на рис. 3. Как видно, стерические препятствия, возникающие при координации ДБЭ и ГП с III и IV, практически одинаковы. В то же время изменения стерических напряжений указанных комплексов, связанные с присоединением молекулярного кислорода, существенно различны, причем образование аддукта с тетраядерным комплексом IV

¹ Следует указать, что различия в электронной структуре комплексов III и IV более существенны, чем в случае комплексов I и II. Это обусловлено, главным образом, наличием мостикового лиганда —ОСН₃ в комплексе IV.

Сравнение каталитических свойств карбоксилатных комплексов железа(III) и ацетилацетонатных комплексов кобальта(II) показывает, что нельзя однозначно связывать активность или селективность металлокомплексного катализатора с его нуклеарностью.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 68 № 6 1994

Таблица 4. Геометрические параметры (диэдральные углы – град) и энергии (ккал/моль) пространственного напряжения фенантролин-L-аминокислотных комплексов кобальта(II)

Соединение	R	Изомер	Aq			Ox		
			E	Φ_1	Φ_2	E	Φ_1	Φ_2
V	H	эритро	–101.2	34	327	–55.7	119	118
		трео	–90.9	90	352	–62.8	80	32
VI	CH ₃	эритро	–8.5	33	325	41.1	119	118
		трео	47.8	85	352	62.3	81	32
VII	изо-C ₃ H ₇	эритро	100.9	34	325	170.5	121	116
		трео	242.9	87	351	233.4	76	30
VIII	втор-C ₄ H ₉	эритро	713.3	32	327	791.3	100	110
		трео	969.4	87	30	947.0	76	28
VIII(D, L)	втор-C ₄ H ₉	эритро	172.9	45	333	572.9	104	108
		трео	180.6	101	38	274.0	89	43

По мнению авторов [28, 29], стерическое влияние заместителя, возможно, связано с тем, что более длинные и разветвленные радикалы частично экранируют группировку оксигенильного комплекса $\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}$, препятствуя выходу кислорода из координационной сферы. Индуктивное влияние, согласно [29], определяется тем, что электронодонорные заместители способствуют передаче части электронной плотности лиганда через центральный ион на координированную молекулу кислорода, в результате чего упрочняется связь $\text{Co}-\text{O}_2$.

Такая трактовка обнаруженного эффекта, на наш взгляд, не может быть признана вполне удовлетворительной. С одной стороны, не следует переоценивать электронное влияние α -заместителей аминокислот на скорость оксигенации k_4 : известно, что в ряду рассматриваемых алкильных заместителей индукционные константы изменяются весьма незначительно и при этом симбатно стерическим константам E_s° . С другой стороны, неясно, почему объемные углеводородные группы, препятствуя выходу кислорода из координационной сферы (и тем самым замедляя реакцию разложения), не создают пространственных препятствий процессу присоединения кислорода.

В связи с этим представлялось интересным, используя МММ, более корректно оценить роль пространственного фактора в рассматриваемой реакции. Нами был выполнен расчет энергии пространственного напряжения гидратированных комплексов состава $[(\text{CoPhenLH}_2\text{O})_2\text{OH}]^+$ (Aq) и оксигенированных – состава $[(\text{CoPhenL})_2\text{O}_2\text{OH}]^+$ (Ox), где L – анион глицина (V), аланина (VI), валина (VII), изо-лейцина (VIII) (табл. 4).

При расчетах, следуя [24 - 29], как в Aq-, так и в Ox-комплексах координационному полиэдру приписывалась октаэдрическая структура с показанным выше расположением лигандов во внутренней сфере комплекса. Известно, что в комплексах с об-

ратимо связанным кислородом длина связи кислород–кислород близка к 1.3 Å [18, 30]. В соответствии с данными РСА [31] для близкого по структуре к исследуемым комплекса $[(\text{CoPhen})_2\text{O}_2\text{OH}]^{3+}$ мы задавали в Ox-комплексах $l_{\text{O-O}} = 1.36$ Å. Координационному узлу Ox-комплексов (как и большинству биядерных соединений такого типа) свойственна апланарная структура [30]. Согласно данным квантово-химического расчета [32], для таких комплексов устойчивыми являются две конформации с углом внутреннего вращения 40° и 140°. В рассматриваемых бимостиновых Ox-комплексах, очевидно, может реализоваться только первая из них.

Важно отметить, что как в Aq- так и в Ox-комплексах V - VIII имеются четыре хиральных центра, расположенных на атомах кобальта и асимметрических атомах углерода аминокислот³. Рассмотрев на примере комплекса VIII с наиболее объемным втор-бутильным заместителем (для которого различия между стереоизомерами должны быть самыми заметными) вопрос о влиянии конфигурации аминокислоты на устойчивость Aq- и Ox-комплексов, мы пришли к выводу, что хотя соединения с различной (D- и L-) конфигурацией хиральных лигандов пространственно менее напряжены в сравнении с комплексами с L,L-конфигурацией лигандов (табл. 4), однако стерические препятствия координации кислорода в последнем случае меньше. Отметим также, что изменение конфигурации аминокислоты не влияет принципиально на конформации указанных комплексов (табл. 4). Поэтому в дальнейшем мы сочли возможным ограничиться рассмотрением только комплексов с одинаковой L,L-конфигурацией аминокислот. Используемые обозначения “эритро” и “трео” соответствуют диастереомерам относительно асимметрических атомов кобальта.

³ Исключение составляют анионы ахиральной аминокислоты V.

Сопоставление энергий пространственного напряжения наиболее выгодных конформаций указанных диастереомеров (табл. 4) показало, что эритро-изомеры как Aq-, так и Oх-комплексов V - VIII более устойчивы в сравнении с соответствующими трео-изомерами. Аналогичный вывод можно сделать при сопоставлении стерических индексов IS_1 и IS_2 (табл. 5)

$$IS_1 = -\lg \sum_{\varphi_1=0^\circ}^{350^\circ} \sum_{\varphi_2=0^\circ}^{350^\circ} \exp(-E(\varphi_1, \varphi_2)/RT),$$

$$IS_2 = \frac{\sum_{\varphi_1=0^\circ}^{350^\circ} \sum_{\varphi_2=0^\circ}^{350^\circ} E(\varphi_1, \varphi_2) \exp(-E(\varphi_1, \varphi_2)/RT)}{\sum_{\varphi_1=0^\circ}^{350^\circ} \sum_{\varphi_2=0^\circ}^{350^\circ} \exp(-E(\varphi_1, \varphi_2)/RT)},$$

где $E(\varphi_1, \varphi_2)$ – конформационная энергия, являющаяся интегральными характеристиками всей области конформационного пространства рассматриваемых комплексов. Как следует из расчета, это обусловлено в основном бóльшим стерическим отталкиванием аминокислотного и фенантролинового лигандов в трео-изомере за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

С изменением алкильного заместителя в ряду комплексов V - VIII пространственная выгодность эритро-изомеров увеличивается (табл. 4 и 5).

Координация молекулярного кислорода приводит к изменению устойчивости комплексов, связанному с невалентными взаимодействиями O_2 . Образованию как эритро-, так и трео-Oх-комплексов содействуют притяжения типа $O_2 \dots$ фенантролин, $O_2 \dots NH_2$, $O_2 \dots R$, причем последние возрастают при переходе от V (–13.2 ккал/моль) к

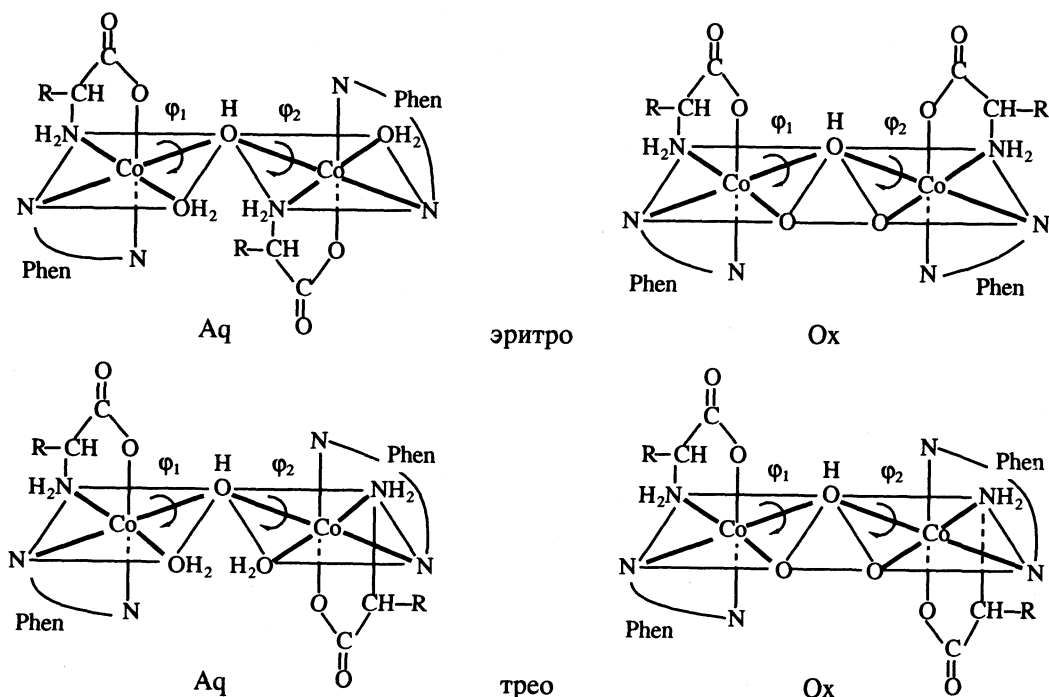
Таблица 5: Стерические индексы диастереомерных комплексов V - VIII

Соединение	IS_1		IS_2	
	эритро	трео	эритро	трео
V	–74.2	–67.2	–101.2	–91.6
VI	–6.6	37.3	–8.9	50.9
VII	73.5	179.9	100.3	245.5
VIII	523.7	710.5	714.4	969.3

VIII (27.3 ккал/моль). Эти взаимодействия носят в основном электростатический характер. Их усиление связано с увеличением углеводородного заместителя и симбатным ему изменением отрицательного заряда на координированной дикислородной группировке (экспериментально показано, что этот заряд увеличивается с повышением электронодонорных свойств заместителя R).

С другой стороны, для эритро-изомера связывание с кислородом сопровождается конформационной перестройкой комплекса (табл. 4), что приводит к увеличению внутримолекулярного напряжения, возрастающего в ряду V - VIII. Как показывает расчет (табл. 4), это напряжение преобладает над энергией аттрактивных взаимодействий. В случае трео-изомера Aq-комплекс стерически “подготовлен” к присоединению кислорода и поэтому не претерпевает существенных конформационных изменений в процессе оксигенации (табл. 4).

Отсюда становится понятной симбатность изменения величин K_4 и ΔE в случае эритро-изомеров (рис. 4) и антибатность – в случае трео-изомеров, соответствующая зависимости $\lg K_4$ от суммы констант σ^* и E_s° углеводородных радикалов аминокислот, приведенной в [28]:



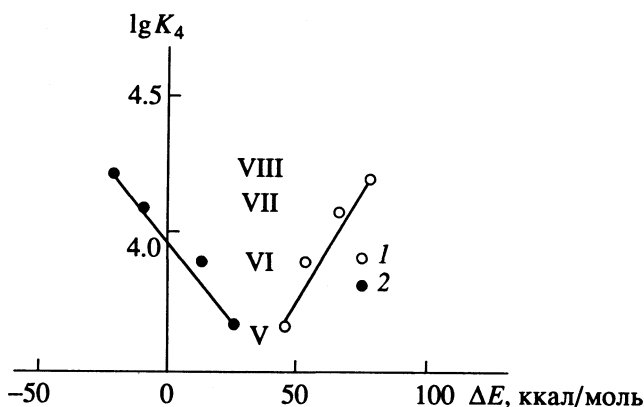


Рис. 4. Зависимость констант оксигенации фенантролин-аминокислотных комплексов кобальта от энергии пространственного напряжения $\Delta E = E_{\text{Ок}} - E_{\text{Ак}}$: 1 – эритро-, 2 – treo-изомеры.

Таким образом, изменение устойчивости Ох-комплексов в ряду рассмотренных соединений V - VIII, по всей вероятности, определяется в основном стерическими факторами. Можно допустить, что при оксигенировании равновесной смеси эритро- и treo-изомеров Ак-комплексов кислород преимущественно будет взаимодействовать с последними.

Подводя итог, отметим, что учет пространственных факторов реакционной способности металлокомплексов в конкретном процессе возможен при условии, когда влияние электронных факторов субстратов и интермедиатов в первом приближении остается постоянным.

Авторы выражают искреннюю признательность Н.В. Гэрбэлэу, М.А. Ямпольской и Г.А. Тимко (Институт химии АН Молдовы), Ю.Т. Стручкову и А.С. Бацанову (ИНЭОС РАН), Д.М. Паладе и В.В. Шаповалову (Донецкий политехнический институт) за плодотворное сотрудничество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McLendon G., Martell A.E. // *Coord. Chem. Revs.* 1976. V. 19. № 1. P. 1.
2. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
3. Скибида И.П., Сахаров А.М., Эмануэль О.Н. Гомогенный катализ окисления органических соединений. М.: ВИНТИ, 1986. С. 110.
4. Martell A.E., Calvin M. *Chemistry of metal chelate compounds*. N.Y.: Prentice Hall Inc., 1953. 336 p.
5. Яцимирский К.Б., Братушко Ю.И., Зацны И.Л., Лампека Я.Д. Способ определения концентрации растворенного в воде кислорода: А. с. 821404 СССР // Б. И. 1981. № 14.
6. Тарасевич М.Р., Вольпин Н.Е., Богдановская В.Л. и др. // *Электрохимия*. 1981. Т. 17. № 9. С. 1327.

7. Uchura Y., Hori M., Umezawa H. // *Biochem. and Biophys. Res. Commun.* 1982. V. 104. № 2. P. 416.
8. Позигун Д.В., Кокишарова Т.В., Кузьмин В.Е. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1988. № 6. С. 61.
9. Позигун Д.В., Кузьмин В.Е., Камалов Г.Л. // *Координац. химия*. 1990. Т. 16. № 3. С. 380.
10. Позигун Д.В., Кузьмин В.Е. // Программное обеспечение ЭВМ. Минск: Изд. ин-та математики АН БССР. 1989. № 86. С. 98.
11. Камалов Г.Л., Нехорошков В.П., Гавсевич Ю.В. и др. // *Нефтехимия*. 1982. Т. 22. № 6. С. 788.
12. Neckhoroshkov V.P., Kamalov G.L., Melnik V.I. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984. V. 24. № 1/2. P. 103.
13. Чихичин Д.Г. Каталитические синтезы на основе дибензилового эфира: Дис. ... канд. хим. наук. Одесса: ФХИ АН УССР, 1988. 159 с.
14. Blake A.V., Fraser L.R. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975. № 3. P. 193.
15. Гэрбэлэу Н.В., Бацанов А.С., Тимко Г.А. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 2. С. 364.
16. Brubaker G.R., Johnson D.W. // *Coord. Chem. Rev.* 1984. V. 53. № 1. P. 1.
17. Позигун Д.В., Кузьмин В.Е., Камалов Г.Л. // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. № 11. С. 1867.
18. Братушко Ю.И., Яцимирский К.Б. // *Успехи химии координационных соединений*. Киев: Наук. думка, 1975. С. 7.
19. Sykes A.L., Weil J.A. // *Progr. Inorg. Chem.* 1970. V. 13. P. 1.
20. Wilkins R. // *Adv. Chem. Ser.* 1971. V. 100. № 3. P. 111.
21. Кузьмин В.Е., Позигун Д.В., Лозицкая Р.Н., Камалов Г.Л. // *Теорет. и эксперим. химия*. 1986. Т. 22. № 3. С. 366.
22. Кузьмин В.Е., Камалов Г.Л., Лозицкая Р.Н. и др. Моделирование пространственных взаимодействий в реакциях нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. М., 1984. 39 с. – Деп. в ВИНТИ 05.03.84, № 1408-84 Деп.
23. Boptand J.A., Ginsberg A.P., Kaplan P.J. et al. // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. № 2. P. 240.
24. Шаповалов В.В., Паладе Д.М., Семькин В.С. // *Журн. неорганич. химии*. 1980. Т. 25. № 4. С. 1024.
25. Семькин В.С., Паладе Д.М., Шаповалов В.В. // Там же. 1981. Т. 26. № 2. С. 404.
26. Паладе Д.М., Семькин В.С., Шаповалов В.В. // Там же. 1981. Т. 26. № 6. С. 1598.
27. Паладе Д.М., Шаповалов В.В., Семькин В.С. // Там же. 1983. Т. 28. № 8. С. 2156.
28. Паладе Д.М., Шаповалов В.В., Семькин В.С. // Там же. 1984. Т. 29. № 4. С. 987.
29. Паладе Д.М., Шаповалов В.В., Семькин В.С. // Там же. 1984. Т. 29. № 9. С. 2284.
30. Братушко Ю.И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наук. думка, 1987. 168 с.
31. Паладе Д.М., Шаповалов В.В., Борейко М.К. // *Координац. химия*. 1975. Т. 1. № 10. С. 1346.
32. Мирошниченко А.Г., Луненко-Бурмакина В.А. // *Неорганические перекисные соединения*. М.: Наука, 1975. С. 72.

УДК 535.338.41

СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ
КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В ОСНОВНЫХ И ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

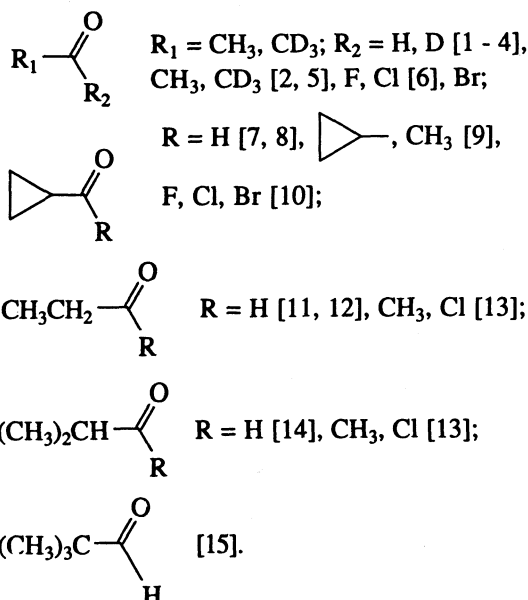
© 1994 г. И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, И. С. Белозерский

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

Представлены собственные и литературные данные о строении и конформациях молекул карбонильных соединений в основных и низших возбужденных электронных состояниях. Обсуждены закономерности в строении этих молекул.

В данной работе представлены результаты исследований структуры и конформаций молекул карбонильных соединений, полученные в нашей лаборатории в последние годы, а также литературные данные. Наши результаты получены методом газовой электронно-колебательной спектроскопии, поэтому они относятся как к основным, так и к низшим возбужденным синглетным и триплетным электронным состояниям¹. Литературные данные также относятся к газовой фазе либо получены в условиях сверхзвуковой струи, если не указано иначе.

Структурные формулы молекул карбонильных соединений, экспериментально исследованных авторами, приведены ниже:



Видно, что для всех этих молекул может наблюдаться внутреннее вращение. При анализе колебательной структуры электронных переходов

молекул использовались также литературные данные о геометрических конфигурациях конформеров, полученные методами электронографии или микроволновой спектроскопии, а также литературные и собственные данные по колебательным спектрам.

Применение электронно-колебательной спектроскопии для конформационного анализа обсуждалось нами в [16] и здесь мы не будем останавливаться на этом; перечислим лишь, какие структурные данные удастся получить с помощью указанного метода.

1. Энергии переходов конформеров между нулевыми колебательными уровнями основных и возбужденных электронных состояний (называемые "началами" электронных переходов конформеров и обозначаемые 0_0^0). Эти энергии соответствуют энергиям возбужденных электронных состояний конформеров относительно основных электронных состояний и, если известна величина разности энергий конформеров в основном электронном состоянии, позволяют вычислить величину разности энергий конформеров в возбужденных электронных состояниях.

2. Фундаментальные (колебательные) частоты конформеров в основных и возбужденных электронных состояниях. Если фундаментальные частоты конформеров в основных состояниях известны также из колебательных спектров, то сравнение этих результатов с данными электронно-колебательных спектров, во-первых, помогает в отнесении фундаментальных частот конформеров в возбужденных состояниях, а, во-вторых, в соответствии с принципом Франка-Кондона показывает, какие геометрические параметры конформеров могут заметно различаться в основном и в возбужденном электронных состояниях. Иногда в электронно-колебательных спектрах удастся найти системы уровней энергии для некоторых колебательных степеней свободы, например, для торсионных и инверсионных (инверсионное

¹ Далее будут использоваться следующие обозначения электронных состояний: S_0 , S_1 и T_0 — основное и первые возбужденные синглетное и триплетное состояния соответственно.

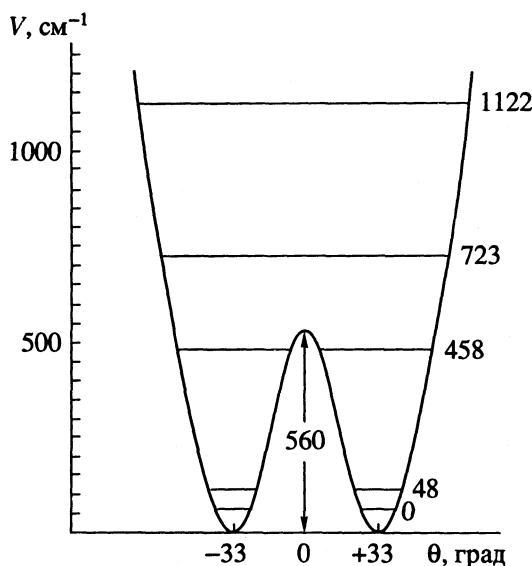


Рис. 1. Потенциальная функция инверсии *цис*-конформера молекулы пропаналя в S_1 -состоянии [17]; θ – угол выхода связи C–H из плоскости CCO.

колебание в однокоординатном приближении связано с выходом атома или связи из плоскости, см. ниже).

3. Оценки геометрических параметров конформеров молекул в S_1 -состояниях, получаемые в результате расчетов относительных интенсивностей или вращательных контуров электронно-колебательных полос (в последнем случае можно определить также типы симметрии электронных волновых функций конформеров в S_1 -состояниях).

4. Зная геометрические параметры, а также системы торсионных или инверсионных уровней энергии конформеров молекул в основных и возбужденных электронных состояниях, можно, численно решая соответствующие одномерные уравнения Шредингера, определить вид потенциальных функций внутреннего вращения или инверсии, т.е. вычислить значения коэффициентов в разложениях данных функций в ряды. При этом функции внутреннего вращения представляются в виде ряда Фурье

$$V(\varphi) = \sum_{n=0} (A_n \cos n\varphi + B_n \sin n\varphi), \quad (1)$$

где φ – угол внутреннего вращения, четные функции можно представить в виде ряда

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{n=1} V_n (1 - \cos n\varphi). \quad (2)$$

Потенциальные функции инверсии обычно представляются в виде степенного ряда, который, кроме того, может содержать (или не содержать) экспоненциальный член

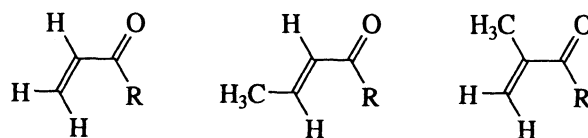
$$V(Z) = K_1 Z + K_2 Z^2 + \dots + K_n \exp(-kZ^2), \quad (3)$$

здесь Z – величина выхода атома из плоскости.

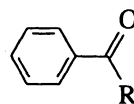
В результате накопления и анализа структурных данных, перечисленных выше, нами были найдены некоторые закономерности в строении молекул карбонильных соединений; наиболее интересные из них представлены ниже. Следует отметить, что интеркомбинационные $T_1 \leftarrow S_0$ -переходы (формально запрещенные правилами отбора) являются, как правило, значительно менее интенсивными, чем $S_1 \leftarrow S_0$ -переходы, поэтому строение молекул карбонильных соединений в T_1 -состояниях исследовано намного хуже, чем в S_1 -состояниях, и представленные ниже данные в основном относятся к S_1 -состояниям.

Как известно, в S_0 -состояниях молекулы карбонильных соединений имеют плоские карбонильные группы (для молекул, изображенных выше, в ряде работ получены микроволновые данные о плоском строении их карбонильных групп). В S_1 - и T_1 -состояниях некоторые из молекул сохраняют плоское строение карбонильных групп, у других – карбонильные группы становятся пирамидальными. Такое “пирамидальное искажение” может происходить в противоположные от плоскости стороны, поэтому сечение поверхности потенциальной энергии по координате инверсии (т.е. потенциальная функция инверсии) представляет собой две ямы, разделенные потенциальным барьером, соответствующим плоскому строению карбонильной группы. На рис. 1 в качестве примера приведен вид потенциальной функции инверсии *цис*-конформера молекулы пропаналя (C_2H_5CHO) в S_1 -состоянии.

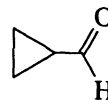
Плоские карбонильные группы в S_1 -состоянии имеют следующие молекулы:



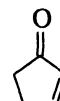
$R = H$ [18 - 20], F, Cl [21], CH_3 [20];



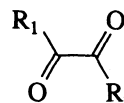
$R = H$ [22, 23], F, Cl [24, 25],
 CH_3 [22, 26, 27] (?) и Ph [22, 28 - 30] (?)



[7, 8]



[31, 32]



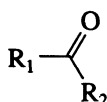
$R_1, R_2 = H$ [33, 34], F, Cl [35 - 37],
OH [38] и CF_3 [39].

Таблица 1. Потенциальные барьеры инверсии (V_0) молекул карбонильных соединений в S_1 -состояниях (кДж/моль)

Молекула	V_0	Молекула	V_0	Молекула	V_0
H_2CO	4.2 [43]	CH_3CHO	8.2 [4]	CH_3CH_2CHO <i>цис</i>	6.7 [11]
$HDCHO$	4.2 [43]	CD_3CDO	6.8 [4]	$HOC-COCH_3$ <i>транс</i>	1.6 [42]
D_2CO	4.0 [43]	$(CH_3)_2CO$	10.1 [5]	I	22.1 [40]
$HFCO$	30.5 [45]	$(CD_3)_2CO$	8.3 [5]	II	8.3 [40]
F_2CO	98.1 [46]	CH_3COF	25.0	III	9.3 [31]
$HCICO$	19.2 [47]	CD_3COF	28.4	IV	12.0 [41]
Cl_2CO	37.9 [48]	CH_3COCl	20.6		

Примечание. Барьер инверсии в электронном T_1 -состоянии для молекул H_2CO , D_2CO , $HDCHO$, CH_3CHO составляет 9.3, 9.2 [43], 8.8 [44], 13.3 [4] кДж/моль. Для T_1 -состояния молекулы IV (в кристалле) барьер инверсии 10.6 кДж/моль.

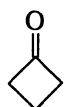
Пирамидальные карбонильные группы в S_1 -состоянии имеют молекулы:



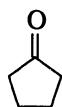
$R_1 = H, CH_3, CH_3CH_2, (CH_3)_2CH, (CH_3)_3C$;

$R_2 = H, CH_3, F, Cl$;

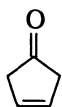
$R_1 = \triangle$, $R_2 = CH_3$, $\triangle$ [9];



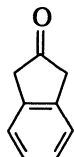
(I) [40]



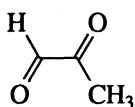
(II) [40]



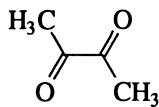
(III) [31]



(IV) [41]



[42]



[42]

В табл. 1 приведены найденные по экспериментальным данным (как было описано выше) величины потенциальных барьеров инверсии в S_1 - и T_1 -состояниях.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что строение молекул карбонильных соединений в S_1 - и в T_1 -состояниях, как правило (но не всегда), качественно подобно. В частности, молекулы формальдегида и ацетальдегида в T_1 -состояниях также имеют пирамидальные карбонильные группы, но потенциальные барьеры инверсии в этих состояниях в ~2 раза выше соответствующих барьеров в S_1 -состояниях (табл. 1), а молекулы глиоксаля и оксалилгалогенидов в S_1 - и T_1 -состояниях имеют плоские карбонильные группы [35 - 37, 49, 50]².

² В работе [51] для ряда альдегидов и кетонов с алкильными заместителями было найдено пирамидальное строение карбонильных групп в T_1 -состояниях (для твердых растворов).

Особо следует отметить молекулы ацетофенона [22, 26, 27] и бензофенона [22, 28 - 30]. Хотя в настоящее время для них не найдено экспериментальных указаний на неплоское строение карбонильных групп в S_1 -состояниях, мы не исключаем такую возможность³.

В настоящее время мы не можем однозначно сформулировать признаки, согласно которым, молекулы в S_1 - (и T_1) состояниях будут иметь либо плоские, либо пирамидальные карбонильные группы. Из приведенных данных видно, что наличие сопряженных двойных связей в молекулах (а также фенильной или циклопропильной групп в соответствующем положении по отношению к связи $C=O$), несомненно, играет важную роль и во многих случаях связано с плоским строением карбонильных групп; особенно наглядно это проявляется для циклических кетонов. Тем не

³ В согласии с принципом Франка-Кондона для молекул, имеющих плоские карбонильные группы в основных электронных состояниях и пирамидальные карбонильные группы в возбужденных электронных состояниях, в электронно-колебательных спектрах наблюдаются очень малоинтенсивные переходы 0_0^0 . Такими же очень малоинтенсивными являются переходы 0_0^0 для молекул карбонильных соединений со смещенными по координате внутреннего вращения минимумами потенциальной энергии в основных и возбужденных электронных состояниях (см. ниже). С другой стороны, интенсивные полосы 0_0^0 ($S_1 \leftarrow S_0$) переходов, наблюдаемые, например, в спектрах молекул метилзамещенных акролеина ($R_1HC=CR_2-CR_3O$, где $R_1, R_2, R_3=H$ или CH_3), с большой вероятностью свидетельствуют о том, что строение карбонильных групп и типы устойчивых конформеров в S_0 - и S_1 -состояниях идентичны (или близки); этот вывод подтверждается и анализом колебательной структуры электронных $S_1 \leftarrow S_0$ -переходов указанных молекул [20]. В $S_1 \leftarrow S_0$ -спектрах молекулы ацетофенона и бензофенона наблюдаются очень малоинтенсивные полосы 0_0^0 переходов; авторы работ [22, 26 - 30] объясняют это смещением потенциальных ям в S_0 - и S_1 -состояниях по координате внутреннего вращения, не анализируя возможности пирамидального строения карбонильных групп в S_1 -состояниях. На наш взгляд, необходимо тщательно исследовать такую возможность.

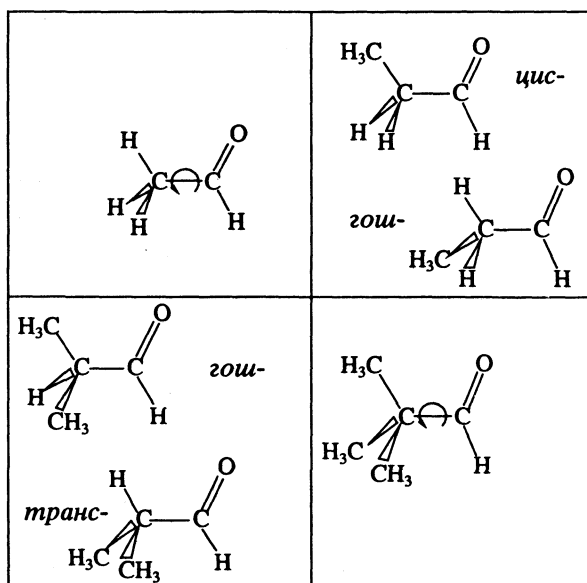


Рис. 2. Молекулы ацетальдегида, пропаналя, 2-метилпропаналя и 2,2-диметилпропаналя в S_0 -состояниях.

менее, наличие или отсутствие сопряженных двойных связей в молекулах – не единственный фактор, определяющий строение карбонильных групп, по крайней мере, для молекул с циклопропильным фрагментом и для молекул дикарбонильных соединений.

Представляет интерес также сравнение потенциальных барьеров инверсии для изотопозамещенных молекул. При определении потенциальной функции инверсии молекулы в одномерном (точнее, однокоординатном) приближении предполагается, что инверсионная степень свободы полностью отделяется от других внутренних степеней свободы. В какой степени это предположение соответствует действительности, качественно можно оценить по тому, в какой степени совпадают потенциальные функции инверсии, определенные независимо для изотопозамещенных молекул. Из табл. 1 видно, что предположение об отделении инверсионной степени свободы в достаточно хорошей степени выполняется для молекул формальдегида и ацетилфторида, хуже – для молекул ацетона и ацетальдегида.

Другой особенностью молекул карбонильных соединений является то, что они могут быть разделены на две группы в соответствии с тем, наблюдается одинаковая или различная относительная ориентация заместителей в устойчивых конформациях молекул в основных и в низших возбужденных электронных состояниях. Поясним это на примере ряда родственных молекул ацетальдегида, *цис*- и *гауш*-пропаналя, *гауш*- и *транс*-2-метилпропаналя и 2,2-диметилпропаналя [52] (рис. 2).

В S_0 -состояниях указанные молекулы имеют устойчивые конформации, изображенные на рис. 2. В S_1 -состояниях молекулы пропаналя и 2-метилпропаналя имеют такие же устойчивые конформации, т.е. для каждой из этих молекул минимумы на поверхности потенциальной энергии в S_1 -состоянии практически не смещены по координате внутреннего вращения относительно минимумов в S_0 -состоянии. Совсем иная картина наблюдается для молекул ацетальдегида и 2,2-диметилпропаналя: потенциальные минимумы молекул в S_1 - и S_0 -состояниях в значительной степени смещены друг относительно друга по координате внутреннего вращения. Возможно, что указанное различие связано с симметрией группы-заместителя: для молекул карбонильных соединений, имеющих заместители симметрии C_{3v} , наблюдается смещение минимумов на поверхностях потенциальной энергии в S_0 - и S_1 -состояниях; для молекул, имеющих менее симметричные заместители, такого смещения не наблюдается. Однако в настоящее время известны, по крайней мере, два исключения – *транс*-конформеры молекул метилвинилкетона ($H_2C=CH-COCH_3$) и гексафторбиацетила ($F_3COC-COCF_3$), для которых ориентации CH_3 - или CF_3 -групп соответственно в S_0 - и S_1 -состояниях, по-видимому, одинаковы [20, 39, 53].

Следует отметить также, что устойчивые конформации метильного волчка молекулы ацетофенона близки для S_0 - и T_1 -состояний и отличаются от устойчивой конформации в S_1 -состоянии [22, 26], в то время как для других исследованных молекул карбонильных соединений: ацетальдегида [1 - 4], метилглиоксала [54 - 56] и биацетила [54 - 56] устойчивые конформации метильного волчка (метильных волчков) близки в T_1 - и S_1 -состояниях и отличаются от устойчивых конформаций в S_0 -состояниях.

Причины описанных выше явлений далеко не ясны; возможно, вопрос об их природе удалось бы выяснить в результате квантово-механических расчетов поверхностей потенциальной энергии молекул в основных и в низших возбужденных электронных состояниях. Такие расчеты должны иметь достаточно высокий уровень, чтобы воспроизводить конформационные особенности молекул (устойчивые конформеры, разности энергий конформеров, потенциальные барьеры внутреннего вращения и инверсии), найденные экспериментально; в этом случае можно было бы анализировать различия в распределении электронной плотности и действии внутримолекулярных сил в основных и возбужденных электронных состояниях молекул. Расчеты такого типа очень трудоемки и, насколько нам известно, для

Таблица 2. Энергии 0_0^0 ($S_1 \leftarrow S_0$) переходов молекул RCHO и RCOCH₃ (см⁻¹)

R		RCHO	RCOCH ₃	R		RCHO	RCOCH ₃
	цис-	30921 [7]	31265 [9]	(CH ₃) ₃ C		29211 [15]	—
	транс-	30481 [7]	—	CH ₂ =CH	цис-	24627 [19]	—
CH ₃		29771 [1]	30429 [5]		транс-	25861 [19]	26121 [20]
CH ₃ CH ₂	цис-	29258 [12]	30025 [13]	C ₆ H ₅		26919 [22]	27286 [26]
	гош-	28582 [12]	—	H		28188 [43]	29771 [1]
(CH ₃) ₂ CH	транс-	29187 [14]	—	F		37490 [45]	39912
	гош-	29645 [14]	—	Cl		32755 [47]	34664

Примечание. Для молекул *цис*-, *транс*-циклопропанкарбальдегида, формальдегида, ацетальдегида, *цис*-, *транс*-акролеина, бензальдегида, ацетофенона энергии 0_0^0 ($T_1 \leftarrow S_0$) переходов составляют 29180, 28601 [8], 25194 [43], 27240 [4], 23132, 24246 [19], 25183 [22], 25794 см⁻¹ [22, 26] соответственно.

молекул карбонильных соединений опубликованы только одна работа такого типа (для молекулы ацетальдегида в S_1 -состоянии [57])⁴. Очевидно, что потребуется еще немало усилий для решения вопроса о природе описанных закономерностей.

В табл. 2 для молекул простейших карбонильных соединений приведены энергии 0_0^0 ($S_1 \leftarrow S_0$) переходов (т.е. энергии S_1 -состояний). Видно, что замещение в молекуле ацетальдегида метильной группы на более сложные алкильные, а также фенильную и винильную группы понижает энергии S_1 - и T_1 -состояний, в то время как замещение на циклопропильную группу увеличивает энергии S_1 - и T_1 -состояний. Этот результат не согласуется с предсказанной моделью Уэлша–Хоффмана [59] близостью влияния на свойства молекул циклопропильного и винильного фрагментов.

Из табл. 2 видно также, что замещение альдегидного атома водорода в молекулах альдегидов на метильную группу или атом галогена увеличивает энергии S_1 -состояний. В таком же соотношении находятся энергии S_1 -состояний молекул галогенангидридов акриловой и бензойной кислот (34830 см⁻¹ для *транс*-акрилоилфторида [21], 31350 см⁻¹ для *транс*-акрилоилхлорида [21] и 35687 см⁻¹ для бензоилфторида [24, 25]) к энергиям S_1 -состояний молекул *транс*-акролеина и бензальдегида (табл. 2), а также энергии T_1 (пл*)-состояний молекул бензальдегида (25183 см⁻¹) и ацетофенона (25791 см⁻¹) [22]. В целом описанные изменения энергий S_1 -состояний молекул карбонильных соединений в достаточно хорошей степени аддитивны (табл. 2).

⁴ Различия в распределении электронной плотности в S_0 , T_1 - и S_1 -состояниях анализировались также для молекулы формальдегида [58], однако во всех электронных состояниях для нее было принято плоское строение.

Для молекул дикарбонильных соединений наблюдается качественно аналогичная картина, например, для *транс*-конформеров молекул глиоксали и его метил- и галогензамещенных найдены следующие значения энергии возбужденных состояний (в см⁻¹): C₂O₂H₂ – 21974 (S_1) [55], 19199 (T_1) [56]; C₂O₂HCH₃ – 22125 (S_1) [54], 19465 (T_1) [56]; C₂O₂(CH₃)₂ – 22177 (S_1) [54]; C₂O₂F₂ – 32445.0 [50], 29941.9 (T_1) [50]; C₂O₂FCl – 28724.2 (S_1) [50], 25827 (T_1) [50], C₂O₂Cl₂ – 27192.4 (S_1) [50], 24370.2 (T_1) [50] и C₂O₂Br₂ – 25371 (S_1) [50], 22938.0 (T_1) [50].

В табл. 3 приведены потенциальные барьеры внутреннего вращения (коэффициенты V_3 в уравнении (2)) в S_0 - и S_1 -состояниях для ряда молекул с метильными заместителями, а в табл. 4 – экстремальные значения потенциальных функций внутреннего вращения (т.е. величины разностей энергий конформеров и потенциальных барьеров конформационных переходов) для молекул с менее симметричными заместителями (а также для сравнения – для молекул ацетальдегида и 2,2-диметилпропаналя). Из табл. 3 и 4 видно, что для всех молекул потенциальные барьеры внутреннего вращения молекул в S_1 -состояниях существенно выше, чем в S_0 -состояниях.

Таблица 3. Потенциальные барьеры внутреннего вращения (V_3 , кДж/моль) в S_0 - и S_1 -состояниях молекул карбонильных соединений с метильными заместителями

Молекула	S_0	S_1	Молекула	S_0	S_1
CH ₃ CHO	4.8 [60]	7.9 [1]	CH ₃ COF	4.4 [61]	6.7
	4.8 [4]			4.3	
CD ₃ CDO	4.5 [4]	8.0 [1]	CD ₃ COF	4.5	9.2
(CH ₃) ₂ CO	3.5 [62]	8.5 [5]	CH ₃ COCi	5.4 [63]	6.2
(CD ₃) ₂ CO	3.5 [62]	8.5 [5]	CD ₃ COCi	5.9	8.3

Таблица 4. Экстремальные значения потенциальных функций внутреннего вращения молекул R-CHO в электронных S_0 - и S_1 -состояниях (кДж/моль)

R		S_0	S_1	R		S_0	S_1
CH ₃ [1]	<i>e</i>	0	7.8	(CH ₃) ₃ C [15]	<i>e</i>	0	11.0
	<i>s</i>	4.8	0		<i>s</i>	4.0	0
CH ₃ CH ₂ [12]	<i>c</i>	0	3.3	C ₆ H ₅ [23]		19.3	31.2
	<i>c</i> → <i>g</i>	12.7	43.3	CH ₂ =CH [23]	<i>t</i>	0	7.8
	<i>g</i>	5.1	0		<i>t</i> → <i>c</i>	26.7	63.6
	<i>g</i> ↔ <i>g</i>	6.5	10.5		<i>c</i>	7.0	0
(CH ₃) ₂ CH [14]	<i>t</i>	2.6	0	 [23]	<i>t</i>	0.7	0
	<i>t</i> ← <i>g</i>	5.5	15.3		<i>t</i> → <i>c</i>	21.1	60.2
	<i>g</i>	0	2.6		<i>c</i>	0	4.5
	<i>g</i> ↔ <i>g</i>	7.0	25.2				

Примечание. *e* и *s* – заслоненная и скошенная конформации (относительно положения атомов кислорода и водорода или углерода метильного волчка, *t*, *c* и *g* – *транс*-, *цис*- и *гош*-конформеры, стрелками обозначены переходы между ними, для R=C₆H₅ потенциальный барьер соответствует конформации, у которой плоскости фенильной и альдегидной групп взаимно перпендикулярны.

Аналогичное соотношение наблюдается между величинами потенциальных барьеров в T_1 - и S_0 -состояниях для молекул ацетальдегида, циклопропанкарбальдегида и бензальдегида (в кДж/моль): 7.5/4.8, 56.0/21.1 и 22.4/19.3 соответственно [23]. Указанный вывод справедлив для всех известных случаев молекул карбонильных соединений, кроме молекулы бензофенона (для которой частоты торсионных колебаний в S_0 , S_1 и T_1 -состояниях, по-видимому, близки [22, 30]), а также потенциальных барьеров внутреннего вращения метильных волчков в некоторых (не всех) молекулах кетонов. Например, для молекул ацетона (табл. 3) и *транс*-метилвинилкетона потенциальные барьеры внутреннего (CH₃) вращения в S_1 -состояниях выше, чем в S_0 -состояниях (для *транс*-метилвинилкетона отношение величин барьеров в S_1 - и S_0 -состояниях (в кДж/моль) составляет 6.5/4.8 [53]), в то время как для молекул ацетофенона, *транс*-метилглиоксаля, *транс*-биацетила и *цис*-метилэтилкетона наблюдается обратное соотношение потенциальных барьеров метильных групп в S_1 - и S_0 -состояниях (0.8/4.8 [53], 2.3/3.2 [54], 2.8/3.2 [54], 1.8/2.5 [13, 64]). Для молекул ацетальдегида, ацетофенона, *транс*-метилглиоксаля и *транс*-биацетила найдены следующие величины потенциальных барьеров внутреннего (CH₃) вращения в T_1 -состояниях (в кДж/моль): 7.5 [3], 1.3 [26], 1.4 [56] и ~1.6 [56], т.е. для некоторых молекул потенциальные барьеры внутреннего (CH₃) вращения в T_1 - (как и в S_1 -) состояниях ниже, чем в S_0 , а для молекулы ацетальдегида наблюдается обратное соотношение. В то же время для молекулы ацетофенона потенциальный

барьер внутреннего вращения фенильного волчка в S_1 -состоянии (54.4 кДж/моль) намного выше, чем в S_0 -состоянии (14.0 кДж/моль) [53] (оценка величины соответствующего барьера в T_1 -состоянии на основании значений торсионной частоты 76 см⁻¹ [22] и геометрических параметров, принятых такими же, как и в S_1 -состоянии [53], составляет 33.5 кДж/моль и также значительно выше, чем в S_0 -состоянии); для *транс*-конформеров молекул метилглиоксаля и биацетила торсионные частоты ацетильных групп в S_1 -состояниях также выше, чем в S_0 -состояниях [55], поэтому и соответствующие потенциальные барьеры внутреннего вращения, вероятно, должны быть выше. Эти заранее неочевидные результаты отражают различия в перераспределении электронной плотности при $S_1 \leftarrow S_0$ и $T_1 \leftarrow S_0$ -возбуждениях рассмотренных молекул.

Представляет интерес сравнение величин V_3 (табл. 3) для изотопозамещенных молекул. Как уже отмечалось для потенциальных барьеров инверсии (табл. 1), близкое совпадение величин потенциальных барьеров внутреннего вращения, найденных в одномерном приближении независимо для изотопозамещенных молекул, показывает, что предположение об отделении внутреннего вращения от других степеней свободы выполняется удовлетворительно; из табл. 3 видно, что это наблюдается для всех случаев, кроме молекул ацетилфторида и ацетилхлорида в S_1 -состояниях.

Как видно из табл. 4, относительная устойчивость конформеров в S_0 - и S_1 -состояниях противоположна, т.е. более устойчивый в S_0 -состоянии

конформер оказывается менее устойчивым в S_1 -состоянии.

Описанные в работе особенности строения и конформаций молекул карбонильных соединений существенно влияют на ряд свойств и динамическое поведение этих молекул, поэтому получение, накопление и анализ таких данных необходимы для правильного понимания и предсказания соответствующих свойств и процессов, в частности, фотофизических и фотохимических. Кроме того, очевидно, что представленные результаты ставят перед теоретической химией вопрос о природе наблюдаемых закономерностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noble M., Lee E.K.C. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 4. P. 1632.
2. Baba M., Hanazaki I., Nagashima U. // Ibid. 1985. V. 82. № 9. P. 3938.
3. Moule D.C., Ng K.H.K. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. № 7. P. 1378.
4. Yakovlev N.N., Godunov I.A. // Ibid. 1992. V. 70. № 3. P. 931.
5. Яковлев Н.Н., Дюмаева И.В., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 698.
6. Яковлев Н.Н., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 1. С. 26.
7. Годунов И.А., Бадави М., Татевский В.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 979.
8. Годунов И.А., Бадави М., Абраменков А.В., Татевский В.М. // Там же. 1992. Т. 66. № 4. С. 987.
9. Годунов И.А., Бадави М., Татевский В.М. // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2437.
10. Годунов И.А., Бадави М., Кузнецова Т.С., Татевский В.М. // Там же. 1991. Т. 65. № 5. С. 1431.
11. Алексеев В.Н., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 1. С. 99.
12. Алексеев В.Н., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 498.
13. Годунов И.А., Бадави М., Кузнецова Т.С. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 504.
14. Бадави М., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 490.
15. Яковлев Н.Н., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1826.
16. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 351.
17. Годунов И.А., Алексеев В.Н., Бадави М. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 1. С. 20.
18. Alves A.C.P., Christoffersen J., Hollas J.M. // Mol. Phys. 1971. V. 20. № 4. P. 625.
19. Osborne G.A., Ramsay D.A. // Can. J. Phys. 1973. V. 51. № 11. P. 1170.
20. Birge R.R., Pringle W.C., Leermakers P.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 25. P. 6715.
21. Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. № 5. С. 580.
22. Ohmori N., Suzuki T., Ito M. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 5. P. 1086.
23. Годунов И.А., Бадави М., Татевский В.М. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 2991.
24. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 2. С. 125.
25. Balfour W.J. // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 84. № 1. P. 60.
26. Tomer J.L., Spangler L.H., Pratt D.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 5. P. 1615.
27. Zerbetto F., Zgierski M.Z. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. № 5. P. 436.
28. Kamei S., Sato T., Mikami N., Ito M. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 22. P. 5615.
29. Hotzclaw K.W., Pratt D.M. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 8. P. 4713.
30. Frederick J.H., Heller E.J., Ozment J.L., Pratt D.W. // Ibid. 1988. V. 88. № 4. P. 2169.
31. Gordon R.D., Orr D.R. // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 129. № 1. P. 24.
32. Cheatham C.M., Laane J. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 12. P. 7734.
33. Ramsay D.A., Zauli C. // Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 1974. V. 35. № 1 - 4. P. 79.
34. Birss F.W., Braund D.B., Cole A.R.H. et al. // Canad. J. Phys. 1977. V. 55. № 5. P. 390.
35. Balfour W.J., King G.W. // J. Mol. Spectrosc. 1968. V. 26. № 3. P. 384.
36. Balfour W.J., King G.W. // Ibid. 1968. V. 28. № 4. P. 497.
37. Kidd K.G., King G.W. // Ibid. 1974. V. 50. № 1 - 3. P. 209.
38. Back R.A. // Can. J. Chem. 1984. V. 62. № 8. P. 1414.
39. Soulard L., Fillaux F., Petit A., Soep B. // Chem. Phys. 1985. V. 95. P. 293.
40. Baba M., Hanazaki I. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. Pt. 1. № 12. P. 5426.
41. Baba M. // Ibid. 1985. V. 83. № 7. P. 3318.
42. Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1659.
43. Clouthier D.J., Ramsay D.A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. № 1. P. 31.
44. Clouthier D.J., Craig A.M., Birss F.W. // Can. J. Phys. 1984. V. 62. № 10. P. 973.
45. Fisher G., Sorek J. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 74. № 1. P. 136.
46. Judge R.H., Moule D.C. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 8. P. 4806.
47. Judge R.H., Moule D.C. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 113. № 2. P. 302.
48. Moule D.C., Foo R.D. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 3. P. 1262.
49. Balfour W.J., King G.W. // J. Mol. Spectrosc. 1968. V. 27. № 1 - 4. P. 432.
50. Balfour W.J., King G.W. // Ibid. 1968. V. 25. № 1. P. 130.
51. Tominaga K., Yamauchi S., Hirota N. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 4425.

52. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1822.
53. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 5. С. 994.
54. Soulard L., Fillaux F. // Chem. Phys. 1984. V. 87. № 1. P. 117.
55. Kamei S., Okuyama K., Abe H. et al. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 1. P. 93.
56. Spangler L.H., Pratt D.W. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 9. P. 4789.
57. Baba M., Nagashima U., Hanczaki I. // Ibid. 1985. V. 83. № 7. P. 3514.
58. Streitwieser A., Kohler B. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 12. P. 3769.
59. Wurrey C.J., De Witt J.E., Kalasinsky V.F. Vibrational Spectra and Structure / Ed. by J.R. Durig. Amsterdam: Elsevier, 1983. V. 12. Ch. 4.
60. Bauder A., Günthard Hs.H. // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 60. № 1 - 3. P. 290.
61. Pierce L., Krisher L.C. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 4. P. 875.
62. Nelson R., Pierce L. // I. Mol. Spectrosc. 1965. V. 18. № 3. P. 344.
63. Sinnott K.M. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 3. P. 851.
64. Durig J.R., Feng F.S., Wang A., Phan H.V. // Can. J. Chem. 1991. V. 69. № 11. P. 1827.

УДК 543.42

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ
КРИСТАЛЛА ФУЛЛЕРЕНА C_{60} © 1994 г. Э. И. Мухтаров, Ю. Н. Красюков
НПО "Комплекс", Ржавки Московской области

Методом атом-атомных потенциалов рассчитаны упаковка молекул, барьеры переориентаций и частоты межмолекулярных колебаний низкотемпературной фазы кристалла фуллерена C_{60} . Установлены две возможные структуры кристалла, отличающиеся ориентацией молекул вокруг их оси симметрии третьего порядка на угол 60° . Обнаружена сильная ангармоничность либрационных колебаний молекул. На основе результатов расчетов и имеющихся экспериментальных данных показано, что фазовый переход при 90 К может быть несоразмерным переходом II рода с мягкой либрационной модой, приводящей к образованию сверхструктуры в низкотемпературной фазе.

В последнее время большое внимание уделяется фуллеренам – соединениям углерода в виде глобульных молекул. Интерес к фуллеренам связан как с возможностью широкого практического применения этого класса углерода [1], так и с некоторыми уникальными физическими свойствами, особенно с существованием высокотемпературной сверхпроводимости в кристаллах фуллеренов, допированных щелочными металлами [2]. Наиболее стабильным и распространенным среди фуллеренов является соединение C_{60} – сферическая молекула, образованная 12 пятичленными и 20 шестичленными углеродными кольцами. В твердом состоянии C_{60} проявляет полупроводниковые свойства [3].

Кристаллы C_{60} , допированные атомами калия, являются высокотемпературными сверхпроводниками [2]. В чистом кристалле C_{60} наблюдается ряд фазовых переходов [4 - 6], механизм которых остается во многом еще неясным. Согласно калориметрическим измерениям, имеются два фазовых перехода I рода при температурах 260 и 425 К [4]. По данным работы [6], фазовый переход при 260 К соответствует не одному, а двум переходам – “медленному” и резкому с точками переходов 240 и 259 К. В работе [5] также наблюдались два пика теплоемкости при 250 и 255 К, которые, однако, объясняются авторами [5] наличием дефектов и примесей в кристалле. Структура кристалла C_{60} исследовалась в работе [7] по дифракции нейтронов и в работе [8] – по дифракции синхротронного рентгеновского излучения. По дифракционным данным, имеется одна точка фазового перехода при 249 К, выше которой структура характеризуется кубической гранецентрированной решеткой $Fm\bar{3}m$ и параметром элементарной ячейки (э. я.) 14.15 - 14.17 Å, а ниже 249 К – простой кубической решеткой $Pa\bar{3}$ с параметром э. я.

14.04 Å. Кроме того, при 90 К обнаружено заметное изменение наклона температурной зависимости параметра э. я. [9], которое интерпретировалось как проявление фазового перехода высокого порядка.

Учитывая сферическую высокосимметричную форму молекулы C_{60} , фазовые переходы в кристалле C_{60} обычно связывают с процессами ориентационного разупорядочения молекул: при температурах выше 260 К молекулы совершают непрерывное броуновское вращательное движение (пластическая фаза), в области 90 - 260 К движение молекул характеризуется скачкообразными переориентациями молекул между некоторыми дозволенными ориентациями, ниже 90 К происходит “замораживание” реориентационного движения с образованием упорядоченной или частично разупорядоченной (квазикристалл, “ориентационное” стекло) фазы [9, 10]. Данные ЯМР ^{13}C по температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 в общих чертах подтверждают эту схему – наблюдается фазовый переход при 260 К из состояния почти свободного вращения молекул в состояние скачкообразных переориентаций молекул между симметрически эквивалентными равновесными ориентациями [11]. Барьер переориентаций выше температуры 260 К равен 1 ккал/моль, ниже 260 К – 5.8 ккал/моль. Однако имеется и противоречие с описанной выше схемой.

По данным ЯМР, реориентационное движение замораживается при 140 К, что значительно выше точки фазового перехода 90 К. Кроме того, поскольку реориентации молекул происходят между эквивалентными позициями, то замораживание этих переориентаций не должно сопровождаться фазовым переходом, так как такие движения не влияют на термодинамические свойства кристаллов. Классическим примером является

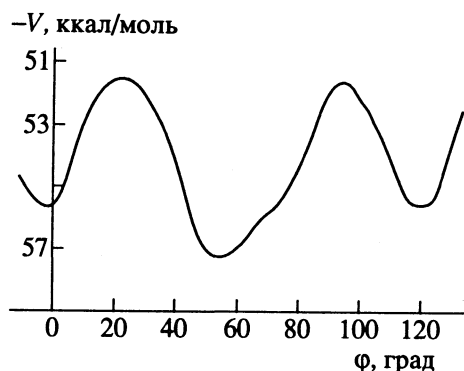


Рис. 1. Зависимость энергии решетки кристалла C_{60} от угла согласованного вращения молекул вокруг их оси симметрии C_3 .

кристалл бензола, в котором при 110 К наблюдается очень резкое сужение линий ЯМР, вызванное активацией реориентационного движения молекул между термодинамически неразличимыми дозволёнными ориентациями [12]. Однако каких-либо аномалий в температурной зависимости параметров э. я., теплоемкости и других свойств кристалла не наблюдалось вплоть до точки плавления 217 К. В работе [13] выполнено численное моделирование кристалла C_{60} методом молекулярной динамики с использованием эмпирических атом-атомных потенциалов Леннард-Джонса с параметрами для графита. Расчеты показали отсутствие переориентаций молекул при температурах ниже 200 К.

Из приведенного выше краткого обзора литературы следует, что фазовый переход при 260 К, несомненно, связан с процессами динамического ориентационного разупорядочения молекул и аналогичен фазовым переходам в пластических кристаллах. Однако объяснение этим фазового перехода при 90 К противоречит результатам ряда экспериментальных и теоретических исследований.

В связи с этим большой интерес представляет исследование полиморфизма кристалла C_{60} по колебательным спектрам, особенно в низкочастотной области межмолекулярных колебаний. Низкочастотные фононные спектры молекулярных кристаллов очень чувствительны к ориентационной динамике молекул и изменению ближнего порядка. В частности, по температурной зависимости низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и их интерпретации путем расчета барьеров переориентации и динамики решетки с помощью атом-атомных потенциалов (ААП) получены важные данные о поэтапном упорядочении ориентаций молекул в ряде органических кристаллов [14]. В настоящее время наиболее подробно исследованы спектры КРС и ИК-поглощения кристалла C_{60} только в области внутримолекулярных колебаний при частотах выше 200 см^{-1} [15, 16]. В работе [16] обнаружено

расщепление КРС-линии 1428 см^{-1} на три компоненты в точке 250 К, что свидетельствует о понижении симметрии кристалла в низкотемпературной фазе. В работе [15] измерены спектры КРС в области $80 - 200\text{ см}^{-1}$, однако никаких линий КРС в этой области спектра не наблюдалось. В Институте спектроскопии РАН проведены исследования спектров КРС в области $30 - 100\text{ см}^{-1}$ и также на обнаружено низкочастотных линий КРС. Только в спектре длинноволнового инфракрасного (ДИК) поглощения наблюдались две слабые полосы поглощения при 41 и 54 см^{-1} . Для объяснения этих данных, а также для проведения дальнейших экспериментальных работ необходимо детальное изучение межмолекулярных колебаний в кристалле C_{60} .

Цель данной работы – исследование особенностей упаковки молекул, динамики решетки и реориентационного движения молекул низкотемпературной фазы кристалла C_{60} с помощью ААП. Использовались ААП Букингема

$$\varphi = -A/R^6 + B\exp(-\alpha R)$$

с параметрами [17]: $A = 535\text{ Å}^6\text{ ккал/моль}$, $B = 74460\text{ ккал/моль}$, $\alpha = 3.60\text{ Å}^{-1}$, успешно применявшимися для описания структуры, сжимаемости и других свойств графита. Структурные данные по кристаллу C_{60} взяты из работы [7], в которой методом дифракции нейтронов на поликристалле при 5 К определены параметр э. я. и координаты атомов. Все расчеты проводились для фиксированной пространственной группы $Pa\bar{3}$ с четырьмя молекулами в элементарной ячейке (позиционная симметрия молекулы S_6) [7]. Согласно экспериментальным данным, ближайшее расстояние между атомами углерода соседних молекул равно 3.44 Å , что достаточно близко к значению 3.35 Å для графита и соответствует обычному ван-дер-ваальсовскому взаимодействию в молекулярных кристаллах, которое хорошо описывается методом ААП.

Согласно пространственной группе, пять координат, определяющих положение молекулы в кристалле C_{60} , фиксированы условиями симметрии и только одна координата – угол вращения молекулы вокруг ее оси симметрии C_3 (ось [111] кристалла) – может принимать произвольное значение. На рис. 1 показана рассчитанная методом ААП зависимость энергии решетки кристалла фуллерена C_{60} от угла согласованного вращения молекул по часовой стрелке вокруг их осей C_3 , не нарушающего симметрию решетки (исходная ориентация молекулы взята из работы [7]). Из этого рисунка следует, что возможны две равновесные упаковки молекул C_{60} в кристалле: одна (структура I) практически совпадает с экспериментальной структурой ($\Delta\varphi = -1^\circ$, $V = -55.76\text{ ккал/моль}$), другая (структура II) отличается от экспериментальной вращением молекулы на угол $\Delta\varphi = 52.2^\circ$ и

имеет более глубокий минимум энергии решетки ($V = 57.52$ ккал/моль). Потенциальный барьер, разделяющий две возможные структуры, равен 5.7 ккал/моль.

Для выяснения роли нескоррелированного реориентационного движения нами проведены расчеты зависимостей энергии решетки от углов вращения одной молекулы при фиксированном упорядоченном положении остальных молекул кристалла (модель "жесткой" решетки [18]). Результаты расчетов (изменение энергии решетки при вращении молекулы вокруг ее оси C_3 , $\Delta u = u(\varphi) - u_0$, u_0 – энергия упорядоченного кристалла) приведены на рис. 2. Наличие отрицательных значений Δu для структуры I (рис. 2) при некоторых ориентациях молекулы показывает, что более выгодно с точки зрения минимума потенциальной энергии кристалла образование неправильно ориентированных молекул по сравнению с упорядоченной структурой I. При этом наиболее глубокий минимум наблюдается при ориентационном дефекте, когда молекула повернута вокруг оси C_3 на угол 60° из равновесного упорядоченного положения. Ловушки для неправильно ориентированных молекул образуются также при вращении вокруг других осей. При этом барьеры переориентаций между упорядоченным и разупорядоченным положением молекул примерно одинаковы и равны 1.9 - 2.2 ккал/моль, что в несколько раз меньше барьера 5.8 ккал/моль, полученного по данным ЯМР [11]. С другой стороны, расчеты для структуры II (рис. 2) дают значение барьера переориентации молекулы C_{60} вокруг оси C_3 на угол 120° между неразличимыми ориентациями, равное 4.4 ккал/моль, что достаточно близко к экспериментальному значению. Переориентации молекул вокруг других осей (структура II) возможны лишь на угол 360° с примерно одинаковыми барьерами 3.5 ккал/моль.

Таким образом, исследование методом ААП упаковки молекул C_{60} в кристалле при 5 К показали: 1) возможны две равновесные упорядоченные структуры кристалла, отличающиеся ориентацией молекул вокруг их оси симметрии C_3 на угол 53.2° ; 2) для структуры I энергетически выгодно образование ориентационного дефекта путем поворота молекулы вокруг оси C_3 на угол 60° с потенциальным барьером 2.2 ккал/моль; 3) для структуры II возможны лишь переориентации молекул между неразличимыми дозволёнными ориентациями вокруг оси C_3 на угол 120° с потенциальным барьером 4.4 ккал/моль. Данные расчетов интересно сравнить с результатами работы [9], в которой эксперимент по дифракции нейтронов удалось наилучшим образом описать на основе модели кристалла C_{60} , в которой при температурах ниже 260 К одна часть молекул имеет ориентацию согласно структуре I, а ориентация другой части молекул вокруг оси C_3 отличается на угол 60° .

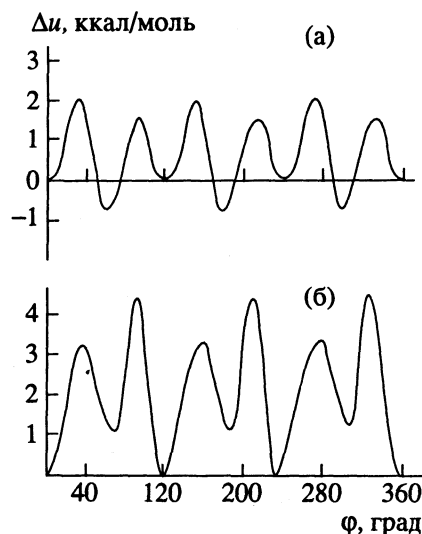


Рис. 2. Изменение энергии решетки кристалла C_{60} при вращении одной молекулы вокруг ее оси симметрии C_3 : а – структура I, б – структура II.

При температурах 5 - 90 К, по данным работы [9], количество молекул в двух ориентациях постоянно и равно соответственно 83.5 и 16.5%. При увеличении температуры выше 90 К это соотношение молекул начинает постепенно меняться. На основе этого авторы [9] делают вывод, что в области температур 90 - 260 К активированы переориентации молекул вокруг оси C_3 на угол 60° , а при 90 К это движение замораживается с образованием частично упорядоченной фазы. Недостаток этого объяснения фазового перехода при 90 К уже отмечался выше. Поскольку дифракционные методы дают сведения только об усредненной по объему кристалла структуре, то возможны и другие объяснения результатов нейтронографических исследований. В частности, можно предположить, что при температурах ниже 260 К кристалл C_{60} имеет многофазовое (доменное) строение: одни области кристалла характеризуются упорядоченной структурой I, другие – структурой II. Однако и в этом случае трудно объяснить фазовый переход при 90 К. В работе [9] высказано предположение об образовании сверхструктуры кристалла C_{60} при температурах ниже 90 К. Такую сверхструктуру можно представить, например, как постепенное от ячейки к ячейке кристалла изменение ориентации молекул вокруг оси C_3 . В этом случае фазовый переход при 90 К может быть связан с несоразмерным фазовым переходом II рода с образованием мягкой моды в некоторой произвольной точке зоны Бриллюэна. Это указывает на необходимость детального изучения межмолекулярных колебаний кристалла C_{60} .

Нами выполнены расчеты с помощью ААП частот и форм межмолекулярных колебаний кристалла C_{60} . Так как наименьшая частота

Частоты внешних колебаний кристалла фуллерена C_{60} , рассчитанные методом ААП при 5 К (см^{-1})

Параметр	Опыт	Структура I	Структура II
A_g 1		17.1 (100%)	17.6 (100%)
E_g 2		14.1 (0%)	11.1 (0%)
F_g { 3, 4, 5		21.1 (0%)	20.5 (12%)
		13.6 (15%)	13.2 (17%)
		8.7 (88%)	22.7 (72%)
A_u 6		47.6 (100%)	38.4 (100%)
E_u 7		48.7 (0%)	43.9 (0%)
F_u { 8, 9	54	67.7 (32%)	62.8 (27%)
	41	48.3 (34%)	47.4 (39%)
Θ_D , К	70 [5]	66.3	63.3
$u_{\text{реш}}$, ккал/моль	40.9	55.8	57.5

Примечание. В скобках указан вклад либраций молекул вокруг их оси C_3 ; данные по спектру ДИК поглощения предоставлены Г.Н. Жижиным; $\Delta H_{707\text{ К}}$ [21].

внутримолекулярных колебаний равна 273 см^{-1} [15] и значительно превышает область внешних колебаний ($0 - 100\text{ см}^{-1}$), то расчеты проводились в приближении жестких молекул. В соответствии с симметрией кристалла следует ожидать девять различных частот нормальных колебаний, которые разбиваются на следующие неприводимые представления группы $Ra\bar{3}$ при волновом векторе $k = 0$:

$$\Gamma = A_g + E_g + 3F_g + A_u + E_u + 2F_u.$$

В спектре КРС активны все g -моды, соответствующие чисто либрационным колебаниям молекул, в спектре ИК-поглощения – только две u -моды (u -моды соответствуют чисто трансляционным колебаниям). Подробно использованная методика расчета методом ААП описана в [19]. Ре-

зультаты расчетов для двух возможных структур представлены в таблице. Получены очень низкие значения либрационных частот, которые в несколько раз ниже частот трансляционных колебаний. В обычных молекулярных кристаллах соотношение трансляционных и либрационных частот обратное. Результаты расчетов позволяют объяснить, почему ранее не наблюдались линии КРС в области межмолекулярных колебаний кристалла C_{60} – для этого необходимо исследовать более низкочастотную область спектра (ниже 20 см^{-1}). Кроме частот колебаний по методике [20] рассчитана характеристическая температура Дебая Θ_D , значение которой хорошо согласуется с имеющимися термодинамическими данными (таблица).

Из таблицы следует, что частоты, вычисленные для двух возможных структур кристалла C_{60} , имеют очень близкие значения. В частности, если ближний порядок в кристалле C_{60} имеет доменный характер, то в низкочастотных спектрах он может проявиться только в виде тонкой структуры линий КРС и полос ИК-поглощения. Исключение составляет нормальное колебание ν_5 , частота которого очень чувствительна к изменению структуры кристалла (таблица), и исследование ее температурной зависимости представляет большой интерес для получения информации об изменении ближнего порядка в кристалле C_{60} .

Необходимо отметить, что для таких сферических молекул, как фуллерен C_{60} , внешние колебания могут быть сильно ангармоничными и это может существенно повлиять на значения частот, вычисленных в гармоническом приближении. В связи с этим нами проведено исследование ангармоничности нормальных мод кристалла C_{60} при 5 К в приближении независимых ангармонических осцилляторов [19]. Для этого методом ААП вычислялись “реальные” зависимости потенциальной энергии кристалла от нормальных координат Q (от смещения молекул из положения равновесия в соответствии с формой колебаний). Подробно методика расчета приведена в [19]. Если колебание слабо ангармонично, то изменение потенциальной энергии должно хорошо описываться квадратичным гармоническим потенциалом

$$\Delta u = u(Q) - u(0) \approx \frac{1}{2} \nu^2 Q^2,$$

где Q – нормальная координата, ν – частота нормального колебания, вычисленная в гармоническом приближении. Такие расчеты были проведены для всех нормальных мод кристалла C_{60} и для двух возможных структур I и II. Оказалось, что влияние ангармонизма на трансляционные колебания очень незначительно и приводит, как правило, к увеличению частот на $1 - 2\text{ см}^{-1}$. На рис. 3 приведены в качестве примера результаты расчетов для трансляционной моды ν_7 (структура I).

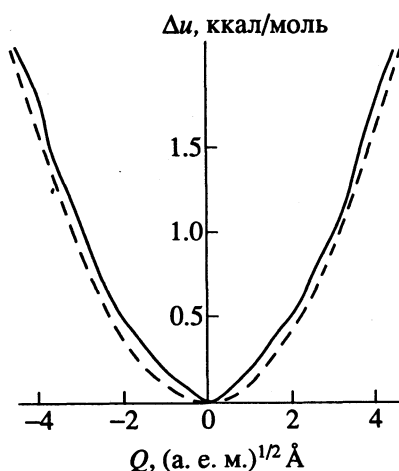


Рис. 3. Изменение потенциальной энергии решетки кристалла C_{60} в зависимости от нормальной координаты трансляционной моды ν_7 .

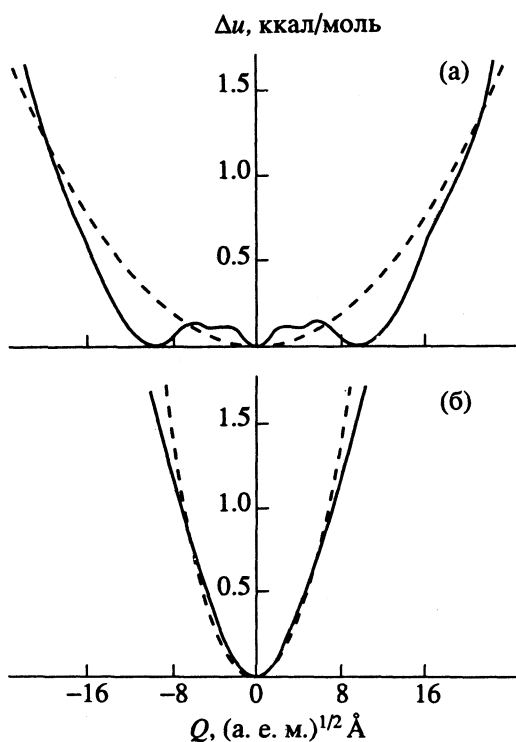


Рис. 4. Изменение потенциальной энергии решетки кристалла C₆₀ в зависимости от нормальной координаты либрационной моды ν_5 : а – структура I, б – структура II.

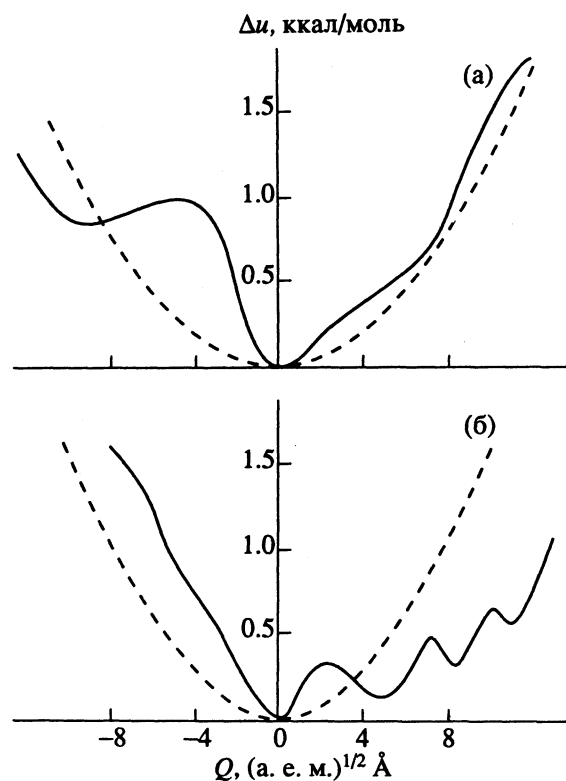


Рис. 5. Изменение потенциальной энергии решетки кристалла C₆₀ в зависимости от нормальной координаты либрационной моды ν_1 : а – структура I, б – структура II.

С другой стороны, либрационные колебания оказались сильно ангармоничными. Особенно заметные отклонения от гармонического потенциала наблюдались для мод ν_5 и ν_1 , соответствующих либрациям молекул вокруг их оси C_3 (рис. 4, 5, пунктирной линией показан гармонический потенциал). Поскольку в данном случае использование теории возмущений затруднено, то оценить частоты ангармонических колебаний не удалось. Однако можно сделать вывод о сильной зависимости от температуры частот ν_5 и ν_1 . Рисунок 4 хорошо иллюстрирует смягчение частоты ν_5 с 22.7 до 8.7 см⁻¹ при переходе от структуры II к структуре I. При этом зависимость потенциальной энергии от нормальной координаты характеризуется тремя минимумами, разделенными небольшим потенциальным барьером 0.17 ккал/моль.

Интересно отметить, что при температуре 90 К величина этого барьера становится равной средней энергии теплового движения. На основании этого можно предположить, что при этой температуре возбуждаются релаксационные колебания, которые могут быть причиной аномальной температурной зависимости параметра элементарной ячейки. Аналогичный эффект наблюдался нами для кристалла фенантрена [19]. Амплитуда релаксационного колебания равна $\Delta Q = 9$ (а. е. м.)^{1/2} Å, что соответствует примерно

углу вращения молекул 3.3° вокруг их оси C_3 . Это релаксационное колебание отличается от случайных индивидуальных переориентаций молекул, обсуждавшихся выше, и имеет коллективный (“модовый”) характер. Очевидно, что обнаруженные сильно ангармонические зависимости потенциальной энергии могут иметь место не только при волновом векторе $k = 0$, но и в любой другой точке зоны Бриллюэна, однако соответствующие исследования требуют огромных объемов вычислений. Кроме того, может иметь место сильное ангармоническое взаимодействие между либрационными модами кристалла C₆₀, которое не учитывалось в наших расчетах.

Таким образом, результаты расчетов указывают на сложный характер либрационных колебаний кристалла C₆₀ при низких температурах. Обнаруженный сильный ангармонизм этих колебаний подтверждает гипотезу о возможности фазового перехода II рода при 90 К с образованием модулированной сверхструктуры, связанной с ориентацией молекул вокруг их оси симметрии C_3 или с активацией релаксационных “модовых” колебаний. Для подтверждения результатов расчетов необходимы экспериментальные исследования температурной зависимости спектров КРС кристалла C₆₀ в области 0 - 20 см⁻¹, а также дисперсионных кривых по рассеянию нейтронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wuld F. // *Accounts Chem. Res.* 1992. V. 25. P. 157.
2. Varma C.M. // *Sci. Mag.* 1991. V. 254. P. 989.
3. Sasumi S., Atsushi O. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 2637.
4. Fortune N.A., Murata K., Iga K. // *Physica.* 1991. V. C185 - 189. P. 425.
5. Atake T., Tanaka T., Kawaji H. // *Ibid.* 1991. V. C185 - 189. P. 427.
6. Tse J.S., Klug D.D. // *Chem. Phys Lett.* 1991. V. 183. P. 387.
7. David W.I.F., Ibberson R.M., Matthewman J.C. // *Nature.* 1991. V. 353. P. 147.
8. Heiney P.A., Fisher J.E. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 2911.
9. David W.I.F., Ibberson R.M., Dennis T.S.S. // *Europhys. Lett.* In press.
10. *Condens. Matter. News.* 1992. V. 1. P. 3.
11. Tycke R., Dablagh G., Fleming R.M. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. P. 1886.
12. Andrew E.R., Eades R.G. // *Proc. Roy. Soc. (London).* 1953. V. 218A. P. 537.
13. Guo Y., Karasava N., Goddard W.A. // *Nature.* 1991. V. 353. P. 464.
14. Sidorov N.V., Krasjukov Ju. N., Mukhtarov E.I., Zhi-zhin G.N. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983. V. 40. P. 185.
15. Bethune D.S., Meijer G., Tang W.C. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 179. P. 181.
16. Narasimhan L.R., Stoneback D.N., Hebard A.F. // *Phys. Rev. Lett.* In press.
17. Williams D.E. // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 3770.
18. Boyd R.K., Fyfe C.A., Wright D.A. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1974. V. 35. P. 1355.
19. Красюков Ю.Н. Интерпретация колебательных спектров органических кристаллов с использованием атом-атомных потенциалов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Троицк: Институт спектроскопии РАН, 1988.
20. Кутайгородский А.И., Мухтаров Э.И. // *Кристаллография.* 1968. Т. 13. С. 889.
21. Pan C., Sampson M.P., Gai Y. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 2944.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МАЛОНОНИТРИЛЕ

© 1994 г. Ю. А. Фадеев, А. В. Сечкарев, В. Н. Бегер

Санкт-Петербургский институт точной механики и оптики

Получены поляризованные инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния монокристаллического малонитрила в области температур от 305 до 77 К. На основе анализа спектров малых частот с привлечением данных рентгеноструктурного анализа и ЯМР обсуждены низкотемпературные переходы кристалл–кристалл. Показано, что фазовые переходы не сопровождаются существенной перестройкой кристаллической решетки. Сделан вывод о сохранении моноклинной сингонии малонитрила в низкотемпературных кристаллических фазах.

Известно, что изучение спектров комбинационного рассеяния (КР) решеточных колебаний молекулярных кристаллов дает ценную информацию о динамике кристаллической решетки [1]. Многочисленные параметры рассеянного излучения, как, например, спектральный состав, ширина, интенсивность, состояние поляризаций линий, не только отражают процессы молекулярной динамики, но и позволяют установить корреляцию между строением кристалла и спектрами КР, привлекать спектральные данные для анализа различных дефектов кристаллических структур, изучать механизм протекания фазовых переходов [2]. Примером тому является исследование фазовых переходов в кристаллическом малонитриле методами колебательной спектроскопии.

Колебательные спектры жидкого и поликристаллического малонитрила (МН) ранее были опубликованы в [3], в работе [4] авторами был выполнен расчет частот. Таким образом, в литературе имеется надежное отнесение внутримолекулярных колебаний МН. Что же касается отнесения частот решеточных колебаний, то в этом случае ситуация гораздо запутаннее. В работе [5] приведены результаты спектроскопических исследований фазового перехода кристалл–жидкость в МН. Сопоставление данных КР поли- и монокристаллического МН при увеличении температуры и приближении к точке плавления позволило установить общие закономерности в поведении спектров малых частот, а именно: смещение частот линий решеточных колебаний к возбуждающей линии, возрастание интенсивности низкочастотного фона, увеличение ширины линий, сближение и слияние пар линий, относящихся к либрационным колебаниям молекул относительно одной и той же оси. Отмеченные изменения в спектре при фазовом переходе кристалл–жидкость в МН типичны для молекулярных кристаллов.

Как известно, одной из причин, вызывающей наблюдаемые изменения в спектре решеточных колебаний при подходе вещества к точке плавления, является разупорядочение структуры кристалла [6]. В настоящее время все больший интерес вызывают изучение фазовых переходов кристалл–кристалл, а также динамика протекания процессов до и после фазового перехода. Проведенные ранее исследования с помощью ЯКР [7] и рентгеноструктурного анализа [8] показали, что кристаллический МН с понижением температуры испытывает три фазовых перехода: быстрые при 294.4, 140.8 К и медленный при 260.1 К. В литературе наиболее полно исследована первая высокотемпературная фаза (T -фаза), существующая в интервале температур от точки плавления малонитрила 304.7 до 294.4 К [5]. Авторы работы [8] на основе рентгеноструктурных данных установили, что кристалл МН в T -фазе обладает моноклинной структурой с пространственной группой C_{2h}^5 . Элементарная ячейка в этой фазе кристалла содержит четыре молекулы. Впервые поляризованные спектры КР малонитрила T -фазы получены в работе [9]. Необходимо отметить, что исследования монокристаллического МН в низкотемпературных фазах в литературе представлены весьма скупо.

Цель данной работы заключалась в изучении низкотемпературных фазовых переходов монокристаллического МН методами ИК- и КР-спектроскопии.

Регистрацию спектров КР проводили на спектрометре ДФС-24, источником возбуждающего света служил He–Cd лазер ($\lambda_{\text{возб}} = 441.6$ нм). Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20. В качестве поляризатора при ИК-измерениях использовали дифракционную решетку ГОИ (1200 штр/мм), которую устанавливали перед входной щелью монохроматора.

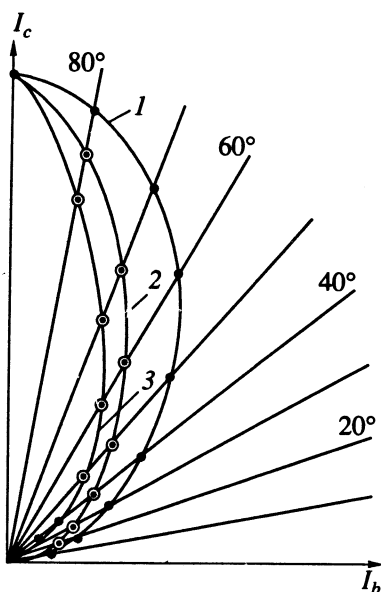


Рис. 1. Индикатрисы ИК-полос поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2275 \text{ см}^{-1}$ в кристаллических фазах МН: 1 – T , 2 – F , 3 – T' .

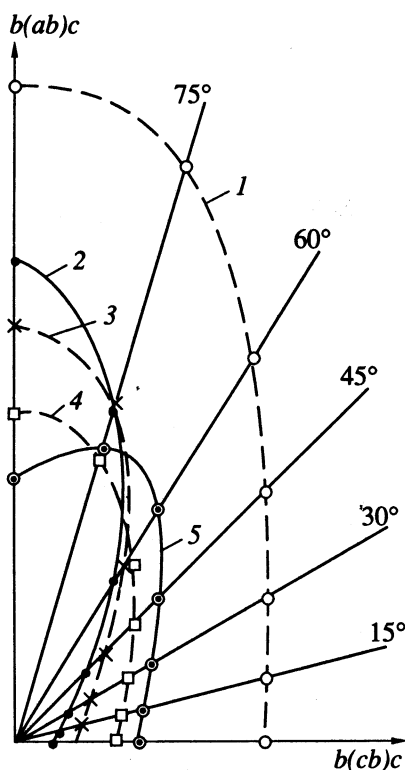


Рис. 2. Индикатрисы переходов между поляризованными линиями КР монокристаллического МН в T -фазе (304.7 К): 1 – 87, 2 – 2267, 3 – 178, 4 – 2255, 5 – 57 см^{-1} .

Монокристалл для КР-исследований выращивали по методу Обреимова–Шубникова. Для ИК-спектроскопических исследований монокристаллы МН выращивали на подложках КВг из расплава медленным охлаждением. Контроль при этом за

состоянием и качеством монокристаллических образцов проводили визуально в поляризованном свете. Предварительную очистку вещества осуществляли методом зонной плавки.

Анализ выращенных на подложках КВг монокристаллических образцов МН показал, что они располагались поверхностью (001). В качестве проверки использовались данные ИК-спектроскопических исследований, полученные в работе [9], которые были идентичны нашим результатам. Последовательное охлаждение монокристаллических образцов на подложке до 77 К позволило получить поляризованные ИК-спектры внутримолекулярных колебаний МН в низкотемпературных фазах. Как известно, наиболее интенсивная линия в ИК-спектре малонитрила $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2275 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям нитрогруппы. На рис. 1 представлены индикатрисы полос поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ первой, второй и третьей кристаллических фаз МН. Как следует из [3], во второй фазе (F -фазе), вероятно, МН обладает моноклинной структурой. Форма индикатрис при фазовых переходах, как видно из рис. 1, при этом существенно не меняется.

Регистрацию поляризованных спектров КР монокристаллического МН проводили по методике, описанной в [10]. Согласно правилам отбора, в спектре МН первой высокотемпературной T -фазы в области малых частот разрешены двенадцать колебаний, относящихся к ориентационным качаниям молекул. Строгое разделение колебаний на трансляционные и ориентационные в реальных кристаллах, как правило, невозможно из-за нарушений правил отбора вследствие неоднородности кристаллической решетки, и потому в спектрах наблюдаются смешанные трансляционно-ориентационные колебания. Спектр малых частот малонитрила T -фазы сравнительно беден, но с понижением температуры число линий возрастает, происходит их сужение, спектр становится более отчетливым. Спектроскопическое изучение фазовых переходов в твердых телах наряду с частотными измерениями линий включает определение их интенсивности и степени поляризации. На рис. 2 приведены индикатрисы переходов между поляризованными линиями решеточных и внутримолекулярных колебаний, зарегистрированных в спектрах КР монокристаллического малонитрила T -фазы. Как видно из представленных данных, несмотря на близость температуры кристалла к точке плавления (304.7 К), выраженные зависимости интенсивностей линий решеточных и внутримолекулярных колебаний от углов между главными осями тензора производных поляризуемости и направлением вектора поляризации рассеянного света свидетельствуют о том, что ориентационная дефектность кристалла при 298 К еще не столь значительна.

Как известно, лишь те внешние оптические колебания активны в КР, которые вызывают

изменения поляризуемости элементарной кристаллической ячейки. Исходя из общих положений, КР можно рассматривать в качестве модуляции определенной компоненты поляризуемости α_{ik} под действием составляющей электрического поля E_k возбуждающего излучения. Под действием составляющей электромагнитного поля E_k , направленной по оси K , происходит модуляция как компоненты поляризуемости α_{ik} , так и диполя P_i по направлению оси i , поскольку

$$P_i = \sum \alpha_{ik} E_k. \quad (1)$$

В этом случае свет на частоте линии КР как бы испускается индуцируемым диполем P_i , причем интенсивность излучения максимальна в плоскости, перпендикулярной к оси i , и уменьшается пропорционально квадрату направляющего косинуса угла, образуемого с этой плоскостью:

$$I \sim A^2 \cos^2 \varphi + B, \quad (2)$$

где A и B – константы, определяемые из эксперимента. Последнее выражение качественно описывает поведение индикатрис, представленных на рис. 2.

На рис. 3 приведены поляризованные спектры малых частот МН в трех фазовых состояниях T , F , T' . Линии в области 160–180 см^{-1} относятся к внутримолекулярным деформационным колебаниям $\delta(\text{C}=\text{C}=\text{N})$. Согласно правилам отбора, для кристаллов моноклинной сингонии симметрии C_{2h}^5 колебания типа A_g проявляются в поляризованных спектрах КР (aa), (bb), (cc) и (ac), колебания типа B_g – в спектрах (ab) и (bc). Таким образом, линии с частотами 57 и 87 см^{-1} относятся к колебаниям симметрии B_g , а линия с частотой 85 см^{-1} – к колебанию симметрии A_g . Из сравнения поляризованных фононных спектров монокристаллического МН в различных фазовых состояниях видно, что фазовые переходы T – F – T' существенно не изменили спектры. Это замечание справедливо и для спектров поликристаллического МН, хотя сходство спектров в области малых частот в последнем случае не столь явное, как для поляризованных спектров монокристалла.

Линии с частотами 58 и 93 см^{-1} (77 К) при повышении температуры (298 К) и при переходе вещества из низкотемпературной фазы T' в высокотемпературную T испытывают незначительное смещение в низкочастотную область до 52 и 85 см^{-1} соответственно. С приближением к температуре плавления эти линии быстрее других уширяются и убывают по интенсивности, что позволяет отнести эти частоты к ориентационным колебаниям молекул вокруг оси с наименьшим моментом инерции. Самая низкочастотная линия фононного спектра 8 см^{-1} (77 К) и 15 см^{-1} (200 К) при подходе к температуре перехода T' – F стремится к возбуждающей линии. Частотная зависимость этой линии от температуры указывает на ее

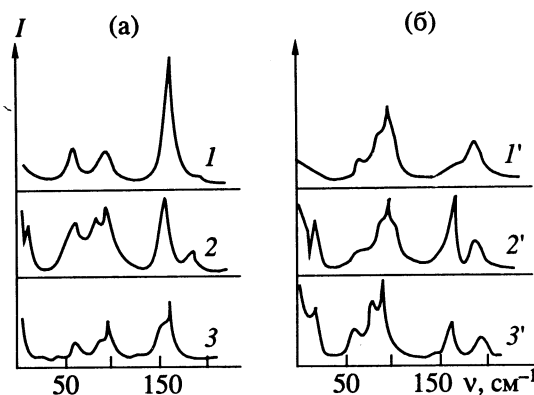


Рис. 3. Поляризованные спектры КР малонитрила в различных кристаллических фазах: а – геометрия поляризации возбуждающего и рассеянного излучения (aa), б – (ab); $T = 298$ (1, 1'), 200 (2, 2') и 77 К (3, 3').

принадлежность к мягкой моде. При температуре 298 К частота мягкой моды настолько близка к возбуждающей линии, что ее зарегистрировать в спектре не удалось.

Сходство поляризованных фононных спектров КР различных фаз МН, относительная стабильность частот решеточных колебаний, а также сохранение целостности монокристаллических блоков при изменении температуры образца от 298 до 77 К позволяют сделать вывод о том, что фазовые переходы T – F – T' , вероятно, не осложняются существенной перестройкой кристаллической решетки, которая сохраняет моноклинную сингонию кристалла в низкотемпературных F - и T' -фазах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суцинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969. С. 424.
2. Жижин Г.Н., Сидоров Н.В. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. № 1. С. 405.
3. Savoie R., Brousseau R., Nolin C. // Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 3293.
4. Yamadera R., Krimm S. // Spectrochim. Acta. 1968. V. 24A. P. 3293.
5. Фадеев Ю.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 56. № 5/6. С. 763.
6. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света / Под ред. М.М. Суцинского. М.: Наука, 1978. С. 170–186.
7. Zussman A., Alexander S. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 8. P. 3792.
8. Nakamura N., Tanisaki S., Obatake K. // Phys. Lett. 1971. V. 34A. P. 372.
9. Castellucci E., Marzelli P. // Chem. Phys. 1975. V. 9. P. 135.
10. Семенов А.Е., Сечкарев А.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 26. № 6. С. 1085.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.192,3,4,6

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛИМОРФИЗМА В ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

© 1994 г. Л. М. Бабков*, О. В. Горшкова*, Г. А. Пучковская**, И. Н. Хакимов**

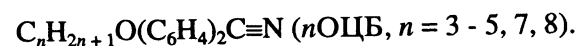
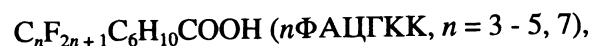
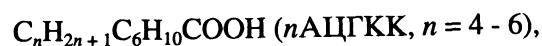
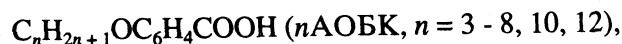
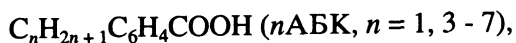
* Саратовский государственный университет

** Академия наук Украины, Институт физики, Киев

Обобщены результаты исследований полиморфизма и мезоморфных состояний в длинноцепочечных алифатических соединениях (ДАС), представленных гомологическими рядами алкил- и алкоксибензойных, алкилциклогексанкарбоновых кислот, их частично и полностью фторированных аналогов, 4-циано-4'-*n*-алкоксибифенилов. Исследования проведены методами ИК-спектроскопии (теория, эксперимент) в области 33 - 4000 см⁻¹ в температурном интервале 100 - 500 К, дифференциального термического анализа, поляризационной микроскопии, рентгенографии. Сделаны выводы о наличии в ДАС полиморфизма конформационного типа; о структурной перестройке молекул и Н-комплексов при фазовых и конформационных переходах, сопровождающихся закручиванием алкильных и фторалкильных радикалов, поворотами карбоксильных групп. Показано, что переход в мезофазу сопровождается частичной диссоциацией димеров и образованием открытых и цепных ассоциатов и мономеров, различных по своему конформационному составу.

Полиморфизм – одно из основных свойств длинноцепочечных алифатических соединений (ДАС), в число которых вошли карбоновые кислоты (алкил- и алкоксибензойные (*n*АБК и *n*АОБК), алкилциклогексанкарбоновые кислоты (*n*АЦГКК), их частично и полностью фторалкилзамещенные (*n*ФАБК, *n*ФАЦГКК)) и 4-циано-4'-*n*-алкоксибифенилы (*n*ОЦБ). Все указанные соединения представлены гомологическими рядами, члены которых различаются длиной алкильного или фторалкильного радикала (АР или ФАР), *n* – число атомов углерода в АР или ФАР.

Детально исследованы следующие гомологи ДАС [1 - 12]:

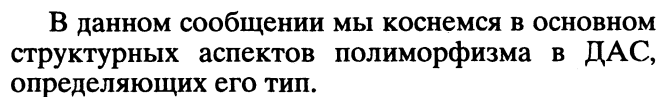


В исследованиях основными стали методы колебательной спектроскопии ИК-поглощения и комбинационного рассеяния (КР) света (эксперимент, теория). Спектры измеряли в области 33 - 4000 см⁻¹ в широком интервале температур (77 - 500 К). В качестве вспомогательных использовали методы дифференциального термического анализа (ДТА), рентгеноструктурного анализа (РСА), поляризационной микроскопии (ПМ).

Изначально интерес к перечисленным соединениям был обусловлен практическими соображениями: все они, за исключением перфторалкилбензойных кислот (*n*ФАБК-1), в определенных интервалах температур образуют мезоморфное состояние. Уникальными среди перечисленных мезогенов являются фторированные аналоги, впервые синтезированные Ю.А. Фиалковым [13]. Необходимость подробного изучения структуры и свойств мезофаз всех перечисленных ДАС естественным образом заставила нас обратить внимание на их твердокристаллическое (ТК) состояние, предшествующее мезофазе, подготавливающее ее и во многом определяющее ее свойства. В этом же плане интерес представляет и жидкое состояние (изотропная жидкость (ИЖ)), которое в некоторых случаях также предшествует мезофазе, образующейся при охлаждении образца. В качестве иллюстрации к сказанному приведем схемы фазовых переходов (ФП) для ФАБК-11, ТФБЦКК и *n*ОЦБ (термодинамические



РСА, полученных для некоторых из них. При этом предполагалось, что в данном случае имеет место полиморфизм конформационного типа и ФП сопровождаются изменениями структуры молекул ДАС. Это предположение базировалось на результатах ранее проведенных исследований гомологических рядов *n*- и дикарбоновых кислот и сделанных при этом выводах [4].



Анализ спектров ИК-поглощения, измеренных при разных температурах, позволил обнаружить помимо изменения интенсивностей некоторых полос и сдвига их максимумов появление новых полос. Это было замечено впервые в спектрах *n*ФАБК-1 [1, 4]. Как выяснилось при этом, число таких полос возрастает с увеличением номера гомолога, т.е. с увеличением длины ФАР. На данном этапе было выдвинуто предположение о реализации в образце ДАС нескольких конформеров, различающихся степенью закручивания ФАР или АР. Дальнейшие исследования спектров ДАС, проведенные на основе теоретических расчетов нормальных колебаний их молекул (частоты, формы, смещения атомов, интенсивности полос ИК-спектров) дали возможность более детального обоснования выдвинутому предположению. Расчет проводился методом фрагментов [14] с использованием рентгеноструктурных, механических и электрооптических параметров, имеющих в литературе, а также найденных нами в ходе решения механических и электрооптических задач для мономеров и димеров карбоновых

Анализ результатов ДТА указывает на наличие полиморфизма в ДАС, исследование которого составило основную часть проведенной работы. Тип полиморфизма, его особенности были выявлены на основе анализа измеренных и рассчитанных колебательных спектров ДАС и данных

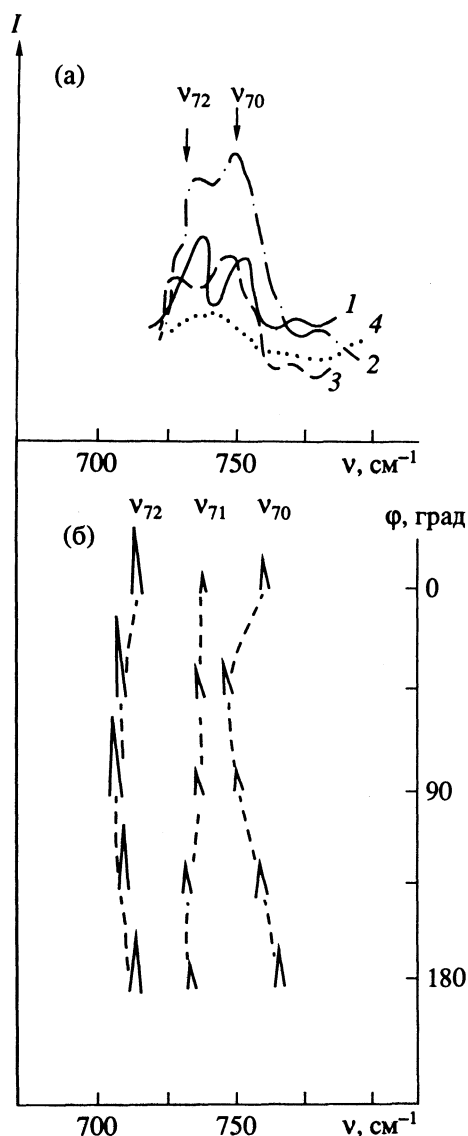


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения 4АЦГКК при 100 (1, ТК), 290 (2, ТК), 318 (3, НЖК), 373 К (4, ИЖ) (а) и зависимости рассчитанных частот и интенсивностей колебаний ИК-спектров от ориентации АР (б).

кислот, библиотеки фрагментов, хранящей готовые решения для молекул-фрагментов, полученные нами ранее. Часть такой библиотеки была любезно предоставлена нам Л.А. Грибовым. В расчетах помимо имеющихся данных РСА о структуре ДАС, относящихся к комнатной температуре (число таких данных невелико, а для фторированных аналогов их не существует вовсе, за исключением полученных нами для ТФБЦГКК [8]), широко использованы геометрические параметры фрагментов, не выходящие за рамки принятых в структурной химии. Модели конформеров, спектры которых рассчитывались, отличались друг от друга ориентацией отдельных фрагментов их (АР, ФАР, карбоксильная группа, фенильное кольцо) относительно остальной части

молекулы. Детали расчетов изложены достаточно подробно в [2, 4, 7]. Воспользуемся полученными результатами.

На основе анализа теоретических спектров ИК-поглощения были выявлены полосы, наиболее чувствительные к изменению конформации молекул. Чаще всего это полосы средней или небольшой интенсивности, соответствующие колебаниям структурных элементов молекулы, являющихся смежными для фрагментов, меняющих взаимную ориентацию. Эти полосы, как правило, не относятся к характеристическим колебаниям в гомологических рядах ДАС. Изменение их параметров при переходе от одного конформера к другому бывают весьма значительны. Проиллюстрируем сказанное на конкретных примерах, имеющих общее значение применительно ко всем ДАС. Для удобства дальнейшего изложения и восприятия изложенного целесообразно использовать рис. 1, на котором приведены строение и обозначения естественных колебательных координат ДАС, использованные нами в расчете.

В спектре ИК-поглощения 4АЦГКК в области 700 - 800 см^{-1} имеется полоса средней интенсивности с двумя максимумами (рис. 2а). В рассчитанном спектре этим максимумам соответствуют колебания средней интенсивности с частотами $\nu_{70} = 766 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{72} = 718 \text{ см}^{-1}$. Первое из них локализовано по плоским деформационным колебаниям алкильного радикала $\beta'(\text{CCH})$, $\gamma'(\text{CCC})$ с примесью $q'(\text{CH})$. Ему соответствует маятниковое деформационное колебание ψ_{CH_2} в нормальных парафинах. Второе соответствует плоскому деформационному колебанию димерного кольца $\gamma(\text{OCO})$ с примесью координат $\beta(\text{CO}\dots\text{H})$, $\gamma(\text{CC-O})$, $\rho(\text{OH})$. Между ними проявляется еще одно колебание, ν_{71} , которому так же, как и ν_{70} , соответствует маятниковое колебание ψ_{CH_2} в парафинах.

При поворотах АР интенсивность этого колебания возрастает почти на порядок, становясь сравнимой с интенсивностью колебания ν_{70} или ν_{72} (рис. 2б). При этом колебание ν_{70} смещается в длинноволновую сторону, приближаясь по частоте к колебанию ν_{71} . В соответствии со сказанным в измеренном спектре можно наблюдать возрастание интенсивности коротковолнового пика полосы при повышении температуры, если такое изменение обусловлено конформационной подвижностью. Действительно, при повышении температуры имеет место перераспределение интенсивности в полосе между пиками в пользу коротковолнового, что согласуется с теоретической моделью.

Дублету средней интенсивности в ИК-спектре соединения 4ФАЦГКК с максимумами 888 и 868 см^{-1} (рис. 3а) в теории соответствует достаточно интенсивное деформационное колебание $\beta(\text{CCH})$ циклогексанового кольца с примесью

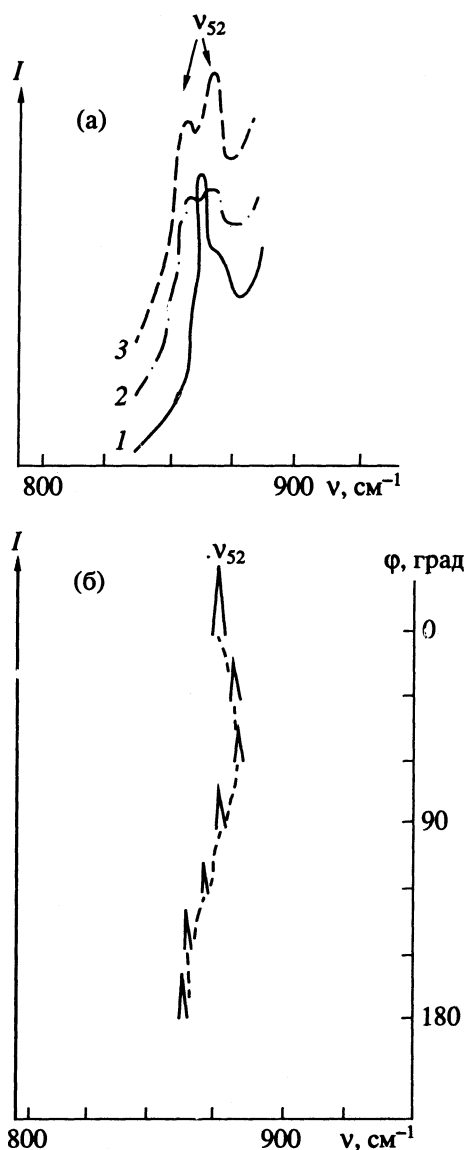


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения 4ФАЦГКК при 298 (1, ТК), 398 (2, НЖК), 413 К (3, ИЖ) (а) и зависимость рассчитанных частот и интенсивностей колебаний ИК-спектров от ориентации ФАР (б).

неплоского деформационного колебания $\rho(\text{OH})$ с частотой $\nu_{52} = 850 \text{ см}^{-1}$. При переходе от одного конформера к другому, с увеличением угла ориентации ФАР относительно циклогексанового кольца, происходит смещение частоты этого колебания в коротковолновую сторону и некоторое уменьшение его интенсивности (рис. 3б). Дублетная структура полосы ν_{52} ИК-спектра 4ФАЦГКК свидетельствует о том, что в исследуемом образце содержится по крайней мере два конформера, различающихся ориентацией ФАР относительно оставшейся части молекулы. Перераспределение интенсивности между компонентами дублета при повышении температуры указывает, таким образом, на наличие конформаци-

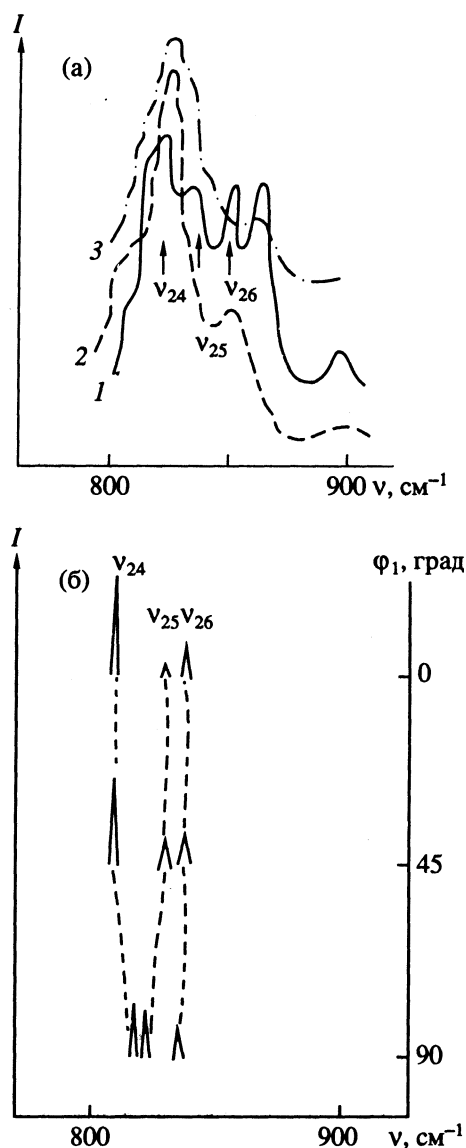


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения 3ОЦБ при 300 (1, ТКІ), 347, 348 (2, НЖК, ИЖ), 300 К (3, ТКІІ) (а) и зависимости рассчитанных частот и интенсивностей колебаний ИК-спектров от ориентации бензольного кольца (б).

онных переходов в образце 4ФАЦГКК. С ростом температуры увеличивается процентное содержание конформеров с повернутыми ФАР по отношению к исходным. Им принадлежит коротковолновая компонента дублета, соответствующего колебанию ν_{52} .

В спектре ИК-поглощения 3ОЦБ в состоянии ТКІ при 300 К в области $810 - 860 \text{ см}^{-1}$ проявляется полоса сложной формы с несколькими пиками: $810, 819, 835, 849, 859 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4а). Согласно расчету, в этой области проявляется пять деформационных колебаний, в число которых входят неплоские $\rho(\text{CH})$, $\kappa(\nu_{24}, \nu_{25})$ и плоские $\beta(\text{CCH})$ фенильных колец (ν_{26}). Остальные относятся к

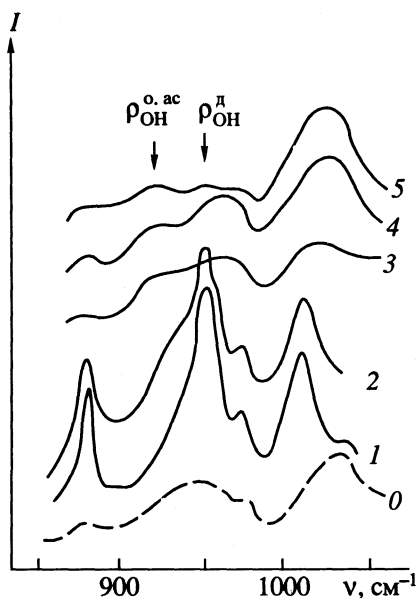


Рис. 5. Спектры ИК-поглощения 7АОБК в фазовых состояниях ТК (1 – 300, 2 – 350 К), СЖК (3 – 368, 4 – 372 К), ИЖ (5 – 430 К) и растворе CCl_4 (0 – 300 К).

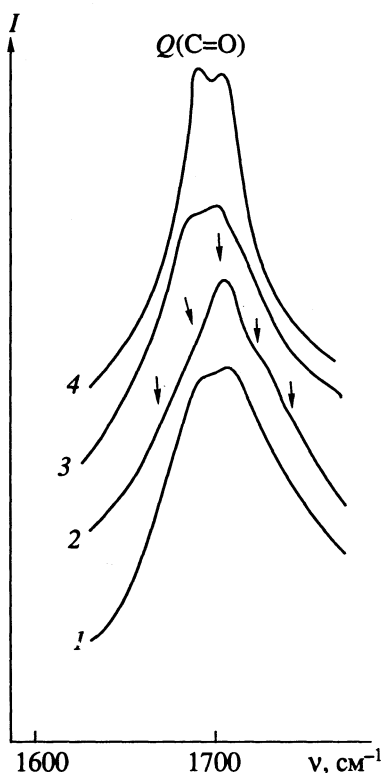


Рис. 6. Спектры ИК-поглощения $n\text{ФАЦГКК}$ при 295 К и различных значениях n : 1 – 3, 2 – 4, 3 – 5, 4 – 7.

деформационным колебаниям $\beta'(\text{CSH})$ алкильных радикалов и мало интенсивны.

В плоском конформере колебание ν_{25} имеет интенсивность на два порядка меньшую по сравнению с интенсивностью колебания ν_{24} . При

переходе к неплоскому конформеру, в котором фенильные кольца повернуты относительно друг друга на угол $\phi_1 = 45^\circ$, интенсивности обоих колебаний начинают выравниваться, а частоты сближаться (рис. 4б). При дальнейшем увеличении угла ϕ_1 колебания ν_{24} и ν_{25} становятся близкими по частоте и интенсивности (813 и 816 см^{-1} , 1.2 и 1.0 отн. ед. при $\phi_1 = 90^\circ$). Колебание ν_{26} практически не изменяется по частоте и интенсивности.

Полученный теоретический результат подтверждает данные РСА [15] о неплоском строении молекулы 3ОЦБ при комнатной температуре в состоянии ТК1. Согласно этим данным фенильные кольца повернуты относительно друг друга на угол 47.4° . В дальнейшем при повышении температуры и переходе в НЖК или изотропную жидкость (см. кривую 2 рис. 4а, относящуюся к обоим фазам, реализующимся при 347 и 348 К соответственно), полоса становится более узкой за счет сближения ее длинноволновых компонент ν_{24} и ν_{25} , что подтверждается расчетом. При этом, по-видимому, угол между фенильными кольцами еще более увеличивается. При быстром охлаждении образца до 300 К реализуется фаза ТК1П. В этом случае структура полосы становится выраженной менее четко (кривая 3 рис. 4а), но близкой к кривой 2. Отсюда можно сделать вывод о том, что молекулы 3ОЦБ, находящиеся в фазах ТК1 и ТК1П при 300 К, отличаются ориентацией фенильных колец, причем в ТК1П угол ориентации между кольцами больше соответствующего угла в ТК1. Следует заметить, что изменение ориентации АР относительно оставшейся части молекулы на параметрах рассмотренной спектральной полосы сказывается слабо.

Представляет особый интерес анализ полос, относящихся к характеристическим колебаниям молекул, принадлежащих гомологическим рядам рассматриваемых ДАС. Колебания карбоксильной группы в карбоновых кислотах (неплоское $\rho(\text{OH})$, валентные $Q(\text{C=O})$, $q(\text{OH})$), валентные колебания цианогруппы $Q(\text{C}\equiv\text{N})$, фенильных колец $Q(\text{CC})$ и $q(\text{CH})$ в $n\text{ОЦБ}$ характерны по частоте, форме и интенсивности в соответствующих гомологических рядах. Изменения спектральных полос, соответствующих этим колебаниям, при повышении температуры в большей степени обусловлены межмолекулярным взаимодействием. Однако конформационные переходы также влияют на формирование контуров таких полос в колебательных спектрах. Анализ полос характеристических колебаний $Q(\text{C}\equiv\text{N})$, $Q(\text{CC})$, $q(\text{CH})$ в $n\text{ОЦБ}$ выходит за рамки данной статьи: он требует особого рассмотрения и является предметом другого нашего сообщения.

Остановимся на анализе результатов, полученных при изучении полос ИКС, соответствующих колебаниям карбоксильной группы $\rho(\text{OH})$, $Q(\text{C=O})$ и $q(\text{OH})$ в ДАС, представленных различными

карбоновыми кислотами. Наличие в последних специфического межмолекулярного взаимодействия при активном участии водородной связи приводит к образованию Н-комплексов. Причем в фазе ТК эти Н-комплексы представлены димерами молекул карбоновых кислот, которые в основном определяют состав образцов и в мезофазе, и в изотропной жидкости. Однако не только димерами определяется состав исследованных образцов ДАС. На рис. 5 приведены спектры 7АОБК, измеренные при различных температурах и принадлежащие образцам, находящимся в различных фазах. В области 950 см^{-1} в состоянии ТК проявляется полоса, соответствующая неплоскому колебанию связи О—Н в циклическом димере ($\rho(\text{OH})$). При переходе в мезофазу и в ИЖ она деформируется: ее центр тяжести смещается в длинноволновую сторону, она уменьшается по интенсивности, у нее проявляется два слабо выраженных максимума, один из которых относится к колебанию димера ($\rho_{\text{OH}}^{\text{д}}$), другой, с длинноволновой стороны от первого, принадлежит колебанию открытого ассоциата ($\rho_{\text{OH}}^{\text{о.ас}}$).

Полоса, соответствующая валентному колебанию карбонильной группы $Q(\text{C}=\text{O})$, одна из самых интенсивных в спектре ИК-поглощения карбоновых кислот, обладает сложной формой и большой шириной (рис. 6). Контур этой полосы состоит из нескольких компонент. В частности в спектре 4ФАЦГКК в контуре этой полосы можно выделить пять компонент, отмеченные на рис. 6 стрелками: 1678 , 1687 , 1705 , 1718 и 1730 см^{-1} . Структура этой полосы в спектрах других членов гомологического ряда n ФАЦГКК не выражена столь явно, но очевидно, что ее контур является составным. Коротковолновые составляющие этой полосы могут принадлежать колебаниям карбонильной группы открытого ассоциата, $Q_{\text{C}=\text{O}}^{\text{о.ас}}$ и мономера, $Q_{\text{C}=\text{O}}^{\text{м}}$. Это следует из анализа температурных изменений этой полосы: при нагревании коротковолновые составляющие контура этой полосы проявляются четко в виде “плеча” (см. рис. 7а), при этом центр тяжести этой полосы сдвигается в коротковолновую сторону. Такая трансформация при нагревании в еще большей степени характерна для полосы, соответствующей валентному колебанию связи О—Н ($q(\text{OH})$, рис. 7б): существенный сдвиг центра тяжести этой полосы в коротковолновую сторону и появление в коротковолновой части ее пика, соответствующего колебанию мономера ($q_{\text{OH}}^{\text{м}}$), и мощного “плеча”, соответствующего колебанию открытого ассоциата ($q_{\text{OH}}^{\text{о.ас}}$).

Сложный контур полосы, соответствующей колебанию карбонильной группы $Q(\text{C}=\text{O})$, объясняется не только наличием в образце различного

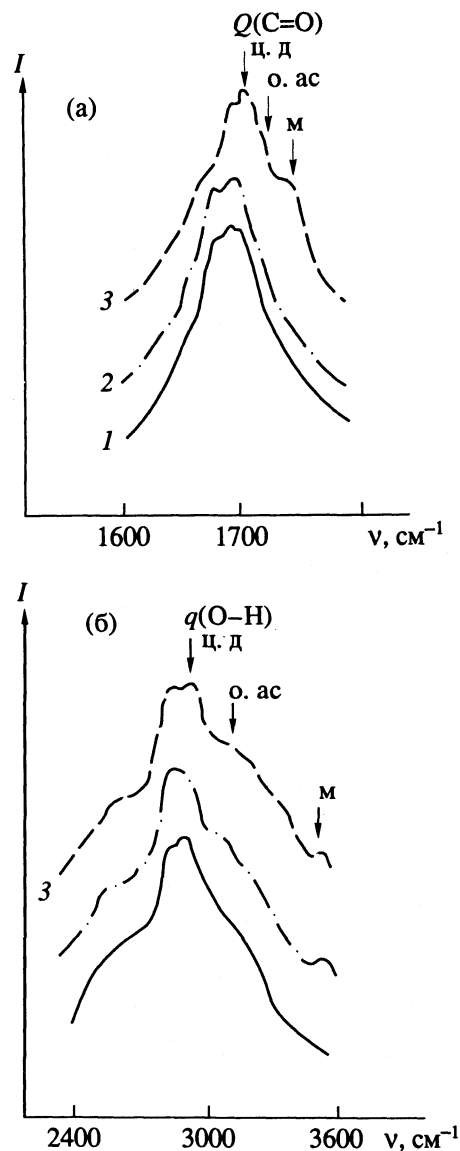


Рис. 7. Спектры ИК-поглощения 4ФАЦГКК в областях колебаний $Q(\text{C}=\text{O})$ (а) и $q(\text{OH})$ (б) при 298 (1), 398 (2), 413 К (3).

типа ассоциатов и мономеров. Он в известной степени является также и следствием разупорядочения карбоксильных групп, которое в частности было установлено нами в [8] методом РСА в кристалле ТФБЦГКК: существует статистическое равновесие димеров двух типов, различающихся ориентацией плоскостей карбоксильных групп относительно остальной части молекулы в фазе ТКІ (угол между плоскостями карбоксильных групп при переходе от одного типа димера к другому изменяется на 110°).

С повышением температуры, после перехода в фазу ТКІІ, димеры одного типа начинают преобладать над димерами другого типа и интенсивность в пределах полосы перераспределяется. Кроме того, повороты сильно полярного ФАР, обладающего ярко выраженными электроотрицательными

свойствами, влияют на распределение потенциальной энергии в димерном кольце *n*ФАЦГКК или *n*ФАБК, а следовательно и на частоту колебания $Q(C=O)$. Последняя в соответствии с оценками, полученными при решении обратной механической задачи для галогензамещенных уксусной кислоты, и квантово-механическими расчетами порядков связей конформеров 4ФАЦГКК [4, 16 - 18] может изменяться в пределах 30 см^{-1} . Отсюда следует, что конформационные переходы помимо изменений межмолекулярного взаимодействия, обусловленного наличием водородной связи, существенным образом должны влиять на формирование контура полосы $Q(C=O)$ и полос других колебаний карбоксильной группы.

Таким образом, подводя итог сказанному, можно сделать вывод о том, что исследуемые ДАС обладают полиморфизмом конформационного типа. Конформационные переходы в фазе ТК сопровождаются закручиванием АР или ФАР, имеет место разупорядочение карбоксильных групп, т.е. исследуемые образцы представляют собой смесь конформеров различного типа как в ТК-состоянии, так и в мезофазе. Кроме того в карбоновых кислотах переход в мезофазу из ТК-состояния сопровождается частичной диссоциацией димеров и образованием открытых, цепных ассоциатов и мономеров. В свою очередь, Н-ассоциаты и мономеры различаются по своему конформационному составу. Частичная диссоциация димеров в основном благоприятна для образования мезофазы, но в некоторых случаях, например, в ТФБЦГКК, не является определяющей.

В заключение авторы выражают благодарность Н.А. Головиной и А.А. Якубову, экспериментальные данные которых были использованы в данном сообщении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Atakhodzaev A.K., Babkov L.M., Zalessnaya J.M. et al. // J. Mol. Struct. 1987. V. 160. P. 229.
2. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Якубов А.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47. № 5. С. 787.
3. Бабков Л.М., Головина Н.А., Давыдова Н.И. и др. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 6. С. 1478.
4. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А. ИК-спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. Киев: Наук. думка, 1989. 160 с.
5. Babkov L.M., Golovina N.A., Kosov A.V. et al. // J. Mol. Struct. 1990. V. 218. P. 207.
6. Бабков Л.М., Головина Н.А., Пучковская Г.А., Якубов А.А. // Спектроскопия неметаллических кристаллов. Киев: Наук. думка, 1990. С. 65.
7. Бабков Л.М., Головина Н.А., Пучковская Г.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. № 4. С. 617.
8. Пучковская Г.А., Головина Н.А., Полищук А.П. и др. // Укр. физ. журн. 1991. Т. 36. № 7. С. 617.
9. Бабков Л.М., Головина Н.А., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 411.
10. Бабков Л.М., Давыдова Н.И., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 1. С. 105.
11. Babkov L.M., Khakimov I.N., Polishchuk A.P. et al. // J. Mol. Struct. 1993. V. 286. P. 29.
12. Бабков Л.М., Головина Н.А., Пучковская Г.А. // Оптическая спектроскопия. Киев: Наук. думка, 1993. С. 193.
13. Фиалков Ю.А., Залесская И.М., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. № 10. С. 2055.
14. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука, 1989. 160 с.
15. Walz L., Paulus H., Haase W. // Z. Kristallogr. 1987. B. 180. S. 197.
16. Babkov L.M., Vashchinskaya V.V., Kovner M.A. et al. // Spectrochim. Acta. 1976. V. 32A. P. 1379.
17. Бабков Л.М., Ващинская В.В., Ковнер М.А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. № 5. С. 867.
18. Babkov L.M., Golovina N.A., Puchkovskaya G.A. et al. // Second World Congress of Theoretical Organic Chemists. 8 - 14 July 1990. University of Toronto. Toronto. Canada, 1990.

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ОТ ЧАСТОТЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ

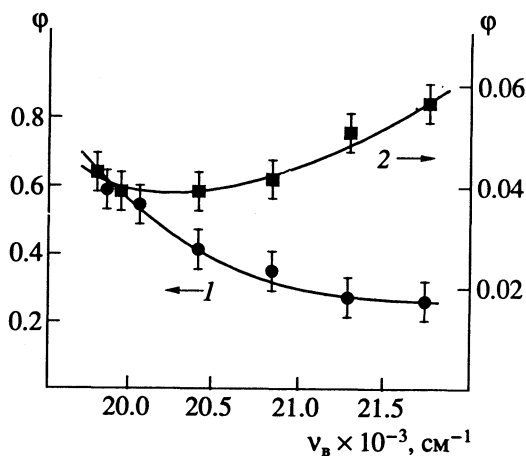
© 1994 г. В. Н. Бегер, А. В. Сечкарев

Санкт-Петербургский институт точной механики и оптики

Установлено, что квантовый выход флуоресценции физически адсорбированных на диэлектрике молекул органических красителей в определенных условиях зависит от частоты возбуждающего света. При сравнительно низких температурах (порядка комнатной) обнаружено тушение флуоресценции адсорбатов с ростом частоты возбуждения, являющееся своеобразным проявлением "температурного" тушения. Последнее объяснено увеличением собственной эффективной температуры электронно-возбужденных адсорбированных молекул с ростом частоты возбуждения вследствие затрудненности обмена колебательными квантами между молекулами адсорбата и адсорбентом. Показано, что с увеличением температуры происходит инверсия зависимости квантового выхода флуоресценции адсорбированных молекул от частоты возбуждения, т.е. наблюдается возгорание флуоресценции с ростом частоты возбуждения. Изменение характера исследованной зависимости обусловлено включением дополнительного фактора – процессов "обратной электронной релаксации", т.е. обратных переходов в электронно-возбужденное состояние молекул красителя, испытывавших акт внутренней конверсии, но не успевших передать адсорбенту энергию своего возбуждения. Выявленные закономерности проиллюстрированы на примере красителя кумарин 30, адсорбированного в мелкопористом силикатном стекле.

Ранее было установлено [1 - 3], что процессы колебательной релаксации сложных молекул, физически адсорбированных на диэлектрике, часто протекают со значительно меньшей скоростью, чем скорость колебательной релаксации сложных молекул в гомогенных конденсированных средах (например, в растворах красителей) [4] или скорость колебательной релаксации простых молекул в условиях адсорбции [5]. Это приводит к тому, что ряд параметров спектров флуоресценции адсорбированных сложных молекул оказывается зависящим от частоты возбуждения, определяясь величиной избытка колебательного возбуждения, полученного молекулой при поглощении кванта света. В частности, в работах [1, 2] для адсорбированных в мелкопористом силикатном стекле молекул органических красителей, отмечено увеличение собственной эффективной температуры T^* электронно-возбужденных молекул и ширины их спектров флуоресценции $\delta\nu_{1/2}^f$ с ростом частоты возбуждающего света ν_b , причем обе зависимости $T^*(\nu_b)$ и $\delta\nu_{1/2}^f(\nu_b)$ согласуются между собой [2] и свидетельствуют в пользу указанной выше трактовки их природы.

В данной работе обнаружено, что от частоты возбуждающего света ν_b зависит также и величина квантового выхода флуоресценции ϕ адсорбиро-



Зависимости величины квантового выхода флуоресценции ϕ от частоты возбуждающего света ν_b для молекул красителя кумарин 30, адсорбированных в пористом силикатном стекле, при концентрации молекул красителя $N \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и температуре: 1 – 293, 2 – 413 К.

В данной работе обнаружено, что от частоты возбуждающего света ν_b зависит также и величина квантового выхода флуоресценции ϕ адсорбиро-

температурах (обычно порядка 400 К и выше), когда флуоресценция в значительной степени потушена в результате температурного тушения, наблюдается обратная зависимость – увеличение квантового выхода флуоресценции с ростом частоты возбуждения (кривая 2 на рисунке). При промежуточных температурах наблюдаются более сложные, немонотонные, зависимости.

Учитывая отмеченное выше возрастание собственной эффективной температуры T^* электронно-возбужденных адсорбированных молекул красителей с частотой возбуждения ν , тушение флуоресценции адсорбатов с ростом частоты возбуждения не представляется удивительным. Аналогичное тушение флуоресценции хорошо известно для флуоресценции свободных молекул [6, 7] и для флуоресценции органических молекул из высших электронных состояний [8], характеризующихся более высокими вероятностями безызлучательных переходов в первое электронно-возбужденное состояние по сравнению с вероятностями излучательных переходов, в том числе и в основное электронное состояние. Таким образом, зависимости $\phi(\nu)$, полученные для адсорбированных молекул красителей при комнатных температурах, вполне согласуются с полученными ранее результатами [1 - 3] и являются дополнительным аргументом, подтверждающим затрудненность колебательного обмена между сложными молекулами и диэлектриком в случае физической адсорбции.

Более интересными, безусловно, являются зависимости $\phi(\nu)$, полученные при достаточно высоких температурах (кривая 2 на рисунке). На первый взгляд, характер этих зависимостей противоречит сказанному выше. Однако это противоречие кажущееся, что и будет показано в данной работе.

Действительно, зависимость $\phi(\nu)$ для адсорбированных молекул красителей в значительной мере определяется зависимостью $T^*(\nu)$, т.е. является проявлением своеобразного “температурного” тушения флуоресценции, в котором роль обычной температуры T играет отличная от нее эффективная температура электронно-возбужденных молекул T^* , поскольку именно она отвечает за активацию безызлучательных процессов в электронно-возбужденной молекуле, например, за активацию процессов внутренней конверсии. Однако природа процессов безызлучательной дезактивации сложных молекул в состоянии физической адсорбции в ряде случаев может оказаться существенно сложнее аналогичных процессов в гомогенных конденсированных средах. Так, в гомогенных конденсированных средах эффективность тушения флуоресценции сложных

молекул в результате активации процессов внутренней конверсии (например, с ростом температуры), определяется только вероятностью самих этих процессов, поскольку последующая термализация молекул, испытавших акт внутренней конверсии, происходит весьма быстро.

Значительно более сложной оказывается ситуация для молекул, у которых затруднен обмен колебательными квантами со своим локальным окружением, в том числе и у физически адсорбированных сложных молекул, особенно – при высоких температурах. В этом случае определенную роль начинают играть процессы так называемой “обратной электронной релаксации”, т.е. преобразования колебательной энергии молекулы обратно в энергию электронного возбуждения (ранее такие процессы наблюдались для свободных сложных молекул при их многофотонном возбуждении инфракрасным лазерным излучением [9, 10]). Поскольку такие процессы возможны только до тех пор, пока молекула не потеряла значительную часть энергии возбуждения, передав ее своему локальному окружению, и пока она обладает колебательной энергией, не меньшей энергии чисто электронного перехода $h\nu_e$, то очевидно, что вероятность “обратной электронной релаксации” в условиях затрудненности колебательного обмена между молекулой и средой будет возрастать с увеличением первоначального запаса энергии в возбужденной молекуле, т.е. – с частотой возбуждения. В свою очередь, увеличение вероятности таких процессов увеличивает относительную вероятность дезактивации молекул за счет излучательных переходов, т.е. повышает квантовый выход флуоресценции. Очевидно, что наблюдение в эксперименте зависимостей $\phi(\nu)$ с возгоранием флуоресценции по мере увеличения частоты возбуждения (в стоксовой области) возможно только в том случае, когда рассмотренный фактор (“обратная электронная релаксация”) является более существенным, чем “температурное” тушение флуоресценции вследствие зависимости $T^*(\nu)$. Именно такая ситуация возникает при достаточно высоких температурах, когда, во-первых, процессы “температурной” активации (с увеличением T^*) безызлучательных внутримолекулярных переходов выходят на насыщение (а флуоресценция уже в значительной степени потушена), и, во-вторых, происходит существенное ослабление связи молекулы с поверхностью (что может рассматриваться как качественное изменение структуры адсорбат-адсорбент), приводящее к резкому усилению затрудненности обмена колебательными квантами между молекулой адсорбата и адсорбентом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сечкарев А.В., Бегер В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. № 3. С. 560.
2. Бегер В.Н., Земский В.И. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 396.
3. Бегер В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Сечкарев А.В. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 73. № 5. С. 889.
4. Коробов В.Е., Чибисов А.К. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 1. С. 43.
5. Жданов В.И. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 320 с.
6. Майер Г.В., Плотников В.Г. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48. № 3. С. 613.
7. Борисевич Н.А., Болотко Л.М., Райченко Т.Ф. // Там же. 1981. Т. 50. № 1. С. 137.
8. Богданов В.Л. // Там же. 1984. Т. 56. № 3. С. 441.
9. Амбарцумян Р.В., Макаров Г.Н., Пурецкий А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. № 11. С. 696.
10. Пурецкий А.А., Тяхт В.В. // Успехи физ. наук. 1989. Т. 157. № 1. С. 51.

УДК 541.183

РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ ПО ВКЛАДАМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАГМЕНТОВ

© 1994 г. В. Я. Давыдов*, Чжан Чжен-го**

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

**Пекинский университет, Химический факультет

Предпринята попытка рассчитать изотермы адсорбции ряда органических молекул на гидроксильном силикагеле из циклогексана при 10 и 30°C с помощью определенных вкладов в константу Генри фрагментов $-\text{CH}_2$, $-\text{OH}$, $>\text{CO}$, $-\text{COO}-$ этих молекул и предельных величин адсорбции. Установлено, что экспериментальные и расчетные изотермы адсорбции хорошо согласуются. Показана возможность рассчитать изотермы адсорбции из растворов для большого числа соединений с помощью предложенного подхода при наличии сравнительно небольшого количества экспериментальных данных по адсорбции из растворов.

Одной из важнейших задач адсорбции из растворов является установление основных закономерностей адсорбции, определение зависимости величин адсорбции от строения молекул и возможности рассчитать изотерму адсорбции любого соединения на заданном адсорбенте из заданного растворителя при заданной температуре, исходя из молекулярных характеристик вещества.

В жидкостной хроматографии, в основе которой лежит адсорбция из растворов, разработаны методы определения удерживания соединений с помощью вкладов различных групп и фрагментов молекул в удерживание для ряда биологически активных веществ, ПАУ, алкилбензолов и производных бензола (например, [1 - 4]). Такие методы могут быть использованы как в обращенно-фазовой, так и нормально-фазовой жидкостной хроматографии [4], как в колоночном, так и тонкослойном вариантах хроматографии.

Так как удерживаемый объем, измеряемый в жидкостной хроматографии, является константой Генри изотерм адсорбции из растворов, то линейную часть изотермы адсорбции из растворов при малых заполнениях можно рассчитать с помощью вкладов в удерживание различных функциональных групп адсорбированных молекул.

Таким образом, область Генри изотермы адсорбции из растворов можно легко изучать с помощью хроматографии. Важно, однако, вести хроматографический процесс так, чтобы удерживаемый объем являлся действительно равновесной константой Генри [5]. Для этого необходимо подобрать оптимальную скорость потока элюента, пористую структуру адсорбента и размер частиц адсорбента в хроматографической колонке.

Однако наиболее интересной и практически важной областью изотермы адсорбции из растворов с точки зрения извлечения каких-либо компонентов из растворов или очистки жидкостей, например, воды от загрязняющих веществ является нелинейная часть изотермы при равновесных концентрациях приблизительно до 0.25 - 0.30 массовых долей для полностью смешивающихся компонентов. В расслаивающихся системах эти концентрации могут быть меньше. Во многих случаях избыточные изотермы адсорбции в этой области концентраций могут быть описаны уравнением Ленгмюра [6, 7].

В данной работе предпринята попытка оценить вклад в адсорбцию из растворов различных функциональных групп и по этим вкладам рассчитать изотермы адсорбции различных соединений, считая вклады однотипных групп в адсорбцию одинаковыми в разных соединениях при адсорбции на одном и том же адсорбенте из одного и того же растворителя. Такое допущение может быть принято при адсорбции из растворов, так как различия во взаимодействии с адсорбентом одних и тех же групп в различном положении в молекуле сглаживаются или усредняются за счет взаимодействия с молекулами растворителя. Если какая-либо однотипная группа имеет особый вклад в адсорбцию, то ее выделяют как самостоятельную группу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотермы адсорбции циклогексанола, *n*-октанола, циклогексанона, *n*-пропилацетата и метил-изобутилкетона из циклогексана на силикагеле с $s = 417 \text{ м}^2/\text{г}$ при 10 и 30°C определяли с помощью газохроматографического метода определения концентраций веществ в растворе [8].

Вклады в константу Генри различных фрагментов и функциональных групп рассчитывали из систем линейных уравнений, связывающих константу Генри с числом групп в адсорбированной молекуле и вкладом этих групп в константу адсорбционного равновесия при малых заполнениях, методом наименьших квадратов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если экспериментальные адсорбционные данные можно описать уравнением Ленгмюра

$$n^s = \frac{n_m^s b c}{1 + b c}, \quad (1)$$

где n^s – величина избыточной адсорбции, n_m^s – предельная величина адсорбции, c – равновесная концентрация и b – константа, то константы этого уравнения n_m^s и b можно определить из уравнения в линейной форме

$$\frac{c}{n^s} = \frac{1}{n_m^s b} + \frac{1}{n_m^s} c \quad (2)$$

и соответственно константу Генри изотермы адсорбции – $K_1 = n_m^s b$.

Хотя уравнение Ленгмюра связывает полное содержание адсорбирующихся молекул в адсорбционном слое, а измерить можно только величины избыточной адсорбции, это уравнение можно использовать для описания изотерм адсорбции из растворов в области сравнительно малых равновесных концентраций. В этом случае величины избыточной адсорбции мало отличаются от полного содержания.

Такой подход можно использовать в случае, когда заполнение поверхности происходит уже при малых равновесных концентрациях, т.е. для сильной адсорбции. Константу Генри уравнения изотермы адсорбции можно представить, как и удерживаемый объем в жидкостной хроматографии следующим образом:

$$\ln K_1 = \ln(n_m^s b) = \sum (\ln K_{1i}) n_i = \ln n_m^s + \ln b \quad (3)$$

и

$$\ln b = \sum (\ln K_{1i}) n_i - \ln n_m^s, \quad (4)$$

где K_{1i} – вклад в константу Генри i -ой группы, n_i – число групп каждого вида в молекуле, n_m^s и b – константы уравнения Ленгмюра.

Если известны вклады в константу Генри функциональных групп или фрагменты молекул K_{1i} , число соответствующих групп n_i и предельная величина адсорбции n_m^s , то можно рассчитать изотерму адсорбции большого числа соединений для данного адсорбента из заданного растворителя.

В табл. 1 представлены рассчитанные из линейной формы изотермы адсорбции Ленгмюра константы этого уравнения n_m^s и b , а также значения константы Генри ($\ln K_1 = \ln(n_m^s b)$) для циклогексанола, n -октанола, циклогексанона, n -пропилацетата и n -амилацетата. Из табл. 1 видно, что происходит уменьшение константы Генри при переходе от спиртов к сложным эфирам. Такое уменьшение соответствует уменьшению энергии водородной связи этих соединений с силанольными группами силикагеля [9]. С ростом температуры константы Генри закономерно уменьшаются.

Из констант Генри, определенных по экспериментальным данным, рассчитаны вклады различных групп в молекулах адсорбированных соединений в константу адсорбционного взаимодействия при малых заполнениях.

Адсорбированные молекулы циклогексанола, n -октанола, циклогексанона, n -пропилацетата и n -амилацетата можно составить из следующих групп: $-\text{CH}_n$ ($n = 1, 2, 3$), $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{COO}-$. Так как были измерены изотермы адсорбции пяти соединений, то пришлось принять, что группы $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ и $>\text{CH}-$ вносят один и тот же вклад в адсорбцию изученных веществ. Такое допущение оправдано при адсорбции на гидроксильном силикагеле из циклогексана.

Таблица 1. Значения предельных величин адсорбции n_m^s , константы b уравнения Ленгмюра и логарифма константы Генри для адсорбции спиртов, кетона и эфиров на силикагеле из циклогексана при разных температурах

Соединения	n_m^s , ммоль/г	b , л/ммоль	$\ln K_1$	n_m^s , ммоль/г	b , л/ммоль	$\ln K_1$
	10°C			30°C		
Циклогексанол	1.23	2.900	1.2720	1.07	1.250	0.2903
n -Октанол	0.93	3.840	1.2730	0.89	1.500	0.2889
Циклогексанон	0.67	3.930	0.9682	0.63	1.780	-0.1146
n -Пропилацетат	0.51	2.450	0.2227	0.46	1.170	-0.6195
n -Амилацетат	0.51	2.450	0.2227	0.46	1.170	-0.6195

Таблица 2. Расчетные значения вкладов функциональных групп $\ln K_{li}$ в константу Генри $\ln K_1$ изотермы адсорбции спиртов, кетона и эфиров на силикагеле из циклогексана при разных температурах

Функциональная группа	$\ln K_{li}$	
	10°C	30°C
$-\text{CH}_n$ ($n = 1, 2, 3$)	0.0003	-0.0005
$-\text{OH}$	1.2702	0.2932
$>\text{C}=\text{O}$	0.9667	0.1170
$-\text{COO}-$	0.2212	-0.6171

В табл. 2 представлены рассчитанные из экспериментальных констант Генри $\ln K_1 = \ln(n_m^s b)$ вклады различных групп в константу Генри $\ln K_{li}$ при адсорбции некоторых спиртов, кетона и сложных эфиров на силикагеле из циклогексана при 10 и 30°C. Из табл. 2 видно, что вклад групп $-\text{CH}_n$ адсорбированных молекул из циклогексана мал, что согласуется с энергией адсорбции нормальных углеводородов из углеводородов на силикагеле. Вклады гидроксильной и кетонной групп из-за образования водородной связи с силанольными группами поверхности адсорбента значительны и они определяют величины адсорбции спиртов и кетонов из циклогексана. Вклад карбонильной группы сравнительно мал вследствие небольшой энергии взаимодействия с силанольными группами адсорбента при адсорбции из циклогексана. Из табл. 2 также следует, что с увеличением температуры вклады в константу Генри уменьшаются, причем наиболее сильное умень-

шение наблюдается для групп, образующих водородную связь с силанольными группами адсорбента, что соответствует уменьшению адсорбции с ростом температуры. Величины вкладов в адсорбцию групп, образующих водородную связь с силанольными группами на поверхности силикагеля, соответствуют энергии их водородной связи [9].

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции циклогексанола, *n*-октанола, циклогексанона и сложных эфиров, рассчитанные по уравнению Ленгмюра с помощью вкладов в константу Генри различных функциональных групп (табл. 2) и величин n_m^s , определенных из экспериментальных данных (табл. 1). Константа уравнения Ленгмюра b определялась по уравнению (4). Точками показаны экспериментальные величины адсорбции при 10°C (рис. 1а) и при 30°C (рис. 1б). Из рис. 1 видно, что расчетные и экспериментальные изотермы практически совпадают.

Изотермы адсорбции метилизобутилкетона на силикагеле из циклогексана при 10 и 30°C можно рассматривать как пример расчета изотерм адсорбции вещества с помощью вкладов функциональных групп в адсорбцию, определенных из изотерм адсорбции ряда других веществ (табл. 2). На рис. 2 показаны изотермы адсорбции метилизобутилкетона, рассчитанные с помощью данных табл. 2 по уравнению Ленгмюра. На этих же рисунках точками представлены экспериментальные изотермы. Из рис. 2 видно, что различие между расчетными и экспериментальными изотермами составляет примерно 10%. Принимая во внимание, что погрешности в определении

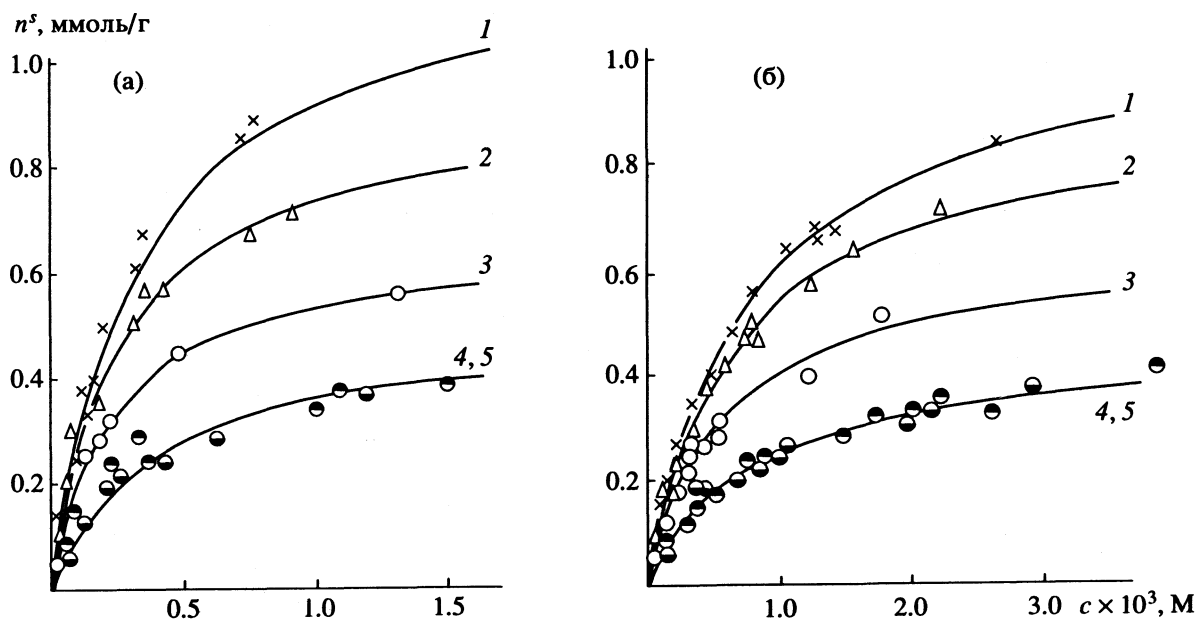


Рис. 1. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) изотермы адсорбции циклогексанола (1), *n*-октанола (2), циклогексанона (3), *n*-пропилацетата (4), *n*-амилацетата (5) на силикагеле из циклогексана при 10 (а) и 30°C (б).

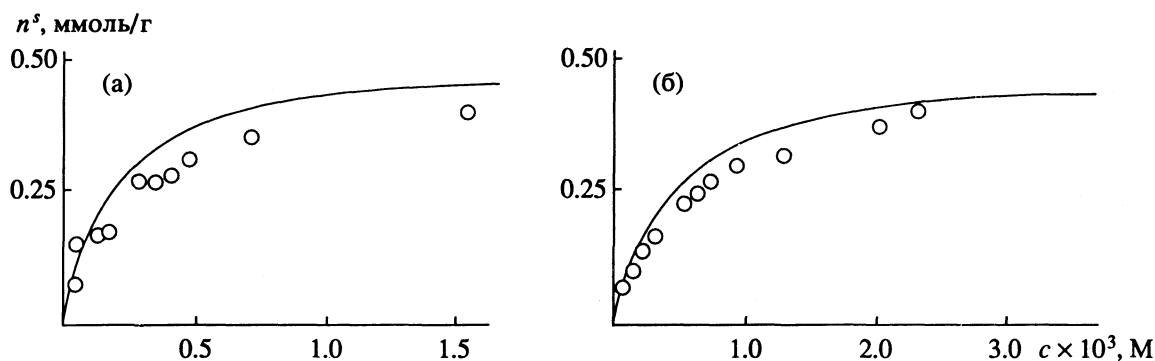


Рис. 2. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) изотермы адсорбции метилизобутилкетона на силикагеле из циклогексана при 10 (а) и 30°C (б).

адсорбции из растворов сравнительно большие (рис. 1), то различие расчетных и экспериментальных изотерм в 10% приемлемо.

В данной работе величины n_m^s определены из экспериментальных данных по адсорбции. Поэтому зависимости $\ln K_1 = \ln(n_m^s b)$ рассчитывались по аддитивной схеме, а величины b определялись из рассчитанных значений $\ln K_1$. Для соединений, для которых нет изотерм адсорбции, величины могут быть оценены с применением ряда допущений.

Наиболее простым случаем являются системы с ограниченной растворимостью, для которых чаще всего изотерма адсорбции описывается с помощью уравнения Ленгмюра. Предельная величина адсорбции тогда может быть оценена из молярного объема адсорбированного вещества, толщины адсорбционного слоя и удельной поверхности адсорбента. Толщину адсорбционного слоя в рамках модели мономолекулярного слоя при плоской ориентации молекул на поверхности широкопористых адсорбентов можно оценить по ван-дер-ваальсовым размерам групп или фрагментов молекул.

Таким образом, изотерму адсорбции из растворов при сравнительно малых равновесных концентрациях можно рассчитать по предельным величинам адсорбции и вкладам функциональных

групп адсорбированных молекул в константу адсорбционного равновесия при малых заполнениях, если изотерму адсорбции можно описать с помощью уравнения Ленгмюра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davydov V.Ya. // J. Chromatogr. 1986. V. 356. P. 123.
2. Давыдов В.Я. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 6. С. 580.
3. Davydov V.Ya., Filatova G.N., Smolkova-Keulemansova E., Zima Yu. // Chromatographia. 1988. V. 25. № 12. P. 1059.
4. Davydov V. Ya., Wang Feng., Zhu Zhengne // J. Chengdu Univ. Sci. and Techn. 1988. V. 41. № 5. P. 12.
5. Davydov V.Ya., Kiselev A.V., Sapojnikov Yu.M. // Chromatographia. 1980. V. 13. № 12. P. 745.
6. Kipling J.J. Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes. L.; N.Y.: Acad. Press, 1965. 328 p.
7. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.
8. Zhao Zhen-guo, Gu Ti-ren // Acta Chimica Sinica. 1983. V. 41. № 12. P. 1091.
9. Curthoys G., Davydov V.Ya., Kiselev A.V. et al. // J. Colloid and Interface Sci. 1974. V. 48. № 1. P. 58.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ $\text{Cu} + \text{AgCl}$
ПО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ
И МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

© 1994 г. В. Н. Беляев, Н. Л. Лебедева, В. М. Озерова

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 22.06.93 г.

Изучено равновесие реакции $\text{Cu}(\text{г}) + \text{AgCl}(\text{г}) = \text{CuCl}(\text{г}) + \text{Ag}(\text{г})$ с использованием результатов различных экспериментов: спектрофотометрического и масс-спектрального (последние были заимствованы из диссертации М.Ю. Рыжова и объединены со спектрофотометрическими данными авторов). Путем совместной обработки этих результатов получены следующие значения энтальпии изучаемой реакции (кДж/моль): $\Delta_r H^\circ(0) = -58 \pm 3$ (третий закон термодинамики) и -65 ± 6 (второй закон термодинамики); ее энтропии $\Delta_r S^\circ(T = 1853 \text{ К}) = -6.5 \pm 3.5$ Дж/(моль К). Из спектрофотометрических данных найдены энергии диссоциации (кДж/моль) CuCl (372 ± 5) и AgCl (317 ± 7), с учетом масс-спектральных исследований рекомендуется величина энергии диссоциации $D_0(\text{AgCl}) = 312 \pm 6$ кДж/моль.

Данная работа выполнена в рамках более широкой программы по изучению вероятностей оптических переходов соединений *d*- и *f*-элементов. В связи с этим работа в определенной степени является методической, поскольку одна из ее целей заключается в отработке методики получения более точных и надежных данных о константах равновесия и концентрациях излучающих частиц в пламенах, что имеет немаловажное значение при определении радиационных характеристик молекул методом интенсивностей.

Экспериментальная часть работы выполнена на спектрофотометре, позволяющем одновременно регистрировать излучение пламени в четырех различных диапазонах длин волн (рис. 1). Излучение центральной части пламени (1), в которую вводился полученный с помощью ультразвука аэрозоль водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3 + \text{LiNO}_3 + \text{CsNO}_3$, фокусировалось линзами (2) и зеркалами (3) на входные щели монохроматоров: МДР-23 (4), ДМР-4 (5) и СДМС (6). В оптическую схему последнего прибора было встроено зеркало (7), отражающее часть дифракционного спектра от решетки (8) с длиной волны λ_2 на вторую выходную щель монохроматора. Значение этой длины волны можно менять в пределах $\pm 500 \text{ \AA}$ от значения λ_1 основного луча с помощью передвижения данного зеркала в горизонтальной плоскости, перпендикулярно указанному лучу и вращения этого зеркала вокруг вертикальной оси. Таким образом, СДМС позволял фотометрировать спектр одновременно на двух длинах волн, а спектрофотометр в целом – на четырех. Для

измерения абсолютных интенсивностей спектра пламени можно использовать калиброванные по яркостной температуре лампы СИ-8-200 (9) и СИРШ-8.5-200 (10).

Во время эксперимента монохроматоры ДМР-4 (первый канал) и СДМС (третий канал) были настроены на атомные линии Li ($6708 \text{ \AA}$) и Cu ($3247 \text{ \AA}$) соответственно. Монохроматор МДР-23 (четвертый канал) попеременно настраивался на линию меди ($5105 \text{ \AA}$) и серебра ($3383 \text{ \AA}$). Каждая из перечисленных линий на четвертом канале (Cu , Ag) фотометрировалась синхронно со спектром лития (первый канал) и меди (третий канал). Линии цезия не фотометрировались в данном эксперименте. Этот металл был введен для подавления возможной ионизации лития, что упрощало вычисление парциального давления HCl .

Излучение отбиралось из равновесной зоны пламен природный газ–воздух–кислород (2 см от сопла горелки). Фотометрирование сначала проводилось в отсутствие в продуктах сгорания соединений галогена. Спустя некоторое время включалась подача паров CCl_4 , что приводило к уменьшению интенсивностей атомных линий (рис. 2) вследствие образования хлоридов металлов и небольшого понижения температуры пламени ($< 25 \text{ К}$). Такие измерения интенсивностей атомных линий были выполнены в окислительных и стехиометрических пламенах, поскольку в них существуют более благоприятные условия для образования хлоридов, в частности AgCl , который в пламенах восстановительных сильно диссоциирует. Высокая степень диссоциации хлорида серебра ($> 95\%$) в таких пламенах делает невозможным точное измерение его парциального

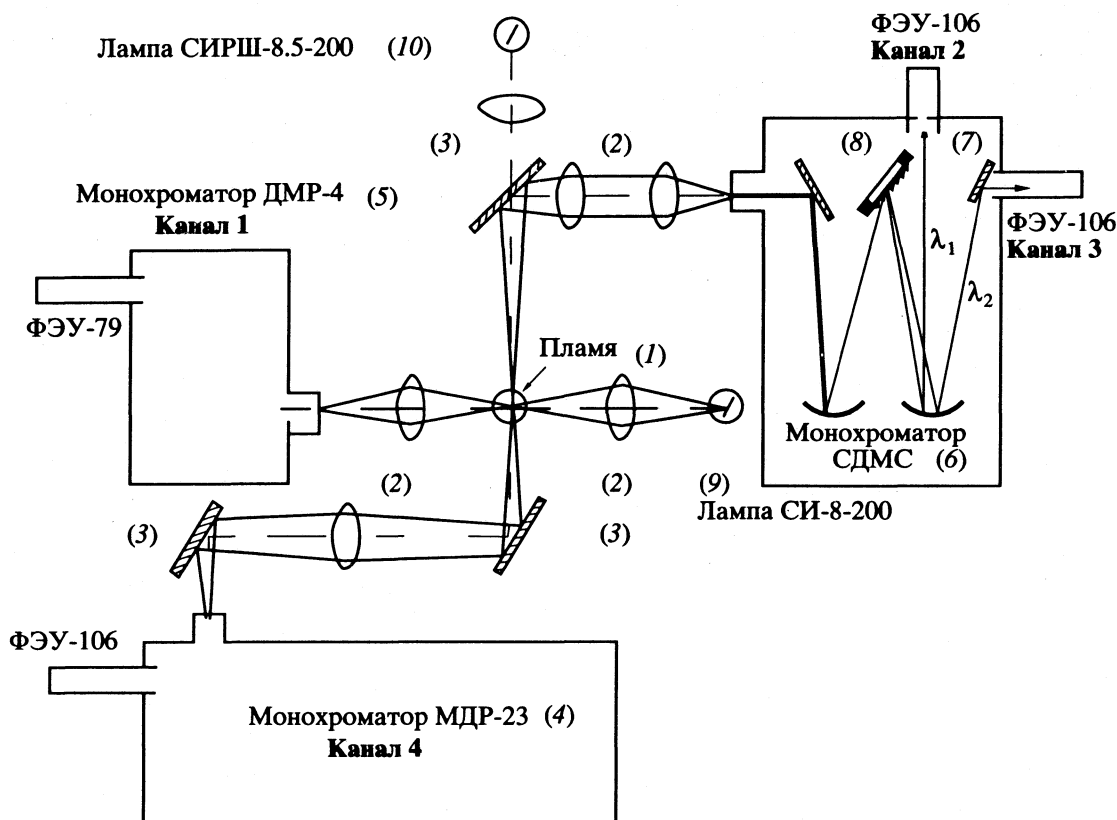


Рис. 1. Оптическая схема спектрофотометра.

давления и, следовательно, констант равновесия реакций с участием AgCl , поскольку интенсивность линии Ag при добавлении CCl_4 остается практически неизменной. Для смещения равновесия в пользу хлорида серебра изучение последнего выполнялось в пламенах, в которые поступало больше галогена, чем при аналогичном исследовании хлорида меди.

Уровень флуктуаций интенсивности атомных линий в основном составлял 3 - 5% (рис. 2), на основании чего можно утверждать, что температура пламени во время фотометрирования оставалась постоянной в пределах 5 - 7 К. Температура и состав горючей смеси, а также продуктов сгорания представлены в табл. 1 (v — объемные скорости компонентов горючей смеси при нормальных условиях; p — равновесные давления продуктов сгорания, выраженные в долях стандартного давления; Q — теплотери).

Интенсивность линии лития $I(\text{Li})$ сильно зависит от скорости поступления CCl_4 (n_{CCl_4}) в пламя. Это позволило определить величину n_{CCl_4} и парциальное давление HCl в продуктах сгорания по уменьшению значения $I(\text{Li})$ при вводе галогена в пламя [3, 4].

Кроме атомных линий в спектре пламен наблюдались молекулярные полосы CuO (наиболее

интенсивная секвенция $\Delta v = v' - v'' = 0, A^2\Sigma - X^2\Pi$), CuH ($A^1\Sigma - X^1\Sigma, v' = v'' = 0.1$), CuOH ($^1A - X^1A$, ее спектр заполняет видимый диапазон с максимумом интенсивности при $\lambda \approx 5400 \text{ \AA}$). При добавлении в пламя паров CCl_4 в зеленой и синей областях спектра были зарегистрированы полосы CuCl ($A-X, B-X, C-X, D-X, E-X$).

Из наблюдаемого спектра следует, что уравнение материального баланса (МБ) по металлу можно представить как

$$p(\sum M) = p(M) + \sum_i p(\text{MX}_i) \quad (1)$$

(в отсутствие галогена),

$$p^h(\sum M) = p^h(M) + \sum_i p^h(\text{MX}_i) + p(\text{MCl}) + p(\text{MCl}_2) \quad (2)$$

(в присутствии галогена),

где $p(\sum M)$ и $p^h(\sum M)$ — есть сумма парциальных давлений металла M и всех его соединений MX_i (MOH , MO , MH и др.), MCl , MCl_2 , образующихся в пламенах. Символ “ h ” индексирует величины, относящиеся к пламенам с галогеном. В уравнение (2) включен также дихлорид, так как его присутствие в продуктах сгорания весьма вероятно — медь, как известно, может быть двухвалентной.

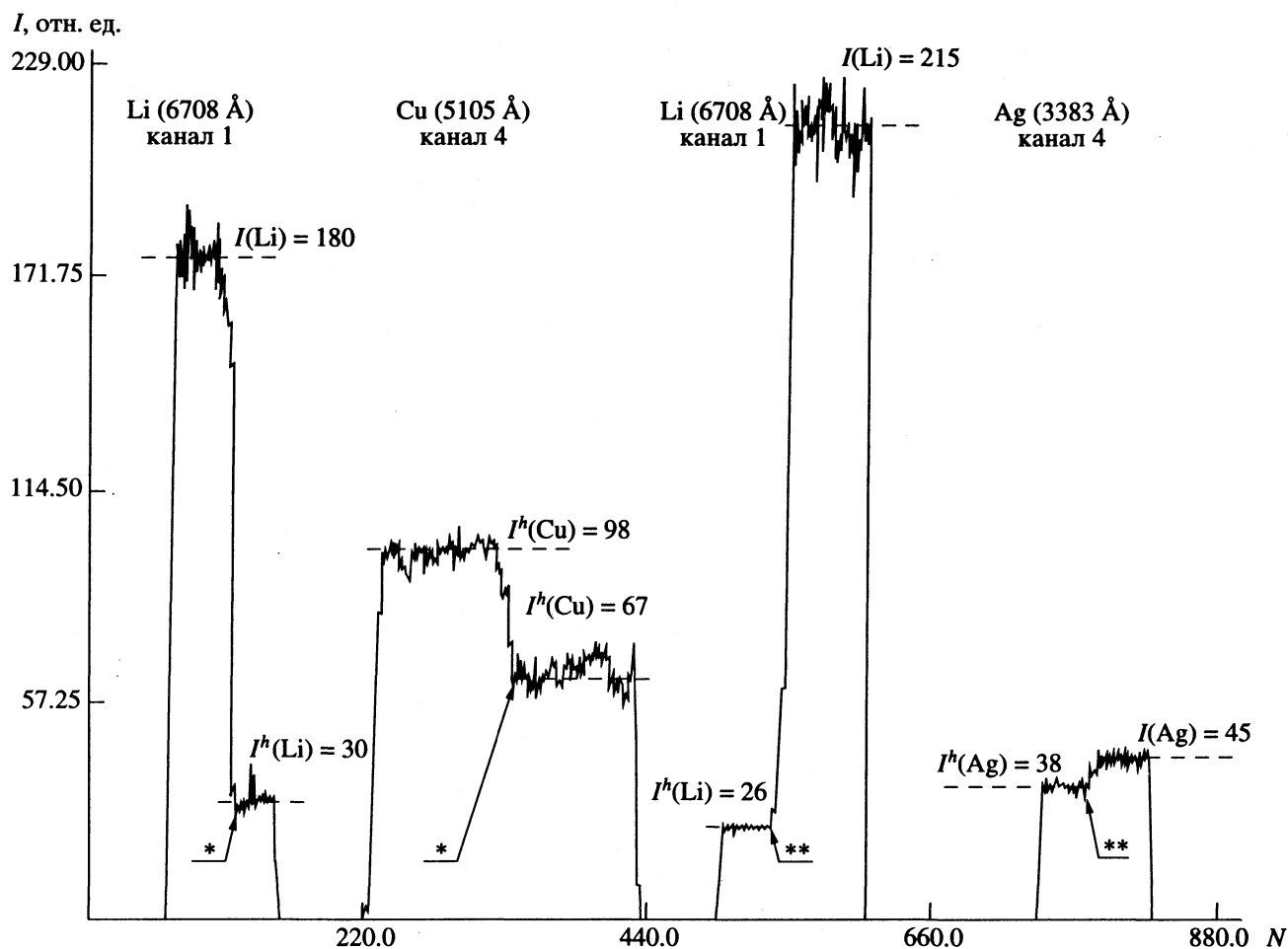
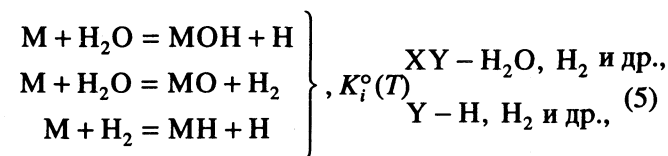


Рис. 2. Синхронное фотометрирование линий Li и Cu, Li и Ag. Пламя 21. ** – точка включения (или отключения *) подачи паров CCl_4 .

С учетом закона действующих масс уравнения МБ записываются в виде

$$\text{где } \alpha = \sum_i K_i^\circ(T) \frac{p[(XY)_i]}{p(Y_i)}, \alpha^h = \sum_i K_i^\circ(T^h) \frac{p^h[(XY)_i]}{p^h(Y_i)},$$

$K_i^\circ(T)$, $K_{\text{MCl}}^\circ(T^h)$ и $K_{\text{MCl}_2}^\circ(T^h)$ – константы равновесия реакций



$$p(\sum \text{M}) = p(\text{M}) + \sum_i K_i^\circ(T) \frac{p[(XY)_i]}{p(Y_i)} p(\text{M}) = \quad (3)$$

$$= p(\text{M}) (1 + \alpha),$$

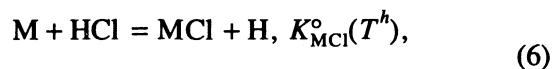
$$p^h(\sum \text{M}) = p^h(\text{M}) + \sum_i K_i^\circ(T^h) \frac{p^h[(XY)_i]}{p^h(Y_i)} p^h(\text{M}) +$$

$$+ K_{\text{MCl}}^\circ(T^h) \frac{p(\text{HCl})}{p^h(\text{H})} p^h(\text{M}) + K_{\text{MCl}_2}^\circ(T^h) \times$$

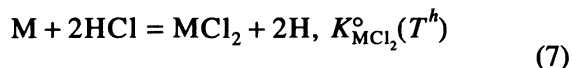
$$\times \left[\frac{p(\text{HCl})}{p^h(\text{H})} \right]^2 p^h(\text{M}) = p^h(\text{M}) \times \quad (4)$$

$$\times \left\{ (1 + \alpha^h) + K_{\text{MCl}}^\circ(T^h) \frac{p(\text{HCl})}{p^h(\text{H})} + \right.$$

$$\left. + K_{\text{MCl}_2}^\circ(T^h) \left[\frac{p(\text{HCl})}{p^h(\text{H})} \right]^2 \right\},$$



$$\Delta_r \Phi_1^\circ(T^h), \Delta_r H_1^\circ(0),$$



$$\Delta_r \Phi_2^\circ(T^h), \Delta_r H_2^\circ(0).$$

Соотношение (4) можно записать как

$$K_{\text{MCl}}^\circ(T^h) \frac{p(\text{HCl})}{p^h(\text{H})} + K_{\text{MCl}_2}^\circ(T^h) \left[\frac{p(\text{HCl})}{p^h(\text{H})} \right]^2 = \beta, \quad (8)$$

Таблица 1. Температура и состав использованных в работе пламен

Пламя	v, мл/мин				Q, Дж/мин	T, К	p, отн. ед.			
	Горючее	Воздух	O ₂	CCl ₄			H ₂ O	H ₂ (10 ³)	H (10 ³)	HCl (10 ²)
3*	2.94	13.82	11.80	—	929	2305	0.201	0.795	0.280	—
3 ^{h1} *	2.94	13.82	11.80	0.0536	929	2304	0.197	0.777	0.275	0.589
3 ^{h2} *	2.94	13.82	11.80	0.118	929	2300	0.193	0.748	0.265	1.29
5	3.53	13.82	11.80	—	1757	2453	0.225	2.13	0.938	—
5 ^{h1}	3.53	13.82	11.80	0.0964	1757	2449	0.218	2.05	0.906	0.980
5 ^{h2}	3.53	13.82	11.80	0.110	1757	2449	0.217	2.04	0.903	1.11
6	4.15	13.82	11.80	—	2895	2579	0.250	4.82	2.44	—
6 ^{h1}	4.15	13.82	11.80	0.132	2895	2573	0.241	4.56	2.32	1.26
6 ^{h2}	4.15	13.82	11.80	0.253	2895	2566	0.233	4.30	2.19	2.37
7	4.66	13.82	11.80	—	3749	2655	0.267	7.90	4.23	—
7 ^{h1}	4.66	13.82	11.80	0.224	3749	2644	0.252	7.25	3.89	2.03
7 ^{h2}	4.66	13.82	11.80	0.337	3749	2638	0.245	6.91	3.71	3.02
8*	5.26	13.82	11.80	—	4728	2737	0.287	13.8	7.66	—
8 ^{h1} *	5.26	13.82	11.80	0.250	4728	2723	0.272	12.5	6.91	2.16
8 ^{h2} *	5.26	13.82	11.80	0.388	4728	2717	0.263	12.0	6.61	3.31
10*	2.20	10.77	9.19	—	577	2264	0.195	0.598	0.196	—
10 ^{h2} *	2.20	10.77	9.19	0.0399	577	2263	0.192	0.583	0.192	0.573
11*	2.43	10.77	9.19	—	862	2365	0.210	1.19	0.463	—
11 ^{h1} *	2.43	10.77	9.19	0.0496	862	2363	0.205	1.16	0.451	0.680
11 ^{h2} *	2.43	10.77	9.19	0.0856	862	2360	0.202	1.13	0.439	1.17
12*	4.74	8.35	11.59	—	4686	2807	0.309	18.3	11.3	—
12 ^{h1} *	4.74	8.35	11.59	0.315	4686	2788	0.286	16.1	9.91	3.21
12 ^{h2} *	4.74	8.35	11.59	0.459	4686	2780	0.276	15.2	9.38	4.60
17	2.53	15.13	1.83	—	1180	2488	0.236	10.9	2.48	—
17 ^{h1}	2.53	15.13	1.83	0.0869	1180	2482	0.226	10.3	2.35	1.47
17 ^{h2}	2.53	15.13	1.83	0.132	1180	2479	0.221	10.0	2.29	2.21
18	3.23	14.70	2.27	—	1397	2531	0.258	34.9	5.37	—
18 ^{h1}	3.23	14.70	2.27	0.123	1397	2524	0.245	32.9	5.05	2.03
19	2.57	9.15	7.81	—	1494	2531	0.240	3.53	1.71	—
19 ^{h1}	2.57	9.15	7.81	0.102	1494	2524	0.229	3.29	1.60	1.50
20	2.96	13.43	3.54	—	2004	2609	0.259	13.2	4.56	—
20 ^{h1}	2.96	13.43	3.54	0.135	2004	2599	0.245	12.1	4.20	2.05
20 ^{h2}	2.96	13.43	3.54	0.217	2004	2592	0.237	11.6	3.99	3.27
21	4.51	12.86	4.11	—	2431	2647	0.292	68.5	12.1	—
21 ^{h1}	4.51	12.86	4.11	0.159	2431	2637	0.277	64.7	11.3	2.31
21 ^{h2}	4.51	12.86	4.11	0.222	2431	2633	0.272	63.2	11.0	3.20
22	3.81	12.86	4.11	—	2766	2694	0.288	34.0	10.2	—
22 ^{h1}	3.81	12.86	4.11	0.144	2766	2682	0.275	31.7	9.40	2.09
22 ^{h2}	3.81	12.86	4.11	0.197	2766	2678	0.270	31.0	9.19	2.84
23	5.07	11.82	5.14	—	3264	2710	0.308	76.4	16.2	—
23 ^{h1}	5.07	11.82	5.14	0.162	3264	2700	0.294	72.5	15.2	2.18
24	4.26	11.82	5.14	—	3473	2750	0.303	39.7	13.6	—
24 ^{h1}	4.26	11.82	5.14	0.147	3473	2738	0.291	37.2	12.6	2.02
24 ^{h2}	4.26	11.82	5.14	0.219	3473	2733	0.284	36.1	12.2	2.98

Примечание. Состав горючего (об. %): CH₄ – 97.87*, 97.59; C₂H₆ – 0.56*, 0.21; C₃H₈ – 0.42*, 0.07; C₄H₁₀ – 0.24*, 0.05; N₂ – 0.77*, 1.14; O₂ – 0.08*, 0.19; CO₂ – 0.05*, 0.01; Ar – 0.01*, 0.74. Соотношение между азотом и кислородом в воздухе принято равным 79 : 21 по объему. Для расчета парциальных давлений продуктов сгорания привлекались термодинамические функции справочного издания [1], при определении p(HCl) дополнительно использовались также данные о термодинамических свойствах LiOH(r) [2].

Таблица 2. Результаты исследования равновесия с участием хлоридов меди

Пламя	$I(\text{Li})$	$I(\text{Cu})$	$\alpha_i \times 10^2$	β_i	a_{1i}	a_{2i}	$K^\circ(T^h)(\text{CuCl})$	$\Delta_r \Phi_1^\circ(T^h),$ Дж/(моль К)	$\Delta_r H_1^\circ(0),$ кДж/моль
3*	22.5	8.0	11	—	—	—	—	—	—
3 ^h 1*	4.4	2.5	11	2.39	43.2	146	0.11	5.823	55
5	32.5	10.6	8.8	—	—	—	—	—	—
5 ^h 1	6.1	4.0	8.7	1.69	22.5	41.5	0.16	6.093	53
6	72	29.2	7.2	—	—	—	—	—	—
6 ^h 1	15	16.0	7.2	0.79	11.6	11.4	0.14	6.302	58
7	146	85	6.4	—	—	—	—	—	—
7 ^h 1	24	43	6.3	0.86	11.3	11.0	0.17	6.413	57
8*	107	81	5.5	—	—	—	—	—	—
8 ^h 1*	20	45	5.5	0.66	6.87	4.19	0.21	6.530	53
11*	35	5.7	10.	—	—	—	—	—	—
11 ^h 1*	7.0	2.0	9.9	1.97	30.8	75.3	0.13	5.936	54
12*	144	220	5.6	—	—	—	—	—	—
12 ^h 1*	22.6	124	5.5	0.58	7.18	4.65	0.18	6.622	58
17	130	54	3.3	—	—	—	—	—	—
17 ^h 1	19.0	26	3.2	1.00	13.1	14.2	0.16	6.150	53
18	46.5	16.3	2.7	—	—	—	—	—	—
18 ^h 1	6.1	9.5	2.6	0.63	8.50	6.05	0.16	6.221	55
19	96	67	7.8	—	—	—	—	—	—
19 ^h 1	15	25	7.7	1.64	19.8	32.8	0.18	6.221	52
20	163	61	4.0	—	—	—	—	—	—
20 ^h 1	24	32.5	3.9	0.76	10.5	9.39	0.16	6.343	57
21	180	98	3.0	—	—	—	—	—	—
21 ^h 1	30	67	2.9	0.36	4.41	1.69	0.18	6.402	55
22	120	80	3.2	—	—	—	—	—	—
22 ^h 1	22.5	55	3.2	0.34	4.84	2.05	0.15	6.470	59
23	213	65	3.1	—	—	—	—	—	—
23 ^h 1	44	48	3.0	0.26	3.13	0.86	0.18	6.497	56
24	174	86	3.4	—	—	—	—	—	—
24 ^h 1	39	61	3.3	0.31	3.52	1.10	0.19	6.552	56

Примечание. Среднее значение $\Delta_r H_1^\circ(0) = 56 \pm 5$ кДж/моль. Для расчета величины α использовались постоянные молекул CuO [5 - 10], CuOH [11, 12], CuH [5]. Неопределенности в параметрах перечисленных молекул слабо влияют на результаты работы, поскольку $\alpha \ll 1$. Значения $I(\text{Li})$ и $I(\text{Cu})$ выражены в относительных единицах.

где $\beta = \gamma \frac{p(\text{M})}{p^h(\text{M})} (1 + \alpha) - (1 + \alpha^h)$, коэффициент

$\gamma = \sum_i N_i / \sum_i N_i^h$ учитывает уменьшение парци-

альных давлений металла и его соединений за счет "разбавления" продуктов сгорания галогеном, т.е. $p^h(\sum \text{M}) = \gamma p(\sum \text{M}) = \gamma p(\text{M})(1 + \alpha)$ (см. (3)). С учетом третьего закона термодинамики соотношение (8) можно записать следующим образом:

$$f_i = a_{1i} \exp \left[-\frac{\Delta_r H_1^\circ(0)}{RT_i^h} \right] + a_{2i} \exp \left[-\frac{\Delta_r H_2^\circ(0)}{RT_i^h} \right] - \quad (9)$$

$$-\beta_i = 0,$$

где $a_{ji} = \left[\frac{p(\text{HCl})}{p^h(\text{H})} \right]^j \exp \left[\frac{\Delta_r \Phi_j^\circ(T_i^h)}{R} \right]$, индекс $i = 1 - N$ нумерует пламена, $j = 1$ и 2 относится к реакциям (6) и (7) соответственно.

Согласно уравнению Эйнштейна-Больцмана, величину β можно выразить через интенсивность неабсорбированной линии $I(\text{M}) = \text{const } p(\text{M}) / \left(T \exp \left[\frac{c_2 E_M}{T} \right] \right)$ в спектре

$$\beta = \gamma \frac{I(\text{M})T}{I^h(\text{M})T^h} (1 + \alpha) \exp \left[c_2 E_M \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^h} \right) \right] - \quad (10)$$

$$-(1 + \alpha^h).$$

Таблица 3. Результаты исследования равновесия с участием AgCl

Пламя	$I(\text{Li})$	$I(\text{Ag})$	$\beta_i \times 10^2$	$K^\circ(T^h) \times 10^2 \text{ AgCl}$	$\Delta_r \Phi_1^\circ(T^h)$, Дж/(моль К)	$\Delta_r H_1^\circ(0)$, кДж/моль
3*	21.5	9.8	—	—	—	—
3 ^h 2*	2.0	5.8	61	1.3	8.279	103
5	19	2.2	—	—	—	—
5 ^h 2	3.2	1.85	14	1.2	8.581	112
6	80	32.5	—	—	—	—
6 ^h 2	9.0	25	17	1.6	8.799	111
7	138	64	—	—	—	—
7 ^h 2	15	48	17	2.1	8.926	108
8*	65	53	—	—	—	—
8 ^h 2*	8.0	42.5	8.1	1.6	9.060	118
10*	45	10.4	—	—	—	—
10 ^h 2*	8.0	8.0	28	0.95	8.199	106
11*	49	9.2	—	—	—	—
11 ^h 2*	6.0	6.2	41	1.6	8.404	102
12*	100	18	—	—	—	—
12 ^h 2*	10.6	14	6.3	1.3	9.162	126
17	142	14	—	—	—	—
17 ^h 2	14	11.5	12	1.3	8.638	111
20	83	10.5	—	—	—	—
20 ^h 2	7.5	8.0	15	1.8	8.846	109
21	215	45	—	—	—	—
21 ^h 2	26	38	6.2	2.1	8.918	108
22	142	32	—	—	—	—
22 ^h 2	20	27	5.8	1.9	8.995	113
24	148	28	—	—	—	—
24 ^h 2	23	23.5	5.8	2.4	9.086	110

Примечание. Среднее значение $\Delta_r H_1^\circ(0) = 110 \pm 7$ кДж/моль.

Таким образом, имеем переопределенную систему (9) из N уравнений с двумя неизвестными $\Delta_r H_1^\circ(0)$ и $\Delta_r H_2^\circ(0)$. В случае меди эта система решалась методом Ньютона–Рафсона с регуляризацией по Тихонову. Значения коэффициентов a_{ji} и β_i представлены¹ в табл. 2. Анализ решения показал, что вклад слагаемого с $\Delta_r H_2^\circ(0)$ в величину β невелик – первое слагаемое в (9) является доминирующим. Это означает, что в использованных в работе пламенах (за возможным исключением пламени 3 (см. табл. 1) $p(\text{CuCl}) \gg p(\text{CuCl}_2)$). На это указывает плохая обусловленность системы (9) – диагональные элементы симметризованной матрицы Якоби сильно различаются [$\omega_{11} \gg \omega_{22}$], це-

левая функция $F = \sum_i f_i^2$ “открыта” в направлении роста координаты $\Delta_r H_2^\circ(0)$, т.е. минимум функции F смещен в область больших значений этой координаты [$\Delta_r H_2^\circ(0) \rightarrow \infty$]. В связи с этим слагаемым с $\Delta_r H_2^\circ(0)$ в соотношении (9) пренебрегалось, и оно переписывалось через константу равновесия реакции (6)

$$K_{\text{CuCl}}^\circ(T^h) = \beta(\text{Cu}) \frac{p^h(\text{H})}{p(\text{HCl})}, \quad (11)$$

значения которой вместе с энтальпией приведены в табл. 2. В ней также представлена приведенная энергия Гиббса $\Delta_r \Phi_1^\circ(T^h)$ для этой реакции, рассчитанная по молекулярным постоянным CuCl [5, 13, 14] и данным [1, 15] для остальных ее участников. Величина $\Phi^\circ(T^h)$ для дихлорида

¹ Для расчета β_i использовалась интенсивность линии Cu (5105 Å), которая в отличие от резонансной не была подвержена реабсорбции.

Таблица 4. Результаты спектрофотометрического и масс-спектрального исследований равновесия реакции (12)

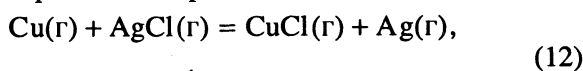
T, K	$K^\circ(T)$	$-\Delta_r\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль K)	$-\Delta_rH^\circ(0)$, кДж/моль	T, K	$K^\circ(T)$	$-\Delta_r\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль K)	$-\Delta_rH^\circ(0)$, кДж/моль
данные авторов							
2302 ^a	8.5	2.464	47	2449	13	2.488	59
2570	8.8	2.509	53	2641	8.1	2.523	53
2720	13	2.539	65	2362	8.1	2.473	47
2784	14	2.552	68	2481	12	2.494	58
2596	8.9	2.514	54	2635	8.6	2.522	54
2680	7.9	2.531	53	2736	7.9	2.542	54
масс-спектральные данные работы [21]							
1322	209	2.302	62	1337	145	2.306	58
1368	141	2.313	59	1430	93	2.326	57
1455	132	2.331	62	1459	89	2.331	58
1483	138	2.336	64	1486	83	2.336	58
1502	100	2.340	61	1508	115	2.341	63
1525	69	2.344	57	1545	60	2.347	56

Примечание. Среднее значение $\Delta_rH^\circ(0) = -58 \pm 3$ кДж/моль. ^a Константа равновесия реакции (12) отнесена к средней температуре пламени с разными добавками галогена (верхний индекс "h"). Например, значение $K^\circ(T^h) = 8.5$ для пламени 3^h соответствует температуре $2302 = 0.5(2304 + 2300)$, где 2304 – температура пламени 3^{h1}, а 2300 – температура пламени 3^{h2}.

меди, которая необходима для расчета значений коэффициента a_2 , вычислялась по молекулярным постоянным [16 - 19].

В случае серебра анализ обусловленности системы (9) не проводился, поскольку хлориды серебра в силу их меньшей энергетической стабильности образуются в заметных количествах только в продуктах сгорания с избыточным кислородом, тогда как для надежного решения обратных задач такого рода необходимо изучать равновесие реакций (6), (7) в пламенах, температура и состав которых варьируются в достаточно широких пределах ($\Delta T > 500$ K, $n_{\text{горючее}}/n_{\text{O}_2} = 1.5 - 5$). По аналогии с хлоридами меди принималось, что соединение AgCl является доминирующим, и константа равновесия $K_{\text{AgCl}}^\circ(T^h)$ реакции (6) рассчитывалась по уравнению, подобному (11). При расчете $\beta(\text{Ag})$ по соотношению (10) полагалось, что $\alpha(\text{Ag}) = 0$, поскольку серебро в пламенах существует в виде одноатомного нейтрального газа² [20]. Результаты исследования равновесия реакции (6) с участием соединений серебра представлены в табл. 3. Величина $\Delta_r\Phi_1^\circ(T^h)$ рассчитывалась по данным

[1, 5, 15]. В табл. 4 приведены значения константы равновесия реакции



$$K^\circ(T^h), \Delta_rH^\circ(0),$$

которые были получены путем деления констант $K_{\text{CuCl}}^\circ/K_{\text{AgCl}}^\circ$.

Погрешность в энтальпии $\Delta_rH_1^\circ(0)$ реакции (6) кроме статистической части (± 1 и ± 4 кДж/моль соответственно для $M = \text{Cu}$ и $M = \text{Ag}$) включает неопределенность в величине $p(\text{HCl})$, которая обусловлена ошибкой в значении энергии диссоциации $D_0(\text{LiCl}) = 471.0 \pm 4.1$ кДж/моль [1]. Со знаком $\pm$ в энтальпии реакции (12) приводится только статистическая ошибка.

Значение $\Delta_rH^\circ(0)$ неплохо согласуется с данными Кнудсеновской масс-спектрометрии [21]. Близости результатов независимых методов, по-видимому, способствовало следующее: 1) неопределенность в отношении сечений ионизации $\delta_{\text{CuCl}}/\delta_{\text{AgCl}}$ участников реакции (12) минимальна, поскольку последние принадлежат к одному классу соединений; 2) хлориды меди и серебра являются единственными соединениями галогена с металлом в пламенах, их концентрации надежно определяются через отношение интенсивностей линий; 3) использованные в масс-спектрометрии и спектрофотометрии методы не требуют абсолютной калибровки чувствительности аппаратуры и позволяют одновременно измерять несколько сигналов (ионных токов, интенсивностей линий).

² Обусловленное реабсорбцией уменьшение интенсивности резонансной линии серебра ($\lambda = 3383$ Å) – $I(\text{Ag})$ и $I^h(\text{Ag})$, как показали наши оценки, обычно составляло менее 5% (лишь в отдельных случаях эта величина достигала 8 - 9%). Мы пренебрегли влиянием реабсорбции, поскольку она практически не сказывается на значениях β , зависящих от отношения интенсивностей $I(\text{Ag})/I^h(\text{Ag})$.

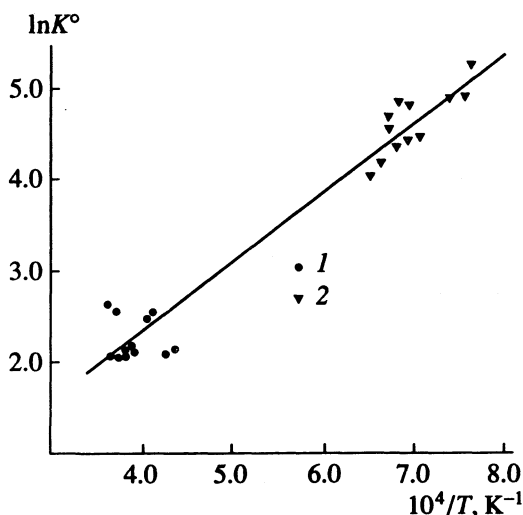


Рис. 3. Температурная зависимость константы равновесия реакции (12): 1 – спектрофотометрические данные настоящей работы; 2 – масс-спектральные данные [21]. Результаты обработки зависимости: $\Delta_r H^\circ(1853 \text{ K}) = -65.6 \pm 6 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_r S^\circ(1853 \text{ K}) = -6.5 \pm 3.5 \text{ Дж/(моль K)}$, $\Delta_r H^\circ(0) = -65 \pm 6 \text{ кДж/моль}$. На основании совместных исследований мы рекомендуем значение $D_0(\text{AgCl}) = 312 \pm 6 \text{ кДж/моль}$, как разность между спектрофотометрическим значением энергии диссоциации CuCl (372 ± 5) и средневзвешенной величиной энтальпии реакции (12).

В связи с этим мы сочли целесообразным обработать данные обоих методов как единый массив (табл. 4 и рис. 3). В качестве результата рекомендуем средневзвешенную величину $\Delta_r H^\circ(0) = -60 \pm 3 \text{ кДж/моль}$.

Полученные результаты свидетельствуют о хорошей точности в значениях константы равновесия с участием CuCl ($\approx 25\%$) и в парциальных давлениях CuCl ($\approx 15\%$). Это указывает на неплохие метрологические возможности данной методики к исследованию радиационных характеристик галогенидов меди. В случае реакций с участием AgCl точность в значениях константы равновесия заметно ниже ($\approx 40\%$), что связано с большей степенью диссоциации этой молекулы в пламенах.

В заключение отметим хорошее согласие наших результатов по энергиям диссоциации (372 ± 5 (CuCl) и 317 ± 7 (AgCl) в кДж/моль) с тем, что получено автором [22] (375 ± 8 (CuCl), 311 ± 2 (AgCl)) и нами в предыдущем исследовании [23] (379 ± 7). В то же время величина $D_0(\text{CuCl}) = 382 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ [24] немного завышена.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Горохову и Ю.С. Ходееву за представленную информацию о масс-спектральном эксперименте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. // Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Наука, 1978. Т. 1; 1982. Т. 4.

2. Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Краснов К.С. // Молекулярная структура. Межвузовский сборник научных трудов. Иваново: ИХТИ, 1990. С. 121.
3. Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Краснов К.С. и др. // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 6. С. 1072.
4. Лебедева Н.Л., Беляев В.Н., Краснов К.С. и др. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 5. С. 1243.
5. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984.
6. Lefebvre Y., Pinchemel B., Delaval J.M. et al. // Phys. scr. 1982. V. 25. № 2. P. 329.
7. Appelblad O., Lagerqvist A., Renhorn I. et al. // Ibid. 1980. V. 22. P. 603.
8. Pinchemel B., Lefebvre Y., Schamps J. // Phys.: Atom. and Mol. Phys. 1977. V. B10. № 16. P. 3215.
9. Lefebvre Y., Pinchemel B., Schamps J. // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 68. № 1. P. 81.
10. Лебедева Н.Л. Спектрофотометрическое определение энергетических и радиационных характеристик молекул CaCl , SrCl , BaCl , SrF и CuO из химических равновесий в пламенах: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1985.
11. Trkula M., Harris D.O. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 3. P. 1138.
12. Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Краснов К.С. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 11. С. 1698.
13. Balfour W.J., Ram R.S. // J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys. 1984. V. 17. № 1. P. L19.
14. Mishra G.P., Rai S.B., Upadhyaya K.N. // Can. J. Phys. 1981. V. 58. № 2. P. 289.
15. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986.
16. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987.
17. Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979.
18. Diensbach F., Emmenegger F.P., Schlapfer C.W. // Helv. Chem. Acta. 1977. V. 60. № 7. P. 2460.
19. Papatheodorou G.N. // US Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. V. 1. Proc. 10-th Mater. Res. Symp., Gaithersburg, Sept. 18 - 22, 1978. 1979, № 561/1. P. 647.
20. Беляев В.Н. Определение радиационных и энергетических характеристик молекул оксидов и гидроксидов щелочноземельных металлов методом спектрофотометрии пламен: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1986.
21. Рыжов М.Ю. Масс-спектрометрическое определение энергий атомизации моно- и диалогенидов переходных металлов MX и MX_2 : Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1989.
22. Hildenbrand D.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 11. P. 5751.
23. Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Краснов К.С. и др. // Структура и свойства молекул. Межвузовский сборник научных трудов. Иваново: ИХТИ, 1988. С. 123.
24. Guido M., Gigli G., Balducci G. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 9. P. 3731.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ГИДРИРОВАНИЕ *n*-НИТРОФЕНОЛА НА ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ МЕМБРАНЕ

© 1994 г. Н. А. Закарина, Р. Г. Мустафина, Б. Ю. Ногербеков, Н. Н. Гуделева,
В. А. Соломин, Б. А. Жубанов, Е. Н. Лях

*Академия наук Республики Казахстан, Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Институт химических наук, Алма-Ата*

Поступила в редакцию 30.04.93 г.

Изучена водородопроницаемость протонпроводящей мембраны на основе полинафтоиленимид-сульфокислоты в 0.1 н. растворе H_2SO_4 . Показано, что полимерная мембрана обладает высокой электрической проводимостью, проницаемостью для водорода, каталитической активностью в реакции гидрирования *n*-нитрофенола.

Мембранными катализаторами, проницаемыми только для водорода, являются палладий и его сплавы, они находят применение в жидкофазном гидрировании органических соединений [1 - 6]. В последнее время с целью снижения расхода палладия монолитные мембранные катализаторы стали заменять композициями с тонким слоем металла на подложке, проницаемой для водорода [4 - 6].

Данная работа посвящена изучению электрохимических и каталитических свойств протонпроводящей мембраны, являющейся отечественным аналогом мембраны Нафион. Полимерная протонпроводящая мембрана была получена в лаборатории синтеза полимеров ИХН АН РК по методу авторов [7]. Как и в случае мембраны МФ-4СК [8], электропроводность мембраны на основе полинафтоиленимидсульфокислоты обусловлена влагопоглощением и перемещением протона, однако более высокая протонная и электрическая проводимость данной мембраны обеспечивается за счет строго упорядоченного расположения сульфогрупп в полимерной цепи благодаря жесткости полимерных цепей [7, 9]. Мембрана отличается термической стойкостью, которую придают полимеру имидные фрагменты, входящие в состав элементарных звеньев полимера.

В данной работе указанную мембрану использовали в качестве катализатора жидкофазного гидрирования *n*-нитрофенола водородом, получаемым электролизом водных растворов на поляризационной стороне мембраны и продиффундировавшим на диффузионную сторону мембраны. Использовали два типа мембран толщиной 70 мкм: 1) гладкая протонпроводящая мембрана, 2) протонпроводящая мембрана, модифицированная палладием. Мембрана второго типа изготовлялась, согласно [10]; количество нанесенного палладия составило 0.03 г или 90 монослоев палладия. Предполагали, что тонкие палладиевые пленки будут длительное время

устойчивы в рабочей среде и позволят защитить основу от воздействия агрессивных сред, поскольку исходная мембрана устойчива в кислых растворах и растворима даже в слабощелочных растворах электролитов. Использование полимерной основы дает возможность решения проблемы снижения расхода палладия на единицу активной поверхности мембранного катализатора.

Исследования проводили при 20°C в 0.1 н. растворе H_2SO_4 на лабораторной установке, выполненной из стекла, с вертикально установленным патроном, в котором зажимается мембрана. Конструкция электрохимической ячейки позволяет использовать мембрану в качестве биелектрода. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, электродом сравнения – насыщенный водородом Pt/Pt-электрод в том же растворе; все значения потенциалов в статье приведены относительно обратимого водородного электрода (о. в. э.). Методика эксперимента описана в работе [11].

Электрохимическим методом [12, 13] определена водородопроницаемость мембраны. На рис. 1 (кривые 1, 2) представлены результаты определения водородопроницаемости палладированной и непалладированной протонпроводящей мембраны в условиях электрохимической экстракции водорода на диффузионной стороне при потенциале, равном +0.5 В. Сила тока проникновения линейно зависит от силы тока поляризации, предельный ток поляризации не достигается даже при очень больших токах поляризации (280 мА). Такая закономерность свидетельствует о том, что мембраны работают в широкой области силы поляризующего тока без диффузионных ограничений и могут быть использованы для электрохимических процессов. В случае Pd/Pd-мембраны (кривая 3 на рис. 1) величина силы тока проникновения достигает предельного значения значительно раньше. В работе [14] наличие предельного тока связыва-

ется с замедленностью диффузионного переноса водорода в объеме металла и с замедленностью поверхностных процессов инжекции и экстракции водорода на палладиевой мембране.

По нашим данным коэффициент диффузии водорода через палладированную палладиевую мембрану, определенный электрохимическим методом [13], равен $6.4 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, что хорошо согласуется с литературными данными [15]. Однако этим методом не удалось рассчитать коэффициент диффузии водорода через протонпроводящую мембрану, поскольку диффундирующий через мембрану водород мгновенно ионизировался и не накапливался в объеме мембраны. Поэтому на основании теоретических данных [16], согласно которым временная зависимость плотности тока $i(t)$, измеряемая на диффузионной стороне, относится к ее стационарной величине $i(\infty)$ как $(\tau - \text{безразмерный параметр})$

$$\frac{i(t)}{i(\infty)} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{1}{\tau^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{4}\tau\right), \quad (1)$$

рассчитывался коэффициент диффузии водорода через протонпроводящую мембрану по выражению

$$\tau = \frac{Dt}{L^2}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; L – толщина мембраны, см ; t – время, проходящее от начала процесса диффузии.

Коэффициент диффузии водорода рассчитывался комбинированием уравнений (1) и (2); для решения уравнений использовалась программа ЭВМ, алгоритм разработан на языке Бейсик. Величины $i(t)$, $i(\infty)$, t определялись экспериментально. Решение трансцендентного уравнения (1) давало величину τ , затем, зная толщину мембраны и время, проходящее от начала диффузии, определяли коэффициент диффузии. Как показали наши расчеты на ЭВМ, величина коэффициента диффузии водорода через гладкую протонпроводящую мембрану равнялась $1.2 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

Гидрирование *n*-нитрофенола на полимерной мембране, покрытой палладием, проводили в гальваностатическом режиме работы поляризации анодной стороны мембраны; диффузионная сторона мембраны могла работать в условиях анодного потенциостатического режима. Восстановление нитросоединения без навязывания анодного потенциала диффузионной стороне протекает с очень низкой скоростью и лишь при малых плотностях поляризующего тока. Так, при плотности тока, равной $1.9 \text{ мА}/\text{см}^2$, поток водорода через мембрану составил $3.6 \times 10^{-1} \text{ М}/(\text{ч м}^2)$ видимой поверхности, а скорость реакции равна $1.1 \times 10^{-2} \text{ М}/(\text{ч м}^2)$ видимой поверхности. Проведение реакции при регулируемом потенциале диффузионной стороны мембраны значительно увеличивает скорость процесса. В наших экспериментах гидрирование *n*-нитрофенола проводили при

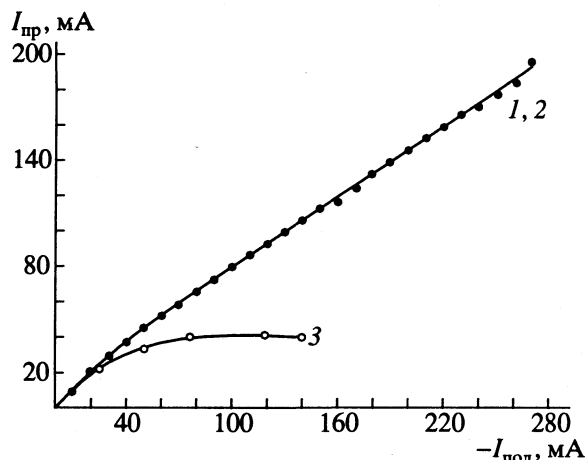


Рис. 1. Зависимости тока проникновения от тока поляризации для палладированной и непалладированной протонпроводящей мембран (1, 2) и для Pd/Pd-мембраны (3) в 0.1 н. растворе H_2SO_4 при 20°C .

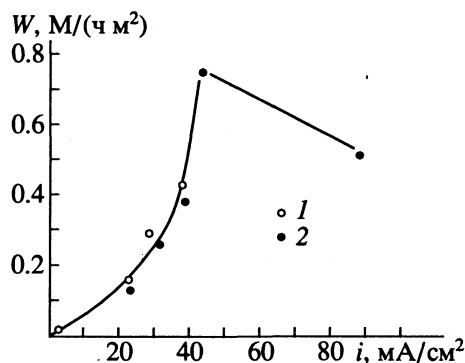


Рис. 2. Влияние плотности поляризующего тока на скорость реакции гидрирования *n*-нитрофенола в 0.1 н. растворе H_2SO_4 при 20°C на палладированной (1) и непалладированной (2) протонпроводящих мембранах при регулируемом потенциале ее диффузионной стороны, равном 0.3 В.

анодных потенциалах +0.05, +0.10, +0.20, +0.30 В. Оказалось, что максимальная скорость гидрирования наблюдалась при потенциале +0.30 В.

Изучение влияния плотности тока на реакцию гидрирования *n*-нитрофенола при потенциале диффузионной стороны мембраны, равном +0.30 В, свидетельствует о том, что с увеличением плотности тока от 2.0 до $40.0 \text{ мА}/\text{см}^2$ скорость реакции возрастает, достигая величины $0.4 \text{ М}/(\text{ч м}^2)$ видимой поверхности при плотности тока, равной $40.0 \text{ мА}/\text{см}^2$ (рис. 2, кривая 1). С увеличением плотности тока поляризации возрастает также скорость проникновения водорода, но при этом скорость гидрирования на порядок ниже скорости проникновения водорода: их величины равны соответственно 5.8 и $0.4 \text{ М}/(\text{ч м}^2)$. Выход по току составил от 7.0 до 26.9%. В продуктах реакции содержится от 8.2×10^{-5} до 32.9×10^{-5} моль/л *n*-аминофенола и от 0.6×10^{-5} до 1.3×10^{-5} моль/л непрореагировавшего нитросоединения. Промежуточные

Влияние плотности тока на выход *n*-аминофенола на различных мембранных катализаторах

Мембрана	<i>D</i>	<i>i</i>	Φ_d	V_1	V_2	α	Δ
I	1.2×10^{-4}	39.4	0.3	125.0	20.0	16.0	20.0
II	—	39.4	0.3	125.0	22.1	17.7	22.1
III [17]	2.0×10^{-5}	3.6	0.1	41.6	5.1	11.0	3.6
IV [18]	1.2×10^{-3}	—	—	—	4.8	—	3.2

продукты не обнаружены. Необходимо отметить, что палладированная протонпроводящая мембрана в результате многократных процессов абсорбции и десорбции водорода становится хрупкой и разрушается в течение 90 ч. Поэтому процесс восстановления *n*-нитрофенола не проводился при более высоких плотностях тока поляризации.

Восстановление *n*-нитрофенола на полимерной мембране, не покрытой палладием, проводили только при поддержании диффузионной стороны мембраны при контролируемом потенциале. Зависимость скорости восстановления от плотности тока на поляризационной стороне мембраны показывает (рис. 2, кривая 2, $\Phi_d = +0.3$ В), что максимальная скорость гидрирования *n*-нитрофенола наблюдается при плотности тока 43.4 мА/см^2 и составляет $0.75 \text{ М/(ч м}^2\text{)}$ видимой поверхности. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к снижению скорости реакции, хотя поток водорода через мембрану резко возрастает с увеличением плотности поляризующего тока и равен $11.9 \text{ М/(ч м}^2\text{)}$ при плотности тока 88.0 мА/см^2 . Скорость реакции при плотности тока 88.0 мА/см^2 равна $5.4 \times 10^{-1} \text{ М/(ч м}^2\text{)}$. Вероятно, с ростом плотности поляризующего тока увеличивается доля поверхности, занятая водородом, в результате чего лимитирующей стадией становится активация органического соединения. Выход по току составил 16.0; 44.7; 9.4% соответственно при плотностях тока 39.4; 43.4; 88.0 мА/см^2 . В продуктах реакции содержится от 10.7×10^{-4} до 13.1×10^{-4} моль/л непрореагировавшего нитросоединения и от 18.0×10^{-5} до 42.0×10^{-5} моль/л *n*-аминофенола. В таблице приведены некоторые сравнительные данные для различных мембран: I – протонпроводящая мембрана, II – Pd/протонпроводящая мембрана, III – Pd/углеволокно, IV – Pd/МК-40 (МК-40 – катионообменная смола). Приняты следующие обозначения: *D* – коэффициент диффузии водорода, $\text{см}^2/\text{с}$; *i* – плотность поляризующего тока, мА/см^2 ; Φ_d – потенциал диффузионной стороны мембраны, В; V_1 и V_2 – объемы выделившегося и прореагировавшего водорода, мл; α – выход по току, %; Δ – выход *n*-аминофенола, %. Значение потенциала поляризованной стороны мембраны Pd/МК-40 равно 0.3 В.

Из таблицы видно, что полимерная протонпроводящая мембрана обладает более высокой проницаемостью для водорода, на что указывают значения коэффициентов диффузии водорода, а

также тот факт, что на полимерных протонпроводящих мембранах типа Нафион, по нашим данным, отсутствуют диффузионные ограничения ($I_{\text{пр}} - I_{\text{пол}}$ -зависимость, рис. 1, кривые 1, 2). В реакции восстановления *n*-нитрофенола мембранный катализатор на основе протонпроводящей мембраны проявляет более высокую каталитическую активность. Так, выход амина на полимерной мембране в 5 раз превышает данную величину на Pd/углеволокнистой мембране и мембране Pd/МК-40 (при соответствующих оптимальных условиях для каждой мембраны).

Таким образом, полимерная мембрана на основе полинафтоиленимидсульфокислоты обладает высокой электрической проводимостью, высокой проницаемостью для водорода, каталитической активностью в реакции гидрирования, что дает возможность использовать ее в процессах с участием водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грязнов В.М., Маганюк А.П., Караванов А.Н., Наумов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 4. С. 926.
2. Караванов А.Н., Михаленко Н.Н., Грязнов В.М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 4. С. 908.
3. Караванов А.Н., Грязнов В.М., Рошан Н.Р., Батырев И.Г. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 5. С. 1162.
4. Грязнов В.М. Металлы и сплавы как мембранные катализаторы. М.: Наука, 1981. С. 4.
5. Грязнов В.М. // Вестн. АН СССР. 1975. № 8. С. 34.
6. Gryanov V.M. // Platinum Metals Rev. 1992. V. 36. № 2. P. 70.
7. Соломин В.А., Лях Е.Н., Ляпунов В.В., Жубанов Б.А. // Реф. докл. и сообщ. XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 1989. Т. 2. С. 144; Соломин В.А., Лях Е.Н., Жубанов Б.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1992. Т. 34 А. № 3. С. 139.
8. Сколунов А.В. // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 8. С. 969.
9. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
10. Фатеев В.Н., Капица М.С., Новиков Г.И. и др. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. Черновцы, 1988. Т. 3. С. 320.
11. Ногербеков Б.Ю., Гуделева Н.Н., Мустафина Р.Г. // Тр. ИОКЭ АН КазССР. 1984. Т. 23. С. 214.
12. Devanathan M.A., Stachursky Z. // Proc. Roy. Soc. 1962. V. 270 A. № 1340. P. 90.
13. Черненко В.И., Зверев Н.Н., Крапивный Н.Г., Марк Л.И. // Укр. хим. журн. 1978. Т. 44. № 6. С. 609.
14. Колесниченко И.И., Мичри А.А., Пишеничников А.Г. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 12. С. 1672.
15. Вике Э., Бродовский Х. // Водород в металлах. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 176.
16. Breger V., Gileadi E. // Electrochim. Acta. 1971. V. 16. № 2. P. 177.
17. Сокольский Д.В., Ногербеков Б.Ю., Гуделева Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 8. С. 1937.
18. Гуделева Н.Н., Ногербеков Б.Ю., Мустафина Р.Г. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 6. С. 1488.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ДВУХОЧАГОВОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ 1,1-ДИФТОРЭТАНА И ХЛОРА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОДИНОЧНЫХ ИМПУЛЬСОВ СВЕТА

© 1994 г. И. Р. Бегишев, О. Л. Громовенко, В. А. Полуэктов

Высшая инженерная пожарно-техническая школа, Москва

Поступила в редакцию 08.07.93 г.

При воспламенении смесей 1,1-дифторэтана и хлора под воздействием одиночных импульсов света обнаружен новый эффект – двухочаговое воспламенение. Показано, что расстояние между очагами и интервал времени между воспламенениями в очагах зависят от состава исходной смеси, начальной температуры, интенсивности импульсов света, давления, добавок веществ и т.п.

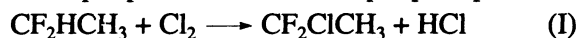
В данной работе был исследован процесс воспламенения и распространения пламени в смесях 1,1-дифторэтана и хлора. Исходную смесь газобразных 1,1-дифторэтана и хлора загружали при комнатной температуре в отвакуумированный до остаточного давления 10^{-2} Торр цилиндрический сосуд из нержавеющей стали диаметром 5.1 и длиной 20 см. Сосуд с одного торца был оборудован кварцевым окошком для пропуска света от ртутной лампы ДРТ-1000, ось которой располагалась перпендикулярно оси реакционного сосуда. Температуру в процессе воспламенения в зависимости от времени регистрировали тремя высокочувствительными вольфрамовыми термопарами диаметром 20 мкм, спаи которых размещались по оси сосуда на расстоянии 2.7, 10.0 и 17 см от кварцевого окошка. Сигналы от термопар поступали на запоминающие осциллографы С8-13, которые запускались от фотодатчика в момент открытия затвора для пропускания света в реакционный сосуд. Время срабатывания затвора составляло ~0.5 мс. Исходная смесь до включения света находилась в сосуде при температуре 295 К и атмосферном давлении и состояла из 22.75 об. % 1,1-дифторэтана и 77.25 об. % хлора. Интенсивность падающего на окошко света, измеренная ферриоксалатным актинометром, составляла 2×10^{17} квант/см² с. Воспламенение смеси наблюдали как при постоянном, так и при импульсном освещении, длительность которого варьировали от 0.1 до 0.25 с.

На рис. 1 и 2 приведены осциллограммы изменения разности температур $(T - T_0)$, К от времени, где T – температура газовой смеси, а T_0 – начальная температура этой смеси. На рис. 1 приведены записи величин ΔT в зависимости от времени на термопарах 1, 2 и 3 при освещении импульсом длительностью 0.17, 0.19 и 0.235 с, а на рис. 2 – при постоянном освещении. Из рис. 1а и 1б следует, что сначала тепловое воспламенение происходит непосредственно у окошка, через которое посту-

пает свет, а затем через определенный промежуток времени происходит воспламенение в месте расположения третьей термопары, т.е. на расстоянии 17 см от входного окошка. Промежуточный слой реакционной смеси, располагаемый в области второй термопары, практически не реагирует. Конечная температура, достигаемая в первом очаге воспламенения (у окошка), примерно в четыре раза меньше, чем во втором очаге. Однако тот факт, что это тепловое воспламенение, не вызывает сомнения; во-первых, на это указывает форма кривой “температура–время” $[(d^2T/dt^2) > 0]$, величина периода индукции (близка к времени тепловой релаксации реакционного сосуда и времени жизни радикалов), а также то, что конечная температура воспламенения в два раза превышает температуру предвзрывного разогрева (RT_0^2/E) .

Таким образом, здесь мы имеем дело с новым эффектом – эффектом двухочагового скоррелированного по времени и расстоянию воспламенения горючей смеси.

Прежде чем объяснить наблюдаемые явления, остановимся на реакционной способности молекулы 1,1-дифторэтана по отношению к хлору. Реакция замещения атома водорода хлором в первое положение протекает крайне легко. Она является длинноцепочечной реакцией, например, при атмосферном давлении и соотношении дифторэтана к хлору 1 : 1 при 273 К и при скорости инициирования начальных центров реакции – $w_i \approx 2 \times 10^{16}$ частиц/см³ с длина цепи около 10^6 [1]. Скорость газофазного хлорирования несимметричного дифторэтана до 1,1,1-дифторхлорэтана



в диапазоне концентраций хлора 0.1 ... 0.9 мол. доли описывается уравнением

$$w = 1.8 \times 10^3 \exp(-1800/RT) w_i^{1/2} ([\text{RH}][\text{Cl}])^{1/2}, \quad (1)$$

концентрация реагентов выражена в моль/л. Скорость инициирования начальных центров реакции w_i имеет размерность моль/(л с), энергия

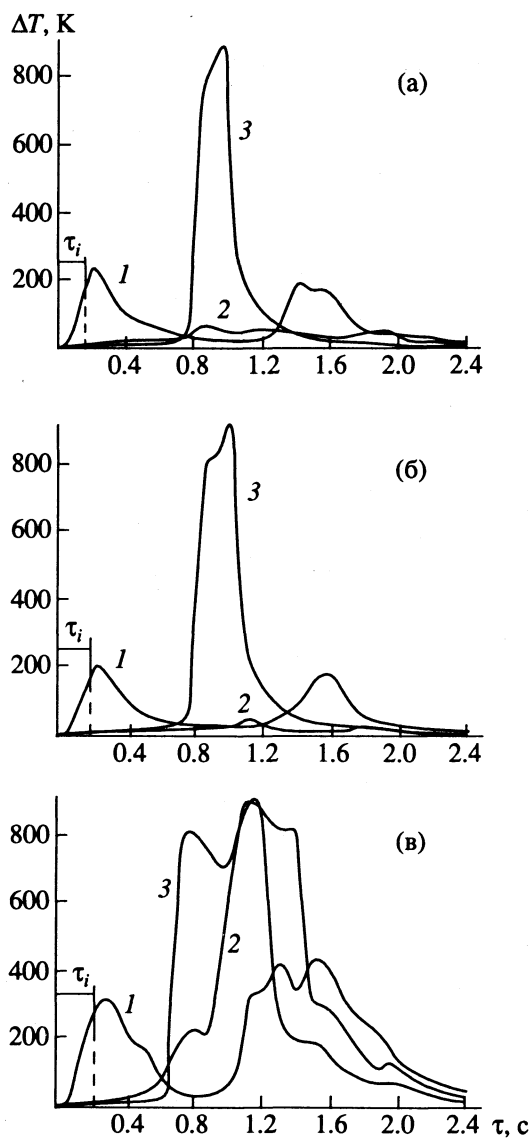


Рис. 1. Зависимости разности температур от времени при длительности импульса света 0.17 (а), 0.19 (б), 0.235 с (в). Цифры у кривых соответствуют номерам термопар.

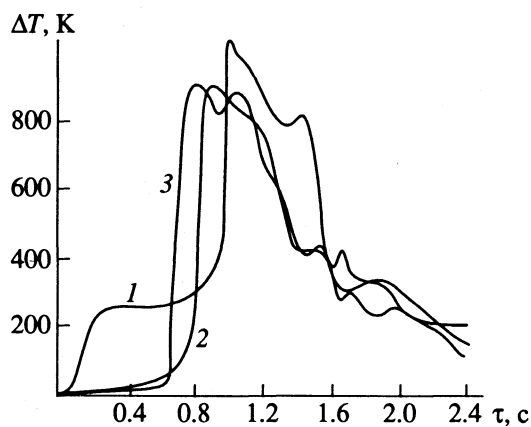


Рис. 2. Зависимости разности температур от времени при постоянном освещении. Цифры у кривых соответствуют номерам термопар.

активации реакции – кал/моль. Реакционная способность определяется величиной константы

$$K_1 = 1.8 \times 10^3 \exp(-1800/RT).$$

По предварительным нашим измерениям для последовательных реакций хлорирования



мы получили $K_2 = 2.9 \times 10^5 \exp(-7000/RT)$; $K_3 = 2.0 \times 10^5 \exp(-4500/RT)$; $K_4 = 5.5 \times 10^3 \exp(-2100/RT)$. Скорости реакций хлорирования (II), (III) и (IV) в широком диапазоне концентраций хлора описываются уравнениями, аналогичными уравнению (1). При комнатной температуре (293 К) имеем

$$(K_1/K_2) = 44.3; \quad (K_1/K_3) = 0.9; \quad (K_1/K_4) = 0.55.$$

Таким образом, реакционная способность молекулы 1,1-дифторэтана при замещении водорода на хлор в первое положение в 44 раза больше, чем реакционная способность молекулы 1,1,1-дифторхлорэтана при замещении водорода на хлор во второе положение. Реакционная же способность при замещении оставшихся двух водородов в молекуле дифтордихлорэтана равна реакционной способности к хлору молекулы исходного дифторэтана.

Второе важное замечание, которое необходимо иметь в виду при объяснении механизма наблюдаемых явлений – это крайне неравномерное поглощение света по длине реакционного сосуда. Самое интенсивное поглощение света имеет место в непосредственной близости от входного окошка (<1 см), затем интенсивность поглощения света на сравнительно небольшом расстоянии от входного окошка резко уменьшается и далее медленно спадает. Точный расчет распределения интенсивности поглощаемого света от расстояния показывает, что в этом случае суммарный световой поток уже не подчиняется закону Ламберта–Бера [2]. В таблице приведена и вычислена мощность излучения (W , квант/с) лампы ДРТ-1000 на каждой длине волны (λ , нм), попадающей в полосу поглощения молекулярного хлора, а также пробег света для каждой длины волны (L , см) при парциальном давлении хлора 380 Торр. Средний пробег света

$$L = 1/\sigma N, \quad (2)$$

где σ – сечение поглощения света, см^2 ; N – число поглощающих свет молекул в единице объема, см^{-3} .

Свет на каждой длине волны практически полностью поглощается на расстоянии $4L$ от входного окошка (пропускает менее 2% света). Из таблицы следует, что свет на длинах волн 265.2 и 404.7 нм, частично поглощаясь, будет проходить весь реактор. На всех остальных длинах волн свет будет поглощаться в пределах реактора. Самая интенсивная линия на волне 365.0 нм полностью поглощается на расстоянии 3 см от входного окошка, а на волне 312.6 нм на расстоянии 1.7 см.

И третье важное обстоятельство, которое было установлено нами, – продукт реакции 1,1,1-дифторхлорэтан является флегматизатором процесса воспламенения, если его в продуктах реакции накапливается уже около 7%. Для объяснения происходящих явлений разбиваем мысленно реактор на три объема, в каждом из которых находится термопара.

Термопары пронумерованы: первая расположена у окошка, далее вторая и третья – у торца реактора. В соответствии с распределением интенсивности поглощаемого света по длине реактора, между скоростями инициирования начальных центров реакции существуют соотношения

$$w_{1i} \gg w_{2i}; \quad w_{1i} \gg w_{3i}; \quad w_{2i} > w_{3i}. \quad (3)$$

Здесь w_{1i} , w_{2i} и w_{3i} – скорости инициирования начальных центров реакции (НЦР) в первом, втором и третьем объемах.

Как следует из рис. 1а, после прохождения импульса 0.17 с и во время импульса первая термопара зафиксировала подъем температуры в первом объеме. При огромнейшей скорости инициирования НЦР здесь идет быстрая реакция замещения атома водорода на хлор в основном в первое положение молекулы 1,1-дифторэтана. Поэтому имеет место и сравнительно небольшой подъем температуры $\Delta T = 225$ К. Накопившийся быстро и в достаточно большом количестве 1,1,1-дифторхлорэтан оказывает флегматизирующее действие и реакция сильно замедляется. Вследствие разогрева и расширения первого объема реактора во второй объем попадает какое-то количество флегматизатора и поскольку скорость инициирования НЦР во втором объеме $w_{2i} \ll w_{1i}$, то реакция в этом объеме практически не идет. В третьем объеме реактора уже после практически полного прекращения реакции в первом объеме происходит тепловое воспламенение с периодом индукции 0.75 с.

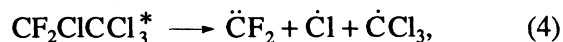
Заметим, что в третьем объеме вначале не содержался флегматизатор 1,1,1-дифторхлорэтан, который бы затормозил реакцию, как это произошло во втором объеме. Здесь имеет место замещение водорода исходного дифторэтана на хлор как в первое, так и во второе положение, чему соответствует большое выделение тепла и большой подъем температуры $\Delta T \approx 900$ К. Из рис. 1а следует однозначное утверждение, что тепловое воспламенение в третьем объеме могло произойти только в результате протекания разветленно-цепной реакции после прохождения импульса света (w_{3i}). Нетрудно догадаться, что в нашем случае имеет место энергетическое разветвление цепей. Незначительное количество возбужденных молекул $\text{CF}_2\text{ClCH}_3^*$, не рассеяв энергии, может прореагировать с хлором. Если последовательно быстро после каждого соударения с хлором произойдет замещение всех четырех атомов водорода молекулы дифторэтана на хлор, то будет выделено

Таблица

№	λ , нм	Q , Вт	$E \times 10^{12}$, эрг	$W \times 10^{-19}$, квант/с	$\sigma \times 10^{20}$, см ²	L , см
1	265.2	11.7	7.5	1.56	8.5	9.97
2	280.4	5.2	7.1	0.73	2.98	2.84
3	296.7	7.2	6.7	1.07	8.94	0.948
4	302.2	15.6	6.57	2.37	0.13	0.652
5	312.6	34.0	6.35	5.35	0.196	0.432
6	365.0	50.0	5.44	9.19	0.115	0.737
7	404.7	18.0	4.91	3.67	1.49	5.68

Примечание. Символом Q обозначена мощность излучения лампы на данной длине волны, $\Sigma Q = 141.7$ Вт; E – энергия кванта света на данной длине волны; $\Sigma W = 2.39 \times 10^{20}$ квант/с.

около 80 ккал/моль тепла. Этого количества энергии достаточно, чтобы произошла реакция



и соответственно произошло разветвление цепей. Разветвление цепей может произойти и при распаде $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{H}^*$ или даже $\text{CF}_2\text{ClCClH}_2^*$. В связи со сказанным понятно и флегматизирующее действие молекулы CF_2ClCH_3 – она может эффективно отбирать энергию у возбужденных молекул, так как близка к ним по своему строению. После воспламенения в третьем объеме, часть продуктов реакции из-за расширения выбрасывается во второй объем, тормозя здесь реакцию. После воспламенения в третьем объеме снова в первом объеме, после значительного периода индукции, повышается температура. Это, естественно, непрореагировавшая смесь снова может реагировать по закону разветвленной цепной реакции коль скоро она освободилась частично от флегматизатора.

Следует отметить, что во время прохождения импульса света в первом объеме скорость реакции зарождения НЦР намного больше, чем скорость разветвления цепей, и реакция развивается по закону неразветвленной цепной реакции – период индукции близок ко времени тепловой релаксации. При дальнейшем увеличении импульса света до 0.19 с характер процессов в сосуде не изменяется (рис. 1б). Однако при увеличении импульса света до 0.235 с (рис. 1в) в первом объеме имеет место воспламенение с большим ΔT (300 К). В третьем объеме возникает горячее пламя, которое распространяется уже во второй объем и частично в третий, здесь величина ΔT достигает 400 К. При постоянном освещении характер процессов такой же, как и при освещении импульсом 0.235 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полуэктов В.А., Бегишев И.Р. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 6. С. 1134.
2. Полуэктов В.А., Баранова Н.М., Лысова Т.А. // Там же. 1989. Т. 306. № 5. С. 1164.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 636.629.653:547.979.733

РАСТВОРИМОСТЬ МЕЗО- И ДЕЙТЕРОПОРФИРИНОВ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ГЕКСАНА

© 1994 г. Б. Д. Березин, Г. М. Трофименко, М. Б. Березин

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 08.07.93 г.

Изучена растворимость Zn-комплексов мезо- и дейтеропорфирина и дейтеропорфирина-лиганда в системах гексан–тетрахлорметан и гексан–этилацетат при 298 К. Проведено обсуждение полученных зависимостей, исходя из структурных особенностей строения сольватов порфиринов.

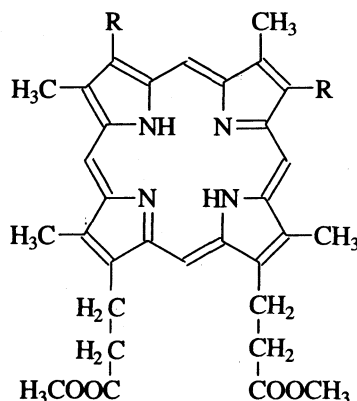
Избирательная сольватация и пересольватация растворенных веществ при изменении состава растворителя, а также наличие специфических взаимодействий между компонентами смеси существенно осложняет интерпретацию зависимости растворимости и термодинамических характеристик от состава растворителя, хотя и позволяет более глубоко проникнуть в природу межчастичных взаимодействий при формировании сольватной оболочки, в нашем случае молекул порфиринов.

В связи с этим представляет интерес изучение растворимости порфиринов в смешанных растворителях с одним неполярным апротонным компонентом – гексаном. Второй компонент смеси – полярный растворитель донорно-акцепторного типа. В данной работе выбраны CCl_4 и этилацетат. В таких бинарных растворителях вокруг растворенной частицы координируются преимущественно молекулы второго компонента, в то время как гексан является универсально сольватирующим компонентом с относительно слабым взаимодействием. Предполагается, что между гексаном, с одной стороны, и тетрачлорметаном и этилацетатом, с другой, полностью отсутствуют какие-либо специфические взаимодействия [1, 2]. В системах, описанных нами ранее [3, 4], такие взаимодействия имели место [1 - 2, 5 - 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мезопорфирин ($\text{H}_2\text{МП}$) и дейтеропорфирин ($\text{H}_2\text{ДП}$) и их Zn-комплексы были синтезированы по методу [10]. Тетрахлорметан (CCl_4), этилацетат (ЭА) и гексан очищали по известным методикам. Растворимость комплексов и лигандов изучали методом изометрического насыщения со спектрофотометрическим контролем концент-

рации порфиринов. Погрешность измерения составляет $\leq 5\%$.



$\text{R} = \text{H}$ ($\text{H}_2\text{ДП}$);
 C_2H_5 ($\text{H}_2\text{МП}$).

На рис. 1 и 2 и в табл. 1 представлены зависимости растворимости $\text{H}_2\text{МП}$ и Zn-комплексов $\text{H}_2\text{МП}$ и $\text{H}_2\text{ДП}$ в смешанных растворителях: гексан– CCl_4 (I) и гексан–ЭА (II).

Таблица 1. Растворимость ($S \times 10^5$, моль/л) порфиринов в смешанных растворителях различного состава (объемные части) при 298 К

Растворитель	Порфирин	4 : 0	3 : 1	1 : 1	1 : 3	0 : 4
I	ZnМП	0.07	0.3	2.1	4.8	15.0
II	ZnМП	0.07	2.4	5.2	8.8	12.3
I	ZnДП	0.08	0.2	1.8	4.2	10.5
II	ZnДП	0.08	2.0	4.7	7.8	11.9
I	$\text{H}_2\text{МП}$	0.20	8.4	47.2	91.1	266
II	$\text{H}_2\text{МП}$	0.20	38.2	63.0	92.3	122

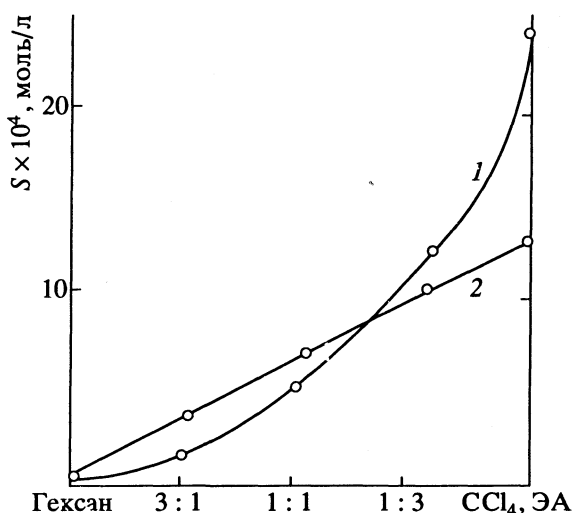


Рис. 1. Зависимости растворимости (S) H_2MP от состава смешанного растворителя гексан- CCl_4 (1) и гексан-ЭА (2) при 298 К; по оси абсцисс – состав растворителя в объемных частях.

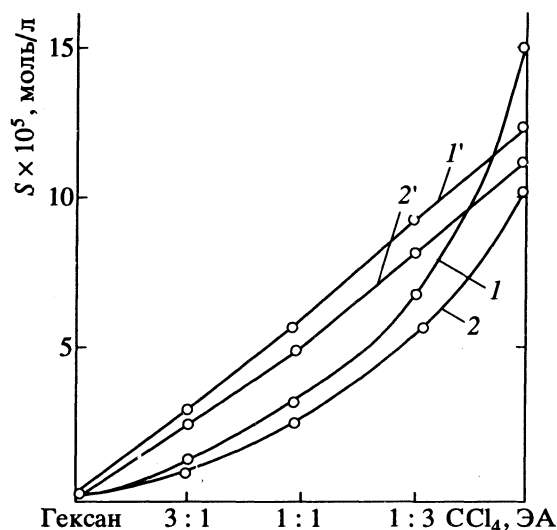


Рис. 2. Зависимости растворимости $ZnMP$ (1, 1') и $ZnDP$ (2, 2') от состава смешанного растворителя гексан- CCl_4 (1, 2) и гексан-ЭА (1', 2') при 298 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В гексане исследуемые нами порфирины практически не растворимы ($S_{298} = 10^{-7} - 10^{-6}$ моль/л). Низкая растворимость в гексане характерна для всех порфиринов, что обусловлено относительной слабостью универсальных взаимодействий порфирин-растворитель. Алкильные заместители в молекуле порфиринов способствуют процессу растворения.

На рис. 3 приведены литературные данные по растворимости в гексане серии тетра(алкоксифенил)порфиринов с алкильной цепью от $-OCH_3$ до $-OC_{16}H_{33}$ [11]. Видно, что растворимость тетрафенилпорфиринов увеличивается при введении алкильных групп, что обусловлено их разрыхляющим действием на кристаллическую решетку. По-видимому, первоначально с ростом длины алкила происходит заполнение пустот в молекулярной решетке без особенно сильного воздействия алкилов на характер межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в кристалле. Начиная с C_8 силы ММВ резко ослабевают вследствие большого объема алкила.

В целом сложная зависимость растворимости и отсутствие ее корреляции с температурой плавления для $H_2TfP(OR)_4$, по мнению авторов [11], свидетельствует о сложных конформационных изменениях молекул в кристаллической решетке по мере роста длины алкила. Универсальная сольватация гексаном молекул порфиринов практически не зависит от строения порфириновой молекулы, а некоторые различия в величинах их растворимости в гексане определяются различиями в прочности кристаллической решетки и $\Delta H_{\text{конф}}$. В системах I и II на основе универсально сольватирующего гексана изменение со-

става сольватной оболочки при увеличении доли второго компонента в смеси не требует энергетических затрат на пересольватацию. В этом случае зависимость растворимости порфирина от состава растворителя (форма кривой) определяется только особенностями сольватации порфирина вторым компонентом растворителя, особенностями строения данного растворителя и порфирина, а также структурными особенностями смеси индивидуальных растворителей. В системах гексан-ЭА и гексан- CCl_4 не предполагается каких-либо специфических взаимодействий, комплексообразования и значительных универсальных взаимодействий [9, 14].

Как видно из рис. 1, 2, рост растворимости порфирина в смешанном растворителе II пропорционален концентрации ЭА, что свидетельствует об универсальном характере взаимодействий порфирин-растворитель также и со вторым компонентом. Более высокие значения растворимости природных порфиринов в ЭА, чем в гексане, обусловлены более сильными универсальными взаимодействиями ЭА-порфирин, так как в ЭА происходит заметная поляризация C-H-связей. Для Zn-комплексов рост растворимости, главным образом, обусловлен появлением специфических взаимодействий за счет экстраординации ЭА на центральном атоме металла.

Зависимость растворимости порфиринов от состава растворителя I является более сложной. "Вогнутый" характер кривой $S = f(x)$, где S – растворимость, а x – состав смешанного растворителя, очевидно, обусловлен структурными особенностями строения сольватов порфиринов – $H_2P \cdot nCCl_4$.

Данные [12] свидетельствуют о том, что расположение молекул CCl_4 в кристаллах подчиняется

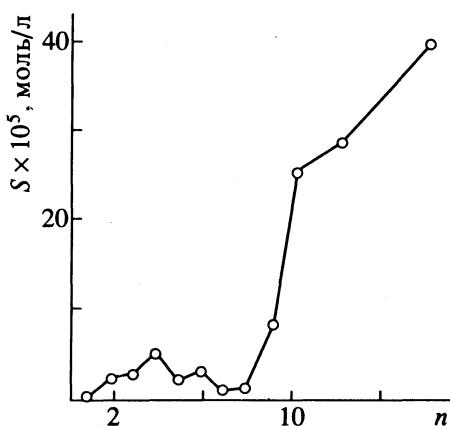


Рис. 3. Растворимость $H_2ТФП(OR)_4$ в гексане при 298 К в зависимости от числа атомов углерода в алкильной группе.

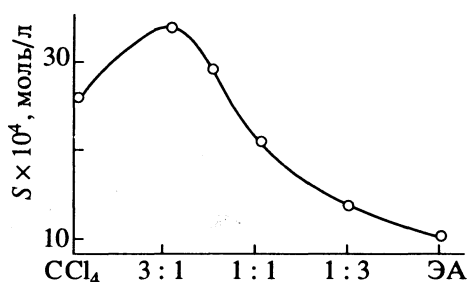


Рис. 4. Зависимость растворимости $H_2МП$ от состава смешанного растворителя CCl_4 –ЭА при 298 К.

принципам плотнейшей упаковки. Кратчайшее межмолекулярное расстояние между атомами хлора двух соседних молекул составляет 3.49 Å, что меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса $Cl-Cl$ (3.6 Å). Каждая молекула CCl_4 находится в окружении 12 близлежащих соседних молекул CCl_4 и взаимодействует с ними по одному из шести типов взаимодействий [12]. Строение жидкого CCl_4 аналогично строению кристаллического CCl_4 , что подтверждается их ИК-спектрами [12].

Четыреххлористый углерод не является “инертным” растворителем. Так, данные [13 - 14] свидетельствуют об определенной тенденции к

ассоциации CCl_4 с ароматическими молекулами, причем константы равновесия ассоциации возрастают в ряду: бензол < толуол < ксилол < мезителен, а $\Delta H_{обр}$ этих ассоциатов (комплексов) в этом ряду уменьшаются [15]. Отсюда, а также из данных табл. 2, следует, что CCl_4 является электронным акцептором.

Универсальное взаимодействие π -молекул с CCl_4 , по-видимому, имеет окислительно-восстановительную природу и связано с переносом заряда от ароматических соединений на CCl_4 с их взаимной поляризацией. Это особый тип ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

В системе $H_2ТФП$ (тетрафенилпорфин)– CCl_4 автором [16] было обнаружено существование сольвата $H_2ТФП \cdot 16CCl_4$ с плотной молекулярной упаковкой, что обуславливает заметное уменьшение величины парциального мольного объема (V_2) $H_2ТФП$ в CCl_4 по сравнению с другими растворителями. В сольвате $H_2ТФП-CCl_4$ по дериватографическим данным имеется восемь молекул с $\Delta H_{исп} = 43.9$ кДж/моль и шесть молекул CCl_4 с $\Delta H_{исп} = 36.6$ кДж/моль, которые, как предполагается в [16], образуют основную часть сольватного окружения молекулы $H_2ТФП$. Две слабо связанные молекулы CCl_4 ($\Delta H_{исп} = 1.3$ кДж/моль), по мнению авторов, сориентированы относительно реакционной полости макрокольца $H_2ТФП$ и по стерическим причинам заблокированы соседними молекулами сольватной оболочки. Компактная сольватная оболочка за счет ориентации молекул CCl_4 относительно центрального атома металла реализуется и для $ZnТФП$.

Следует ожидать, что аналогичные сольваты с плотной молекулярной упаковкой CCl_4 могут образовывать также и другие порфирины, в том числе $H_2МП$, $H_2ДП$ и их комплексы. О более сильном взаимодействии CCl_4 –порфиринов по сравнению со взаимодействием бензол–порфирин свидетельствуют термохимические данные [16, 17] (табл. 2). Универсальные взаимодействия CCl_4 –порфиринов оказываются благоприятнее, чем взаимодействия по π – π -типу порфиринов–бензол.

Резкое падение растворимости исследуемых порфиринов уже при первых добавках гексана к

Таблица 2. Стандартные изменения энтальпии растворения ($\pm 5\%$) порфиринов в бензоле и CCl_4 (кДж/моль) [17]

Порфирин	Бензол	CCl_4	Порфирин	Бензол	CCl_4
Хлорофилл <i>a</i>	30.6	22.5	Cu-родопорфирин	33.5	22.5
Феофорбид <i>a</i>	16.9	11.9	Cu-хлорофилл <i>a</i>	19.8	11.8
Пирропорфирин	22.5	15.1	Cu-феофорбид <i>a</i>	19.7	13.2
Родопорфирин	42.8	29.4	Zn-родопорфирин	30.2	18.2
Мезопорфирин	53.2	40.4	Zn-хлорофилл <i>a</i>	14.4	6.4
Cu-пирропорфирин	44.3	37.0	Zn-феофорбид <i>a</i>	14.8	10.3

CCl_4 может быть вызвано тем, что даже небольшие количества гексана приводят к дестабилизации плотной сольватной оболочки $\text{H}_2\text{P} \cdot n\text{CCl}_4$, благоприятными условиями существования которой, очевидно, является только чистый CCl_4 .

Различная "вогнутость" кривых $S = f(x)$ для порфиринов с близким строением свидетельствует о большой чувствительности сольватирующей способности CCl_4 к изменению структуры порфирина.

Кривые растворимости исследуемых порфиринов $S = f(x)$ в системе CCl_4 –ЭА [4] не являются суммарными кривыми для систем I и II (рис. 4). Особенно это характерно для области с высокой концентрацией CCl_4 , что также, по-видимому, обусловлено большой специфичностью сольватации молекул порфиринов молекулами CCl_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dusart O., Grolier J.P.E., Viillard A.* // Bull. Soc. Chim. France. 1977. № 7/8. Pt. 1. P. 587.
2. *Marsk K.N., Burfitt C.* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. № 10. P. 955.
3. *Березин Б.Д., Трофименко Г.М., Березин М.Б.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 546.
4. *Трофименко Г.М., Березин М.Б.* // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 8. С. 816.
5. *Loiseleur H., Merlin J.-C., Pâris R.A.* // J. Chem. phys. et phys.-chim. biol. 1965. V. 62. № 11/12. P. 1380.
6. *Arnett E.M., Carter J.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 6. P. 1516.
7. *Dacre B., Benson G.C.* // Canad. J. Chem. 1963. V. 41. № 2. P. 278.
8. *Stores R.H., Burfitt C.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. № 5. P. 623.
9. *Drago R.S., Nozari M.S., Vogel Y.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 1. P. 90.
10. *Falk J.* Porphyrins and Metalloporphyrins. Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 1964. 266 p.
11. *Березин Б.Д., Семейкин А.С., Никитина Г.Е. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2425.
12. *Piermarini G.J., Braun A.B.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 5. P. 1974.
13. *McLaughlin E., Zainal H.A.* // J. Chem. Soc. 1960. P. 2485.
14. *Rastogi R.P., Nath Jagan* // Indian J. Chem. 1967. V. 5. № 6. P. 249.
15. *McGlashan M.L., Stubley D., Walts H.* // J. Chem. Soc. 1969. A. № 4. P. 673.
16. *Вьюгин А.И.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХНР, 1991. 44 с.
17. *Березин М.Б.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХНР, 1993. 44 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ В СМЕСЯХ ХЛОРОФОРМА С ПРОПАНОЛОМ И ИЗОПРОПАНОЛОМ

© 1994 г. И. А. Лукьянчикова, М. Ю. Никифоров, С. М. Кузьмин,
Ю. П. Пуховский, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново
Поступила в редакцию 20.07.93 г.

Методом ЯМР-спектроскопии измерены химические сдвиги ядер ^1H молекул хлороформа. Для систем хлороформ-пропанол и хлороформ-изопропанол при 278, 298 и 318 К определены константы образования водородных связей между молекулами спирта и хлороформа. Показано, что способность пропанола к образованию Н-связей выше, чем изопропанола. Полученные результаты сопоставлены с данными вискозиметрических измерений смесей хлороформа с пропанолом и изопропанолом.

Влияние изомерии органических растворителей на способность к межмолекулярной ассоциации изучено сравнительно слабо. Для алифатических спиртов в целом можно считать установленным, что степень ассоциации n -спиртов выше, чем их изомеров. С целью изучения процессов образования межмолекулярных водородных связей между молекулами спиртов-изомеров, с одной стороны, и молекулами протонодонорами, с другой, предпринято исследование смесей хлороформа с пропанолами методами ЯМР-спектроскопии ^1H и вискозиметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На спектрометре ЯМР "Tesla BS 567" с рабочей частотой 100 МГц измерены химические сдвиги ядер ^1H , принадлежащих молекулам хлороформа. Зависимости химического сдвига δ от состава смеси хлороформ-пропанол и хлороформ-изопропанол получены при 278, 298 и 318 К.

Измерение вязкости проводилось при помощи вискозиметра Уббелюде с висязим уровнем и фотоэлектронной системой фиксации времени истечения жидкости. Зависимости вязкости от состава смеси получены при 283, 293, 298, 303 и 313 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический сдвиг δ ядер ^1H молекул хлороформа в смесях с пропиловым и изопропиловым спиртами определяется соотношением

$$\delta = \delta_f \frac{M_f^i}{M^i} + \delta_c \frac{M_c^i}{M^i}, \quad (1)$$

где M_f^i и M_c^i – молярные концентрации свободных (f) и связанных (c) ядер ^1H в i -й точке (по составу смеси)

$$M_f^i + M_c^i = M^i, \quad (2)$$

а δ_f и δ_c – химические сдвиги свободных и связанных ядер ^1H .

Для реакций образования-разрыва водородных связей хлороформ-спирт ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$) и спирт-спирт ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$) предполагается выполнение закона действующих масс

$$K_c = \frac{M_c^i}{M_f^i L_f^{iO}}, \quad (3)$$

$$K_b = \frac{L_b^{iH}}{L_f^{iH} L_f^{iO}}, \quad (4)$$

где L_f^{iH} и L_f^{iO} – молярные концентрации свободных атомов водорода и кислорода гидроксильных групп молекул спиртов, а $L_b^{iH} = L_b^{iO}$ – связанных Н-связью $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Соответственно уравнения материального баланса для спиртов могут быть записаны в виде

$$L_f^{iH} + L_b^{iH} = L^i, \quad (5)$$

$$L_f^{iO} + L_b^{iO} + L_c^{iO} = L^i. \quad (6)$$

Система уравнений (1) - (6) с помощью нелинейной МНК-процедуры дает искомые значения подлежащих варьированию параметров: δ_f , δ_c и K_c . Константы K_b при тех же температурах определены в [1, 2]. Параметры молекулярной ассоциации, найденные в результате расчетов на ЭВМ, представлены в таблице.

Из таблицы следует, что способность пропанола к образованию Н-связей выше, чем изопропанола, причем это справедливо как для связей О—Н...О, так и для связей С—Н...О. Таким образом, стерические факторы препятствуют образованию связей изопропанола с молекулами хлороформа (по сравнению с пропанолом).

Способны ли приведенные выше количественные различия в склонности к образованию Н-связей пропанолов приводить к качественным различиям в поведении физико-химических свойств растворов на их основе? Для ответа на этот вопрос были рассчитаны энтальпии смешения указанных спиртов с хлороформом (на основе параметров ассоциации, приведенных в таблице):

$$H^E = \Delta H^\circ \frac{M_c^i}{M^i} x + \Delta H \frac{L_b^{iH}}{L^i} (1-x) - \Delta H \frac{L_b^O}{L^O} (1-x). \quad (7)$$

Результаты расчетов представлены на рис. 1 (для смесей хлороформа с изопропанолом экспери-

Значения K_b и K_c (л/моль) для молекулярной ассоциации пропанолов

T, K	K_b	K_c	K_b	K_c
	пропанол		изопропанол	
278	45.6	4.9	14.8	3.9
298	26.2	3.0	7.8	2.4
318	13.2	1.8	4.5	1.4

Примечание. Для пропанола и изопропанола $\Delta H^\circ = 17.9$ и 18.4 кДж/моль соответственно.

ментальные данные в литературе отсутствуют). Ход кривых на рис. 1 свидетельствует, во-первых, о том, что определенные методом ЯМР параметры ассоциативных равновесий в рассматриваемых системах в первом приближении способны воспроизводить зависимости H^E в смесях хлороформа с пропанолом и изопропанолом;

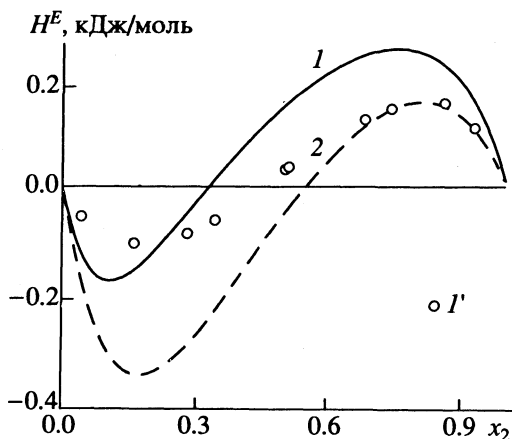


Рис. 1. Зависимости H^E от состава смеси хлороформ-пропанол (1, 1') и хлороформ-изопропанол (2) при 298 К; 1' — экспериментальные данные [3].

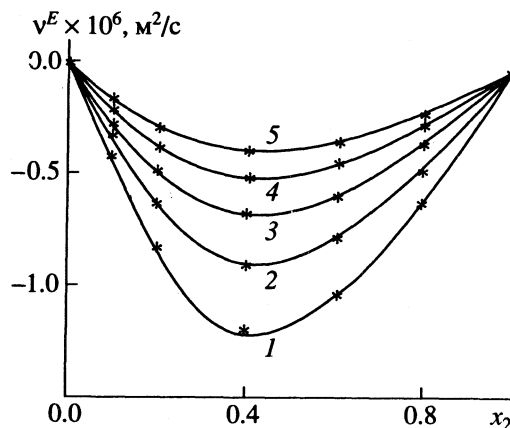


Рис. 2. Зависимости v^E от состава смеси хлороформ-пропанол при различных температурах: 1 — 278, 2 — 288, 3 — 298, 4 — 308, 5 — 318 К.

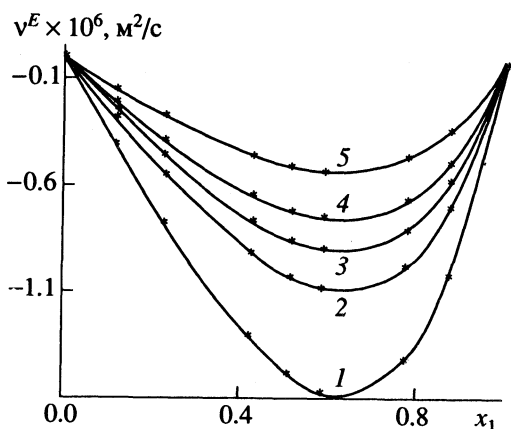


Рис. 3. Зависимости v^E от состава смеси хлороформ-изопропанол при различных температурах: 1 — 283, 2 — 293, 3 — 298, 4 — 303, 5 — 313 К.

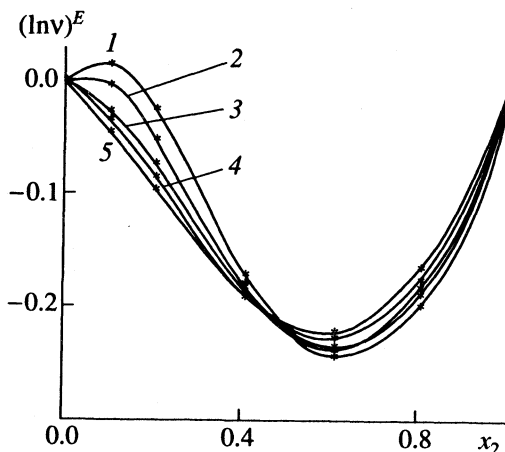


Рис. 4. Зависимости $(\ln v)^E$ от состава смеси хлороформ-пропанол при различных температурах; 1 — 5 — см. рис. 2.

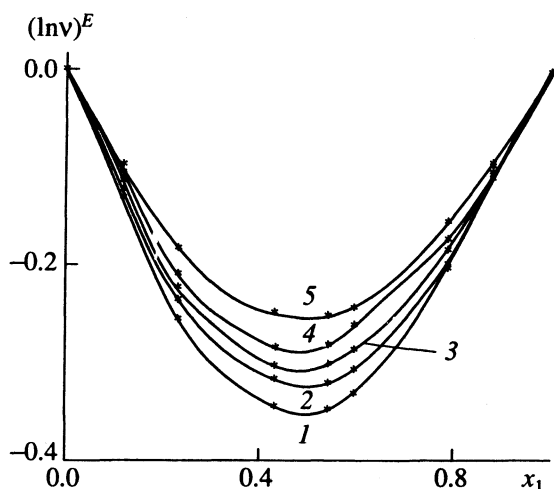


Рис. 5. Зависимости $(\ln v)^E$ от состава смеси хлороформ-изопропанол при различных температурах; 1 - 5 - см. рис. 3.

во-вторых, несмотря на существенное количественное различие, характер зависимостей H^E от состава для обеих систем одинаков (кривые имеют S-образный вид).

Наконец, на рис. 2 - 5 представлены результаты вискозиметрических измерений, выполненных в данной работе и ранее [4]. Отрицательные отклонения от аддитивности для вязкости в рассматриваемых системах свидетельствуют о том, что процессы разрушения водородных связей между молекулами спирта ($O-H \cdots O$) преобладают

над образованием связей спирт-хлороформ ($C-H \cdots O$), в полном соответствии с данными ЯМР ($K_b > K_c$). Из сравнения рисунков видно, что ход кривых даже качественно зависит от способа представления результатов. Поскольку вязкость не является термодинамическим свойством, то нет (а возможно, и быть не может) абсолютно строгого, единственно правильного способа представления вискозиметрических данных по аналогии с избыточными термодинамическими свойствами (так как нет "реперной" кривой вязкости идеального раствора). Впрочем, в последнее время этот вопрос вызывает повышенный интерес многих авторов [5 - 7] и, можно надеяться, получит свое разрешение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифоров М.Ю., Лукьянчикова И.А., Кузьмин С.М. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Никифоров М.Ю., Кондратьев Е.А., Павлов М.Ю. и др. // Там же. В печати.
3. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970.
4. Альпер Г.А., Никифоров М.Ю., Кондратьев Е.А., Крестов Г.А. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 7. № 4. С. 721.
5. Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 620.
6. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 237 с.
7. Von Schuberth H. // Z. phys. Chem. 1987. 268. В. 4. S. 647.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.133.123.2

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ИОНИТ-РАСТВОР НА ПРИМЕРЕ СУЛЬФОКАТИОНИТА КУ-2

© 1994 г. Н. Б. Ферапонтов, В. И. Горшков, Х. Т. Тробов, Л. Р. Парбузина

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

Поступила в редакцию 21.07.93 г.

Предложена модель системы ионит-раствор электролита. Разработана методика определения ее параметров. Приведены экспериментальные результаты для ряда систем.

При контакте ионита с раствором электролита через некоторое время наступает равновесие, которому соответствует определенное распределение ионов и молекул электролита и растворителя между раствором и ионитом. Известные экспериментальные методы определения состава ионита используют весьма грубую операцию отделения зерен ионита от равновесного внешнего раствора (см., например, [1; 2, гл. 4]) и не позволяют получать точную информацию о количественных соотношениях компонентов фазы ионита. В последние десятилетия о серьезных усовершенствованиях методики не сообщалось.

В данной работе описана методика, которая позволяет достаточно точно определять состав фазы ионита и количества каждого компонента этой фазы. Для анализа результатов предложена модель, в которой фаза ионита рассматривается состоящей из двух частей – раствора электролита, идентичного внешнему раствору, и раствора полиэлектролита.

Структура модели представлена на рис. 1. Объем, занимаемый ионитом и раствором в колонне, условно разбивается на пять частей: матрица ионита с фиксированными ионами (V_1); противоионы, компенсирующие заряд полииона (V_2); вода, сорбированная ионными парами полиэлектролита (V_3); раствор электролита внутри зерен (V_4) и внешний раствор электролита (V_5). Массы этих частей соответственно m_1, m_2, m_3, m_4 и m_5 .

В модели принимается, что концентрация раствора электролита, находящегося внутри зерен ионита (в объеме V_4), не отличается от концентрации внешнего раствора. В пользу такого представления свидетельствуют, например, результаты экспериментов по вымыванию раствора электролита из слоев ионита разной высоты.

Из рис. 2 видно, что при увеличении высоты слоя в 2 раза количество электролита в переходной зоне (фронтов десорбции) практически не изменилось, а объем раствора с концентрацией, равной концентрации равновесного раствора, увеличился вдвое. Если бы в зерне ионита элект-

ролит имел меньшую концентрацию, то количество электролита во фронте десорбции должно было бы увеличиться. Существенно также, что протяженность плато с постоянной концентрацией выходящего раствора больше, чем свободный объем слоя ионита (с учетом раствора над слоем и под фильтром).

Сделанные предположения не противоречат многочисленным результатам, приведенным, в частности, в монографии [1], так как при определении концентрации сорбированного электролита его количество относят или к общему количеству воды в ионите или к общему объему ионита.

Экспериментальное определение параметров модели проводили при комнатной температуре следующим образом. Использовали прогрузки-

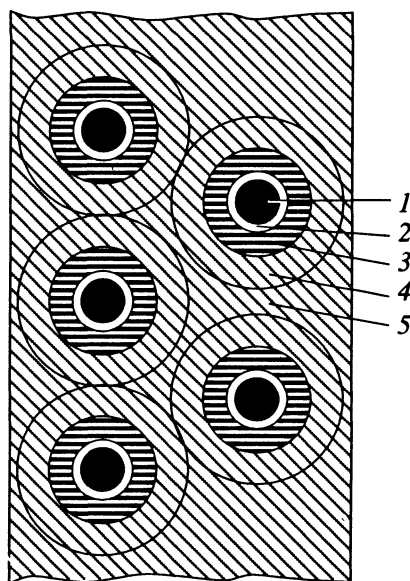


Рис. 1. Модель системы ионит-раствор: 1 – матрица ионита с фиксированными ионами; 2 – противоионы, компенсирующие заряд полииона; 3 – вода, сорбированная ионными парами полиэлектролита; 4 – раствор электролита внутри зерен; 5 – внешний раствор электролита.

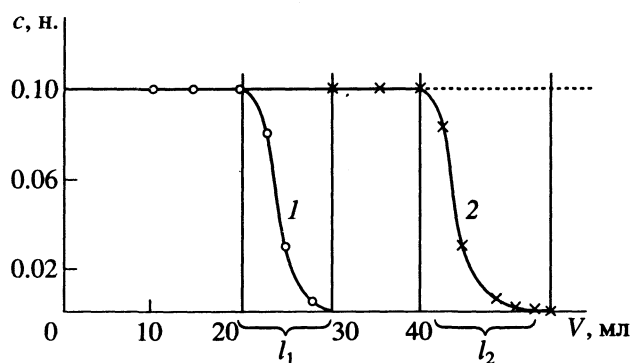


Рис. 2. Выходные кривые, полученные при вымывании 0.1 н. раствора HCl водой из колонок с различной высотой слоя сорбента: 1 – 80, 2 – 160 см.

рованные по объему колонки в форме усеченного конуса с углом при вершине $\sim 3^\circ$. В них при изменении набухаемости ионит разрушается в меньшей степени, чем в колонках цилиндрической формы. Устройство капилляров, через которые осуществляли подачу и отвод раствора, позволяло легко отсоединять колонку и взвешивать, а также полностью вытеснять воздух раствором из пространства над слоем ионита и под ним. Предварительно определяли массу пустой колонки (M_k) и ее внутренний объем (V). Затем в нее помещали навеску (m_{AR}) ионита КУ-2 в ионной форме А с известной обменной емкостью E (мг-экв), высушенного до обезвоженного состояния по методике, описанной в [2, с. 86]. Очевидно, что $m_{AR} = m_1 + m_2$. Ионит заливали дистиллированной водой и выдерживали до полного набухания при периодическом пропускании воды. Все последующие операции проводили при постоянстве объема системы ионит–раствор.

После установления равновесия колонку снова взвешивали и рассчитывали массу находящейся в ней воды:

$$m_{H_2O} = M' - M_k - m_{AR} = M - m_{AR}. \quad (1)$$

Здесь M' – масса колонки с ионитом и водой. Поскольку при равновесии с водой $m_4 = 0$, то $m_{H_2O} = m_3 + m_5$. В аналогичных экспериментах с растворами электролитов таким способом находили сумму $m_3 + m_4 + m_5$ (общую массу растворителя и электролита в колонке).

Известно [3, 4], что плотность воды, находящейся внутри зерна ионита, может заметно отличаться от единицы. Для того чтобы установить соотношение между массой воды (m_{H_2O}) и занимаемым ею объемом, были проведены специальные исследования, подробное описание которых будет дано ниже. Их результаты показали, что в пределах ошибки данного эксперимента средняя плотность воды, находящейся внутри зерен ионита, не отличается от единицы для подавляющего

числа изученных систем. Исключение составили системы ионит в Н-форме–раствор кислоты.

Используя эти результаты и считая, что для неводородных форм ионита $\rho_{H_2O} = 1$, по величине m_{H_2O} вычисляли объем, занимаемый ионитом (V_{AR}):

$$V_{AR} = V_1 + V_2 = V - V_{H_2O}. \quad (2)$$

Определение объема, занимаемого ионитом в Н-форме, проводили с учетом отличия плотности сорбированной воды от единицы. Как показали проведенные эксперименты и результаты работ [5–7], условные “плотности” первой и второй из сорбированных ионитом молекул воды заметно отличаются от единицы. Условные “плотности” всех последующих молекул от единицы практически не отличаются. В работе [5] получено $\rho_1 = 1.8$ г/мл, $\rho_2 = 1.4$ г/мл; а из наших экспериментов следует, что $\rho_{1,2} = 1.5$ г/мл.

Исходя из этого, объем воды, находящийся в равновесии с ионитом в Н-форме, определяли как сумму

$$V_{H_2O} = V' + V'',$$

где

$$V' = 18 \times 2E / \rho',$$

$$V'' = (m_{H_2O} - 18 \times 2E) / \rho'', \quad (3)$$

$$\rho' = 1.5 \text{ г/мл}, \quad \rho'' = 1.0 \text{ г/мл}.$$

Величины V_{AR} для исследованных ионных форм ионита КУ-2 $\times 8$ составили (в мл/г-экв): HR – 0.124, KR – 0.161, NH₄R – 0.144, и для КУ-2 $\times 2$ (HR) – 0.127.

Для экспериментов готовили набор растворов электролита, содержащего тот же ион, что и находящийся в колонке ионит. Концентрации изменяли в пределах 0.01 – 6.00 н. (по возможности).

Для нахождения величины V^* проводили прямой (вытеснение электролита водой) и обратный (вытеснение воды электролитом) опыты. В обоих случаях вытекающий из колонки раствор собирали в одну мерную колбу, объем которой в 2–3 раза превышал объем колонки. Как показали предварительные опыты, такой объем достаточен для полного вытеснения раствора, находящегося в колонке, т.е. для приведения ионита в равновесие с поступающим в колонку раствором или водой. По концентрациям равновесного и собранного растворов рассчитывали V^* . Каждый раз после приведения колонки в равновесие с очередным раствором или водой взвешиванием определяли ее массу M' . Объем V^* складывается из объема воды вне слоя ионита ($V_{вн}$), объема воды между зернами ионита ($V_{св}$) и объема воды, вытесненной раствором из зерен ионита (V_4). В обозначениях модели имеем

$$V^* = V_4 + V_5 = V_{45}. \quad (4)$$

Приблизительное количество водного раствора, находящегося вне зерен (V_5), можно

рассчитать, приняв долю свободного объема слоя равной 0.38:

$$V_5 = V_{\text{вн}} + 0.38(V - V_{\text{вн}}), \quad (5)$$

где $V_{\text{вн}}$ – объем жидкости вне слоя ионита, определяемый визуально с использованием градуировки колонны после уплотнения слоя потоком раствора.

Очевидно, что рассчитанная по уравнению (5) величина будет меньше V^* на тот объем, который находится внутри зерен ионита, т.е. на V_4 . Особенно заметны эти различия при работе с концентрированными растворами и ионитами с малой сшивкой. Из полученных данных рассчитывали параметры модели m_3 и V_3 :

$$m_3 = M - m_{\text{AR}} - \rho_i V^*, \quad (6)$$

$$V_3 = V - V_{\text{AR}} - V^* \quad (7)$$

и с их использованием находили важную характеристику раствора полиэлектролита n – число молей воды, приходящихся на 1 г-экв обменных групп:

$$n = m_3 / E \times 0.018, \quad (8a)$$

или

$$n = \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_3 / E \times 0.018, \quad (8b)$$

Здесь $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды в объеме V_3 .

Анализ экспериментальных ошибок при определении величин, необходимых для расчета n_m (по уравнению (8a)) и n_v (по уравнению (8b)), дает следующие погрешности: для $n_m \pm 9\%$, для $n_v \pm 12\%$.

Величина m_3 просто связана с моляльностью раствора полиэлектролита: $m = E/m_3$.

Экспериментально исследовали зависимости V^* от концентрации внешнего раствора c (при постоянстве общего объема системы). Пример зависимости $V^* = f(c)$ представлен на рис. 3. Поскольку для данной ионной формы объем матрицы ионита с противоионами ($V_1 + V_2$) величина постоянная, изменение V^* связано с изменением V_3 , т.е. объема воды, ориентированной около обменных групп ионита. С ростом концентрации равновесного раствора происходит уменьшение V_3 , т.е. повышается равновесная концентрация раствора полиэлектролита, что и приводит к увеличению объема V^* в колонке.

Эксперименты с ионитом в другой ионной форме BR проводили после перевода ионита AR в колонке в форму BR. Найденные величины m_{BR} совпадали с рассчитанными по уравнению:

$$m_{\text{BR}} = m_{\text{AR}} - E(M_A - M_B),$$

где M_A и M_B – эквивалентные массы ионов A и B, что свидетельствовало о полноте удаления воды при подготовке исходного ионита AR.

Кроме того, проводились параллельные эксперименты с подготовкой обезвоженного ионита в форме BR. Все изучаемые характеристики

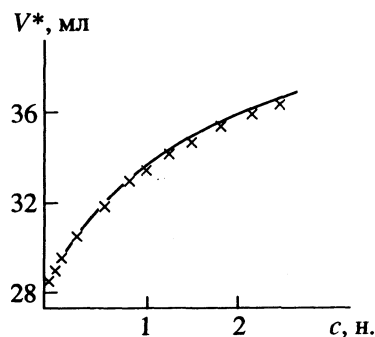


Рис. 3. Зависимость величины V^* от концентрации равновесного раствора (ионит КУ-2 $\times$ 8, электролит – NH_4NO_3).

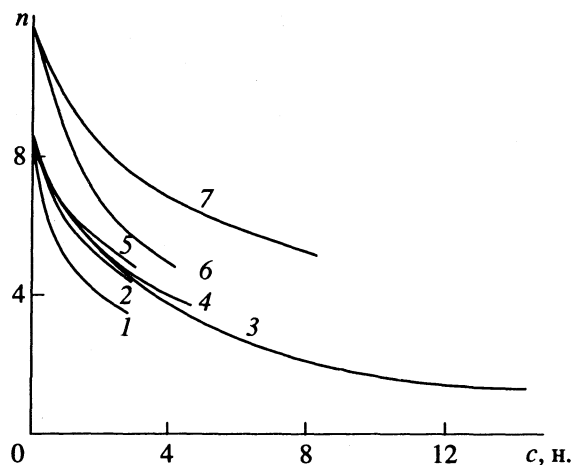


Рис. 4. Зависимость величины n от концентрации равновесного раствора для различных электролитов: 1 – KNO_3 , 2 – NH_4NO_3 , 3 – KOH , 4 – NH_4Cl , 5 – KCl , 6 – HNO_3 , 7 – HCl .

хорошо воспроизводились. Полученные зависимости $n = f(c)$ приведены на рис. 4.

Для уточнения границ применимости расчета n по значению V_3 (уравнение (8b)) сравнили значения n_m и n_v для всех исследованных систем и концентраций вплоть до 14 г-экв/л. Они практически совпали, исключение составляют только системы с растворами кислот (см. рис. 5). Было установлено, что в этих системах наблюдается некоторое уменьшение параметра n , рассчитанного по (8a), по сравнению с параметром n , рассчитанным по (8b). При концентрациях, превышающих 2 г-экв/л, эти различия выходили за границы доверительного интервала.

Как указано выше, условные “плотности” первой и второй из сорбированных водородной формой ионита молекул воды сильно отличаются от единицы. Однако при небольших концентрациях равновесного раствора численные значения n достаточно велики (~ 10), и вклад первых двух молекул компенсируется ошибкой эксперимента. С ростом концентрации электролита растет и

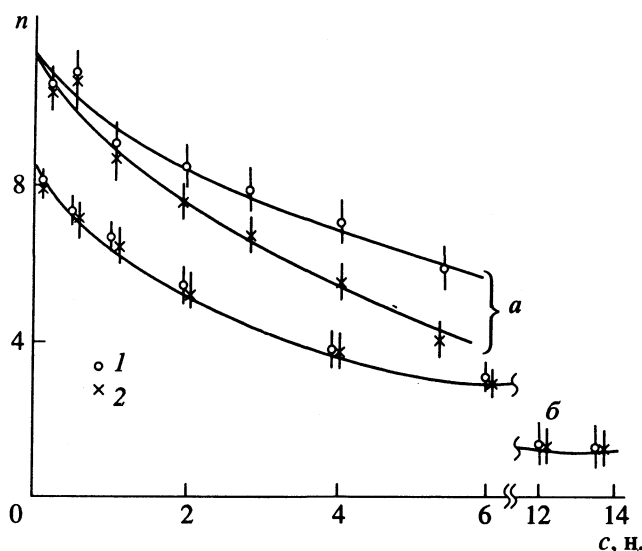


Рис. 5. Сравнение параметра n , рассчитанного по уравнениям (8а) (1) и (8б) (2) для растворов HCl (а) и KOH (б).

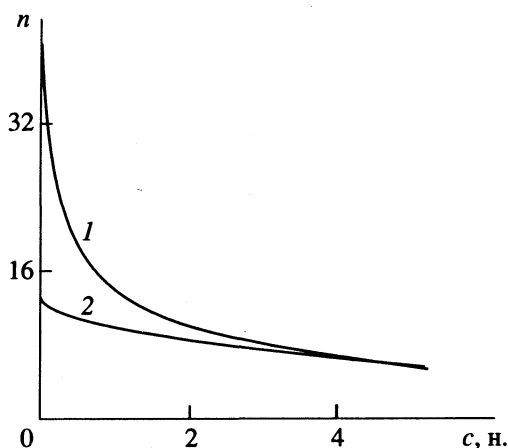


Рис. 6. Влияние содержания ДВБ (сшивки) на характер изменения величины n : 1 – КУ-2 × 2, 2 – КУ-2 × 8.

концентрация раствора полиэлектролита (уменьшается n). При этом различие в значениях n , рассчитанных по массе (8а) и по объему (8б), становится все более заметным. Для других ионных форм величины n , рассчитанные по массе и по объему, совпадали при любых концентрациях. Результаты, полученные при проведении соответствующих экспериментов, приведены на рис. 4.

Из приведенных графиков (рис. 4) хорошо видно, какое влияние оказывают концентрация раствора и природа электролита на количество воды, отнесенной к полиэлектролиту (n). Особенно следует отметить влияние коиона, которое в литературе до сих пор практически не обсуждалось.

Заметное влияние на величину n оказывает степень сшивки. На рис. 6 сравниваются резуль-

таты, полученные для ионитов с 8 и 2% ДВБ. Как и ожидалось, численные значения n для ионита КУ-2 × 2 значительно превосходят (в области малых концентраций) значения, полученные для ионита КУ-2 × 8. При больших концентрациях раствора количества воды в объеме V_3 выравниваются, несмотря на разное содержание ДВБ. Это свидетельствует о том, что основным фактором, влияющим на распределение воды в данной ситуации, является прочность связи между электролитом и растворителем. Из изложенного следует, что если в области малых концентраций раствора электролита главным препятствием для уменьшения концентрации раствора полиэлектролита, т.е. для набухания, является количество ДВБ, то в области концентрированных растворов электролитов высокие равновесные концентрации полиэлектролита объясняются гидрофильными свойствами электролита. В системе раствор–ионит последний может служить индикатором взаимодействия между водой и ионами электролитов различной природы, находящихся в равновесном растворе. Такой вывод следует из анализа результатов, приведенных на рис. 4 и 6.

Как следует из рис. 4, при замене равновесного раствора изменяется и величина n . При этом определенное количество воды либо переходит из объема V_3 в объем V^* , тем самым уменьшая в нем концентрацию, либо, наоборот, часть воды из внешнего раствора переходит в объем V_3 , а раствор при этом становится более концентрированным. Если замену электролита осуществлять в динамических условиях (в ионообменной колонке), то, анализируя состав фильтрата, можно оценить объем выделенной или поглощенной воды.

Промывание ионита КУ-2 × 8, находящегося в равновесии с раствором NH_4Cl , раствором KCl той же концентрации приводит не только к изменению ионной формы ионита, но и к уменьшению суммарной концентрации раствора в зоне сорбционных фронтов (рис. 7а); при проведении процесса в обратном направлении – концентрация раствора увеличивается (рис. 7б).

Аналогичный результат получается без стадии ионного обмена. Например, как показано на рис. 7в и рис. 7г, если вытеснять раствор HCl, находящийся в равновесии с водородной формой ионита КУ-2 × 8, раствором азотной кислоты той же концентрации, суммарная концентрация протона в зоне фронта уменьшается (рис. 7в); а при промывании ионита, равновесного с HNO_3 , раствором соляной кислоты – увеличивается (рис. 7г).

Указание на различия в концентрациях подаваемого и вытекающего растворов встречается и в литературе (см. например, [8, 9]).

Зная значения n для исходного и равновесного растворов, а также емкость ионита, можно

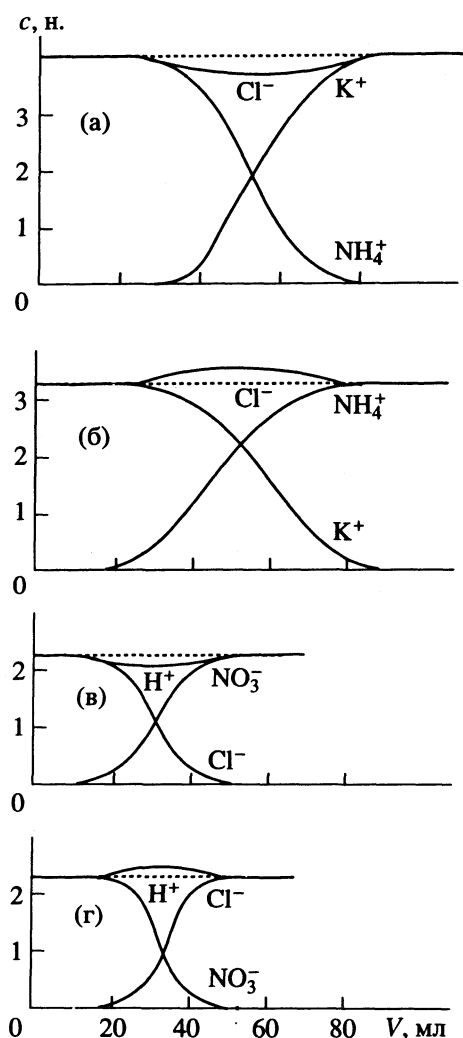


Рис. 7. Выходные кривые при замене электролита: а, б – при ионном обмене $K^+ - NH_4^+$; в, г – при замене коиона $Cl^- - NO_3^-$ на Н-форме КУ-2 $\times$ 8.

рассчитать количество выделившейся или поглощенной воды:

$$\Delta m = 18E(n_{\text{равн}} - n_{\text{исх}}).$$

Рассчитанные таким образом количества выделившейся или поглощенной воды для систем, представленных на рис. 7, оказались равными найденным из сопоставления концентраций вхо-

дящего и выходящего растворов как при замене противоиона (рис. 7а, рис. 7б), так и при замене коиона (рис. 7в, рис. 7г), что свидетельствует о полном соответствии модельных представлений результатам динамических экспериментов.

В заключение отметим, что ряд найденных по предложенной методике величин, основанных на параметрах предложенной модели, являются объективными свойствами ионитов, которые могут быть полезными при проведении теоретических или прикладных исследований. Например, величина $n_{c \rightarrow 0}$, получаемая при экстраполяции к нулевой концентрации зависимости $n = f(c)$, представляет собой количество воды в предельно оводненном ионите; $V_{AR} = V_1 + V_2$ – объемы полиэлектролита (с их использованием можно рассчитать плотность сухого ионита); V_{1234} – объем фазы ионита в колонке (или V_{1234}/E – эквивалентный объем); величины n дают возможность предсказать концентрацию раствора, получающегося в динамическом эксперименте.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Разделы 5.2 и 5.3.
2. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976.
3. Pepper K.W., Reichenberg D., Hale D.K. // J. Chem. Soc. 1952. P. 3129.
4. Архангельский Л.К., Воеводина А.А., Матерова Е.А. // Вестн. ЛГУ. Сер. Физика и химия. 1961. № 22. С. 102.
5. Myers G.E., Boyd G.E. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 521.
6. Gregor H.P., Sundheim B.R., Held K.M. et al. // J. Coll. Sci. 1952. V. 7. P. 511.
7. Кустова Л.В. Расчет концентрационных констант равновесия обмена разнозарядных ионов из данных по сорбции паров воды ионитами: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, Химфак, 1969. С. 68 - 69.
8. Сафонов М.С., Горшков В.И. // Журн. физ. химии. 1965. № 11. С. 2714.
9. Гавлина О.Т. Физико-химические основы ионообменного синтеза нитрата калия с использованием противоточных колонн для получения минеральных удобрений: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, Химфак, 1990.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТОНКИХ СИЛОКСАНОВЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА

© 1994 г. А. П. Назаров*, М. Стратманн**

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

**Институт Макса Планка по исследованию железа, Дюссельдорф, Германия

Поступила в редакцию 21.06.93 г.

Методами пьезокварцевого микровзвешивания, оже- и ЭСХА-спектроскопии изучены адсорбция метоксисиланов $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ (R – метил, бутил, октил) на поверхности железа из паровой фазы. Исследовано влияние поверхностной концентрации воды на кинетику образования и толщины силоксановых пленок (8 - 12 монослоев). Установлено, что октилтриметоксисилан адсорбируется монослойно с образованием пленок лентгмюровского типа. Изучены адсорбция воды и гидролитическая устойчивость пленок в потоке аргона при относительной влажности, равной 100%. Определены условия образования пленок с повышенными гидрофобными свойствами. Доказано образование метилсилоксановых пленок толщиной 10 монослоев, имеющих организованное кристаллоподобное строение и повышенные гидрофобные свойства, а также гидролитическую стабильность. Увеличением толщин пленок объяснено образование неупорядоченных структур и увеличение абсорбции воды.

Модифицирование поверхностей неорганических субстратов силанами с образованием поверхностных силоксановых соединений используется в ряде современных технологий: при получении композиционных материалов, например, стеклопластиков, обладающих повышенной адгезионной и гидролитической стабильностью межфазных границ, при гидрофобизации и упрочнении минеральных поверхностей строительных материалов и конструкций, создании привитых ионообменников и катализаторов, формировании антиобледенительных и биостойких покрытий. Введение силанов на межфазную границу металл–полимер приводит к увеличению адгезии и водостойкости полимерных покрытий [1].

Во многом уникальные свойства силанированных поверхностей обусловлены образованием стабильных к гидролизу химических связей между адсорбатом и подложкой. Для стекла формируются силоксановые связи ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) [2], а для оксидных поверхностей металлов металлсилоксановые связи ($\text{Me}-\text{O}-\text{Si}$) [3] при взаимодействии силанольных групп адсорбата с гидроксильной группой поверхности субстрата. Модифицирование неорганических поверхностей силанами $\text{R}^*-\text{Si}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}^* = -\text{CH}=\text{CH}_2, -(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ и др.) проводят из водных или смешанных водно-органических растворов. При взаимодействии силанов с водой они гидролизуются до силанолов $(\text{OH})_3\text{SiR}^*$ и конденсируются с образованием поверхностного силоксанового полимера $[\text{R}^*\text{Si}(\text{O})_3]_n$ [1].

Состав, строение и толщина силоксана зависят от многих факторов, включающих природу и длину органического радикала при атоме кремния, концентрацию воды в системе, pH раствора,

время адсорбции и концентрацию силана. Поверхность неорганического субстрата ускоряет поликонденсацию молекул силанола [4]. Монослой (~25 Å) силоксана, наиболее близко расположенные к поверхности, имеют упорядоченное строение, аналогичное структуре жидких кристаллов [5]. Дополнительные молекулы силанола способны адсорбироваться и образовывать менее упорядоченный полимер при осушке силоксана на оксиде алюминия или стекле [5, 6]. Эллипсометрически доказано образование винил- и аминопропилсилоксановых полимеров на поверхности стекла (с толщинами слоев 5 - 10 нм [2]) и на поверхности железа (10 нм [3]).

Гидролиз силоксановых связей в воде приводит к образованию силанольных групп, а осушка поверхности – к их конденсации и образованию силоксановых структур [7]. Силоксановый полимер гидрофобизирует поверхность. Гидролиз и образование силанольных групп увеличивают смачиваемость. Это может указывать на то, что основная полярная компонента полимера вносятся силанольными группами [8].

Поверхностный силоксановый полимер способен изменять свойства оксида металла на межфазной границе оксид–силоксан. При адсорбции силан замещает и десорбирует воду, присутствующую на поверхности алюминия [9, 10]. Адсорбция монослоя силана, с образованием алюмосилоксановых связей $=\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$, ингибирует процесс гидратации Al_2O_3 и превращение его в гидроксид алюминия [10].

Несмотря на большое количество исследований силанированных поверхностей, кинетика

формирования, строение и свойства поверхностных силиконов нуждаются в дополнительном изучении. Целью данной работы являлось определение кинетических закономерностей адсорбции метоксисиланов на поверхности железа из паровой фазы, влияния поверхности и присутствия паров воды на организацию молекул адсорбата, адсорбции воды и гидролитической стабильности силанилированных поверхностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали метилтриметоксисилан $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$, бутилтриметоксисилан $\text{BuSi}(\text{OMe})_3$, октилтриметоксисилан $\text{OcSi}(\text{OMe})_3$, триметилметоксисилан Me_3SiOMe (производство фирмы ABCR Huls-Petrick). Адсорбцию силанов на поверхности железа проводили из паровой фазы в потоке аргона и изучали методом пьезокварцевого микровзвешивания. Использовали пьезокварцевый кристалл с рабочей частотой 10 МГц, точностью измерения частоты 0.1 Гц. Чувствительность взвешивания 10^{-9} г.

Кристаллы обезжиривали в четыреххлористом углероде, промывали в этиловом спирте и деионизованной воде в ультразвуковой ванне. С двух сторон кварца ионной плазмой напыляли золотые контакты. На золотой подложке с одной стороны кристалла в вакуумной системе термически напыляли железо (марки "ос. ч."). Толщина слоя железа 10^{-6} м, площадь поверхности 1.767×10^{-4} м². Железное покрытие имело зеркальную поверхность, коэффициент шероховатости близок к единице. Адсорбционные измерения проводили с одной стороны кристалла с напыленным слоем железа, вторая сторона была изолирована от атмосферы ячейки.

Силан испаряли в потоке аргона ("ос. ч.", 1800 см³/мин) и подавали в ячейку с пьезокварцем. Концентрация силана в потоке сохранялась постоянной. Для гидролиза в поток аргона (200 см³/мин) вводили пары воды при фиксированных парциальных давлениях. Суммарный поток аргона (2000 см³/мин) имел относительные влажности (ОВ) 53.3; 71; 85.3; 97.6 и 100%.

После силанирования поверхностей железа проводили изучение адсорбции воды при различных относительных влажностях и гидролитическую стабильность соединений при влажности аргона, равной 100%. В ряде случаев в поток аргона вводили диоксид серы (концентрация 28.6 мг/м³, использовали реактив "Дунасал" фирмы VICI Metronics). Адсорбцию силанов и воды на поверхности железа рассчитывали по изменению частоты Δf пьезокварцевого кристалла по уравнению

$$\Delta M = -(\Delta f) s / c, \quad (1)$$

где s – площадь поверхности железа (м²), $c = 2.26 \times 10^4$ Гц м²/г. Принимали посадочную площадь молекулы воды, равной $10.5 \text{ \AA}^2$, силоксана –

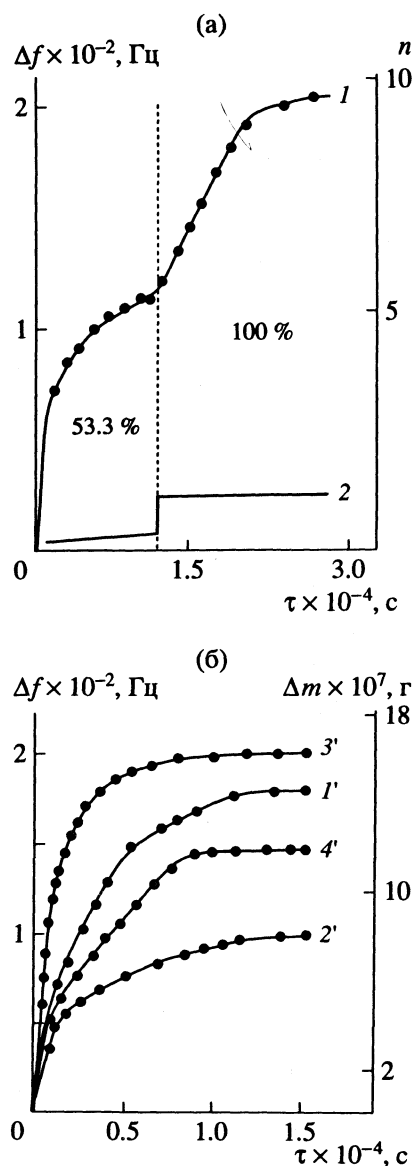


Рис. 1. Кинетика необратимой адсорбции (n – количество монослоев) метоксисиланов на поверхности железа (пленки I типа): а – метилтриметоксисилан (1) и вода (2) при относительной влажности 53.3 и 100%; б – метилтриметоксисилан (1', 2'), бутилтриметоксисилан (3', 4') при влажности аргона 53.3 (2', 4') и 100% (1', 3').

$20.1 \text{ \AA}^2$ (определена из измерений адсорбции ленточного монослоя силиконов на поверхности воды [11]). Масса монослоя воды соответствовала 6.7 Гц, монослоя метилсилоксана $\text{MeSi}(\text{O})_3$ – 17.2 Гц, $\text{BuSi}(\text{O})_3$ – 25 Гц, $\text{OcSi}(\text{O})_3$ – 36 Гц. Ряд поверхностей изучали методами ЭСХА, оже-спектроскопии и растровой электронной микроскопии (спектрометр Microlab-3100 (V.G.)).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Перед адсорбцией силанов производили выдерживание поверхности железа в потоке сухого аргона в течение 3 - 4 ч до стабилизации

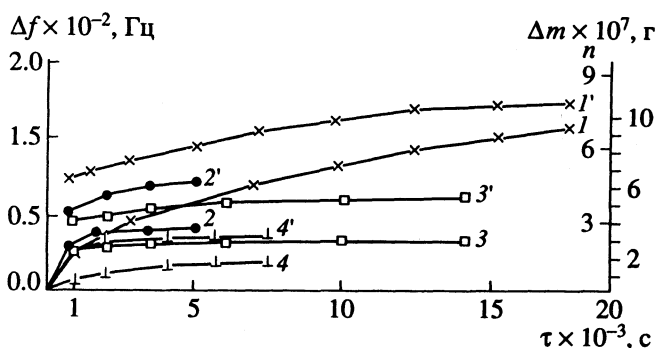


Рис. 2. Адсорбция метилтриметоксисилана (I - 4) и воды (I' - 4') при влажности аргона: 1, I' - 96.7; 2, 2' - 85.3; 3, 3' - 71; 4, 4' - 53.3% (пленки II типа).

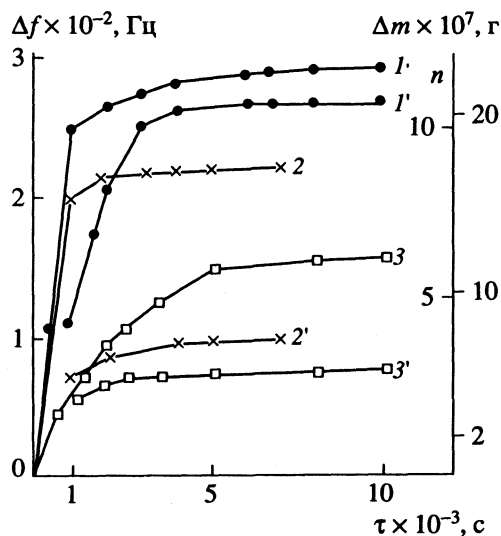


Рис. 3. Адсорбция бутилтриметоксисилана (I - 3) и воды (I' - 3') при влажности аргона: 1, I' - 97.6; 2, 2' - 71; 3, 3' - 53.3%.

частоты кварца. Увеличение частоты указывало на уменьшение массы и десорбцию поверхностных примесей, преимущественно адсорбированной воды. Введение паров силана вызывало уменьшение частоты, при адсорбции 4 - 5 монослоев RSi(OMe)_3 , где R - Me, Bu. Исключение силана из потока аргона приводило к десорбции метил- и бутилтриметоксисиланов, что указывало на наличие слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами.

Скорость адсорбции бутилтриметоксисилана (1.6×10^{-2} Гц/с) была выше, чем для метилтриметоксисилана (5.7×10^{-3} Гц/с), что может быть обусловлено большими межмолекулярными взаимодействиями между молекулами с более длинными органическими радикалами. Десорбция сопровождалась увеличением частоты кварца, причем установившаяся частота была на 20 - 30 Гц выше, чем исходная перед проведением адсорбционных экспериментов. Относительная убыль

массы указывает, что выдерживание исходной поверхности в потоке осушенного ("ос. ч.") аргона не приводит к полному удалению адсорбированной воды, при этом ее более полное замещение с поверхности железа происходит при адсорбции монослоя силана. Последнее может быть вызвано образованием метилсилоксановых поверхностных связей.

Введение паров воды в поток аргона приводило к необратимой адсорбции нескольких монослоев силанов, которые впоследствии не десорбировались. Синтез поверхностных силоксановых соединений производили, используя три варианта методики.

1) Непрерывная совместная адсорбция паров силана и воды на поверхности металла.

2) Совместная адсорбция паров силана и воды с периодической осушкой (десорбцией воды) через 3000 - 4000 с.

3) Совместная адсорбция паров силана и воды с периодическим напуском одного водяного пара и гидролизом поверхностных силоксановых соединений.

На рис. 1 представлены кинетика необратимого роста массы метил- и бутилсилоксанов на поверхности железа (пленки I типа). Увеличение влажности аргона с 53.3 до 100% увеличивает скорость необратимой адсорбции метилсилоксана в 2.5 раза с 1.6×10^{-3} до 5.9×10^{-3} Гц/с (рис. 1а) и образованию более толстых пленок метил- и бутилсилоксанов (рис. 1а и 1б). Наиболее быстрый рост пленок происходит в начале адсорбции, затем рост замедляется и через 10000 - 15000 с прекращается. При относительных влажностях аргона 100 и 53.3% метилсилоксановые пленки образовывались с толщинами 10 и 5.8 монослоя (при расчете на равномерное заполнение поверхности железа) и обратимо абсорбировали 6 и 3 монослоя воды. В этих же условиях бутилсилоксановые пленки имели толщину 12 и 6 монослоев, обратимо абсорбировали 22.4 и 6.5 монослоя воды.

Для определения кинетики адсорбции силана и количеств адсорбирующейся воды в процессе роста пленок производили периодическую осушку поверхности при втором варианте синтеза. Как и в первом случае увеличение влажности здесь также увеличивало скорость роста силоксанов и конечную толщину полимеров. Метилсилоксан имел толщины 8, 3 и 2 монослоя при влажностях 97.6, 71 и 53.3%. Бутилсилоксан адсорбировался в количестве 12, 8 и 6 монослоев при этих же влажностях. При этом бутилсилоксан обратимо абсорбировал большие количества воды, чем метилсилоксан. При росте толщины силоксанов увеличивалось количество обратимо абсорбированной пленкой воды (рис. 2, 3).

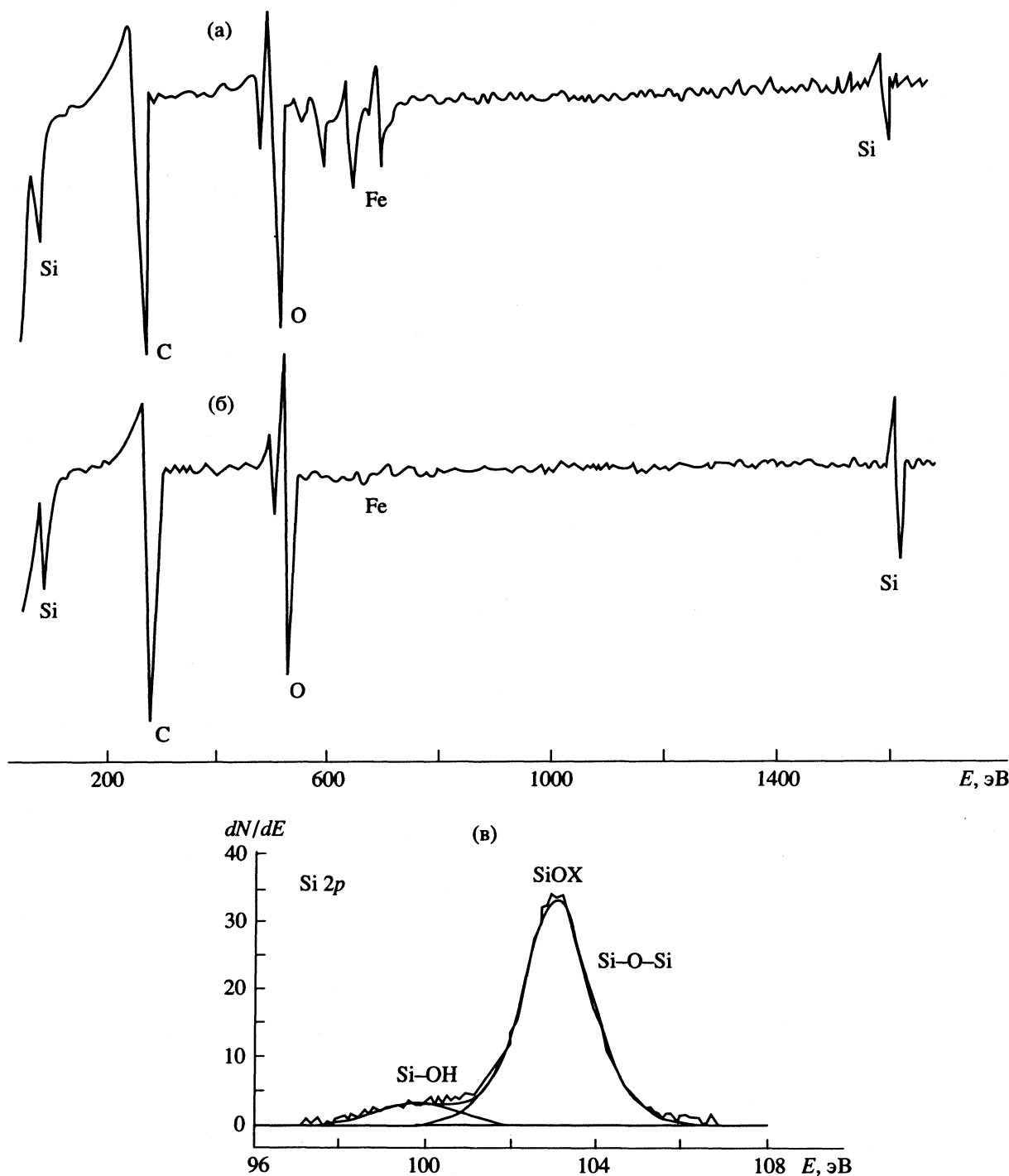


Рис. 4. Оже- (а, б) и ЭСХА- (в) спектры поверхностей железа с адсорбированным бутилсилоксаном: а – 10 монослоев, б – 18 монослоев, в – 28 монослоев.

При различных влажностях аргона изучена адсорбция октилтриметоксисилана $C_8H_{17}Si(OMe)_3$. В этой системе образование многослойного полимера не наблюдалось. Избыток молекул адсорбата удалялся при исключении силана из потока. Необратимо адсорбировался один монослой силана (уменьшение частоты кварца на 31 Гц). Можно предполагать образование монослойной пленки

Ленгмюра–Блоджетт, необратимо адсорбированной поверхностью железа.

В отличие от триметоксисиланов, способных к полимеризации, триметилметоксисилан Me_3SiOMe может адсорбироваться монослойно на поверхности железа или образовывать адсорбированные димерные соединения $Me_3Si-O-SiMe_3$. При введении паров силана и воды наблюдалось уменьшение

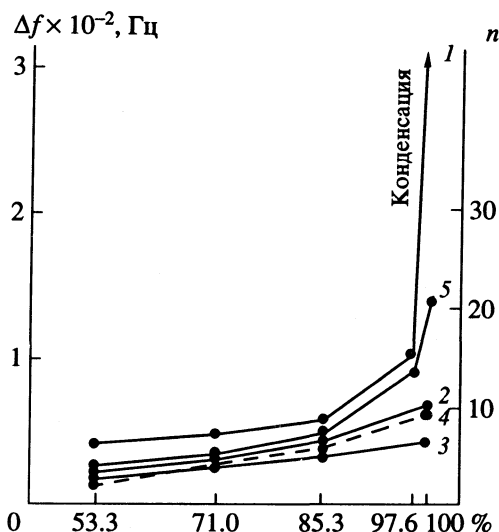


Рис. 5. Зависимости обратимой абсорбции воды (n — количество монослоев H_2O) на силанилированных поверхностях железа от относительной влажности аргона: 1 — Fe; 2 — монослой метилсилоксана; 3 — метилсилоксан, 10 монослоев; 4 — монослой октилсилоксана; 5 — бутилсилоксан, 12 монослоев.

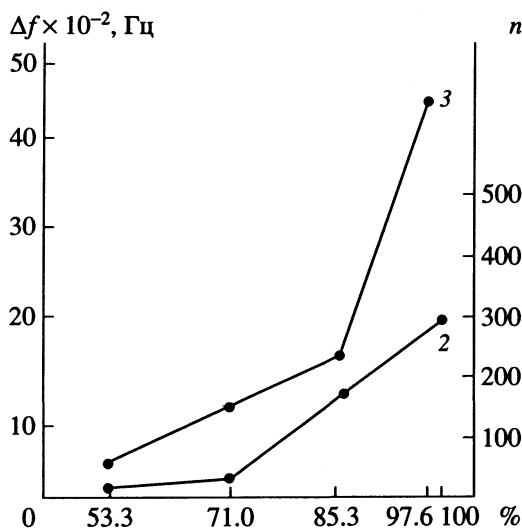


Рис. 6. Обратимая адсорбция воды метилсилоксановыми пленками после введения двуокиси серы в течение 1 мин при относительной влажности 100%. Данные кривых 2 и 3 соответствуют рис. 5.

частоты пьезокварца при адсорбции более 20 монослоев силана (при влажности 97.6%). Уменьшение влажности приводило к уменьшению скорости адсорбции и массы адсорбированных соединений. Исключение силана и воды из потока аргона приводило к достаточно быстрой десорбции связанных ван-дер-ваальсовыми силами молекул адсорбата. Отсутствие образования силоксановой полимерной матрицы определяло неустойчивость многослойной системы и ее разрушение.

Синтез более толстых силоксановых пленок на основе метил- и бутилтриметоксисиланов

можно осуществить, вводя дополнительную гидrolитическую стадию процесса. После прекращения роста слоя (по методикам 1 или 2) производили гидратацию поверхности путем длительной экспозиции в аргоне с влажностью 100%. После этого пленки адсорбировали дополнительные количества силана (пленки III типа). Получены пленки бутилсилоксана в 18 и 28 статистических монослоев и метилсилоксана в 35 монослоев (в расчете на равномерное заполнение).

Оже-спектры поверхности с тонкими силоксановыми пленками, кроме линий кремния, кислорода и углерода имели линии железа значительной интенсивности, т.е. 10 монослоев силоксана достаточно прозрачны для оже-электронов (рис. 4а). Соотношение интенсивностей линий железа и кремния в разных точках поверхности примерно одинаково, что свидетельствует о равномерности пленки. Пленки бутилсилоксана со средней толщиной 18 монослоев неравномерны. С помощью оже-спектроскопии и электронной микроскопии обнаружены островки силоксана размером около 2 мкм и толщиной более 50 Å, вне которых соотношение интенсивностей линий кремния и железа примерно то же, что при тонких пленках, а в центре линии железа остаются на уровне шума (рис. 4б). Участки с повышенной толщиной силоксана обуславливают дополнительную абсорбцию воды поверхностью (рис. 4в). Адсорбция бутилсилоксана до 28 монослоев приводит к росту новых островков, их объединению и образованию пленок с более равномерным заполнением поверхности. Линия 2р кремния в ЭСХА-спектрах включала две компоненты. Основная линия 103 эВ принадлежит кремнию в матрице силоксанового полимера (Si—O—Si), а 99.8 эВ в силанольных группах (Si—OH) (рис. 4в).

В зависимости от влажности аргона обратимая адсорбция воды на поверхности железа без модификации составляла 6.6 монослоя (53.3%), 7.4 монослоя (71%), 8.9 монослоев (85.3%) и 17 монослоев при (97.6%) (рис. 5), что близко к литературным данным [12]. При влажности 100%, в условиях конденсации воды, частота кварца непрерывно уменьшалась (масса адсорбированной воды увеличивалась) во времени на величину более 7000 Гц. Пленки I типа метил- и бутилсилоксанов показывали наименьшую абсорбцию воды и придавали поверхности гидрофобизирующие свойства. При относительной влажности 100% конденсация воды на поверхности силоксанов не происходила. Для пленок этого типа наблюдалась слабая зависимость количества обратимо адсорбированной воды от относительной влажности аргона, которое определялось абсорбционной способностью матрицы силоксанового полимера (рис. 5 - 7). Последнее указывает на то, что связи Si—O—Si достаточно гидрофобны и мало склонны к адсорбции воды.

Силоксановый полимер способен гидролизаться, при этом силоксановые связи раскрываются в силанольные концевые группы ($\text{Si}-\text{OH}$), абсорбирующие дополнительные молекулы воды. Выдерживание пленки $[\text{MeSi}(\text{O})_3]_n$ (10 монослоев) в парах воды при влажности 100% в течение 15.3 ч увеличивает обратимую абсорбцию воды в 2.5 раза (рис. 8) (от 6 до 15 монослоев). Количество необратимо абсорбирующейся воды, идущей на образование силанольных групп, при этом увеличивалось на 6 монослоев (40 Гц).

Процесс гидролиза для пленок первого типа обратим. Высушивание поверхности в сухом аргоне приводит к уменьшению абсорбируемости воды до первоначального уровня. Бутилсилоксановым пленкам свойственны большая обратимая абсорбция воды и меньшая гидролитическая устойчивость (рис. 8). Пленка $[\text{BuSi}(\text{O})_3]_n$ имеет большее количество концевых силанольных групп, абсорбирующих воду и меньшую упорядоченность молекул в полимере. Монослой октилтриметоксисилана гидрофобизировал поверхность (рис. 5) примерно как монослой метилтриметоксисилана.

Увеличение толщины пленок (методика 3) до 18, 28 и 35 монослоев (при расчете на равномерное заполнение) значительно увеличивает абсолютное содержание воды на поверхностях (рис. 7). Так, при увеличении толщины бутилсилоксана с 18 до 28 монослоев абсорбируемость воды увеличивается с 40 до 60 монослоев при влажности 85.3%. Пленка метилсилоксана 35 монослоев абсорбировала при той же влажности 149 монослоев H_2O . В расчете на один свой монослой бутилсилоксан абсорбировал соответственно 2.14 и 2.22 монослоя воды, а метилсилоксан 4.6 монослоя. Это количество существенно меняется в зависимости от влажности аргона (рис. 7).

Нами изучена гидролитическая стабильность поверхностных метил- и бутилсилоксановых пленок в присутствии двуокиси серы. Введение SO_2 в течение 1 мин в поток аргона при относительной влажности 100% вызывало скачкообразное увеличение массы силоксана. На рис. 5 и 6 показана адсорбция воды для одних и тех же поверхностей до и после введения SO_2 . Уменьшение частоты кварца происходило на 5000 - 7000 Гц, что указывало на увеличение обратимой адсорбции воды в 100 - 200 раз вследствие разрушения силоксанового полимера. Введение SO_2 в условиях немодифицированной поверхности железа не вызывало скачкообразной адсорбции воды. Увеличение количества предварительно адсорбированного силоксана приводило к большему поглощению воды (рис. 6). Осушение поверхности и десорбция SO_2 в потоке аргона приводит к уменьшению адсорбции воды в 2 - 3 раза при влажности 100%, однако полное восстановление гидрофобных

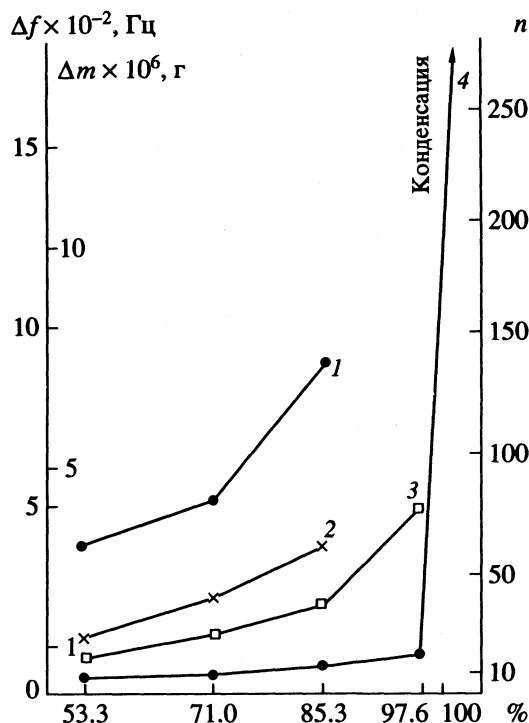


Рис. 7. Обратимая абсорбция воды толстыми пленками: 1 – метилсилоксан, 35 монослоев; 2 – бутилсилоксан, 28 монослоев; 3 – бутилсилоксан, 18 монослоев; 4 – поверхность железа.

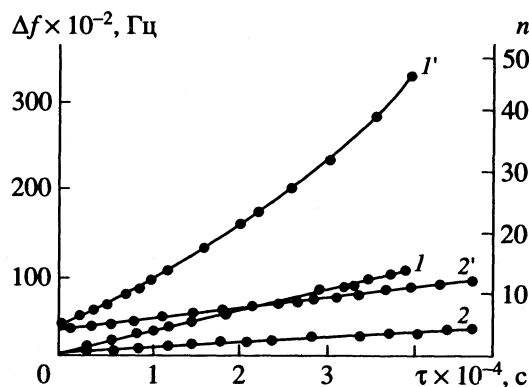
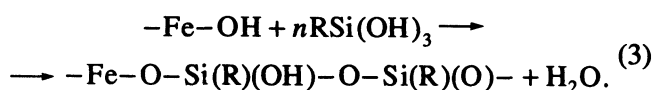
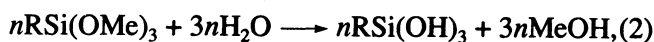


Рис. 8. Изменение абсорбции воды силоксановыми пленками в потоке аргона с влажностью 100%: 1', 2' – обратимая; 1, 2 – необратимая абсорбция. 2, 2' – метилсилоксан, 10 монослоев; 1, 1' – бутилсилоксан, 12 монослоев.

свойств силоксана не происходило. После введения двуокиси серы при влажности 100% наблюдалась точечная коррозия железа. При пониженных влажностях аргона (71 и 85.3%) введение SO_2 не вызывало разрушения силоксана и протекание коррозии. Монослой октилсилоксана ингибировал коррозию железа при введении двуокиси серы при влажностях 71 и 85.3% и увеличивал скорость коррозии в 2.5 раза при влажности 97.6%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

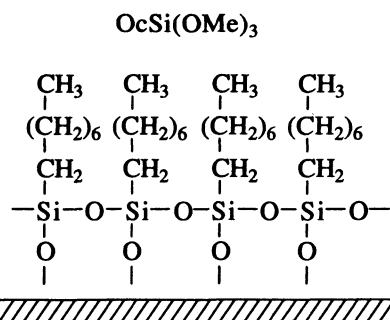
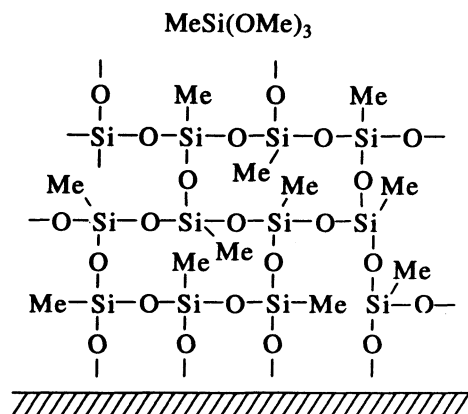
Необратимая адсорбция силанов и образование поверхностного силоксанового полимера происходит в присутствии паров воды. Силоксаны не десорбировались в потоке аргона и в вакууме при проведении оже- и ЭСХА-анализов. Образование поверхностного силоксанового полимера возможно по реакциям



С увеличением влажности увеличивается скорость роста пленок и их толщина, что подтверждает необходимость воды для образования силоксана. Можно полагать, что скорость лимитирующей стадии роста пленок определяется концентрацией воды на поверхности образца. При синтезе силоксановых полимеров происходит быстрое (относительно скоростей гомогенных реакции (2) и (3) в воде) образование слоя в 10 - 12 монослоев силоксана, что обусловлено каталитическим действием поверхности железа. Поверхность организует (ориентирует) молекулы силана, ускоряет процессы гидролиза и конденсации, но это действие распространяется на ограниченное число монослоев.

Адсорбция воды происходит в первую очередь на силанольных группах полимера, что может дать информацию об их относительной концентрации. Пленки I типа, полученные непрерывной совместной адсорбцией паров воды и метил- или бутилтриметоксисиланов оказались наиболее гидрофобными. При 100% относительной влажности метилсилоксан в расчете на 1 монослой адсорбировал 0.7 монослоя воды, а бутилсилоксан адсорбировал 2.5 монослоя. Пленки типа II при влажности 97.6% в расчете на монослой адсорбировали: метилсилоксан 2.9, а бутилсилоксан 3.4 монослоя воды. Таким образом, наиболее гидрофобны метилсилоксановые полимеры типа I, которые содержат наименьшее число силанольных групп, способных к адсорбции воды. Эти пленки имеют наибольшую степень полимеризации и наиболее организованную кристаллоподобную структуру. Бутилсилоксановые пленки растут быстрее чем метилсилоксановые, что может быть вызвано большей адсорбцией воды и большим количеством концевых силанольных групп, по которым происходит конденсация молекул в полимере. Соответственно полимерная структура бутилсилоксана менее организована. По-видимому, на строение полимера геометрически влияет соотношение длин органического радикала и силоксановой связи. Радикалы небольшого размера не искажают структуру матрицы силоксанового полимера, а более упорядоченное строение $[\text{MeSi}(\text{O})_3]_n$ обус-

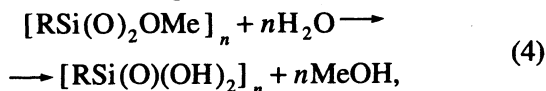
ловливает их значительную гидролитическую стабильность



Замена в силоксане бутила на октил вносит в структуру полимера еще большие искажения. Остаётся практически возможной лишь монослойная адсорбция октилтриметоксисилана и образование пленки типа лентгмюровой. Формирование такого типа пленок было исследовано в [11].

При второй методике синтеза (с прерыванием адсорбции воды) молекулярный силан адсорбировался на силоксане без образования силоксановых связей. Последующее введение воды приводило к гидролизу силана и увеличению массы пленки. Можно предполагать, что адсорбция силана в этом случае происходит менее упорядоченно, с развитием поверхности и увеличением числа силанольных групп, отвечающих за повышенную адсорбцию воды.

Для синтеза толстых пленок необходим предварительный гидролиз силоксана, с образованием силанольных групп, на которых происходит дополнительная адсорбция воды и силана



Пленки типа III адсорбировали при влажности 85.3% в 5 - 10 раз воды больше, чем чистая поверхность железа (рис. 7) вследствие образования структур с неравномерным заполнением поверхности субстрата, с меньшей степенью полимеризации (содержанием силоксановых связей) и увеличенной долей (около 10%) силанольных групп.

Организирующее влияние поверхности на процесс адсорбции силанов при толщине силоксана более 12 монослоев утрачивается и расположение молекул в верхних слоях пленок становится неупорядоченным. Значительная концентрация силанольных групп в полимере установлена методом ЭСХА, что подтверждает их участие в гидрофиллизации поверхности железа.

Несмотря на то, что для ряда пленок наблюдается достаточно большая абсорбция воды (до 300 монослоев, рис. 6) при относительной влажности 100%, конденсация воды на них не происходила. Частота кварца была стабильна и не увеличивалась со временем в отличие от немодифицированной поверхности железа в этих же условиях. Силоксан замещает воду с поверхности и препятствует образованию и росту фазовой пленки воды на железе. Молекулы воды в матрице силоксана распределены вблизи силанольных групп. При этом силоксан препятствует их объединению в непрерывную фазовую пленку влаги. Это уменьшает энергию взаимодействия между молекулами адсорбата и в целом теплота адсорбции воды оказывается ниже теплоты конденсации.

Силоксановые тонкие покрытия применяются для защиты минеральных и металлических поверхностей (например, памятники искусства и архитектуры) от действия агрессивной атмосферы, содержащей повышенные концентрации двуокиси серы и паров воды. Хорошо упорядоченные, кристаллоподобные метилсилоксановые пленки обладают повышенной стойкостью к гидролизу в присутствии паров воды относительной влажности 100%. Процесс гидролиза (5) обратим и осушка силоксана приводит к конденсации силанольных групп в силоксан для хорошо организованных пленок первого типа. Эти свойства обуславливают защиту минеральных поверхностей в присутствии паров воды. Загрязнение атмосферы двуокисью серы, выпадение кислотных осадков увеличивает скорость разрушения минералов и коррозию металлов. Введение SO_2 в поток аргона в концентрации, в 9 раз превышающей наиболее загрязненную промышленную атмосферу, способно гидролизовать силоксановый

полимер. Разрушение силоксана происходит только при повышенной влажности аргона (100%), при которой возможно образование сернистой кислоты на поверхности полимера. При значениях pH электролита, равных 2 - 3, силоксан неустойчив и быстро гидролизует [1] (вследствие каталитического воздействия ионов гидроксония) до молекул силанола, адсорбирующих воду за счет образования водородных связей.

Авторы статьи выражают благодарность Немецкому исследовательскому обществу (Deutsche Forschungsgemeinschaft) за финансовую поддержку данной научно-исследовательской работы и Др. Вивхаузу (Институт Макса Планка, г. Дюссельдорф) за проведение оже-, ЭСХ- и РЕМ-анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Plueddeman E.P.* Silane coupling agents. N.Y.: Plenum Press, 1982.
2. *Tutas D.J., Stromberg R., Passaglia E.* // SPE Trans. 1964. V. 4. № 5. P. 256.
3. *Leidheiser H., DeCosta Jr.M., Granata R.D.* // Corrosion. 1987. V. 43. № 3. P. 382.
4. *Chiang C.H., Ishida H., Koenig J.L.* // J. Colloid Interf. Sci. 1980. V. 74. № 12. P. 3961.
5. *Kahn F.J.* // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 22. № 2. P. 386.
6. *Vogel G.E., Johanson O.K., Stark F.O., Fleishman R.M.* // SPL 22nd. Ann. Tech. Conf. Reinf. Plast. 1967. P. 13.
7. *Sung C.S.P., Lee S.H.* // Polymer Preprint. 1978. V. 19. P. 788.
8. *Koenig J.L., Shih P.T.K.* // J. Colloid Interf. Sci. 1971. V. 36. № 3. P. 247.
9. *Lee L.H.* // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 27. № 6. P. 751.
10. *Nazarov A.P., Petrunin M.A., Mikhailovsky Yu.N.* // Proceedings 11th International Corrosion Congress. April 1990. Florence - Italy. V. 1. P. 1.225.
11. *Wolpers M., Reynders B., Volmer M., Stratmann M.* // Ibid. V. 2. P. 2.167.
12. *Phipps P.B.P., Rice P.W.* // The chemistry of corrosion. ACS. Publication, 1979.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ТОНКОМ СЛОЕ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА

© 1994 г. А. Ю. Зюзин, В. К. Бельнов, И. Н. Бекман, Н. М. Воскресенский, М. С. Сафонов

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

Поступила в редакцию 06.07.93 г.

Получены динамические характеристики сорбции паров воды на тонком слое адсорбента из выщелоченного базальтового волокна в рамках модели идеального вытеснения газа в слое с неравнодоступными центрами адсорбции и измерена его фильтрационная проницаемость в зависимости от степени спрессовывания материала.

В [1 - 3] приведены экспериментальные данные, характеризующие сорбционные свойства базальтового адсорбента, получаемого по способу [4], по отношению к серосодержащим газам. Несомненный интерес представляет использование этого сорбирующего материала как поглотителя паров воды, так как его химическая природа аналогична химической природе силикагелей. Предварительные экспериментальные исследования показали высокую эффективность его применения для глубокой осушки газов. Настоящая работа посвящена получению динамических характеристик сорбции паров воды на тонком слое адсорбента и измерению его фильтрационной проницаемости, необходимых для оценки параметров основных рабочих элементов адсорбционных устройств по осушке газов. При этом представлялось важным параллельное исследование сорбционных динамических характеристик и фильтрационной проницаемости слоя волокнистого материала от степени его уплотнения (от его "насыпной" плотности), так как спрессовывание материала, с одной стороны, позволяет увеличить его объемную сорбционную емкость, а с другой — приводит к резкому повышению его газодинамического сопротивления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение динамики сорбции паров воды проводили на установке (рис. 1), позволяющей осуществлять как осушку газового потока, так и регенерацию адсорбента при варьировании кажущейся ("насыпной") плотности слоя волокнистого сорбента путем изменения степени сжатия. В ходе эксперимента регистрировали скорость потока через фильтр, влажность газа на входе и выходе фильтра, перепад давлений на фильтре и температуру фильтра.

Аппаратура состояла из металлического адсорбера, аналогичного описанному в работе [2], снабженного наружным нагревателем и крышкой

с уплотнением из термостойкой резины. Слой исходного волокнистого адсорбента диаметром 40 мм и некоторой выбранной толщиной помещали между двумя проницаемыми металлическими держателями и уплотняли специальным прижимным устройством до конечной толщины 31 мм. В состав установки входила система напуска газов, их осушки и насыщения парами воды, а также проточный детектор влажности "Байкал-3". Контроль перепада давления на слое адсорбента осуществляли путем включения в газовую схему дифференциального манометра ДП-5.

Перед проведением динамических экспериментов адсорбент подвергали регенерации, продувая его сухим аргоном в течение 3 - 4 ч при 150°C до влажности отходящего газового потока 30 - 40 ppm. Затем после остывания адсорбера до комнатной температуры (при непрерывном продувании сухим аргоном) в него подавали поток влагонасыщенного воздуха. Для насыщения воздуха парами воды до относительной влажности 100% его пропускали через барботер, заполненный стеклянными шариками диаметром 0.3 - 0.5 мм. Влажность осушенного воздушного потока на выходе из адсорбера непрерывно регистрировали при помощи проточного детектора до момента срабатывания устройства блокировки газового потока при достижении значения величины влагосодержания 1000 ppm. В ходе эксперимента регистрировали кривую зависимости влажности отходящего газового потока от времени.

Для проведения динамических экспериментов использовали партию образцов адсорбента, имеющих следующие параметры изотермы адсорбции Ленгмюра: $a_{\infty} = 8.6 \times 10^{-3}$ моль/г; $K = 1.9 \times 10^{-3}$ моль/см³. Были измерены выходные кривые для трех образцов адсорбента со значениями "насыпной" плотности слоя, соответственно равными 0.23, 0.36 и 0.43 г/см³ в диапазоне изменения объемного расхода воздуха 25 - 100 см³/мин.

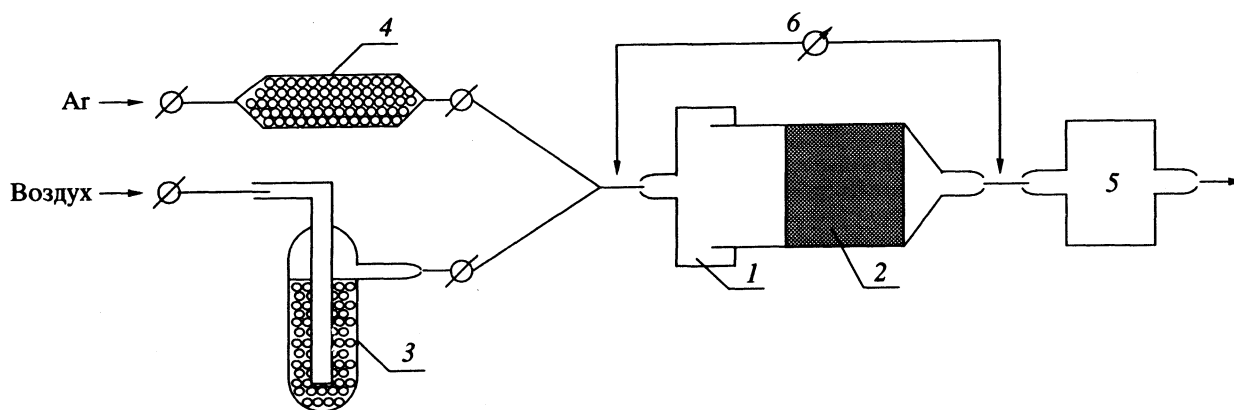


Рис. 1. Блок-схема установки: 1 – адсорбер, 2 – слой базальтового адсорбента, 3 – барботер, 4 – слой цеолита, 5 – точный детектор влажности, 6 – дифференциальный манометр.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ

Использовали предложенную ранее [3] модель идеального вытеснения газа в слое с неравнодоступными центрами адсорбции:

$$\delta \rho \frac{\partial a_1}{\partial t} + (1 - \delta) \rho \frac{\partial a_2}{\partial t} = -\frac{G}{s} \frac{\partial c}{\partial x}, \quad a_1 = \frac{a_\infty c}{K + c}, \quad (1)$$

$$(1 - \delta) \rho \frac{\partial a_2}{\partial t} = \beta \left(c - \frac{a_2 K}{a_\infty - a_2} \right), \quad (2)$$

$$a_2(x, t = 0) = a_0, \quad c(x, t = 0) = a_0 K / (a_\infty - a_0), \quad (3)$$

$$c(x = 0, t) = c', \quad (4)$$

где $a_1(x, t)$ – величина равновесной адсорбции на легкодоступных центрах, моль/г; $a_2(x, t)$ – величина неравновесной адсорбции на менее доступных центрах; $c(x, t)$ – объемная концентрация неадсорбированного газа во внешнепоровом пространстве между волокнами адсорбента, моль/см³; a_0 – остаточная величина адсорбции после регенерации адсорбента перед проведением динамического эксперимента; c_0 – равновесная с a_0 начальная концентрация газа; c' – концентрация газа на входе в слой адсорбента; x – расстояние от входной поверхности слоя, см; t – время, с; ρ – кажущаяся плотность волокнистого материала (“насыпная” масса), г/см³; G – объемный расход воздуха, см³/с; s – площадь фильтра, см²; δ – доля сорбционной емкости материала, приходящаяся на легкодоступные центры адсорбции; β – коэффициент массопереноса, с⁻¹; a_∞ и K – параметры изотермы адсорбции Ленгмюра.

Модель (1) – (4) содержит параметры c_0 , c' , ρ , G , s , которые могут быть измерены непосредственно при проведении эксперимента; параметры изотермы a_∞ и K , которые могут быть независимо найдены из равновесных экспериментов, а также эффективные макрокинетические параметры δ и β , определяемые лишь в процессе решения соответствующей обратной задачи при

обработке экспериментальных выходных кривых. Решение обратной задачи для этой модели, которая представляет собой систему нелинейных уравнений в частных производных, требует значительных затрат машинного времени даже при использовании, как в работе [3], возрастающего переменного шага по временной сетке. Однако время решения обратной задачи существенно сокращается, если удастся использовать асимптотическое приближение модели (1) – (4) для режима установившегося, перемещающегося по слою адсорбента с постоянной скоростью фронта сорбции. Этот режим для некоторого класса моделей динамики сорбции, включающего рассматриваемую, исследован в работе [5]. Приведем здесь расчетные формулы для конкретного вида изотермы адсорбции Ленгмюра и непрерывного (т.е. без обрывной части) сорбционного фронта, используя следующие безразмерные величины:

$$\theta \equiv (c - c_0) / (c' - c_0), \quad y \equiv x / l,$$

$$\tau \equiv (c_0 + K) (c' + K) G t / (a_\infty l \rho s), \quad v \equiv \beta l s / G,$$

$$\eta \equiv (c_0 + K) / (c' - c_0),$$

где l – толщина слоя адсорбента, см. В режиме установившегося фронта сорбции относительная концентрация зависит от одной независимой переменной $\xi = y - \tau$:

$$\theta = E^{-1}(\xi - \xi_0), \quad (5)$$

где функция $E = E(\theta)$ определяется формулой

$$E(\theta) = \int_{1/2}^{\theta} H(\theta) d\theta, \quad H(\theta) = \frac{[\delta \eta (\eta + 1) - (\theta + \eta)^2][\eta (\eta + 1)(1 - \delta) + \theta - \theta^2]}{v \theta (1 - \theta)(\theta + \eta)^3}, \quad (6)$$

а величина ξ_0 вычисляется следующим образом:

$$\xi_0 = \frac{1}{4} \int_0^1 \mu [H(\mu/2) - H(1 - \mu/2)] d\mu. \quad (7)$$

Значения параметров модели и их погрешности для образцов с различной плотностью (в скобках указаны величины в %)

ρ , г/см ³	G , см ³ /мин	$\alpha_{\infty} \times 10^2$, моль/г	$K \times 10^7$, моль/см ³	δ	β , с ⁻¹
0.23	25	1.0 (1.9)	3.5 (3.0)	0.19 (2.9)	0.046 (3.5)
	50			0.19 (3.1)	0.13 (5.2)
	100			0.14 (6.7)	0.35 (7.5)
0.36	25	1.0 (3.1)	2.7 (6.5)	0.15 (4.1)	0.071 (11)
	42			0.14 (4.7)	0.11 (9.9)
	100			0.15 (4.0)	0.32 (12)
0.43	25	1.1 (5.8)	6.9 (19)	0.29 (7.8)	0.075 (8.6)
	50			0.25 (10)	0.17 (11)
	50			0.28 (8.2)	0.17 (11)

Непрерывный фронт формируется при условии

$$\eta/(\eta + 1) > \delta,$$

в противном случае возникает фронт с обрывной частью [4].

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ИЗ ВЫХОДНЫХ КРИВЫХ

Для вычисления значений θ по формуле (5) вначале, используя формулу Симпсона, находили значение константы ξ_0 в (7), затем с помощью квадратурных формул третьего порядка точности табулировали значения функции $E(\theta)$ в (6) и, наконец, используя интерполяционные многочлены второй степени, получали по формуле (5) значения θ . В процессе решения обратной задачи определяли как эффективные параметры δ и β , так и параметры изотермы α_{∞} и K для сопоставле-

ния полученных значений с найденными независимо из равновесного эксперимента и приведенными выше.

Обработка экспериментальных выходных кривых по модели (5) - (7) показала, что соответствующая обратная задача для отдельной выходной кривой оказывается некорректной, и параметры модели находятся с очень большими погрешностями. Поэтому далее кривые, снятые для одного и того же образца сорбента с фиксированной плотностью ρ , обрабатывали совместно в одном ансамбле, определяя общие для этих кривых значения параметров изотермы α_{∞} и K и индивидуальные для каждой кривой значения эффективных параметров δ и β . Полученные значения параметров для образцов адсорбента с различной плотностью ρ приведены в таблице. Рядом указаны погрешности в процентах, вычисленные при доверительной вероятности 0.95.

Сравнивая значения параметров изотермы α_{∞} и K для различных образцов между собой и с приведенными выше равновесными значениями, можно сделать вывод, что предельные емкости адсорбента α_{∞} практически совпадают, но значения K заметно отличаются друг от друга и от равновесного значения, хотя порядок величины один и тот же. При этом не наблюдается явной корреляции между значениями K и ρ . Кинетические параметры δ для данного образца в опытах с разными G близки между собой и несколько отличаются для разных образцов, хотя и здесь не наблюдается корреляции между δ и ρ . Коэффициент массопереноса β возрастает с увеличением линейной скорости потока и тоже явным образом не коррелирует со значениями ρ .

Таким образом, выполненные эксперименты не выявили заметного влияния степени сжатия волоконного материала на кинетические параметры модели. Этот вывод может быть важен для дальнейшей разработки теории подобных сорбционных систем.

Разброс в найденных значениях кинетических параметров, по-видимому, связан в основном с варьированием индивидуальных свойств образцов адсорбента, обусловленных случайными отклонениями текстуры исходного материала и режима выщелачивания при приготовлении опытной партии образцов. Отметим также наличие корреляции между наблюдаемыми значениями K и δ : чем больше K , тем выше δ . Можно предположить, что такая корреляция возникает вследствие недостаточно точного описания для малых давлений паров воды как адсорбционного равновесия с помощью изотермы Ленгмюра, так и кинетики процесса адсорбции с использованием параметра δ .

На рис. 2 изображены экспериментальные и расчетные выходные кривые для образца адсорбента с "насыпной" массой $\rho = 0.23$. Следует

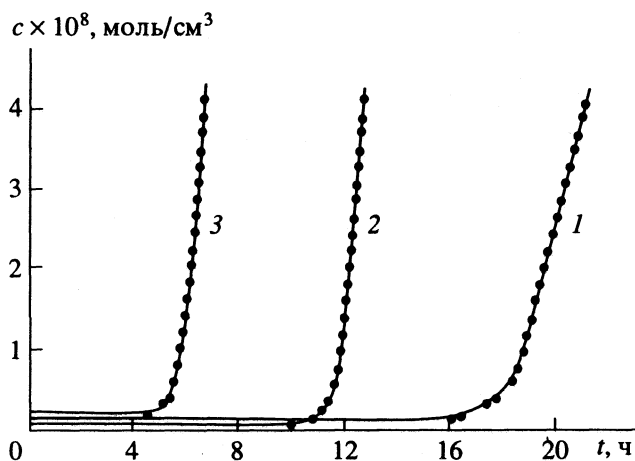


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные выходные кривые для образца адсорбента с кажущейся плотностью $\rho = 0.23$ г/см³ при значениях G : 1 - 25, 2 - 50, 3 - 100 см³/мин.

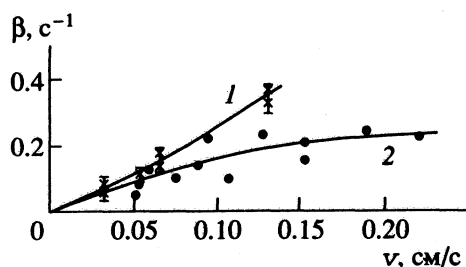


Рис. 3. Зависимости коэффициента массопереноса β от линейной скорости газа при адсорбции H_2O (1) (с указанием погрешности β) и SO_2 (2).

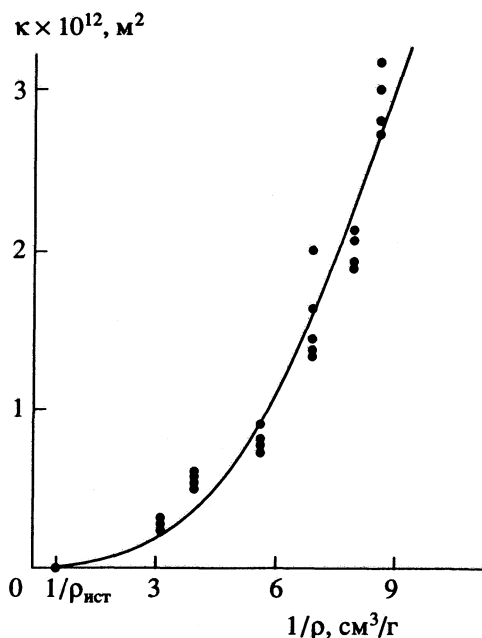


Рис. 4. Зависимость коэффициента фильтрационной проницаемости сжатого слоя адсорбента от величины его удельного объема.

отметить хорошее описание моделью всех серий кривых для отдельных образцов. Для найденных значений параметров проведено контрольное сравнение решений полной модели (1) - (4) и приближения стационарного фронта, которое показало, что эти решения совпадают.

Интересно сравнить полученные результаты с данными по сорбции сернистого газа на базальтовом адсорбенте [3], учитывая, что линейные скорости газа в указанных экспериментах одного порядка. Так, для паров воды среднее значение δ для трех исследованных образцов составляет 0.20, а для сернистого газа – $\delta = 0.28$. На рис. 3 изображены зависимости коэффициента массопереноса β от линейной скорости газа v для сорбции паров воды и сернистого газа, на которых экспе-

риментальные точки аппроксимированы графиками подобранных методом МНК кубических многочленов. Как значения δ , так и значения β для этих систем неплохо согласуются между собой (учитывая более высокую диффузионную подвижность паров воды), несмотря на значительные отличия в математическом описании систем: адсорбционное равновесие SO_2 характеризовалось изотермой Фрейндлиха, и в условиях экспериментов с SO_2 режим параллельного переноса сорбционного фронта не успевал устанавливаться.

ФИЛЬТРАЦИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СЛОЯ ВОЛОКОННОГО АДсорбЕНТА

Измерения проницаемости проводили в том же экспериментальном модуле, в котором снимали выходные кривые, на образцах массой 2 г. В качестве фильтрующегося газа использовали аргон. Было проведено шесть серий измерений проницаемости войлока при различных степенях его сжатия. Кажущаяся плотность материала изменялась в интервале 0.117 - 0.332 г/см³. В каждой серии при фиксированной толщине войлока регистрировали перепад давления для различных объемных расходов газа, которые варьировали от 20 до 200 см³/мин.

Коэффициент проницаемости k рассчитывали по формуле Дарси

$$k = \mu l G / (s \Delta p),$$

где μ – динамическая вязкость газа, кг/(м с); Δp – перепад давления, Па. Значения k для образцов с различной степенью сжатия представлены на рис. 4 в виде зависимости от удельного объема материала $1/\rho$. С достаточной точностью экспериментальная кривая аппроксимируется зависимостью

$$k = 1.56 \times 10^{-14} (1/\rho - 1/\rho_{\text{ист}})^{2.47},$$

где $\rho_{\text{ист}}$ – предельная плотность материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Железнов А.В., Калинин Э.А., Бекман И.Н., Сафонов М.С. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1277.
2. Зюзин А.Ю., Бельнов В.К., Бекман И.Н. и др. // Там же. 1992. Т. 66. № 5. С. 1281.
3. Бельнов В.К., Сафонов М.С., Зюзин А.Ю. и др. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 582.
4. Щербак Т.И., Бекман И.Н., Железнов А.В. и др. Способ получения сорбента для очистки газов: А. с. 1528553 СССР // Б. И. 1989. № 46.
5. Сафонов М.С., Бельнов В.К., Воскресенский Н.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2322.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.14

РОЛЬ АДСОРБЦИИ ИОДА НА СТЕНКАХ РЕАКТОРА В ФОТОИНДУЦИРОВАННОМ НЕРАВНОВЕСНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В РЕАКЦИИ БРИГГСА–РАУШЕРА

© 1994 г. Д. П. Мелихов, В. К. Ванаг

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

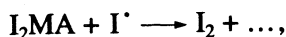
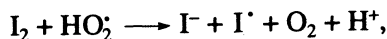
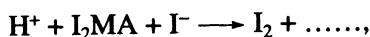
Поступила в редакцию 08.09.93 г.

Измерены периоды индукции фотоиндуцированного неравновесного фазового перехода (I) $\rightarrow$ (II) в реакции Бриггса–Раушера как в хорошо перемешиваемом реакторе, так и в искусственно созданных неперемешиваемых областях реактора. Показано, что при отсутствии перемешивания зарождение новой фазы (II) происходит случайным образом в произвольной точке объема и не инициируется стенками реактора. Экспериментально оценена величина адсорбции иода из водного раствора на стеклянную поверхность. Полученные результаты исключают предполагавшуюся ранее адсорбцию иода на стенках реактора как первопричину эффектов перемешивания в неравновесном фазовом переходе (I) $\rightarrow$ (II).

Эффекты перемешивания в нелинейных динамических химических системах в последнее время интенсивно исследуются [1 - 17]. Это связано, во-первых, с необходимостью уточнения механизмов ряда колебательных реакций, таких как реакция Белоусова–Жаботинского (БЖ) [18, 19], реакция Бриггса–Раушера (БР) [20, 21] или хлоритных осцилляторов [13, 22], а во-вторых, с изучением фундаментальных закономерностей сопряжения гидродинамических мод с химическими реакциями. Наиболее чувствительными к взаимодействиям “реакция–молекулярная диффузия” и “реакция–турбулентное перемешивание” являются неравновесные фазовые переходы в химических динамических системах и некоторые колебательные реакции.

В работах [1, 2] нами описано ярко выраженное влияние интенсивности перемешивания на продолжительность индукционного периода (эффект перемешивания) при неравновесном фазовом переходе (I) $\rightarrow$ (II) в БР-реакции, протекающей в непроточном реакторе. Переход (I) $\rightarrow$ (II), подробно описанный нами в [21, 23], представляет собой фотоиндуцированное, автокаталитическое производство иода и иодида, начинающееся в состоянии (I) (обедненного I_2 и I^-) и заканчивающееся в состоянии (II) (обогащенное I_2 и I^-).

Был предложен следующий механизм этого перехода [21], который здесь приведем в упрощенном виде:



здесь I_2MA – диодпроизводное малоновой кислоты.

Состояние (I) получается при определенных начальных концентрациях реагентов после окончания колебаний (переход (0) $\rightarrow$ (I)). Одним из основных параметров при получении состояния (I) является отношение $\alpha = [MA]_0/[IO_3^-]_0$. В зависимости от того, больше или меньше α некоторого критического числа α_{cr} , колебания заканчиваются либо переходом в состояние (I), либо, минуя состояние (I), сразу в состояние (II). Отметим, что если $\alpha/\alpha_{cr} \leq 1.1$, то переход (I) $\rightarrow$ (II) может произойти и в полной темноте. Однако в этих условиях продолжительность индукционного периода резко увеличивается и может достигать часа и более.

Имеется несколько интерпретаций эффекта перемешивания в непроточном реакторе. Перемешивание может влиять: а) на концентрацию растворенного кислорода в результате обмена с атмосферой через межфазную границу жидкость–газ [9, 24], б) на скорость “испарения” летучих интермедиатов, таких как молекулярный бром или иод, что бывает особенно заметно при продувании растворов инертными газами [10], в) на величину адсорбции интермедиатов на гидрофобной поверхности реактора [3, 12] и, наконец, г) на существование объемных микрогетерогенностей (зародышей), вызванных флуктуациями концентраций интермедиатов и скоростей быстрых химических реакций [1, 2, 5, 6, 12, 13, 17]. Как нами предположено в работах [1, 2], в таких зародышах, размер которых не превосходит 100 мкм, из-за временного понижения концентрации ингибитора ниже критического уровня могут начинаться автокаталитические реакции задолго до наблюдаемого перехода (I) $\rightarrow$ (II).

Продувка реактора аргоном позволила исключить первые две из вышеперечисленных причин влияния перемешивания на индукционный период, предшествующий (I) $\rightarrow$ (II) переходу [1]. Однако обнаруженный нами ранее эффект перемешивания был получен при использовании тефлоновой кюветы [1, 2]. Благодаря своей гидрофобности стенки такой кюветы приобретают способность адсорбировать из раствора неполярные вещества (такие как I_2 , Br_2). В работе [3] влияние перемешивания на колебательную БЖ реакцию полностью объясняется адсорбцией Br_2 на тефлоновых поверхностях кюветы и магнитной мешалки.

Чтобы выяснить влияние на динамику перехода (I) $\rightarrow$ (II) возможной адсорбции иода стенками реактора в данной работе БР реакция проводилась в стеклянных реакторах со стеклянной мешалкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реагенты: H_2SO_4 , малоновая кислота (МА), KIO_3 , $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, H_2O_2 (без стабилизирующих добавок), кристаллический иод, все реагенты классификации "ч. д. а.". Малоновую кислоту очищали перекристаллизацией из ацетона [25]. Начальные концентрации реагентов для БР реакции были такими же как и в работах [1, 2]: $[H_2SO_4]_0 = 0.1$ М, $[H_2O_2]_0 = 0.61$ М, $[Mn^{2+}]_0 = 0.035$ М, $[MA]_0 = 0.06$ М, $[KIO_3]_0 = 0.0225$ М. Эти концентрации обеспечивают $\alpha = 2.7$, которая на 5% больше бифуркационного значения α_{cr} . Реакцию инициировали добавлением раствора Mn^{2+} к смеси растворов H_2SO_4 , H_2O_2 , МА, KIO_3 при интенсивном перемешивании.

Реакцию проводили или в открытом стеклянном бюксе диаметром 2.8 см и высотой 3.5 см, или в спектрофотометрической стеклянной кювете прямоугольного сечения 2×2.2 см² и высотой 3.2 см. Перемешивание осуществляли стеклянной однолопастной механической мешалкой с размахом лопасти 0.65 см (см. рис. 1). Для создания в реакторе неперемешиваемых областей использовали стеклянные трубки высотой 10 см со внутренним диаметром 2.5 мм и 1 мм.

Контроль за реакцией в реакторе осуществляли как спектрофотометрически на длине волны $\lambda = 460$ нм, регистрируя $[I_2]$, коэффициент экстинкции $\epsilon = 745$ М⁻¹ см⁻¹, так и потенциометрически по потенциалу Pt-электрода (Radelkis). За реакцией в трубках наблюдали как визуально по характерной желтой окраске иода, так и с помощью самодельного проволочного Pt-электрода диаметром 0.2 мм, выступающего на 2 см из стеклянного капилляра. В качестве электрода сравнения применяли хлорсеребряный электрод, соеди-

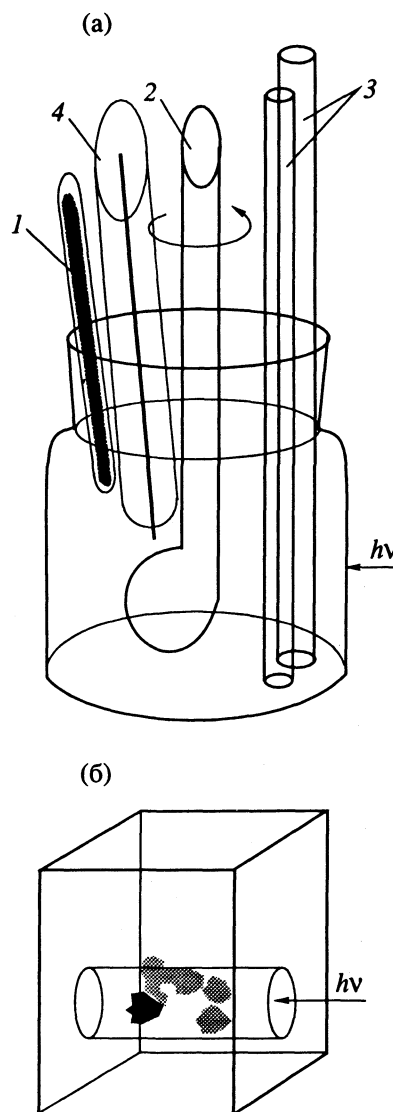


Рис. 1. Внешний вид цилиндрического реактора (а): 1 – соляной мостик электрода сравнения, 2 – мешалка, 3 – стеклянные трубки, 4 – Pt-электрод и реактор прямоугольного сечения (б), в котором темными пятнами изображены очаги появления фазы (II).

ненный с бюксом соляным мостиком из насыщенного раствора Na_2SO_4 .

Для фотоинициации (I) $\rightarrow$ (II) перехода использовали снабженную водяным фильтром лампу накаливания (100 Вт) с иодным циклом, стабилизированную по току с точностью до 0.05%.

Для оценки удельной адсорбции I_2 на стекле был применен метод, аналогичный адсорбционному методу изучения двойного электрического слоя [26], основанного на использовании электродов с сильно развитыми поверхностями. Метод позволяет измерить традиционными аналитическими методами (например, титриметрически или фотометрически) изменение концентрации иона в растворе, обусловленное его адсорбцией.

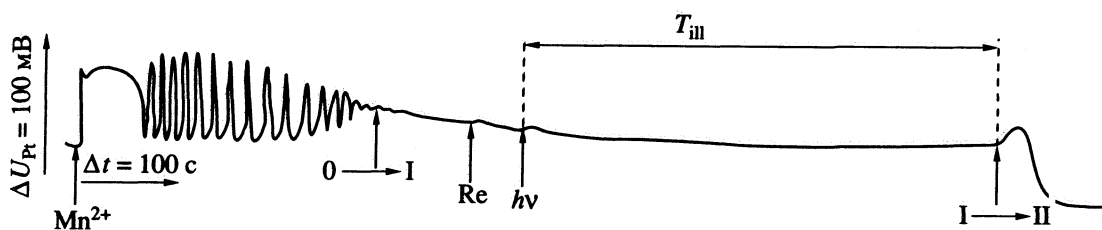


Рис. 2. Характерная кинетическая кривая реакции Бриггса–Раушера. Концентрации реагентов приведены в тексте. Стрелки “ Mn^{2+} ”, “ $0 \rightarrow \text{I}$ ”, “Re”, “ $h\nu$ ” и “ $\text{I} \rightarrow \text{II}$ ” обозначают моменты добавления раствора соли марганца, (0) $\rightarrow$ (I) перехода, установления нужной скорости вращения мешалки, включения света и начала (I) $\rightarrow$ (II) перехода соответственно.

Нами был использован кремнезем Силохром С-80 состава $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ с размером частиц порядка 0.5 мкм и размером пор 500 Å. Удельная поверхность этого кремнезема равнялась 92 м²/г. При измерении изменения оптической плотности раствора иода применяли прецезионный спектрофотометр UVIDEC-610 (Jasco), обеспечивающий точность измерения не хуже 0.001 оптической единицы.

Температуру с точностью до 0.5 К поддерживали постоянной при 22°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерная кинетика реакции Бриггса–Раушера, записанная по потенциалу Pt-электрода, представлена на рис. 2. Спустя 130 с после окончания колебаний (переход (0) $\rightarrow$ (I)) мы или оставляли предварительно установленную высокую скорость вращения мешалки (≈ 15 Гц), или уменьшали ее вплоть до полного выключения. Еще через 20 с начинали фотоиницирование. Во всех экспериментах мерой эффекта перемешивания являлось время t_{III} с момента начала освещения до начала (I) $\rightarrow$ (II) перехода (см. рис. 2).

Оказалось, что так же как и в случае использования тefлонового реактора [1, 2], при уменьшении интенсивности перемешивания раствора время t_{III} также уменьшается. Так, например, в случае использования цилиндрического реактора время t_{III} при интенсивном перемешивании (≈ 15 Гц) равнялось 200 с, а при выключении перемешивания $t_{\text{III}} \approx 25 - 30$ с. Зависимости t_{III} от интенсивности перемешивания как для цилиндрического реактора, так и для прямоугольного будут представлены в следующей работе. В данной же работе мы проанализируем возможную адсорбцию I_2 на стенках реактора как причину эффекта перемешивания.

Чтобы выяснить роль стенок реактора в зарождении фазы (II), мы проводили БР реакцию в кювете прямоугольного сечения, освещая ее узким (3 - 5 мм в диаметре), проходящим по центру кюветы пучком света (см. рис. 16) при убранной из реактора через 130 с после окончания колебаний мешалке. Визуальные наблюдения за

образованием окрашенных областей фазы (II) показали, что они образуются в объеме случайным образом на пути светового луча. Пристеночные слои жидкости, через которые проходил свет, не являлись иницирующими. От образовавшихся в освещенной части реактора окрашенных областей волна переключения (I) $\rightarrow$ (II) медленно (порядка 3 - 5 мм/мин) распространяется в не освещенные лучом части реактора.

В другой серии экспериментов для создания в перемешиваемом растворе неперемешиваемых областей опускали в реактор узкие стеклянные трубки так, чтобы они находились в освещенной зоне (расфокусированный луч). Трубки вставляли непосредственно перед включением света. Если бы стенки трубок в силу возможной адсорбции на них молекулярного иода инициировали (I) $\rightarrow$ (II) переход, то в более узкой трубке переход должен был бы начинаться раньше из-за увеличения отношения поверхность/объем. Эксперименты показали, что время t_{III} не зависело от диаметра трубок и совпадало со временем t_{III} для неперемешиваемого реактора.

На основании этих экспериментов можно сделать вывод о том, что возможная адсорбция иода на поверхности стенок реактора не может являться причиной эффекта перемешивания.

Чтобы количественно обосновать этот вывод, мы экспериментально определили величину адсорбции I_2 на поверхности Силохрома, предполагая при этом, что величина удельной адсорбции на гладких стеклянных стенках реактора не превосходит соответствующую величину для Силохрома. Адсорбцию иода на Силохроме определяли по уменьшению оптической плотности исходного 1 мМ раствора иода в воде после 20 мин перемешивания 11.5 мл этого раствора с 4.12 г высушенного Силохрома в сосуде с притертой пробкой, уменьшающей улетучивание иода. Так как полностью предотвратить улетучивание иода в ходе эксперимента оказалось невозможным, то мы получили только верхний предел удельной адсорбции A , который оказался равен

$$A = \frac{\Delta c V}{s} = (2 - 5) \times 10^{-9} \text{ моль/м}^2,$$

где Δc – изменение концентрации иода в результате добавления Силохрома, имеющего суммарную поверхность s , V – объем раствора. Величина A не превосходит 0.001% от монослойного заполнения поверхности. Считая, что весь адсорбированный иод содержится в слое порядка длины связи I–I, равной $\delta = 10 \text{ \AA}$, находим, что концентрация I_2 в этом слое не превышает величины

$$A/\delta = (2 - 5) \times 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Полученная оценка почти не отличается от объемной концентрации иода в растворе, из которого происходила адсорбция (1 мМ). То есть концентрация I_2 в адсорбционном слое если и превосходит объемную, то не более чем в 2 - 5 раз. Так как удельная адсорбция при низких степенях заполнения поверхности пропорциональна объемной концентрации (изотерма Ленгмюра), то и при низких концентрациях I_2 , как в фазе (I) реакции БР, это соотношение должно сохраняться. Такая оценка свидетельствует об отсутствии сколь-либо значимой адсорбции иода на стеклянной поверхности. К аналогичному выводу пришли авторы работы [27], которые радиоизотопным методом определяли адсорбцию возогнанного кристаллического иода на поверхность кварцевых трубок.

Полученные результаты позволяют подтвердить выдвинутое в работе [1] предположение о том, что при неравновесном фазовом переходе в реакции БР роль центров зарождения фазы (II), скорее всего, выполняют объемные флуктуации концентраций интермедиатов реакции, а величина этих флуктуаций зависит от сопряжения гидродинамических мод и химических реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 93-03-4090).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vanag V.K., Alfimov M.V. // J. Phys. Chem. 1992. V. 97. P. 1884.
2. Ванаг В.К., Айт А.О. // Журн. физ. химии. В печати.
3. Pojman J.A., Dedeaux H., Fortenberry D. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7331.
4. Hauser M.J.B., Lebender D., Schneider F.W. // Ibid. 1992. V. 96. P. 9332.
5. Schneider F.W., Münster A.F. // Ibid. 1991. V. 95. P. 2130.
6. Ruoff P. // Ibid. 1993. V. 97. P. 6405.
7. Ruoff P. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 90. P. 76.
8. Sevcik P., Adamcikova I. // Ibid. 1988. V. 146. P. 419.
9. Li R.S., Li J. // Ibid. 1988. V. 144. P. 96.
10. Lopez-Tomas L., Sagues F. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 701.
11. Noszticzus Z., Bodnar Z., Garamszegi L., Wittmann M. // Ibid. 1991. V. 95. P. 6575.
12. Menzinger M., Jankowski P. // Ibid. 1990. V. 94. P. 4123.
13. Menzinger M., Dutt A.K. // Ibid. 1990. V. 94. P. 4510.
14. Ganapathisubramanian N. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 3005.
15. Ali F., Menzinger M. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 1511.
16. Luo Y., Epstein I.R. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 5733.
17. Györgyi L., Field R.J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 1220.
18. Белоусов Б.П. // Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургер. М.: Мир, 1988. С. 648 - 656.
19. Жаботинский А.М. // Биофизика. 1964. Т. 9. С. 306.
20. Briggs T.S., Rausher W.C. // J. Chem. Educ. 1973. V. 50. P. 496.
21. Vanag V.K. // J. Chem. Biochem. Kinetics. 1993. V. 2. P. 9.
22. Lengyel I., Li J., Epstein I.R. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7032.
23. Vanag V.K., Alfimov M.V. // Ibid. 1993. V. 97. P. 1878.
24. Menzinger M., Jankowski P. // Ibid. 1986. V. 90. P. 1217.
25. Noszticzus Z., McCormick W.D., Swinney H.L. // Ibid. 1987. V. 91. P. 5129.
26. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983. С. 40.
27. Gaeggeler H. // Radiochimica Acta. 1986. V. 40. P. 137.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 542.8

ВЫДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В КАНАЛЕ 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 численного моделирования и экспериментов по изучению процесса энерговыделения в канале микроразряда. Получены распределения плотности потерь энергии в канале микроразряда, эпюры средних потерь вдоль разрядного промежутка и изменения температуры в канале после прохождения разряда. Показано, что эти распределения крайне неоднородны – наибольшее количество энергии выделяется в катодном слое и в центре разрядного промежутка; среднее по каналу изменение температуры газа для диэлектрика типа стекол составляет ~5 К, в катодном слое – 200 К; при росте погонной емкости диэлектрика температура в канале также возрастает. Сделан вывод, что найденные профили энерговыделения свидетельствуют о выделении ~40% энергии непосредственно у поверхности электродов и ее эффективном выводе из зоны разряда.

Барьерный разряд (БР) изменяет состояние газовой среды и инициирует целевые процессы в ней – излучение, химические реакции и т.д. Количество энергии, выделенной в барьерном разряде или в канале микроразряда как составной его части, является мерой воздействия разряда на среду. При моделировании БР полученные распределения напряженности электрического поля и концентраций заряженных частиц позволяют изучить этот вопрос достаточно детально.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В КАНАЛЕ МИКРОРАЗРЯДА

Энергия в канале микроразряда начинает выделяться с появлением первых электронов в разрядном промежутке. Максимум тока в канале достигается после формирования катодного слоя (~14 нс, рис. 1). Поэтому практически весь заряд в канале переносится, и соответственно выделение энергии происходит после образования катодного слоя (рис. 2). Общее количество энергии, выделяемой в канале при диэлектрической постоянной среды $\epsilon = 5$, достигает 5 мкДж (при величине разрядного промежутка $d = 1$ мм и толщине диэлектрика $l = 3$ мм). С ростом ϵ до 50 она возрастает до 25 мкДж; ~80% этой энергии потеряно электронами, а 20% связано с интенсивными ионными процессами в катодном слое (рис. 2).

Распределение плотности выделенной в канале энергии приведено на рис. 3. Наблюдаются две области максимального энерговыделения: непосредственно в катодном слое и в середине разрядного промежутка. Заметное выделение энергии в канале микроразряда, как следует из рис. 2, начинается с момента формирования катодного слоя. В это время проводимость канала достигает

максимальной величины, а напряженность поля уменьшается вдвое по сравнению с начальным уровнем (рис. 4а). Но вследствие высокой концентрации заряженных частиц на оси канала наибольшая плотность энерговыделения после прекращения тока достигается именно на оси. Основное же количество энергии выделяется вдали от оси, так как при интегрировании плотности энергии по объему канала

$$W = 2\pi \iint wr dr dz \quad (1)$$

площадь колец, в которых происходит интегрирование, растет с увеличением радиуса. По этой причине максимальное энерговыделение в канале происходит в зонах, где плотность выделенной энергии еще заметно больше нуля, а радиус уже достаточно велик (рис. 5).

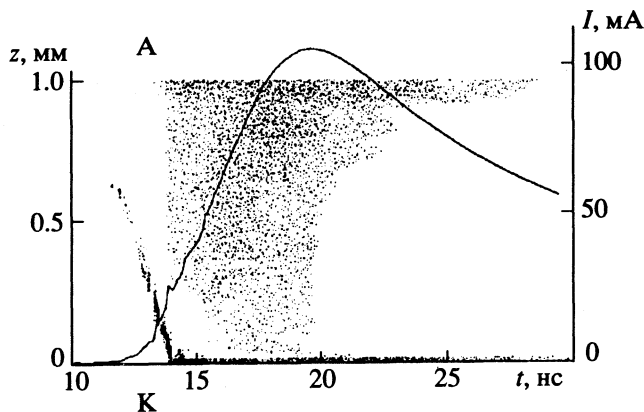


Рис. 1. Смоделированные "streak"-фотографии канала микроразряда и ток в канале в соответствующие моменты времени; А – анод, К – катод.

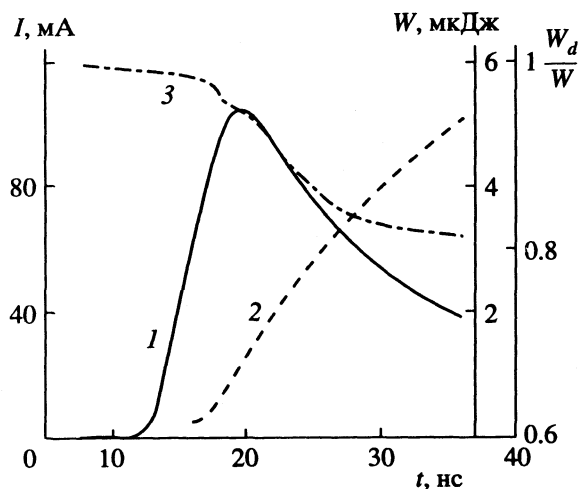


Рис. 2. Ток (1), энергия (2) и доля энергии, потерянная электронами, (3) в канале микро разряда.

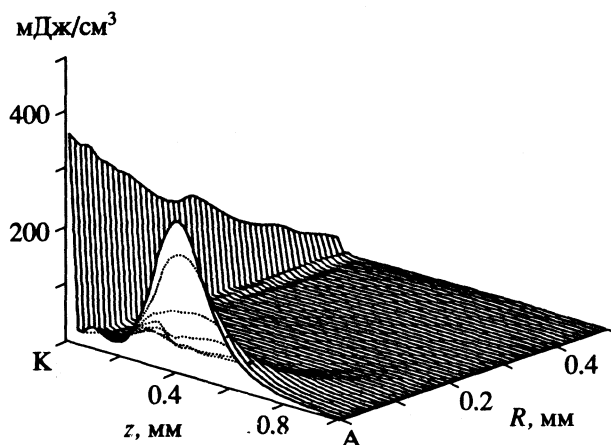


Рис. 3. Плотность выделения энергии в канале микро разряда при $\epsilon = 5$, $t = 32.3$ нс.

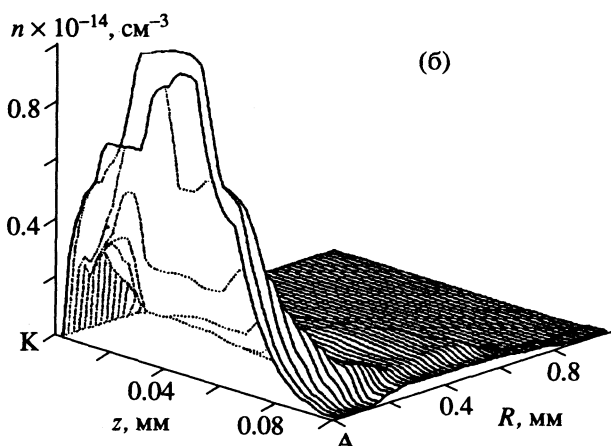
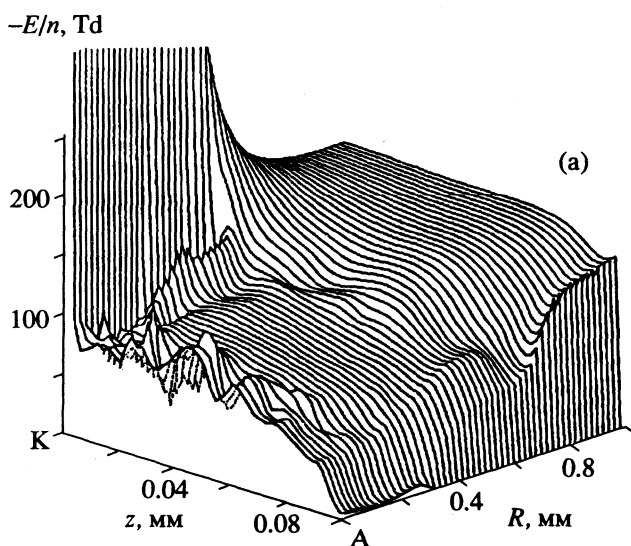


Рис. 4. Распределения напряженности поля (а) и концентрации электронов (б) в канале микро разряда в момент максимума тока в канале.

Таким образом, после появления катодного слоя основное количество энергии выделяется на “склоне” распределения концентрации электронов (рис. 4б) – там, где напряженность электрического поля несколько выше, чем на оси канала. У анода, где осевший на диэлектрике заряд приводит к появлению заметного радиального движения электронов вдоль анода [1], выделение энергии происходит на значительном удалении от оси.

Указанные специфические детали развития процессов в канале микро разряда особенно интересны, если исследуются прикладные аспекты барьерного разряда, в частности в случае изучения его в качестве генератора озона. Как правило, константы скорости взаимодействия электронов

с молекулами (возбуждения, ионизации, диссоциации и т.д.) экспоненциально зависят от напряженности электрического поля. По этой причине удаленные от оси части канала микро разряда, в том числе и области вблизи анода, могут оказаться областями с максимальным выходом целевого продукта.

К примеру, при расчете диссоциации молекул кислорода в канале распределение плотности атомов кислорода оказалось по форме очень похожим на распределение плотности энергоделения (рис. 3). Однако интегрирование атомов кислорода по сечению канала привело к неожиданному профилю их распределения вдоль разрядного промежутка (рис. 6), появлению максимума

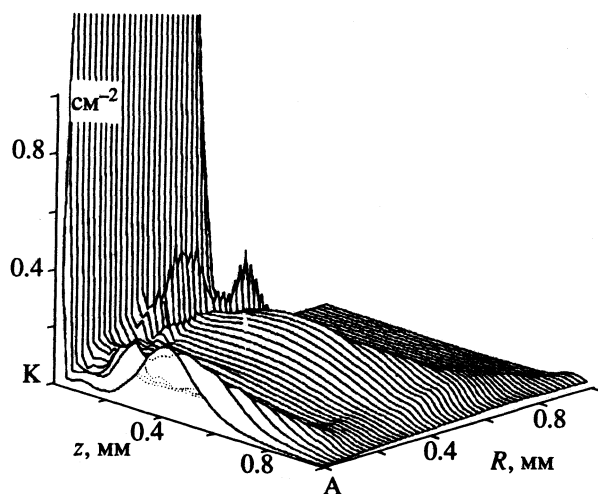


Рис. 5. Распределение количества энергии, выделенной в канале, по его сечению при $t = 32.3$ нс.

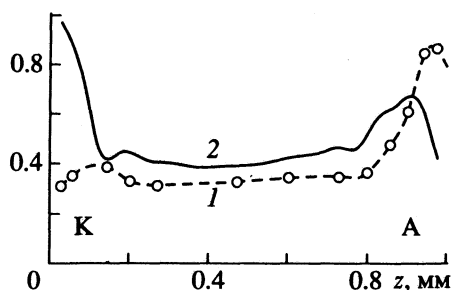


Рис. 6. Профиль полного количества (отн. ед.) молекул озона (1, эксперимент [2]) и атомов кислорода (2, расчет) вдоль разрядного промежутка.

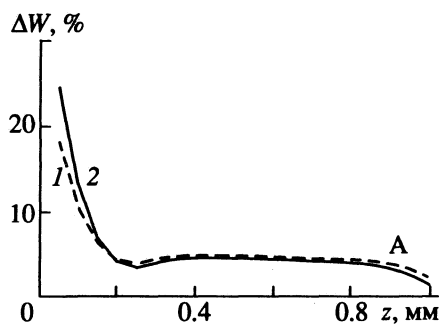


Рис. 7. Распределение энергии, выделенной в канале, вдоль разрядного промежутка. Приведено количество энергии, выделенной в сечении канала микро-разряда толщиной 0.05 мм в процентах ко всем потерям при 17.9 (1) и 32.3 нс (2).

вблизи анода. Такие распределения наблюдались и экспериментально [2], но согласно расчетам, профиль выделения энергии вдоль разрядного промежутка имеет минимум вблизи анода (рис. 7). Появление этого максимума в распределении количества атомов кислорода вдоль разрядного промежутка объясняется тем, что диссоциация молекулярного кислорода происходит в основном

вблизи анода и вдали от оси канала (рис. 8). И хотя концентрация электронов в этих областях низкая, и по этой причине энергосвечение незначительно (рис. 7), в связи с более высоким уровнем напряженности электрического поля константа скорости диссоциации в несколько раз выше, чем на оси канала, т.е. в этих областях происходит экспоненциальное увеличение выхода целевого продукта по сравнению с наблюдаемым в ядре положительного столба микро-разряда.

Радиальное движение электронов вблизи анода приводит к растягиванию области усиления эффективности диссоциации молекул кислорода и сопровождается образованием зоны с заметными концентрациями атомарного кислорода значительных размеров (в 2 - 3 раза больше диаметра канала). Эти особенности распределения атомарного кислорода в разрядном промежутке и приводят к появлению максимума в количестве атомов кислорода в области с наименьшим энергосвечением в канале (рис. 6 и 7).

Энергосвечение в катодном слое связано со значительными плотностями ионного тока в нем, так как концентрация электронов здесь на несколько порядков ниже, чем ионов. Выделенная в канале энергия неравномерно распределена по внутренним степеням молекул, а также затрачена на ионизацию, диссоциацию и т.д. Как правило, неупругие потери так же как и доля энергии, затраченной на химические превращения, не являются основной частью суммы потерь. Так как теплоемкость воздуха в нормальных условиях равна 0.9 мДж/см^3 , то распределение температуры в канале микро-разряда численно будет близко к приведенному на рис. 3. В таком случае ее максимальное значение находится непосредственно у катода и достигает 200 К (при $\epsilon = 5$). Среднее по сечению канала микро-разряда изменение температуры также крайне неоднородно и распределено по разрядному промежутку соответственно данным рис. 9. Максимум в 200 К достигается у катода, но уже на расстоянии, составляющем менее 3% разрядного промежутка, температура падает до 5 К, что является, по сути дела, средним значением изменения температуры во всем канале микро-разряда после его окончания, за исключением области вблизи анода (рис. 9).

Согласно данным рис. 7 ~45% всей энергии в канале выделяется вблизи катода, на 15% разрядного промежутка, остальная часть энергии выделяется практически равномерно вдоль канала; т.е. 45% энергии, выделенной в канале, перейдет в систему охлаждения значительно скорее оставшейся части. По этой причине учет неоднородности тепловыделения в канале микро-разряда должен изменить результаты расчетов теплового режима работы озонаторов (основной сферы промышленного применения барьерного разряда).

ТЕПЛОПЕРЕНОС В КАНАЛЕ МИКРОРАЗРЯДА

Тепловыделение в барьерном разряде происходит в каналах микрозарядов; по этой причине расчет теплопереноса в разрядной зоне барьерного разряда должен проводиться в общем случае в трехмерном приближении. Однако в серии микрозарядов отдельные каналы появляются практически одновременно – разброс во времени меньше 100 нс. В то же время характерное время диффузии для разрядного промежутка в 1 мм – десятки миллисекунд. За это время даже при частоте в 50 Гц пройдет несколько серий. В силу указанного вполне обоснованным кажется одномерное приближение в расчете профиля температуры в разрядном промежутке. При этом единственная координата направлена перпендикулярно плоскости электродов.

Как правило, вдоль потока газа в разрядной зоне барьерного разряда устанавливаются условия стационарного теплообмена, когда скорости процессов тепловыделения в разряде и теплоотвода через электроды выравниваются. При этом средняя по разрядному промежутку температура не меняется вдоль потока. Расчеты теплопереноса в разрядном промежутке ранее проводились в предположении равномерного по разрядному объему тепловыделения. Такой расчет температуры в газе согласуется с экспериментом лишь при использовании коэффициента теплопроводности газа, в 2 - 2.5 раза превышающего табличную величину.

Различия между расчетом и экспериментом в [3, 4] можно объяснить неравномерностью тепловыделения по объему разрядной зоны. Учитывая приведенные данные, а также то, что анодом за период приложенного к электродам напряжения становятся оба электрода, будем считать, что максимум тепловыделения находится вблизи электродов. Оценим влияние неравномерного распределения тепловыделения следующим образом. Представим профиль тепловыделения в разрядном промежутке шириной d в виде двух “ступенек” высотой h и шириной b . Для симметричной задачи (оба электрода охлаждаются) максимум температуры достигается в центре разрядного промежутка. Распределение температур в разрядном промежутке является решением уравнения

$$d^2T/d^2z = -h(z)/\lambda, \quad (2)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, $0 < z < d/2$, $h(z) = 0$ вне ступенек шириной b и $h = h_0$ внутри них.

Граничными условиями являются соотношения

$$dT/dz(d/2) = 0; \quad T(0) = T_{ст}, \quad (3)$$

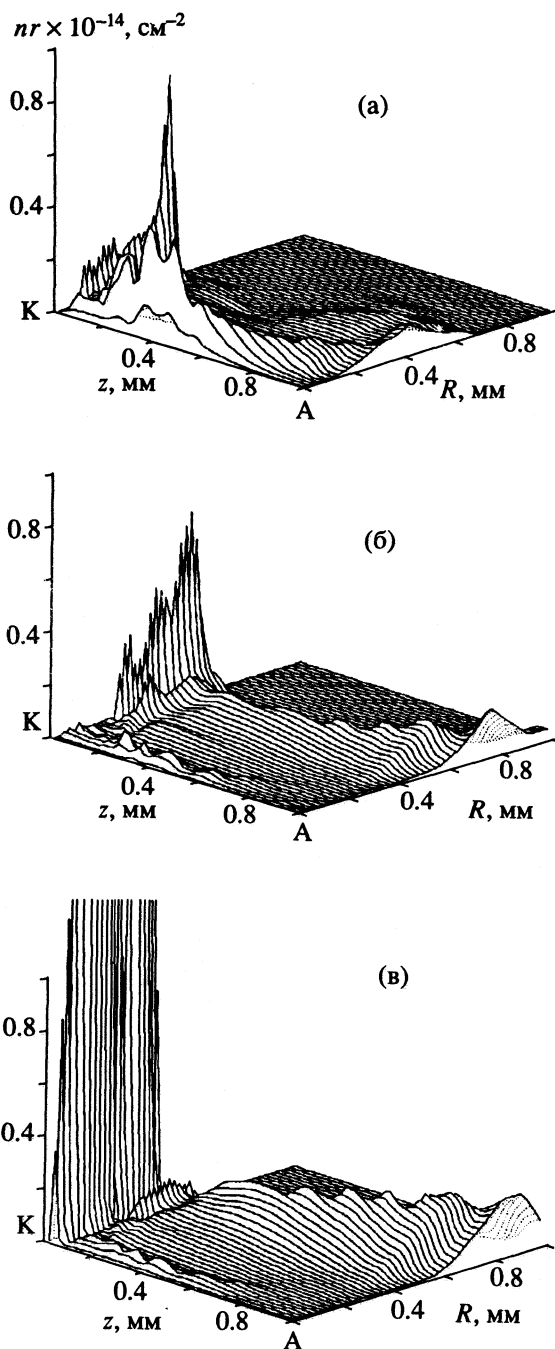


Рис. 8. Количество атомов кислорода, появившихся на единице сечения канала за интервалы времени от 0 до 12.3 нс (а), от 12.3 до 15.5 нс (б), от 15.5 до 17.5 нс (в).

где $T_{ст}$ – температура стенок. Определив среднее по промежутку тепловыделение как

$$h_{cp} = \frac{2}{d} \int h(z) dz = 2h_0b/d, \quad (4)$$

решение системы (2), (3) можно привести к виду

$$\Delta T = h_{cp}db/4\lambda. \quad (5)$$

Случай равномерного по разрядному промежутку тепловыделения отвечает условию $b = d/2$.

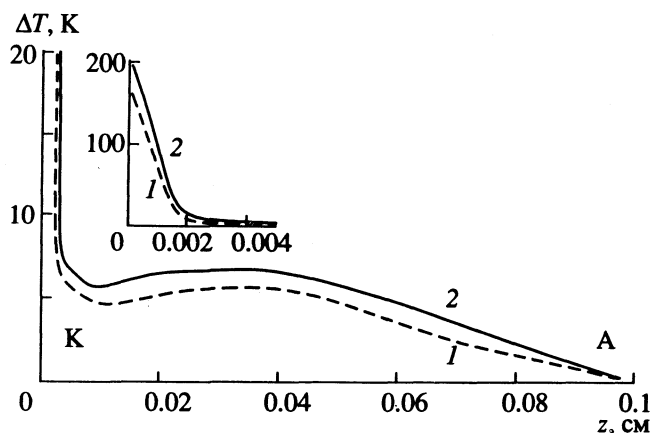


Рис. 9. Распределение среднего по сечению изменения температуры в канале микроразряда при $\epsilon = 5$, $t = 17.9$ (1) и 29.9 нс (2).

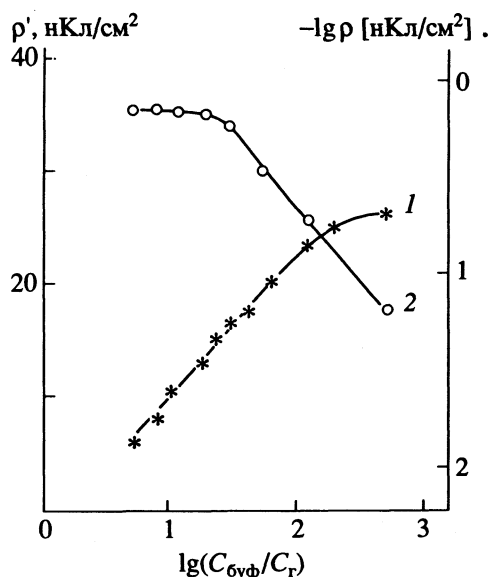


Рис. 10. Зависимости величины плотности переносимого заряда (1) и логарифма средней плотности заряда на электродах (2) от буферной емкости барьерного разряда.

При этом соотношение (5) совпадает с выражением (9) из [4].

Таким образом, определенные в работе [3] значения коэффициента теплопроводности являются эффективными (в том смысле, что отражают не только процесс теплопроводности, но и профиль тепловыделения). При этом значение $\lambda_{эф}$ в соответствии с (5) связано с λ соотношением

$$\lambda_{эф}/\lambda = d/2b. \quad (6)$$

Для распределения энерговыделения, представленного на рис. 7, это отношение составляет ~ 0.3 , т.е. температура в реальном барьерном разряде в 3 раза ниже при той же мощности разряда, чем в расчетах с однородным энерговыделением.

В рамках проведенных оценок для согласия экспериментальных результатов [3] с известными значениями λ для воздуха необходимо допустить, что зона тепловыделения в этих экспериментах составляла 40 - 50% от величины разрядного промежутка, т.е. вполне удовлетворительно соответствует данным рис. 7.

ПЛОТНОСТЬ МИКРОРАЗРЯДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ

Барьерный разряд – это совокупность микро-разрядов, распределенных по площади электродов. До сих пор приводились результаты расчетов, в которых напряжение на проводящих электродах оставалось постоянным, что соответствует случаю, когда источник питания обладает бесконечной полосой пропускания. При использовании такого идеального источника нет реальных физических причин, ограничивающих плотность микро-разрядов на поверхности электродов. В экспериментах частотная полоса источника всегда конечна и фактически в момент возникновения микро-разрядов напряжение на проводящих электродах несколько “проседает”. Величина этого падения напряжения определяется конкретными экспериментальными условиями.

Другим асимптотическим приближением к моделированию барьерного разряда в целом является подход, при котором допускается, что напряжение на проводящих поверхностях электродов падает по мере роста тока в каналах микро-разрядов, т.е. допущение конечности полосы питания источника. Взаимодействие между микро-разрядами в таком случае можно описать путем введения некоторого эффективного расстояния между микро-разрядами, определяемого конкретной геометрией разрядной ячейки. При большом расстоянии между микро-разрядами эффективная площадь, относящаяся к данному каналу, и следовательно, буферная емкость, параллельно подключенная к микро-разряду, больше. Чем больше величина буферной емкости, тем ближе напряжение на проводящих электродах барьерного разряда к постоянному, и в канале переносится больший заряд. При уменьшении указанного расстояния величина переносимого заряда тоже уменьшается вплоть до практического прекращения разряда в этом месте.

Моделирование данной ситуации было проведено в одномерном приближении [5]. При этом в модели появился новый параметр – отношение буферной емкости, шунтирующей канал микро-разряда, к емкости собственно канала ($C_{буф}/C_r$). Другими словами, указанный параметр есть отношение емкости части разрядной ячейки с радиусом, равным половине эффективного расстояния между каналами микро-разрядов, к емкости газового промежутка с площадью, равной сечению канала микро-разряда.

Как показали расчеты, увеличение параметра $C_{\text{буф}}/C_r$ приводит к росту амплитуды импульса тока и соответственно величины переносимого в канале заряда Q (рис. 10, кривая 1). Прекращение тока в канале микроразряда, безусловно, связано с падением средней напряженности в разрядном промежутке. При этом напряжение на внешних поверхностях электродов складывается из напряжения на разрядном промежутке и напряжения на диэлектрическом электроде. Поэтому падение средней напряженности на разрядном промежутке происходит, во-первых, из-за накопления заряда на поверхности диэлектрического электрода и, во-вторых, из-за падения напряжения на буферной емкости. При увеличении буферной емкости, начиная с некоторой величины, наблюдается “насыщение” переносимого заряда (рис. 10).

До этого момента величина переносимого заряда, в основном, определялась скоростью падения напряжения на проводящих электродах разрядной ячейки. При дальнейшем росте эффективной площади, относящейся к данному каналу, изменение напряжения на проводящих электродах становится незначительным, и прекращение переноса заряда в канале определяется только скоростью накопления заряда на диэлектрической поверхности.

Появление еще одного микроразряда в пределах эффективной площади данного микро-разряда маловероятно, так как напряженность поля на этом участке электрода ниже, чем на невозмущенных частях. Существующая воспроизводимость величины перенесенного заряда, возможно, объясняется своеобразной “борьбой за существование” – появление канала микро-разряда снижает среднюю напряженность поля в пределах “эффективной площади” и тем самым прекращает развитие других каналов.

Объективных критериев, позволяющих считать эффективное расстояние между каналами, нет. Ясно одно, если это расстояние слишком велико, каналы не взаимодействуют и возможно появление третьего канала между ними. Видимо, существует некая максимальная плотность перенесенного заряда на единицу площади электрода.

По крайней мере, результаты моделирования такой ситуации в одномерном приближении [5] свидетельствуют о существовании “плато” на кривой средней плотности заряда на электроде (кривая 2 рис. 10) при сближении каналов или (что то же самое) при уменьшении отношения $C_{\text{буф}}/C_r$, т.е. до определенного момента сближение каналов приводит к увеличению их плотности без заметного изменения переносимого в них заряда; при дальнейшем сближении наблюдается их взаимодействие, заключающееся в том, что уменьшение межканального расстояния приводит к более резкому падению переносимого заряда, чем эффективной площади. При этом средняя плотность заряда на единицу площади электрода остается практически без изменения (рис. 10). Все приведенные результаты получены в одномерном приближении и поэтому носят качественный характер. При расчетах диаметр канала принимался равным 0.3 мм. Интересно отметить, что по данным [6] соотношение $C_{\text{буф}}/C_r$ для обычных стекол при величине разрядного промежутка ~1 мм близко к 100 (величина, при которой на рис. 10 появляется “плато”).

Таким образом, проведенное моделирование барьерного разряда и процессов в отдельном микроразряде – структурном элементе этого разряда – позволили получить данные, недоступные для экспериментальных методов, и понять причины появления особенностей в существующих эмпирических результатах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гибалов В.И., Пич Г. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 931.
2. Heuser C., Pietsch G. // Proc. 6th Int. Sym. Plasma. Chem. 1983. № 3. P. 675.
3. Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 10. С. 2263.
4. Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М. // Там же. 1961. Т. 35. № 1. С. 181.
5. Гибалов В.И. // Там же. 1990. Т. 64. № 11. С. 2881.
6. Багиров М.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Баку, 1974.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 542.8

СИНТЕЗ ОЗОНА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 1994 г. В. И. Гибалов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Поступила в редакцию 02.08.93 г.

Приведены результаты экспериментального и численного исследований синтеза озона в барьерном разряде. Показано, что эффективность синтеза определяется напряженностью поля в центре разрядного промежутка в момент наибольшего выхода атомов кислорода и в ~2 раза ниже максимальной. Установлено падение эффективности синтеза с ростом плотности энерговыделения в канале микроразряда, что объяснено увеличением температуры в зоне синтеза. Приведены данные о влиянии геометрических и электротехнических параметров разрядной ячейки на кинетические кривые синтеза озона из кислорода, а также на выход озона и оксидов азота из разрядной зоны.

Синтез озона в барьерном разряде – один из немногих крупнотоннажных плазмохимических промышленных процессов. Использованию его в повседневной жизни способствовали прежде всего простота технической реализации барьерного разряда и большая по сравнению с другими методами получения озона эффективность. К настоящему времени основные моменты синтеза озона можно считать установленными вполне удовлетворительно. В то же время ряд стадий синтеза озона, особенно из воздуха, требует дальнейшей детализации.

ДИССОЦИАЦИЯ КИСЛОРОДА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИНТЕЗА ОЗОНА

Синтез озона начинается с образования атомарного кислорода в разрядной зоне, т.е. с диссоциации кислорода:



Диссоциация кислорода, как и последующий синтез озона, происходит в тех местах разрядного объема, где достигаются наибольшие концентрации электронов, – в каналах микроразрядов. Константа скорости диссоциации молекулярного кислорода, как и всех пороговых процессов, резко возрастает, когда средняя энергия электронов достигает пороговой величины (для диссоциации это происходит при напряженности поля от 100 до 200 Td), проходит через максимум и медленно растет при дальнейшем увеличении локальной напряженности поля. Так как полное число атомов кислорода в канале зависит как от напряженности электрического поля, так и от концентрации электронов, полное число молекул озона в таком синтезе (в экспериментах регистрируется именно эта величина) только в эффективном смысле отражает сложные распределения указанных параметров в канале микроразряда.

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости эффективности выхода озона в барьерном разряде от напряженности поля. Эксперименты проводились в условиях несамостоятельного разряда при низких давлениях в разрядном объеме [1, 2]. Плотность тока была низкой и возмущение поля в разрядном промежутке по оценкам не превышало в наихудшем случае 10 - 15%. По этой причине кривая эффективности синтеза озона на рис. 1 должна отражать все особенности кривой диссоциации молекулярного кислорода электронным ударом.

Пробой газового промежутка в барьерном разряде наступает при 150 - 200 Td. Поэтому эффективность синтеза озона в реальных озонаторах следует ожидать на уровне 150 - 200 г O₃/кВт ч (рис. 1). Но в промышленных условиях плотность тока и, следовательно, плотность выделенной в канале энергии значительно выше, чем в условиях экспериментов [1, 2]. С ростом же последней величина энергозатрат на синтез озона растет и при плотности ~100 мДж/см³ примерно удваивается (рис. 2). На рис. 2 по оси абсцисс приведена плотность выделения энергии в канале микроразряда, но не средняя величина в разрядной зоне.

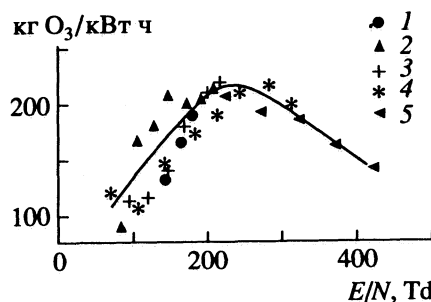


Рис. 1. Зависимость выхода озона от приведенной напряженности поля; значения d: 1 – 1.8, 2 – 1.5, 3 – 1.2, 4 – 0.9, 5 – 0.6 мм.

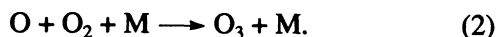
Отмеченное падение эффективности синтеза озона связано с тем, что при указанных плотностях энерговыведения наблюдается полномасштабное формирование канала микро разряда с катодным слоем и всеми сопутствующими особенностями [3, 4]. При этом основное количество атомов кислорода образуется в средней части канала микро разряда и в прианодной области (рис. 3), где напряженность электрического поля в ~ 2 раза ниже уровня непосредственно перед пробоем промежутка [4]. Снижением напряженности поля в зоне наибольшего выхода атомарного кислорода и объясняется падение эффективности синтеза озона при росте энерговыведения (рис. 2).

В экспериментах с импульсным питанием барьерного разряда [1], когда скорость нарастания напряжения достигает 0.5 кВ/нс и выше, падение напряженности поля в канале компенсируется внешним источником и остается на уровне или даже выше напряженности пробоя. В таком случае эффективность синтеза озона максимальна ($\sim 4 - 5$ Вт ч/кг O_3), что в ~ 2 раза выше наблюдаемой в озонаторах с "обычным" питанием.

Таким образом, отмеченное в экспериментах различие в предельной эффективности синтеза озона объясняется прежде всего пространственным распределением концентрации электронов и напряженности электрического поля в канале микро разряда. До образования катодного слоя напряженность поля максимальна и эффективность синтеза озона тоже максимальна (рис. 4). Основное же энерговыведение и соответственно основное количество атомов кислорода в канале наблюдаются после образования катодного слоя (рис. 4). Напряженность поля в ядре канала при этом падает до ~ 100 Тд [4] – уровня, при котором диссоциация молекулярного кислорода неэффективна (рис. 1), что и определяет рост энерготрат на синтез озона (рис. 4).

КИНЕТИКА СИНТЕЗА ОЗОНА В МИКРОРАЗРЯДЕ

В настоящее время имеется достаточно полное представление о кинетике образования озона в барьерном разряде в кислороде. Полный список содержит более 70 реакций. Константы скоростей многих из них являются функциями не только температуры, но и напряженности электрического поля. Однако в основном процессы разложения и образования озона определяются сравнительно небольшим числом реакций. Реакцией образования озона является



Появление О-атомов, участвующих в реакции (2), происходит в результате диссоциации молекул O_2 электронным ударом (1).

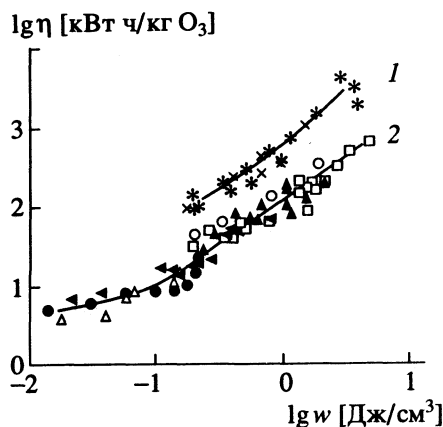


Рис. 2. Зависимости энерготрат на синтез озона от плотности вложенной в газ энергии: 1 – воздух, 2 – кислород.

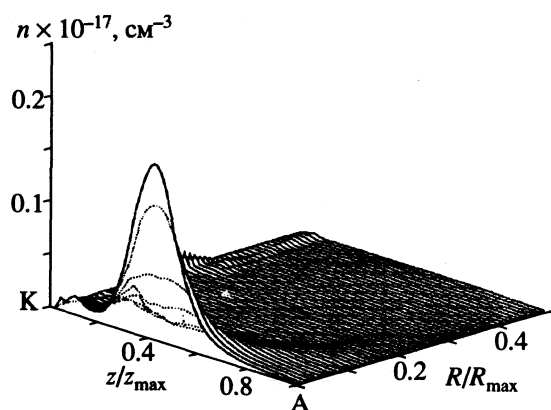


Рис. 3. Распределение плотности атомарного кислорода в канале микро разряда при $t = 32.3$ нс, $z_{\max} = 1.0$ мм, $R_{\max} = 0.5$ мм.

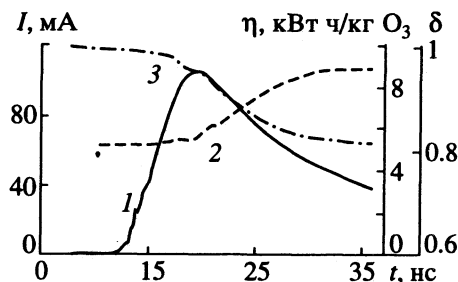


Рис. 4. Ток (1), энерготраты на синтез озона (2) и доля электронных потерь энергии в канале (3) в зависимости от времени.

В кинетике химических реакций в разрядном промежутке в кислороде могут быть выделены три последовательные стадии [5].

Стадия 1. Пробой разрядного промежутка, формирование канала микро разряда, появление в канале атомов кислорода. При $t = 40 - 100$ нс из канала исчезают электроны и практически заканчиваются ионно-молекулярные реакции.

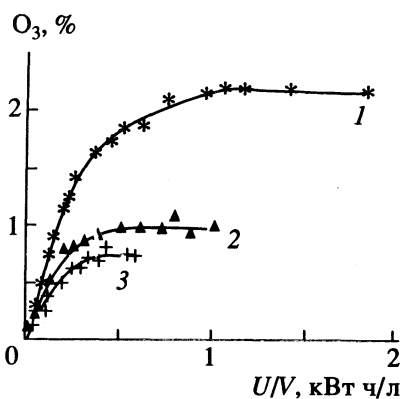


Рис. 5. Кинетические кривые синтеза озона в кислороде, $\epsilon = 150$. Величина разрядного промежутка: 1 - 0.2, 2 - 0.7, 3 - 1.35 мм.

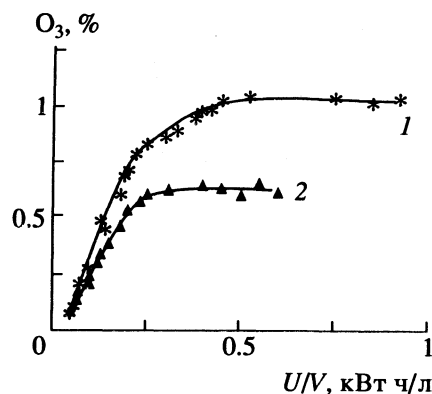


Рис. 6. Кинетические кривые синтеза озона в кислороде. Разрядный промежуток 0.7 мм, $\epsilon = 150$ (1) и 1000 (2).

Стадия 2. Протекание реакций возбужденных частиц, атомно-молекулярных реакций. При $t = 5 - 10$ мкс в канале микроразряда остаются лишь молекулы озона и синглетный молекулярный кислород [6].

Стадия 3. На этой стадии происходит выравнивание концентрации озона во всем разрядном объеме за счет диффузионных процессов. К этому же времени (1 - 10 мс) из объема исчезает синглетный кислород [6]. Обычно в барьерном разряде на третьей стадии наблюдается появление новой серии микроразрядов.

Практически во всех работах отмечалось, что большая часть молекул O_3 появляется в нерегистрируемом оптически колебательно-возбужденном состоянии, которое затем релаксирует к основному состоянию O_3 [6]. Наблюдаемое в экспериментах замедление образования O_3 после прохождения микроразряда вполне можно объяснить изменением коэффициента поглощения озона в возбужденном состоянии. Время же "образования" озона в этом случае является в действительности временем его колебательной релаксации и не превышает 10 - 15 мкс.

Таким образом, при малых начальных концентрациях озона его синтез определяется реакциями с атомарным кислородом и по этой причине следует сделать вывод о кинетической независимости отдельных микроразрядов в кислороде. Действительно, так как химические реакции в канале микроразряда заканчиваются к 8 - 15 мкс [5, 6], а интервал между сериями микроразрядов даже при повышенной частоте питания не меньше 100 мкс, каждый последующий разряд происходит в газе с завершенной химической кинетикой.

КИНЕТИКА СИНТЕЗА ОЗОНА В РАЗРЯДНОМ ПРОМЕЖУТКЕ

При исследовании процесса электросинтеза озона во всем разрядном промежутке было обнаружено, что определяющим параметром кинетики является плотность выделенной в газе энергии.

При низких концентрациях озона его выход прямопропорционален этому параметру. Но данная зависимость становится нелинейной при росте концентрации озона на выходе из озонатора: наблюдается так называемая стационарная концентрация озона (рис. 5), при которой рост удельной мощности разряда не приводит к увеличению концентрации озона. На рис. 5, 6 приведены кинетические кривые синтеза озона в озонаторе. Особенности и параметры этих кривых рассмотрены подробно в [7]. При синтезе озона из кислорода в обычных диэлектриках типа стекол с $\epsilon = 5 - 10$ стационарная концентрация озона выше (при хорошем охлаждении электродов она достигает 12 об. % [7]).

Уровень стационарной концентрации зависит от геометрии разрядного промежутка (рис. 5), температуры электродов, но в еще большей степени от величины диэлектрической проницаемости диэлектрика (рис. 6).

Причины существования стационарной концентрации неясны. Прежде всего, ее появление логично связать с реакциями разложения озона. В случае его синтеза из кислорода такая реакция только одна:



При комнатной температуре равновесие между реакциями (2) и (3) достигается при ~90%-ном содержании озона в смеси, что не соответствует существующим данным. По-видимому, причины прекращения синтеза озона в разрядной зоне при достижении стационарного уровня концентраций следует связывать не с существованием реакций его разложения, а с прекращением диссоциации молекулярного кислорода, т.е. наличие озона в заметных количествах модифицирует процесс развития канала микроразряда. В экспериментах, проведенных в несамостоятельном разряде в кислородно-озонных смесях, было обнаружено резкое

падение величины эффективного коэффициента размножения электронных лавин [1, 2]. Это явление можно объяснить следующим образом.

Во-первых, аномально высоким значением коэффициента прилипания электронов к озону. Для согласия с полученными данными его величина должна быть на порядок больше коэффициента ионизации электронов в кислороде. В таком случае уже при концентрациях $O_3 \sim 10\%$ в канале размножение электронов практически прекращается. Однако в экспериментах не наблюдается столь стремительного падения плотности тока в озонно-кислородных смесях.

Во-вторых, наличие озона в газе может существенным образом изменить среднюю энергию электронов. Обнаруженное в экспериментах уменьшение величины эффективного коэффициента размножения электронов с ростом концентрации озона удовлетворительно согласуется с расчетными данными, если средняя энергия электронов уменьшается на 0.2 - 0.3 эВ на каждый процент увеличения содержания озона, т.е. при содержании озона в кислороде $\sim 10\%$ средняя энергия электронов должна уменьшиться от 5 до 2 - 3 эВ. В пользу этого предположения свидетельствует и повышение напряжения пробоя промежутка в смесях, содержащих озон [7].

И, в-третьих, выделение энергии в канале приводит к повышению среднегазовой температуры, что непременно влияет на выход озона. И если при малых значениях диэлектрической проницаемости средний подъем температуры в основной части канала не превышает 5 К, то увеличение ϵ в 10 раз приводит к росту этой величины до 25 К [4]. В условиях экспериментов, результаты которых приведены на рис. 5 и 6, где значение $\epsilon = 150$ и 1000, следует ожидать среднюю температуру в канале $\leq 100^\circ\text{C}$. Согласно [7], уровень стационарной концентрации зависит от температуры с энергией активации 2300 ккал/моль. В таком случае повышение температуры на 100 К при такой энергии активации должно снизить уровень стационарной концентрации в ~ 3.5 - 4 раза, что и демонстрируют данные рис. 5 и 6. Видимо, по той же причине наблюдается рост энергетических затрат на синтез озона, начиная с 200 мДж/см³ (рис. 2), – в диэлектриках с $\epsilon \gg 10$ плотности выделенной в канале энергии выше 200 мДж/см³.

Таким образом, присутствие озона в смеси приводит к изменению дрейфовых характеристик электронов и тем самым к изменению распределений напряженности поля и концентрации электронов в канале, а также к изменению средней энергии электронов. Все это снижает скорость диссоциации молекулярного кислорода. Таково влияние концентрации озона на “физическую” сущность процессов в микроразряде, проявляющееся в снижении стационарной концентрации озона. С другой стороны, рост плотности энерго-

Предельные энергозатраты на синтез озона (кВт ч/кг O_3) в разрядных ячейках при различных значениях ϵ , d и l (мм)

d , мм	$\epsilon = 7.5$		$\epsilon = 150$			$\epsilon = 1000$	
	4	1	12	6	1	12	7
0.2	5.6	5.6	7.5	6.4	8.0	17	13
0.7	10	6.6	11	11	11	35	66
1.35	10	8.0	18	18	22	77	110

выделения в канале приводит к росту средней температуры, что меняет химическое равновесие в канале микроразряда и тоже приводит к падению стационарной концентрации озона.

В случае “обычных” диэлектриков, т.е. диэлектриков типа стекол с $\epsilon = 5$ - 10, температура в канале меняется мало [4], и установление стационарной концентрации определяется только изменением физических условий формирования микроканалов в барьерном разряде при росте концентрации озона в разрядной зоне.

При росте погонной емкости диэлектрика плотность энерговыклада в канале возрастает (по расчетам при $\epsilon = 50$ плотность энерговыклада в канале достигает 200 мДж/см³ [4]), и в соответствии с экспериментальными данными (рис. 2) эффективность синтеза озона начинает падать. Снижение эффективности в указанном случае в большой степени определяется изменением температуры в канале микроразряда. По-видимому, по этой причине при больших значениях ϵ наблюдается резкая зависимость эффективности синтеза озона от погонной емкости электродов (таблица). (Под предельной эффективностью синтеза озона понимается его эффективность при нулевой концентрации озона в разрядном объеме.)

Температура в канале микроразряда может влиять только на прохождение химических реакций, т.е. реакций (2) и (3). И хотя в случае определения предельной эффективности синтеза концентрация O_3 близка к нулю, реакция (3) все же играет заметную роль. Более того, найденная в экспериментах температурная зависимость константы скорости разложения озона с энергией активации в 2300 ккал/моль [7] вполне объясняется на основе реакций (2) и (3) [8]. Величина эффективной энергии активации брутто-реакции разложения озона при этом получается весьма близкой к найденной экспериментально [8].

СИНТЕЗ ОЗОНА ИЗ ВОЗДУХА

Воздух служит естественным и удобным сырьем для синтеза озона в промышленных масштабах. Однако весьма серьезным препятствием его успешного применения является попутный синтез оксидов азота. Типичные кинетические

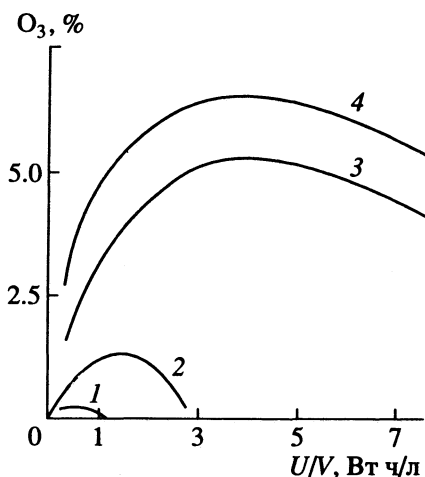


Рис. 7. Влияние состава смеси $N_2 + O_2$ на синтез озона при различном содержании кислорода в смеси: 1 – 9, 2 – 21, 3 – 60, 4 – 75%.

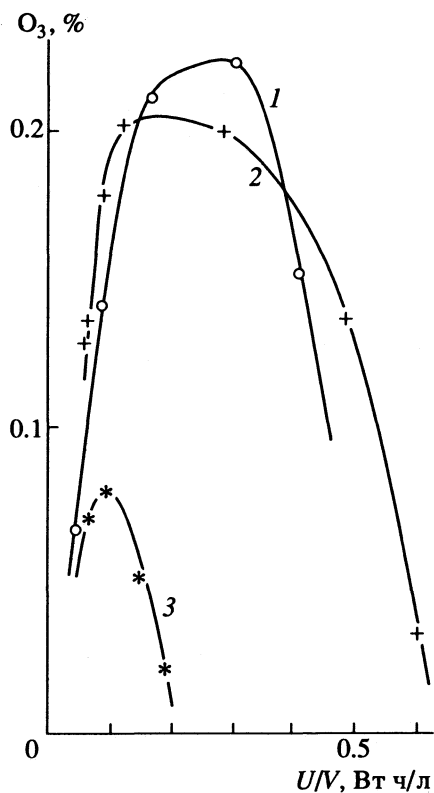


Рис. 8. Кинетические кривые синтеза озона из воздуха в барьерном разряде ($\epsilon = 1000$) при различных величинах разрядного промежутка: 1 – 0.2, 2 – 0.4, 3 – 0.5 мм.

кривые электросинтеза озона из азотно-кислородных смесей и воздуха в барьерном разряде приведены на рис. 7. В отличие от аналогичных кривых в чистом кислороде, в случае воздуха нет стационарной концентрации и наблюдается максимум при значениях удельной энергии, равных 1–2 Вт ч/л, при дальнейшем росте этого параметра концентрация озона падает до нуля.

Удельная энергия, выделенная в барьерном разряде в воздухе, не является столь характерной величиной, как в кислороде – выход озона существенным образом зависит не только от величины вложенной в единицу объема энергии, но и от других параметров разряда. В частности, в воздухе наблюдается специфическое влияние частоты на выход озона, например концентрация озона на выходе из реактора отличается в 2 раза для 2400 и 1600 Гц. Такое влияние частоты объясняется существованием реакций озона с оксидами озона, характеристические времена которых составляют 0.1–10 мс и сравнимы с периодом приложенного напряжения питания озонатора. Поэтому следующие друг за другом микроразряды возникают в газе с “незавершенной кинетикой”, причем появляется связь между средними концентрациями реагентов и частотой питания озонатора.

При использовании диэлектриков с высоким значением ϵ выход озона резко уменьшается. Кроме того, наблюдается существенное влияние величины разрядного промежутка на выход озона в этом случае (рис. 8).

Перечисленные особенности синтеза озона из воздуха по сравнению с наблюдаемыми в чистом кислороде связаны с существованием в плазме барьерного разряда атомов и молекул азота в основном и возбужденном состояниях и оксидов азота. В барьерном разряде в воздухе образуются оксиды азота: NO , N_2O , NO_2 , NO_3 и N_2O_5 . В присутствии озона низшие оксиды (NO , NO_2 , NO_3) в цепи реакций переходят в N_2O_5 . Влияние условий эксперимента на выход каждого из оксидов азота, а также озона при его синтезе в барьерном разряде из воздуха подробно разобрано в [9].

Общими для синтеза озона из воздуха являются следующие закономерности. Общая концентрация оксидов азота, по крайней мере, на порядок меньше максимальной концентрации озона (рис. 9). Максимум концентрации NO_2 всегда наблюдался после максимума концентрации озона. Наибольшее значение концентрации пятиоксида азота регистрировалось приблизительно при тех же значениях U/V , что и максимум концентрации озона. Оксид азота практически никогда не регистрировался одновременно с пятиоксидом. Концентрация закиси азота составляла заметную долю суммарной концентрации всех оксидов. В некоторых случаях эта доля превышала 50%. Все приведенные соотношения несколько меняются в зависимости от геометрии разрядного устройства, но основные закономерности сохраняются.

Результаты исследований синтеза озона из воздуха доказывают, что наличие азота в смеси приводит к увеличению степени конверсии кислорода в озон по сравнению с синтезом в чистом кислороде при малых значениях удельной энергии. Действительно, хотя содержание кислорода в воздухе

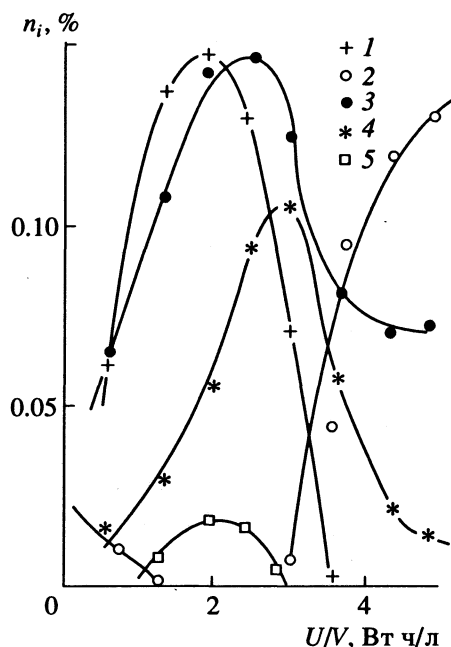


Рис. 9. Кинетические кривые синтеза продуктов из воздуха в барьерном разряде, $\varepsilon = 5$; 1 – $[\text{O}_3]/10$, 2 – $[\text{NO}]$, 3 – $[\text{N}_2\text{O}]$, 4 – $[\text{NO}_2]$, 5 – $[\text{N}_2\text{O}_5]$.

составляет только 20%, количество озона, образующегося в барьерном разряде в воздухе по сравнению с процессом в кислороде при тех же удельных энергиях в области малых U/V , уменьшается не в 5, а только в 2.5 раза.

С другой стороны, накопление оксидов азота в смеси приводит к появлению циклически связанных реакций NO_x с O_3 , приводящих к резкому падению выхода озона из разрядной зоны барьерного разряда при дальнейшем увеличении параметра U/V . Только циклическими реакциями можно объяснить снижение до нуля концентрации озона в реакциях с оксидами азота, общее содержание которых не превышает 10% от полученного для озона [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правдин А.Б., Гибалов В.И. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. С. 2782.
2. Правдин А.Б., Гибалов В.И. // Там же. 1989. Т. 63. № 10. С. 2785.
3. Гибалов В.И., Пич Г. // Там же. 1994. Т. 68. № 5. С. 931.
4. Гибалов В.И. // Там же. 1994. Т. 68. № 6. С. 1141.
5. Гибалов В.И., Самойлович В.Г., Филиппов Ю.В. // Там же. 1981. Т. 55. № 4. С. 830.
6. Eliasson B., Hirth M., Kogelschatz U. // BBC report.
7. Филиппов Ю.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1959. Т. 4. С. 153.
8. Гибалов В.И., Самойлович В.Г., Скорая Л.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 5. С. 1130.
9. Гибалов В.И., Самойлович В.Г. // Там же. 1986. Т. 60. № 8. С. 1841.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 535.377;541.128

МЕХАНИЗМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 1994 г. В. П. Гранкин*, Н. Д. Гранкина*, Ю. И. Тюрин**

*Приазовский государственный университет, Мариуполь

**Томский политехнический университет

Поступила в редакцию 06.09.93 г.

Рассмотрены "кинетический" и электронный механизмы возбуждения гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ), основанные на экспериментальных результатах, полученных в опытах с атомным зондом. Показано, что "кинетический" механизм включает стадии адсорбции и десорбции атомов и молекул водорода, рекомбинации атомов по механизму Ридила-Или и Ленгмюра-Хиншеллвуда, диссоциации молекул, ионизации ловушек за счет энергии химической реакции. Предложен электронный механизм возбуждения ГХЛ в рамках зонной теории. Проведено машинное моделирование процессов, происходящих при возбуждении ГХЛ, на основе разработанного механизма возбуждения гетерогенной хемилюминесценции.

Гетерогенная хемилюминесценция (ГХЛ) кристаллофосфоров возбуждается за счет энергии, выделяющейся в актах рекомбинации атомов и свободных радикалов на поверхности твердых тел. Рекомбинация атомов возможна как по ударному механизму Ридила-Или, так и по механизму Ленгмюра-Хиншеллвуда, когда рекомбинируют атомы, предварительно адсорбированные на поверхности. Из опытов с атомным зондом [1] найдено, что вклад ударного механизма рекомбинации атомов водорода на поверхности образцов ZnS-Tm ; ZnS , CdS-Ag является основным в возбуждении ГХЛ, а реакция рекомбинации атомов по механизму Ленгмюра-Хиншеллвуда не приводит к возбуждению ГХЛ, если электронные ловушки в твердом теле не заполнены. Это связано с тем, что энерговыделение на элементарный акт в реакции рекомбинации атомов по механизму Ленгмюра-Хиншеллвуда на поверхности цинксulfидных люминофоров оказывается недостаточным для возбуждения ГХЛ в видимой области. При этом скорость реакции по механизму Ленгмюра-Хиншеллвуда может превышать или быть соизмеримой со скоростью ударной рекомбинации (в зависимости от температуры поверхности и плотности потока атомов на поверхность) и будет определять концентрацию атомов на поверхности.

Таким образом, реакция по механизму Ленгмюра-Хиншеллвуда, которая может протекать с большой скоростью на поверхности, является эффективным каналом гибели атомов на поверхности и не приводит к возбуждению центров свечения, а лишь к стимулированной, энергией ≤ 1.4 эВ люминесценции, связанной с забросом в зону проводимости электронов с ловушек и последующей излучательной рекомбинацией этих электронов с ионизованными центрами свечения. Само же возбуждение (ионизация) центров свечения и заброс

электронов на ловушки, следствием чего является ГХЛ, осуществляется в ударной реакции рекомбинации Ридила-Или. В этом плане реакция Ленгмюра-Хиншеллвуда является паразитной, уменьшающей концентрацию атомов водорода на поверхности и, как следствие, интенсивность ГХЛ.

На рис. 1 показаны электронные переходы, приводящие к возбуждению ГХЛ цинксulfидных люминофоров в потоке атомов водорода. Реакция рекомбинации атомов по механизму Ридила-Или приводит к образованию колебательно-возбужденных молекул водорода H_2^vL с энергией колебательного возбуждения ~ 3 эВ. В результате многоквантового перехода 1 возможна ионизация центра TL и заброс электрона на ловушку CL (переход 2) или непосредственное возбуждение иона активатора TR^{3+} , например, Tm^{3+} в люминофоре ZnS-Tm (переход 3). Рекомбинация электрона с ловушки C-L с ионизованным центром T^+L (переход 4) сопровождается образованием возбужденных центров $(\text{TL})^*$, которые способны возбуждать центры свечения Tm^{3+} (переход 3). Здесь опустошение ловушек C-L происходит за счет тепла. Переход 7 центра свечения $(\text{Tm}^{3+})^*$ в основное состояние происходит с испусканием кванта.

Наряду с этими процессами на поверхности протекает реакция рекомбинации адсорбированных атомов по механизму Ленгмюра-Хиншеллвуда, которая стимулирует заброс электрона с уровня ловушки в зону проводимости, за счет энергии образовавшейся молекулы H_2^{v-k} (энергия колебательного возбуждения ~ 1 эВ) при ее колебательной релаксации (переход 5). Рекомбинация электрона с дыркой на ионизованном центре T^+L (переход 6), как и для случая термической ионизации электронной ловушки C-L, может

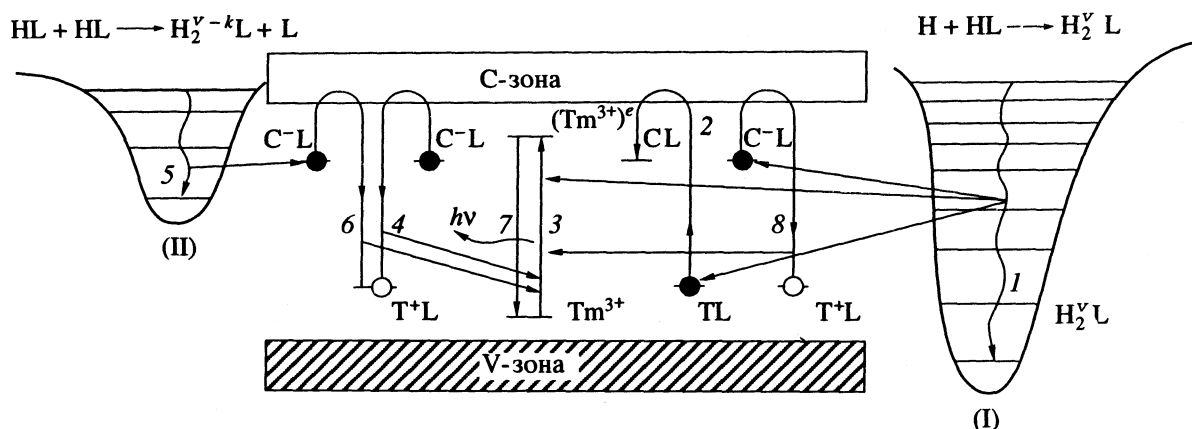
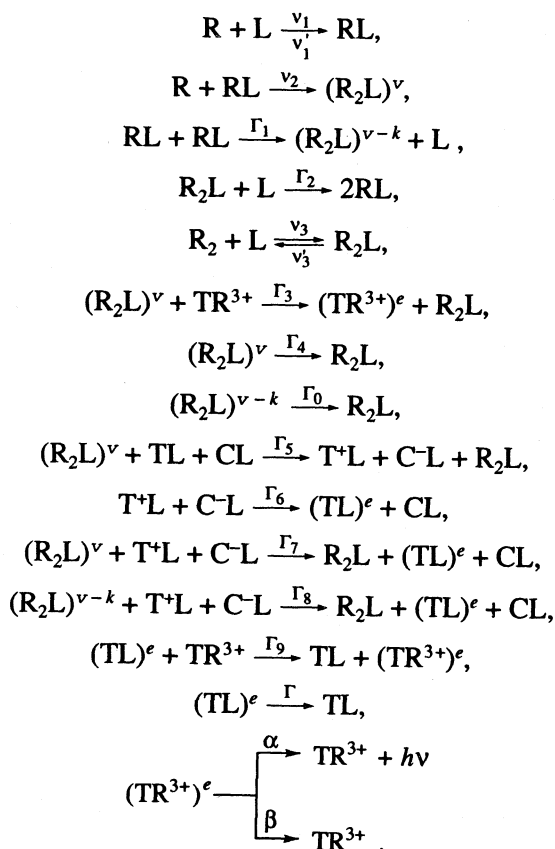


Рис. 1. Зонная схема механизма возбуждения ГХЛ при рекомбинации атомов водорода по ударному (I) и диффузионному (II) механизмам.

сопровождаться возбуждением иона активатора (переход 3). Стимуляция рекомбинации электрона с ловушки C-L с дыркой на центре T⁺L (переход 8) может происходить и при релаксации молекулы H₂ᵛL (переход 1), образовавшейся при рекомбинации атомов по ударному механизму.

“Кинетический” механизм возбуждения ГХЛ включает следующие основные стадии: адсорбцию, десорбцию атомов R и молекул R₂ на центрах L поверхности, ударной Ридила-Йли и поверхностной Ленгмюра-Хиншелвуда рекомбинации атомов, диссоциации молекул, ионизации ловушек и возбуждения центров свечения TR³⁺



Над стрелками проставлены: $v_1, v_1', v_2, v_3, v_3', \Gamma_0, \Gamma_4, \Gamma_6, \Gamma, \alpha, \beta$ — отнесенные к единице времени вероятности протекания соответствующих стадий; $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_5, \Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_9$ — константы скоростей. Введем обозначения для концентраций поверхностных и объемных центров в момент времени t : $L \rightarrow N, RL \rightarrow N_1, R_2L \rightarrow N_2, (R_2L)^v \rightarrow N_2^v, (R_2L)^{v-k} \rightarrow N_2^{v-k}, TL + CL \rightarrow n, T^+L + C-L \rightarrow n^+, (TL)^e \rightarrow n^e, TR^{3+} \rightarrow m, (TR^{3+})^e \rightarrow m^e$.

Данной модели соответствует следующая система кинетических уравнений:

$$\dot{N} = -v_1N - v_3N + v_1'N_1 + v_3'N_2 + \Gamma_1N_1^2 - \Gamma_2N_2,$$

$$\dot{N}_1 = v_1N - v_1'N_1 - v_2N_1 - 2\Gamma_1N_1^2 + 2\Gamma_2N_2N,$$

$$\dot{N}_2^v = v_2N_1 - (\Gamma_3m + \Gamma_4 + \Gamma_5n + \Gamma_7n^+)N_2^v,$$

$$\dot{N}_2^{v-k} = \Gamma_1N_1^2 - (\Gamma_0 + n^+\Gamma_8)N_2^{v-k},$$

$$\dot{n}^+ = \Gamma_5nN_2^v - (\Gamma_6 + \Gamma_7N_2^v + \Gamma_8N_2^{v-k})n^+,$$

$$\dot{m}^e = \Gamma_3mN_2^v + \Gamma_9n^em - (\alpha + \beta)m^e,$$

$$\dot{n}^e = (\Gamma_6 + \Gamma_7N_2^v + \Gamma_8N_2^{v-k})m^+ - (\Gamma + \Gamma_9m)n^e.$$

Поскольку время жизни возбужденных состояний мало, то имеет место квазиравновесие $\dot{N}_2^v = \dot{N}_2^{v-k} = 0, \dot{m}^e = \dot{n}^e = 0$. Это позволяет упростить систему и свести ее к трем уравнениям

$$\left. \begin{aligned}
 \dot{N}_1 &= v_1N - (v_1' + v_2)N_1 - 2\Gamma_1N_1^2 + 2\Gamma_2NN_2 \\
 \dot{N}_2 &= v_3N + v_2N_1 + \Gamma_1N_1^2 - \Gamma_2N_2N - v_3'N_2 \\
 \dot{n}^+ &= \Gamma_5nN_2^v - (\Gamma_6 + \Gamma_7N_2^v + \Gamma_8N_2^{v-k})n^+
 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

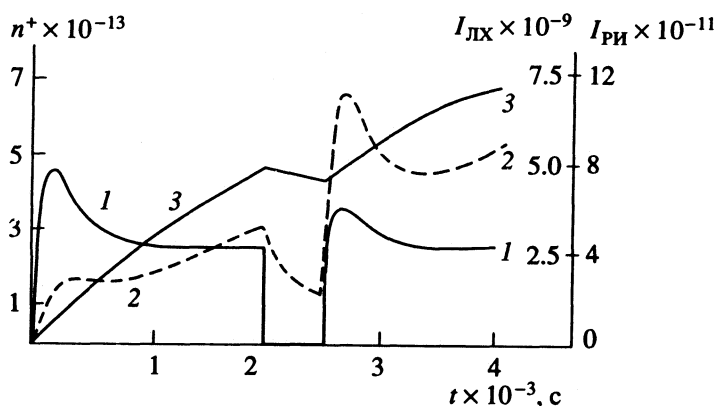


Рис. 2. Кинетические кривые разгорания ГХЛ (I , квант/(см² с)), возбуждаемой в реакции рекомбинации атомов по механизму Ридила–Или (1) и Ленгмюра–Хиншелвуда (2), и зависимость концентрации (n , см⁻²) ионизированных центров T⁺L от времени после включения атомов над чистой поверхностью (3). В промежутке $\Delta t = 2000 - 2500$ с происходит выключение атомов: $j = 0$ (расчет).

Здесь введены обозначения

$$N_2^v = \frac{v_2 N_1}{\Gamma_3 m + \Gamma_4 + \Gamma_5 n + \Gamma_7 n^+},$$

$$N_2^{v-k} = \frac{\Gamma_1 N_1^2}{\Gamma_0 + n^+ \Gamma_8},$$

$$n^e = \frac{\Gamma_6 + \Gamma_7 N_2^v + \Gamma_8 N_2^{v-k}}{\Gamma + \Gamma_9 m} n^+.$$

Интенсивность ГХЛ равна

$$\begin{aligned} I &= \alpha m^e = \frac{\alpha m}{\alpha + \beta} [\Gamma_3 N_2^v + \Gamma_9 n^e] = \\ &= \eta_1 \left[\frac{m \Gamma_3 + \eta_2 \Gamma_7 n^+}{m \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 n + \Gamma_7 n^+} v_2 v_1 + \right. \\ &\quad \left. + \eta_2 \frac{\Gamma_8 n^+}{\Gamma_0 + \Gamma_8 n^+} \Gamma_1 N_1^2 + \eta_2 \Gamma_6 n^+ \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где $\eta_1 = \frac{1}{1 + \alpha/\beta}$ – квантовый выход центра свече-

ния TR³⁺, $\eta_2 = \frac{1}{1 + \Gamma/\Gamma_9 m}$ – эффективность воз-

буждения центра свечения TR³⁺ центром (TL)^e. Поскольку число электронно-возбужденных центров (TR³⁺)^e и (TL)^e мало по сравнению с их полным числом $m^e \ll m_0$, $n^e \ll n_0$, то в полученных выражениях можно записать $m \approx m_0$, $n = n_0 - n^+$. Кроме того выполняется условие постоянства полного числа мест адсорбции N_0 на поверхности:

$$N + N_1 + N_2 = N_0.$$

Решение полученной системы уравнений (1) совместно с выражением для интенсивности ГХЛ (2) позволяет определить зависимость стационарной интенсивности от температуры, плотно-

сти потоков атомов и молекул, а также описать кинетику разгорания ГХЛ при выключении атомов над чистой поверхностью. Решение системы (1) дает также возможность описать неравновесную ионизацию ловушек, изменение интенсивности ГХЛ после выключения атомов в газовой фазе, зависимости интенсивности ГХЛ от времени при включении атомов после темновых пауз.

На рис. 2 приведены рассчитанные на ЭВМ, согласно предложенной модели, кинетические кривые разгорания ГХЛ с разделением вклада в общую интенсивность люминесценции, возбуждаемой в реакции рекомбинации атомов по механизму Ридила–Или (кривая 1) и Ленгмюра–Хиншелвуда (кривая 2), а также концентрации ионизированных центров T⁺L. В интервале времени $t = 2000 - 2500$ с атомы в газовой фазе были выключены (темновая пауза). В момент выключения атомов в газовой фазе ($t = 2000$ с) общая интенсивность ГХЛ скачком уменьшалась примерно в 100 раз (выключение реакции рекомбинации по механизму Ридила–Или), а затем убывала со временем по закону $I \sim t^{-2}$, определяемым скоростью рекомбинации атомов на поверхности по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда. Заполнение ловушек во время темновой паузы остается практически неизменным вследствие невысокой температуры образца ($T = 335$ K). Несмотря на значительные различия в значениях интенсивности ГХЛ, возбуждаемой за счет энергии реакции рекомбинации атомов по механизму Ридила–Или ($I_{\text{РИ}} \sim 4 \times 10^{11}$ квант/(см² с)) и Ленгмюра–Хиншелвуда ($I_{\text{ЛХ}} \sim 5 \times 10^9$ квант/(см² с)), скорости рекомбинации атомов по механизмам Ридила–Или и Ленгмюра–Хиншелвуда практически совпадают (7×10^{11} и 2×10^{11} соответственно).

Значения параметров, при которых выполняются указанные выше соотношения, соответствующие эксперименту, и условия возбуждения определены по экспериментальным кинетическим

кривым затухания ГХЛ (механизм рекомбинации Ленгмюра–Хиншелвуда), из соотношения скорости затухания интенсивности люминесценции $I_{\text{ЛХ}}$ и изменения величины максимума $I_{\text{ЛХ}}$ при температурной стимуляции рекомбинации адсорбированных атомов во время темновой паузы и ряда других экспериментов [1 - 3]. Значения параметров, используемых для решения системы (1) и уравнения (2), приведены ниже: концентрация центров адсорбции на поверхности $N_0 = 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, концентрация ловушек электронов $n = 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, концентрация центров свечения $m = 1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, плотность потока атомов $j = 2.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, плотность потока молекул $j_2 = 2.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, сечение адсорбции атома $\sigma_1 = 1 \times 10^{-17} \text{ см}^2$, сечение ударной рекомбинации $\sigma_2 = 2 \times 10^{-17} \text{ см}^2$, энергия активации адсорбции атома $E_1 = 0.1 \text{ эВ}$, энергия активации ударной рекомбинации $E_2 = 0.15 \text{ эВ}$, энергия активации адсорбции молекулы $E_3 = 0.2 \text{ эВ}$, температура образца $T = 335 \text{ К}$, частотный фактор десорбции атома $\nu_{10} = 1 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, частотный фактор десорбции молекулы $\nu_{30} = 1 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, энергия активации десорбции атома $q_1 = 1 \text{ эВ}$, энергия активации десорбции молекулы $q_3 = 0.52 \text{ эВ}$, константа скорости рекомбинации атомов по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда $\Gamma_1 = 1.66 \times 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, энергия активации реакции по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда $E_4 = 0.65 \text{ эВ}$, константа скорости диссоциации $\Gamma_2 = 1 \times 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, энергия активации диссоциации молекулы $E_5 = 0.55 \text{ эВ}$, скорость переноса энергии с $(\text{H}_2\text{L})^\nu$ на Tm^{3+} $\Gamma_3 = 5 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, скорость релаксации $(\text{H}_2\text{L})^\nu$ $\Gamma_4 = 1 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, константа скорости ионизации ловушки возбужденной молекулой $(\text{H}_2\text{L})^\nu$ $\Gamma_5 = 1 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, частотный фактор термической релаксации ловушки $\Gamma_6 = 1 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$, энергия активации термической релаксации ловушки $E_6 = 1.2 \text{ эВ}$, константа скорости неравновесной ионизации ловушки молекулой $(\text{H}_2\text{L})^\nu$ $\Gamma_7 = 1 \times 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, константа скорости ионизации ловушки молекулой $(\text{H}_2\text{L})^\nu$ $\Gamma_8 = 1 \times 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, константа скорости возбуждения Tm^{3+} при релаксации ловушки $\Gamma_9 = 1 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, скорость релаксации возбужденной ловушки $\Gamma = 1 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, квантовый выход центра свечения Tm^{3+} $\eta_1 = 0.6$.

Зависимость интенсивности ГХЛ от времени после напуска атомов в реакционную ячейку имеет максимум, что связано с динамической блокировкой поверхности молекулами, образующимися в реакции рекомбинации атомов, вследствие больших значений скорости адсорбции и рекомбинации атомов по сравнению со скоростью адсорбции и десорбции молекул. Такой вид зависимости интенсивности ГХЛ от времени может быть получен и без привлечения эффекта динамической блокировки поверхности молекулами. Реакция рекомбинации атомов на поверхности сопровождается эмиссией основы вещества и активатора с поверхности [4], что приводит к изме-

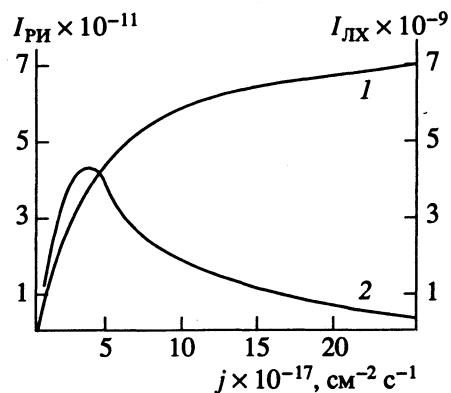


Рис. 3. Зависимости стационарной интенсивности ГХЛ, возбуждаемой в ударной рекомбинации атомов (1) и в реакции Ленгмюра–Хиншелвуда (2), от плотности потока возбуждающих атомов (расчет для температуры образца $T = 335 \text{ К}$).

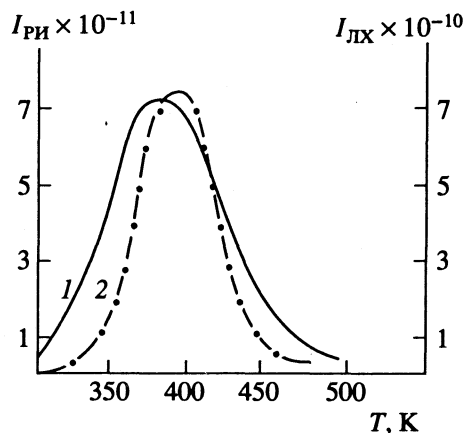


Рис. 4. Зависимости стационарной интенсивности $I_{\text{ГЛ}}$ (1) и $I_{\text{ЛХ}}$ (2) от температуры образца (расчет).

нению поверхностной концентрации центров свечения в процессе возбуждения ГХЛ вследствие различных вероятностей эмиссии основы вещества и активатора с поверхности в вакуум. Учет уменьшения концентрации ионов активатора на поверхности и процессов диффузии их из объема на поверхность вследствие возникающего в процессе возбуждения ГХЛ градиента концентрации ионов активатора от поверхности в объем образца выходит за рамки данной публикации и представляет самостоятельный интерес.

На рис. 3 приведены зависимости стационарной интенсивности ГХЛ, возбуждаемой по механизмам Ридила–Или и Ленгмюра–Хиншелвуда, от плотности потока возбуждающих атомов j , а на рис. 4 – от температуры образца T . Отметим, что квадратичный участок в зависимости $I_{\text{ГЛ}}(j)$ в реальном масштабе j выражен плохо, что соответствует эксперименту, и для его наблюдения требуется переход к потокам j на 3 - 4 порядка меньшим. Максимум в зависимости $I(T)$ обусловлен с одной стороны увеличением скорости ударной и диффузионной рекомбинации атомов и десорбцией

молекул с поверхности, а спад интенсивности $I(T)$ после максимума вызван увеличением скорости рекомбинации по механизму Ленгмюра–Хиншеллвуда, десорбцией атомов и процессами температурного тушения люминесценции.

Элементарный механизм возбуждения ГХЛ при рекомбинации атомов водорода по ударному механизму и процессы стимуляции освобождения и рекомбинации неравновесных носителей заряда при рекомбинации атомов Н по диффузионному механизму на поверхности кристаллофосфора ZnS–Tm связаны с образованием колебательно-возбужденной молекулы H_2^v-L . Благодаря ангармонизму колебаний связи $(H-H)^v$ в H_2^v-L возможны переходы сразу через несколько колебательных уровней уже при первом порядке разложения квадрупольного момента молекулы водорода по межъядерным координатам. Благодаря взаимодействию квадруполь (H_2^v-L)–диполь (Tm^{3+}) возможно непосредственное переключение энергии, выделяющейся в актах колебательной релаксации H_2^v-L в энергию электронного возбуждения Tm^{3+} -центра свечения. Конкурирующие каналы релаксации H_2^v-L с передачей энергии локальных колебательных квантов H_2^v-L фононной подсистеме кристалла затруднены необходимостью реализации многофононного процесса при передаче одного колебательного кванта с нижних колебательных уровней H_2^v-L ($\hbar\omega \leq 0.5$ эВ) фононной подсистеме ZnS ($\hbar\omega_{ph} \leq 0.044$ эВ). Фононная релаксация связи $(H-H)^v-L$ эффективна только для релаксации по высшим колебательным уровням $(H-H)^v-L$, в силу ангармонизма колебаний происходит заметное “сгущение” колебательных уровней энергии.

В случае рекомбинации атомов Н по механизму Ленгмюра–Хиншеллвуда энерговыделения в актах рекомбинации $q_2 = D - 2q_1 + q_3$ оказывается недостаточным для непосредственного возбуждения Tm^{3+} -центров и ионизации глубоких центров TL, но ее достаточно для стимуляции процессов релаксации ранее ионизованных глубоких центров. Скорость процесса многоквантового колебательно-электронного перехода

$$\Gamma_{v-E} = A \frac{|\dot{D}(R)|^2}{R^2} \exp\left(-\frac{EP}{\hbar\omega_0}\right),$$

где $|\dot{D}(R)| \sim 2.9D$ – производная от квадрупольного момента по межъядерным координатам, вычисленная для молекулы H_2 в положении равновесия, R – расстояние переноса энергии, A – некоторая постоянная, E – энергия возбуждения центра, $\hbar\omega_0 \approx 0.5$ эВ – энергия колебательного

кванта $(H-H)^{v=1}$, $P = \frac{x \ln x}{x-1} = 2.3x = \frac{4E + \hbar\omega_0}{q + \hbar\omega_0}$, параметр P – учитывает ангармонизм $(H-H)^v$ -связи. Величина $\Gamma_{v-E} \approx 10^7 - 10^8 \text{ с}^{-1}$ и способна обеспечить выход ГХЛ порядка $10^{-1} - 10^{-3}$ [5].

В заключение отметим, что предложенная новая экспериментальная методика атомного зондирования поверхности с использованием явления гетерогенной хемилюминесценции позволила показать, что возможна диссоциативная адсорбция молекул H_2 на поверхность ZnS–Tm (ZnS, CdS–Ag), что атомы Н на поверхности рекомбинируют с относительно высокой скоростью, сравнимой или большей скорости ударной рекомбинации атомов Н при плотностях потока атомов $j \leq 2.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $T \approx 335 \text{ К}$, т.е. рекомбинация атомов по механизму Ленгмюра–Хиншеллвуда определяет концентрацию атомов на поверхности, и следовательно, кинетику ГХЛ. Несмотря на это, в силу энергетических условий, возбуждение ГХЛ осуществляется преимущественно в актах ударной рекомбинации атомов. При выключении атомов в газовой фазе (темновые паузы) рекомбинация атомов по механизму Ленгмюра–Хиншеллвуда является единственно возможной и определяет послесвечение и послеемиссию (экзоэлектронная эмиссия) возбужденных в реакции Ридила–Или образцов и закон изменения заполнения поверхности атомами во время паузы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гранкин В.П., Гранкина Н.Д., Стыров В.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 8. С. 1669.
2. Гранкина Н.Д.; Стыров В.В. Материалы VI Всесоюз. семинара “Вторичная ионная и ионно-фотонная эмиссия”. Харьков, 1991. С. 121, 124.
3. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
4. Гранкин В.П., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 316.
5. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 6. С. 1418.

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ *n*-ГЕКСАН-ПЕРФТОРОКТАН В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

© 1994 г. Г. И. Пожарская, С. П. Самохин, В. П. Скрипов

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

Поступила в редакцию 26.07.93 г.

Методом корреляционной спектроскопии исследован бинарный расслаивающийся раствор *n*-гексан-перфтороктан в гомогенной области существования в интервале температур $10^{-4} < \tau = (T - T_c)/T_c < 10^{-1.5}$. Определены коэффициент диффузии, корреляционная длина, сдвиговая вязкость раствора. Показано согласование ширины линии рассеянного света в безразмерных координатах со значением, рассчитанным по теории связанных мод.

По результатам измерений температурной зависимости интенсивности светорассеяния I_x и корреляционной функции рассеянного света $g(t)$, определенным методом корреляционной спектроскопии для различных углов рассеяния θ , найдены коэффициент диффузии D и корреляционная длина ξ в гомогенной области существования двойного раствора *n*-гексан-перфтороктан до линии равновесия жидкость-жидкость (бинодали). Измерена сдвиговая вязкость системы. Критические параметры системы, бинодаль и граница термодинамической устойчивости – спинодаль были определены нами ранее методом интегрального светорассеяния [1].

В эксперименте использовали *n*-гексан (марки “х. ч. для хроматографии”) в запаянных ампулах, перфтороктан содержал 99.8% продукта. Исследования проводили в критической области расслаивания в интервале температур $10^{-4} < \tau = (T - T_c)/T_c < 10^{-1.5}$. Для измерений использовали 64-канальный фотонный коррелятор. Температурная зависимость I_x и $g(t)$ измерена для углов $\theta = 90^\circ$ и 120° . Температурная зависимость вязкости измерена в широкой области критической температуры $10^{-3} < \tau < 10^{-1.5}$ с помощью капиллярного вискозиметра.

В соответствии с теорией Орнштейна-Цернике, интенсивность светорассеяния на флуктуациях концентрации представляется

$$I_x \sim (1/\lambda)^4 (\partial n^2 / \partial x) \times T / ((\partial \mu / \partial x)_{T,p} (1 + k^2 \xi^2)), \quad (1)$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} I_{x,k}^{-1} = I_{x,0}^{-1} \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,p}. \quad (2)$$

Ширина линии рассеянного света

$$\Gamma = Dk^2(1 + k^2 \xi^2), \quad (3)$$

корреляционная функция

$$g(t) = \exp(-2\Gamma t). \quad (4)$$

Здесь n – коэффициент преломления, $k = 4\pi n \sin \frac{\theta}{2} / \lambda$ – волновое число, λ – длина волны рассеянного света, $(\partial \mu / \partial x)_{T,p}$ – восприимчивость раствора.

Уравнение границы диффузионной устойчивости системы – спинодаль имеет вид

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,p} = 0. \quad (5)$$

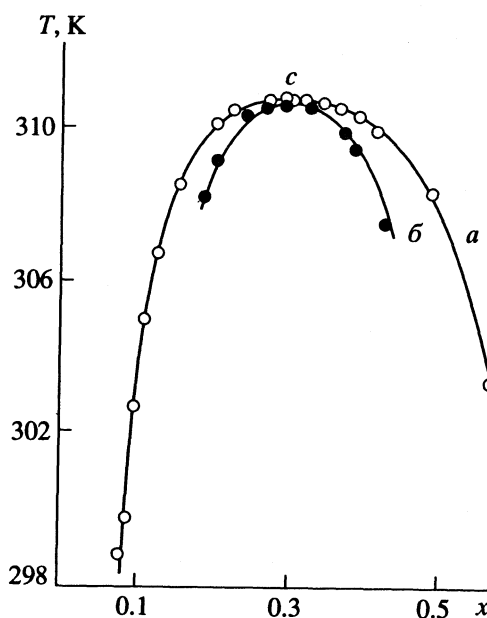


Рис. 1. Бинодаль (а) и спинодаль (б) раствора *n*-гексан-перфтороктан, с – критическая точка.

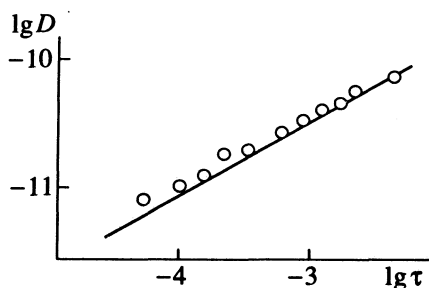


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии раствора *n*-гексан–перфтороктан.

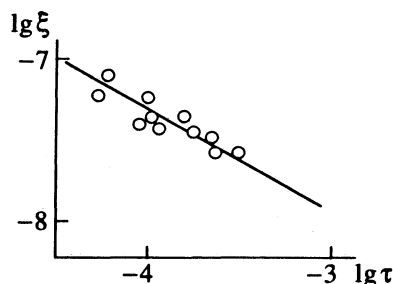


Рис. 3. Температурная зависимость корреляционной длины раствора *n*-гексан–перфтороктан.

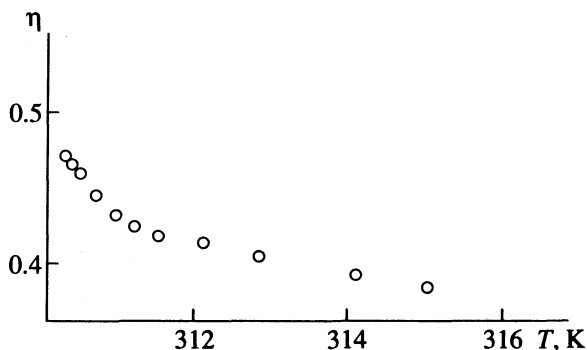


Рис. 4. Температурная зависимость сдвиговой вязкости (η , сП) раствора *n*-гексан–перфтороктан.

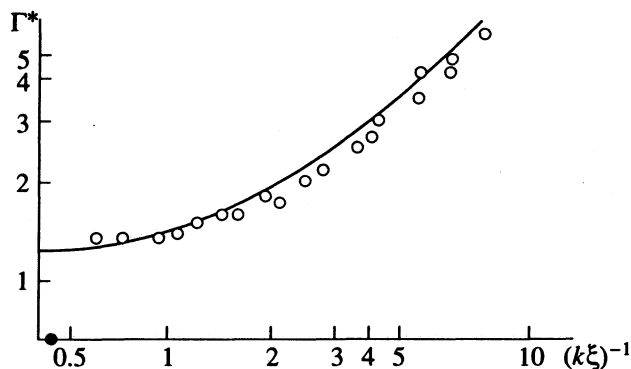


Рис. 5. Ширина линии Γ как функция $(k\xi)^{-1}$. Сплошная линия – кривая, построенная по теории связанных мод.

Критические параметры растворения исследуемого раствора *n*-гексан–перфтороктан $x_c = 0.2947$, $T_c = 310.7$ К были определены по максимальному значению светорассеяния $I_{x \max}$. Для получения температур спинодали измеренные значения интенсивности светорассеяния для ряда температур экстраполировали на нулевое значение методом наименьших квадратов в соответствии с уравнениями (1), (2).

Уравнения бинодали и спинодали представлены в масштабном виде

$$(x' - x'')/x_c = (2.8 \pm 0.2)\tau^{0.330 \pm 0.005}, \quad (6)$$

$$((x' - x'')/x_c)_{sp} = (2.1 \pm 0.3)\tau^{0.37 \pm 0.02}, \quad (7)$$

где x' и x'' – концентрации равновесно сосуществующих фаз, x_c – критическая концентрация (рис. 1).

Результаты измерения корреляционной функции рассеянного света $g(t)$ в зависимости от температуры и угла θ использовались для нахождения коэффициента диффузии и корреляционной длины (уравнение (3)). Обработка полученных значений D и ξ по скейлингу дает

$$D, \text{ м}^2/\text{с} = (2.5 \pm 0.2) \times 10^{-9} \tau^{0.61 \pm 0.01}, \quad (8)$$

$$\xi, \text{ м} = (1.2 \pm 0.3) \times 10^{-10} \tau^{-0.65 \pm 0.03} \quad (9)$$

(рис. 2, 3). Температурная зависимость вязкости показана на рис. 4.

Найденные величины ξ , D , η , Γ позволяют рассчитать ширину линии рассеянного света в безразмерном виде

$$\Gamma^* = 6\pi\eta\Gamma/k_B T k^3 \quad (10)$$

и сравнить ее с теоретической величиной Γ_T^* , которая, согласно теории связанных мод, равна

$$\Gamma_T^* = RK(k\xi)/(k\xi)^3, \quad (11)$$

где $K(k\xi)$ – универсальная функция, R – поправочный фактор, близкий к единице [2]. Как видно, теория связанных мод хорошо описывает процесс в широкой области значений $k\xi$ (рис. 5).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-16002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пожарская Г.И., Колпаков Ю.Д., Скрипов В.П. и др. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М., 1989. № 27. С. 74–12.
2. Chen S.H., Lai C.C., Rouch J., Tartaglia P. // Phys. Rev. A. 1983. V. 27. № 2. P. 1086.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123.1+536.652

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ТЕПЛОТЫ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
3,3-ДИМЕТИЛБУТАНОНА-2

© 1994 г. О. Н. Власов, Н. А. Воронцова, Т. Н. Моторова

Научно-исследовательский институт химических средств защиты растений, Москва

Поступила в редакцию 30.03.93 г.

Экспериментально определены температурная зависимость давления насыщенного пара и энтальпия плавления четырех производных 3,3-диметилбутанона-2. С использованием результатов эксперимента вычислены значения энтальпий сублимации и испарения исследованных веществ вблизи температуры плавления.

В данной работе определены давления насыщенного пара, а также энтальпии плавления и парообразования следующих соединений: 3,3-диметил-1,1-дихлорбутанона-2 (I); 3,3-диметил-1-хлор-1-(4-хлорфенокси)бутанона-2 (II); 3,3-диметил-1-(4-хлорфенокси)бутанона-2 (III); 3,3-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-4-хлорфеноксибутанона-2 (IV). Соединение IV является высокоэффективным системным фунгицидом, а соединения I - III его полупродуктами.

Объекты исследования дважды перекристаллизовывали. Содержание основного вещества определяли хроматографически, оно составило 99.1, 98.7, 99.2 и 99.4 мас. % для соединений I - IV соответственно.

Давление насыщенного пара измеряли эффузионным методом Кнудсена. Экспериментальная установка была описана ранее [1]. Температуру плавления определяли на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-2 фирмы "Перкин-Элмер". Численные значения давления насыщенного пара соединений I - IV представлены в табл. 1.

Для каждого соединения методом наименьших квадратов были вычислены коэффициенты уравнения

$$\lg p = A - BT^{-1},$$

где p – давление насыщенного пара, Па; T – температура, К.

Численные значения коэффициентов A и B представлены в табл. 2. Там же приведены экспериментальные значения температур и энтальпии плавления, а также энтальпии сублимации, вычисленных из коэффициента B этого уравнения.

Энтальпии сублимации соединений II - IV определены вблизи температур плавления. Это позволяет рассчитать гипотетические величины

энтальпии испарения этих соединений при температурах плавления по уравнению

$$\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{пл}}.$$

Эти величины также приведены в табл. 2.

Энтальпия сублимации соединения I определена при температуре, достаточно далеко отстоящей от температуры плавления (разность превышает 20 К). Поэтому для этого соединения была рассчитана энтальпия сублимации при температуре плавления по уравнению Кирхгофа для энтальпий фазовых переходов [2]

$$\Delta H_{\text{субл}}^{\text{пл}} = \Delta H_{\text{субл}}(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{T_{\text{пл}}} (C_p^{\text{т}} - C_p^{\text{г}}) dT,$$

где $\Delta H_{\text{субл}}^{\text{пл}}$ – энтальпия сублимации при температуре плавления; $\Delta H_{\text{субл}}(298.15 \text{ K})$ – энтальпия сублимации соединения I, взятая из табл. 2; $C_p^{\text{т}}$ и $C_p^{\text{г}}$ – мольная теплоемкость в твердом состоянии и в состоянии идеального газа.

Теплоемкость соединения I в твердом состоянии была экспериментально определена на дифференциальном сканирующем калориметре

Таблица 1. Температурная зависимость (T , К) давления насыщенного пара (p , Па) некоторых производных 3,3-диметилбутанона-2

I		II		III		IV	
T	p	T	$p \times 10^2$	T	$p \times 10^2$	T	$p \times 10^3$
277.15	5.59	303.45	2.48	295.55	1.37	313.15	2.00
281.15	8.16	308.85	3.10	300.15	1.88	323.35	5.87
288.75	16.38	318.05	5.45	308.45	4.58	326.25	10.42
293.95	23.79	326.45	11.82	318.05	9.27	333.15	30.38
298.15	31.27	333.85	21.74	324.45	17.69	338.35	54.53
				333.15	40.14		

Таблица 2. Энтальпии фазовых переходов (кДж/моль) некоторых производных 3,3-диметилбутанона-2

Вещество	$T_{пл}, K$	A	B	$\Delta H_{пл}$	$\Delta H_{субл}$	$\Delta H_{исп}$
I	321	11.48	2970.75	20.26 ± 0.14	56.9 ± 1.7	36.9 ± 1.8
II	338	8.84	3189.09	25.94 ± 0.04	61.1 ± 5.2	35.2 ± 5.2
III	334	10.81	3756.29	27.15 ± 0.65	72.0 ± 2.9	44.9 ± 3.5
IV	350	17.29	6283.16	27.97 ± 0.22	120.4 ± 9.9	92.5 ± 10.1

ДСК-2 при 310 K, а в состоянии идеального газа рассчитана методом Бенсона [3] при той же температуре и составила соответственно 191.25 и 180.04 Дж/(моль K). Численное значение интеграла было определено в предположении, что в исследуемом температурном интервале теплоемкость не зависит от температуры. Энтальпия сублимации и испарения соединения I при температуре плавления равны 57.2 и 36.9 кДж/моль.

Анализ полученных результатов показывает, что замена первого атома хлора соединения I на замещенное бензольное кольцо (см. соединение II) приводит к увеличению энтальпии сублимации. Замена второго атома хлора соединения I на триазольное кольцо, имеющее больший дипольный момент, чем *n*-хлорфенол, приводит к более значительному увеличению энтальпии сублимации.

Подобная тенденция наблюдается и при сопоставлении энтальпий плавления этих соединений. Неожиданным результатом является увеличение энтальпии сублимации и плавления при замене второго атома хлора соединения I на водород (см. соединение III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин А.И., Власов О.Н. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 8. С. 2149.
2. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. С. 206.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 216.

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия "Журнала физической химии" принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – "Электрохимия", "Кинетика и катализ", "Журнал структурной химии", "Высокомолекулярные соединения", "Коллоидный журнал" и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел "Краткие сообщения", не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отче-

ство с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку. Желательно выделить одного из авторов (с указанием его паспортных данных) для начисления на его имя всего гонорара, так как банк не открывает счет на небольшие суммы (заявление об этом должно быть подписано всеми авторами).

Принимаются статьи на-русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

К статье прилагается отпечатанный на машинке реферат в 2-х экземплярах, предназначенный для передачи в РЖХим. Этот реферат не входит в объем статьи.

Текст статьи печатается без помарок и вставок на белой бумаге обязательно на непортативной машинке (или на компьютере) через два интервала на одной стороне листа стандартного формата, с полями 4 см с левой стороны. На странице не более 28 - 30 строк по 60 - 65 знаков в строке. В тексте нельзя допускать рукописные вставки и вклейки.

В начале статьи после заголовка, фамилий авторов и названия института печатается аннотация (не более 150 слов).

Каждая таблица должна быть напечатана на отдельной странице. Подписи под рисунками, а также список литературы печатается на отдельной странице. Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. В тексте ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Ссылки должны быть пронумерованы строго по порядку упоминания в тексте.

Страницы рукописей должны иметь единую нумерацию, включая таблицы, подписи под рисунками и список литературы.

Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или кальке тушью. На рисунке должно быть минимальное количество словесных обозначений, все пояснения следует вносить в подрисуночные подписи. В подписях под рисунками не допускается воспроизведение небуквенных и не цифровых знаков, например кружков, треугольников и т.д., использованных на рисунке. Фотографии размером не более 6 × 6 см принимаются

в четырех экземплярах только на глянцевой бумаге, на обороте указывается "верх", "низ" и масштаб. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилии авторов, название статьи, страница, к которой относится рисунок.

Химические и математические формулы и символы в тексте должны быть вписаны четко и ясно от руки. Следует избегать громоздких математических обозначений, применяя, например дробные показатели степени вместо корней, а также $\exp$ – для экспоненциальной зависимости. Занумерованные формулы обязательно выключаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которых имеются ссылки. Подстрочные и надстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом дугами снизу и сверху: $R_{(n)}^n$, $r_{(n)}$.

Греческие буквы необходимо подчеркивать красным карандашом, векторные величины – синим (без стрелки над буквой), буквы латинского рукописного шрифта – желтым и отмечать на полях (например, $\mathcal{H}$ рукоп.), на поля необходимо выносить также математические знаки (например, $<$, $\wedge$, $\emptyset$).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные) и строчные буквы латинского и греческого алфавитов, имеющие сходные начертания (C, c; K, k; P, p; O, o; S, s; U, u; V, v и т.д.) буквы I(i) и J(j), букву I и римскую I, I (вертикальная черта), l и штрих в индексах, l (латинское эль) и e. Прописные буквы подчеркивают карандашом двумя черточками снизу (C), а строчные – сверху ($\bar{c}$).

Математические символы типа $\sin$, $\exp$, $\lim$, $\inf$, $\lg$, $\min$, $\exp$, нуль, а также химические элементы необходимо отмечать квадратной скобкой снизу (например, $\lg 1 = 0$, Fe).

В случае направления автору статьи для изменений в соответствии с рецензией сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию при условии, если она возвращается в редакцию не позднее чем через три месяца.

В связи с изданием журнала на английском языке авторы должны дублировать на языке оригинала фамилии авторов и названия монографий в списке литературы, а также фамилии иностранных ученых, упоминаемых в тексте статьи (на отдельной странице).

Корректура должна быть подписана авторами и **срочно** возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными.

Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе.

Редакция высылает автору бесплатно 25 отдельных оттисков статьи.

СХЕМА ПОСТРОЕНИЯ СТАТЬИ ДЛЯ ЖУРНАЛА

УДК (в левом углу)

Заглавие статьи

Авторы (Фамилия И. О.)

Институт

Поступила в редакцию

Аннотация статьи

Содержание статьи

Подписи к рисункам (на отдельной странице)

Список литературы (на отдельной странице)

Если авторы работают в различных учреждениях, просьба поставить одинаковый значок около фамилии автора и соответствующего института.

*Все величины, приведенные в статье,
должны быть выражены в СИ.*

Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания):

КНИГИ

Петров Н.И., Лифшиц К.Л. Заглавие (обязательно полное). 4-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1962. С. 222.

Быков В.М. Назв. книги. М.: Медгиз, 1954. С. 48.

Физическая химия / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Наука, 1970. С. 170 - 175.

ДИССЕРТАЦИИ

Петров К.М. Назв. диссертации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т, 1962. 49 с.

Иванов Л.С. Назв. диссертации: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т, 1967. 190 с.

СТАТЬИ

Реутов Н.К., Кан Т.В. // Назв. журнала (сокращенное, без кавычек). 1987. Т. 61. № 3. С. 834.

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

Симонов Ю.М., Суворов Н.В. Название: А. с. 163514 СССР // Б. И. 1986. № 16. С. 44.

ДЕПОНИРОВАНИЕ

Иванов А.И. Адсорбция водорода на платиновых металлах. М., 1984. 24 с. – Деп. в ВИНТИ 27.09.84, № 18391.