

Том 68, Номер 11

Ноябрь 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 № 11 1994 Ноябрь

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. Полтораки,
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. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова,
тел. 916-61-37

**Москва
Международная академическая
издательская компания "Наука"**

СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 11, 1994

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

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Применение теории термодинамического подобия для расчета физико-химических констант полярных неорганических соединений

И. Б. Сладков 1925

Равновесие жидкость–пар в системе диэтиламин–этилформиат–этанол–диэтилформамид

О. К. Первухин 1928

Термодинамические характеристики сублимации металлокомплексов тетрафенилпорфина

Г. Л. Перлович, Б. К. Нанеишвили, О. А. Голубчиков 1932

Численное моделирование равновесия жидкость–пар и расчет свойств сосуществующих фаз метанола

И. Ю. Готлиб, Е. М. Пиотровская 1936

Уравнение состояния жидкого и газообразного азота

В. П. Добродеев, Н. А. Мочалова 1941

Термодинамические свойства расплавов железо–фосфор

А. И. Зайцев, Ж. В. Доброхотова, А. Д. Литвина, Б. М. Могутнов 1945

О форме изотермической кривой составов идеального пара при открытом испарении тройного гомогенного раствора

Н. П. Маркузин, Б. И. Горовиц, Е. Н. Резанова 1954

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Координационное состояние поверхностных атомов и активность титан- и ванадийсодержащих силикагелей в реакции каталитического окисления *o*-ксилола

С. И. Кольцов, П. В. Роговский, А. А. Евстратов 1959

Окисление лигнинов озоном

Е. М. Бенько, В. В. Ковалева, Н. А. Мамлеева, А. Н. Митрофанова, В. А. Вобликова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин 1964

Взаимодействие монооксида углерода с поликристаллическим порошком рутения

Н. Н. Михаленко, М. Эдуссурия, С. Г. Гульянова, Л. Ф. Павлова, В. М. Грязнов 1968

Кинетика разложения озона на оксидных катализаторах

И. В. Мартынов, В. И. Демидюк, С. Н. Ткаченко, М. П. Попович 1972

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние природы растворителя на подвижность ионов

Л. П. Сафонова, Б. К. Пацация, А. М. Колкер 1977

Исследование диффузии ионов цезия в водном растворе CsCl
методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов

А. Г. Новиков, М. Н. Родникова, В. В. Савостин, О. В. Соболев 1982

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Эффекты локальной симметрии в электронно-колебательных
внутримолекулярных взаимодействиях

Е. А. Гасилович, Б. В. Ни 1987

Приближенная симметрия электронно-колебательных внутримолекулярных взаимодействий
в состояниях S_1 amino- и гидроксипроизводных антрахинона

Е. А. Гасилович, Б. В. Ни 1994

Компьютерное моделирование формы полос
в электронных спектрах поглощения органических красителей

К. Я. Бурштейн, А. А. Багатурьянц, М. В. Алфимов 2001

Инфракрасные спектры и строение фторидов галлия, изолированных в твердом аргоне

С. Б. Осин, Е. Д. Самсонова, В. Ф. Шевельков 2009

Регуляризованные силовые поля *транс*- и *гаус*-конформеров 1,2-дихлорэтана
с неэмпирическим стабилизатором функционала

Г. М. Кураמיшина, Ф. Вэйнхолд, Ю. А. Пентин 2015

Топологический анализ электронной плотности в кристалле хлора

С. Ф. Выборщицков, А. Э. Масунов, В. А. Стрельцов, П. М. Зоркий, В. Г. Цирельсон 2024

Рекомбинация радикалов как спиновый обмен с комплексным обменным взаимодействием

В. Л. Бердинский 2029

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Изотопный дейтеро-водородный обмен в адсорбированных
на тефлоне молекулах воды под влиянием атомно-молекулярных пучков водорода

В. П. Гранкин, Н. А. Савинков, В. В. Стыров, Ю. И. Тюрин 2032

Изотермы сверхэквивалентного ионного обмена в системах $\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--Cl}^-\text{--H}_2\text{O}$ —сульфокатиониты

Ю. А. Кокотов, А. В. Старцева 2040

Исследование состояния меди в Cu/SiO_2 по ИК-спектрам адсорбированного монооксида углерода

А. А. Давыдов 2045

Изучение адсорбции и превращений пропилена на Vt-Mo -оксидном катализаторе методом инфракрасной спектроскопии

А. А. Давыдов

2049

Адсорбция бензола из водных растворов на активированных углях

Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

2052

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Расчет и прогнозирование газохроматографических индексов удерживания низкокипящих галогенсодержащих соединений с помощью топологических моделей

Б. М. Кац, В. В. Кутаров

2057

Сопоставление полунепрерывных вариантов разделения бинарных смесей проявительной жидкостной хроматографией

В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

2062

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохимическая устойчивость фуллеренов C_{60} и C_{70}

Л. В. Волкова, Р. Н. Нурмухаметов, А. В. Громов, И. Л. Белайц, И. Е. Кардаш

2066

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Жидкостной химически модифицированный кварцевый резонатор как иммуносенсор

А. Ю. Фадеев, А. А. Ельцов, Ю. К. Алешин, С. И. Малышенко, Г. В. Лисичкин

2071

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Двулучепреломление и ориентационная упорядоченность жидкокристаллических алкоксипроизводных фенилбензоата

В. В. Александрийский, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров, А. Г. Крестов

2076

Спектры сонолюминесценции воды при различных температурах

Ю. Т. Диденко, Д. Н. Настич, С. П. Пугач, Ю. А. Половинка, В. И. Квочка

2080

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Растворимость и сольваток комплексы хлорида кобальта(II) и ацетата цинка(II) в бинарных органических растворителях

И. А. Вершинина, О. А. Голубчиков

2086

Термодинамические характеристики сольватации ионов брома и иода в смесях вода- n -пропанол

В. И. Парфенюк, Т. И. Чанкина

2089

Исследование механизма вращательной подвижности молекул-зондов в полимерных растворителях методом электрохромизма

А. И. Корнилов, Ф. П. Черняковский, Н. С. Кичева

2091

Диэлектрическая релаксация глицерина в слоях субмикронной толщины

А. Н. Чувывров, Э. Х. Куватов, Г. А. Мухамедьярова

2094

Адсорбция монооксида углерода на рентгеноаморфных железе и его сплавах с рутением <i>М. Эдуссурия, Н. Н. Михаленко, С. Г. Гульянова, В. М. Грязнов, П. Гомеш</i>	2097
ТЕРМОПЛЮС – система управления базой данных по термодинамическим свойствам веществ в конденсированном состоянии <i>Н. С. Люцарева, Л. В. Гурвич, В. С. Юнгман, С. А. Хомичев</i>	2100
ДИСКУССИИ	
О “двумерном” давлении на границе раздела твердое тело–газ <i>А. А. Лопаткин</i>	2102
К вопросу об определении эмпирической температуры <i>В. Ю. Воскресенский</i>	2108
ХРОНИКА	
Владимир Михайлович Татевский (к 80-летию со дня рождения)	2109
Николай Федорович Степанов (к 60-летию со дня рождения)	2111

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546:541.03

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ПОЛЯРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 1994 г. И. Б. Сладков

Санкт-Петербургский государственный технический университет

Поступила в редакцию 20.04.93 г.

Рассмотрены возможности теории термодинамического подобия для расчета свойств сильно полярных неорганических соединений. Для описания термодинамического подобия молекулярных неорганических соединений предложен безразмерный параметр, учитывающий сложность геометрии молекулы и полярность связи. Показано, что корреляции, разработанные с использованием этого параметра, обеспечивают надежный прогноз физико-химических свойств сильно полярных неорганических соединений.

Методы приближенного расчета физико-химических свойств веществ обнаруживают существенный пробел в применении к сильно полярным соединениям. Точность полуэмпирических методов, как правило, существенно зависит от полярности вещества, а потому они оказываются непригодными для оценки свойств веществ, молекулы которых обладают заметным дипольным моментом или содержат водородные связи. Методы, основанные на теории термодинамического подобия [1, 2], хорошо разработаны для класса "нормальных" веществ, за рамками которого остаются сильно полярные соединения и ассоциированные жидкости.

В данной работе изложен один из возможных путей совершенствования теории термодинамического подобия, позволяющий достигнуть надежного прогнозирования свойств веществ с достаточно сложным характером межмолекулярного взаимодействия. Как известно, в основе теории термодинамического подобия лежит закон соответственных состояний, современная трактовка которого выражается уравнением

$$f(T_{\text{пр}}, p_{\text{пр}}, V_{\text{пр}}, A, B) = 0, \quad (1)$$

где $T_{\text{пр}} = T/T_{\text{к}}$, $p_{\text{пр}} = p/p_{\text{к}}$, $V_{\text{пр}} = V/V_{\text{к}}$ ($T_{\text{к}}$, $p_{\text{к}}$, $V_{\text{к}}$ – соответственно температура, давление и объем в критической точке). Здесь A – безразмерная форма того физико-химического свойства, которое подлежит определению с помощью закона соответственных состояний; B – безразмерный параметр, описывающий подобие самих веществ. Последний должен быть известен заранее, т.е. принадлежит к числу определяющих критериев подобия.

В настоящее время наибольшее распространение получили корреляции, использующие в качестве определяющего критерия подобия фактор ацентричности Питцера [2]. Вещества, подобие

которых можно охарактеризовать с помощью фактора ацентричности, получили наименование "нормальных" веществ. К ним относятся соединения с преимущественно ковалентной связью, молекулы которых либо не имеют дипольного момента (неполярные вещества), либо последний достаточно мал (слабо полярные вещества). Таким образом, за границами применимости указанных корреляций оказываются сильно полярные вещества и ассоциированные жидкости.

Для описания термодинамического подобия молекулярных неорганических соединений нами предложен безразмерный параметр, получивший название фактора сложности межмолекулярного взаимодействия [3]. Он позволяет использовать методы теории термодинамического подобия для прогнозирования физико-химических свойств любых молекулярных неорганических соединений, включая сильно полярные вещества и ассоциированные жидкости.

Расчет фактора сложности межмолекулярного взаимодействия (для краткости мы будем именовать его ψ -фактором) ведется по уравнению

$$\psi = 0.1 \ln T_{\text{кип}} - 0.122 \ln V_{\text{кип}} + 0.006, \quad (2)$$

где $T_{\text{кип}}$ – нормальная температура кипения, $V_{\text{кип}}$ – молярный объем жидкости в точке кипения ($\text{см}^3/\text{моль}$).

ψ -Фактор характеризует сложность межмолекулярного взаимодействия как в отношении геометрии молекулы, так и в отношении полярности связи. В работе [4] показано, что неполярные и слабо полярные вещества имеют $\psi < 0.05$; вещества, которые в литературе принято относить к умеренно полярным, имеют $\psi = 0.05 - 0.1$; наконец, для сильно полярных веществ и ассоциированных жидкостей $\psi > 0.1$.

В данной работе приводится ряд корреляций для прогнозирования физико-химических свойств

Таблица 1. Исходные данные расчета

Вещество	ψ	$T_{\text{кип}}, \text{ К}$	$V_{\text{кип}}, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\Delta H_{\text{кип}}, \text{ кДж/моль}$	$\Pi, \text{ Дж}^{1/4} \text{ см}^{5/2}/\text{моль}$	$T_{\text{к}}, \text{ К}$	$V_{\text{к}}, \text{ см}^3/\text{моль}$	$p_{\text{к}}, \text{ МПа}$	$b, \text{ см}^3/\text{моль}$
SO ₂	0.102	263.1	43.9	24.95	1.80	430.6	122	7.88	56.8
H ₂ S ₂	0.106	343.0	52.3	31.40	2.29	570.0	147	8.90	66.5
HCl	0.112	188.1	30.8	16.16	1.21	325.0	87.6	8.32	40.6
BiCl ₃	0.112	712.0	91.6	73.69	4.20	1178	261	11.96	102.4
ClO ₂	0.116	282.8	41.4	26.33	1.75	465.0	—	8.61	56.1
NHF ₂	0.120	249.9	36.0	24.87	1.44	403.1	101	9.42	44.5
NH ₃	0.162	239.7	25.0	23.36	1.07	405.5	72	11.32	37.0
N ₂ H ₄	0.168	387.0	35.1	40.61	1.62	653.2	100	14.69	46.2
H ₂ O ₂	0.208	424.5	27.5	43.12	1.24	731.0	78	19.35	39.3
H ₂ O	0.241	373.2	18.7	41.11	0.93	647.2	56	22.06	30.4

сильно полярных веществ и ассоциированных жидкостей ($\psi > 0.1$). Эти корреляции получены нами на основе закона соответственных состояний при использовании в качестве определяющего критерия термодинамического подобия фактора сложности межмолекулярного взаимодействия.

Исходными данными расчета для всех нижеперечисленных корреляций служат два параметра – температура и молярный объем жидкости в точке кипения. Сведения об этих свойствах достаточно легко найти в литературе для многих веществ (например, в [4] приводится информация о величинах $T_{\text{кип}}$ и $V_{\text{кип}}$ более чем пятисот молекулярных неорганических соединений). Они значительно более доступны, чем исходные данные корреляций, разработанных с использованием фактора ацентричности Питцера (последние требуют сведений о температуре кипения исследуемого вещества и его критических параметрах).

Прогнозирование физико-химических свойств ведется по следующим уравнениям:

постоянная Ван-дер-Ваальса [5]

$$b = V_{\text{кип}} + 11; \quad (3)$$

критическая температура [6]

$$T_{\text{к}} = T_{\text{кип}} + 0.89 T_{\text{кип}}^{0.2\psi + 0.92}; \quad (4)$$

критический объем, см³/моль [7]

$$V_{\text{к}} = (2.64 - 1.30\psi) T_{\text{кип}}^{0.1} V_{\text{кип}}^{0.88}; \quad (5)$$

критический фактор сжимаемости

$$z_{\text{к}} = 1/(31/V_{\text{кип}} + 2.81). \quad (6)$$

Соотношение (6) установлено из анализа зависимости между величинами $z_{\text{к}}$ и $V_{\text{кип}}$ для ряда хорошо изученных веществ.

Критическое давление, МПа

$$p_{\text{к}} = \frac{z_{\text{к}} R T_{\text{кип}}}{V_{\text{кип}} K \theta}, \quad (7)$$

где

$$K = 1.067\psi + 2.69,$$

$$\theta = 0.667 - 0.16\psi^{0.4},$$

$$R = 8.314 \text{ Дж/(моль К)},$$

величина $z_{\text{к}}$ рассчитывается по уравнению (6). Уравнение (7) непосредственно вытекает из выражения для критического фактора сжимаемости $z_{\text{к}} = p_{\text{к}} V_{\text{к}} / (RT_{\text{к}})$, если использовать известные соотношения [8]: $T_{\text{к}} = T_{\text{кип}} / \theta$ и $V_{\text{к}} = K V_{\text{кип}}$.

Энтальпия испарения в точке кипения, Дж/моль [9]

$$\Delta H_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} [42 - 168\psi + 36.64 \ln(T_{\text{кип}}/V_{\text{кип}})] \quad (8)$$

Парахор, Дж^{1/4} см^{5/2} моль⁻¹ [10]

$$\Pi = 0.0183 [T_{\text{кип}} V_{\text{кип}}^{2.2} / (4.675\psi + 0.656)]^{1/3}. \quad (9)$$

Нами проведены расчеты по уравнениям (3) - (9) для десяти наиболее хорошо изученных сильно полярных неорганических соединений. Исходные данные расчета представлены в табл. 1 [4]. Как видно из этой таблицы, наблюдается хорошая сходимость расчетных и экспериментальных значений физико-химических свойств.

В расчетах были использованы экспериментальные значения исходных параметров ($T_{\text{кип}}$, $V_{\text{кип}}$). Такие исходные данные являются наиболее достоверными и надежными (погрешность температуры кипения для веществ, представленных в табл. 1, не превышает $\pm 0.5\%$, погрешность молярного объема жидкости в точке кипения не превышает $\pm 1\%$). Как видно из данных табл. 2, экспериментальные значения $T_{\text{кип}}$ и $V_{\text{кип}}$ обеспечивают надежный прогноз физико-химических свойств сильно полярных веществ с помощью рассмотренных корреляций.

Для малоизученных веществ данные литературы по величинам $V_{\text{кип}}$ обнаруживают большие пробелы. В отсутствие таких данных молярный

Таблица 2. Ошибка расчета физико-химических свойств по уравнениям (3) - (9), S – средняя квадратическая ошибка

Вещество	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
SO ₂	-3.3	0.1	0.1	-5.5	6.5	-4.6	0.1
H ₂ S ₂	-4.8	-1.8	-0.7	6.5	6.7	1.7	-2.8
HCl	2.9	-4.0	-1.9	3.2	-5.2	-8.9	1.3
BiCl ₃	0.2	-2.7	-1.8	0.6	-1.7	-5.0	1.1
ClO ₂	-6.6	0.1	–	-0.9	9.9	-0.2	-0.8
NHF ₂	5.6	2.5	0.1	4.3	-1.0	-6.7	3.8
NH ₃	-2.7	-0.3	-0.8	-1.7	3.0	0.2	0.3
N ₂ H ₄	-0.2	-0.8	0.6	0.9	0.1	-3.1	-0.9
H ₂ O ₂	-2.0	-1.0	2.8	-1.8	-0.5	5.7	7.1
H ₂ O	-2.3	0.1	-1.1	2.7	-0.9	1.1	0.2
$\pm S$, %	3.2	1.6	1.4	3.5	4.4	4.6	2.2

объем жидкости в точке кипения может быть определен методами приближенного расчета, которые подробно рассмотрены в работе [4]. Такие методы обеспечивают оценку величин $V_{\text{кип}}$ с точностью от $\pm 2\%$ (при наличии единичного значения плотности жидкости) до $\pm 8\%$ (при полном отсутствии экспериментальной информации о свойствах исследуемого вещества).

Нами изучено влияние погрешности используемых в расчете значений $V_{\text{кип}}$ на точность прогноза физико-химических свойств по уравнениям (3) - (9). Установлено, что погрешность $V_{\text{кип}}$ практически не влияет на точность расчета критической температуры и очень слабо влияет на точность предсказания критического давления, критического фактора сжимаемости и энтальпии испарения в точке кипения. Погрешность $V_{\text{кип}}$ заметно влияет на точность расчета постоянной Ван-дер-Ваальса, парахора и критического объема.

Будем считать, что данные о точности корреляций, приведенные в табл. 2, получены для погрешности $V_{\text{кип}}$, равной $\pm 1\%$. Обозначим эту погрешность, соответствующую экспериментальным значениям молярного объема, через ΔV_0 . Обозначим через ΔY_0 ошибку прогноза физико-химического свойства при использовании экспериментальных значений молярного объема. Тогда ошибку прогноза физико-химической величины (ΔY), соответствующую расчетным значениям молярного объема (ошибку последнего обозначим через ΔV) можно определить с помощью следующего соотношения:

$$\pm \Delta Y = |\Delta Y_0| + K(\Delta V / \Delta V_0 - 1), \quad (10)$$

где параметр K для различных физико-химических свойств принимает следующие значения (указаны в скобках): T_k (0.015), z_k (0.17), $\Delta H_{\text{кип}}$ (0.3), p_k (0.5), b (0.7), Π (1.0), V_k (1.0).

С помощью уравнения (10) легко оценить, как изменится ошибка расчета, приведенная в табл. 2,

при использовании расчетных значений молярного объема жидкости в точке кипения. Например, если погрешность расчетного значения $V_{\text{кип}}$ составляет $\pm 4\%$, то точность прогноза критического фактора сжимаемости составит

$$\pm \Delta(z_k) = 3.5 + 0.17(4/1 - 1) = 4.0\%,$$

где 3.5 – ошибка прогноза z_k при использовании экспериментальных значений $V_{\text{кип}}$.

Заметим, что использование расчетных значений $V_{\text{кип}}$ превращает рассмотренные корреляции в однопараметрические, поскольку прогноз физико-химических свойств может быть сделан по единственной экспериментальной характеристике исследуемого вещества – его температуре кипения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов Л.П. Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978. 255 с.
2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. Л.: Химия, 1977. 360 с.
3. Сладков И.Б. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 409.
4. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987. 192 с.
5. Сладков И.Б. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 677.
6. Сладков И.Б. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1360.
7. Сладков И.Б. // Там же. 1992. Т. 66. № 5. С. 1363.
8. Столяров Е.А., Орлова Н.Г. Расчет физико-химических свойств жидкостей. Л.: Химия, 112 с.
9. Сладков И.Б. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 532.
10. Сладков И.Б. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 5. С. 975.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СИСТЕМЕ ДИЭТИЛАМИН–ЭТИЛФОРМИАТ–ЭТАНОЛ–ДИЭТИЛФОРМАМИД

© 1994 г. О. К. Первухин

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 08.07.93 г.

Строгий термодинамический подход, использующий представления о брутто-составе и химической переменной, применен к анализу задач фазового равновесия в системе с неравновесной химической реакцией. Определены термодинамические и кинетические характеристики реакции: химическое сродство, константы равновесия, кинетический коэффициент неравновесной термодинамики, скорость прямой реакции при химическом равновесии, взаимное расположение векторов ноды и градиента химического сродства.

Изучено равновесие жидкость–пар в этанольных растворах системы диэтиламин–этилформиат–этанол–диэтилформамид с неравновесной реакцией аминолитиза сложного эфира. Работа продолжает исследования [1 - 6]. Система удачно сочетает в себе наряду с высокой летучестью компонентов небольшую скорость реакции и поэтому удобна в качестве модельного объекта термодинамического изучения химически неравновесных систем в процессе их эволюции. Анализ экспериментальных данных проводился с использованием уравнений, полученных в [7]. Особенность настоящего исследования заключается в выборе смесей, начальный состав которых включает, помимо реагентов, продукт реакции – этанол.

Фигуративные точки растворов и равновесных с ними паров лежат в той половине тетраэдра, начальные составы которой принадлежат треугольнику диэтиламин–этилформиат–этанол. Концентрационные переменные обеих фаз имеют, как того и требует подход, изложенный в [7], одинаковый смысл: состав раствора и пара задается брутто-молярными долями (молярными долями в момент смешения) амина, спирта ($x_a^{(1)}$, $x_c^{(1)}$, $x_a^{(2)}$, $x_c^{(2)}$) и химической переменной, равной текущему значению мольной доли амида $\xi_x^{(1)} \equiv x_d^{(1)}$, $\xi_x^{(2)} \equiv x_d^{(2)}$. Такое идентичное задание состава для обеих фаз возможно не всегда и обусловлено тем, что, как в растворе, так и в паре, содержание спирта больше, чем амида. Иными словами, спирт изначально присутствует в смеси, поэтому выбор его как аналога химической переменной, не годится. Нельзя брать и эфир вместо спирта для определения брутто-состава, так как пропадает указание на треугольник начальных составов, включающий этанол, а не амид. Таким образом, при задании состава через химическую переменную и брутто-молярные доли исчезает произвол в выбо-

ре концентрационных переменных, характерный при использовании обычных молярных долей.

Составы растворов для фазового равновесия приведены в табл. 1 в виде двух форм записи: как обычно через мольные доли, а также с помощью брутто-состава и химической переменной. Как видно, все растворы принадлежат финальной фазе одной и той же реакционной линии, что позволяет получить термодинамическую информацию по направлению естественного хода процесса. В кинетических опытах было установлено, что скорость реакции на исследуемом участке мала, поэтому работа со смесями, отвечающими заключительной фазе превращения, позволяет пренебречь изменениями состава за время проведения опыта по циркуляционной методике [1, 4].

Прибор конструкции И.Н. Бушмакина, модифицированный Н.А. Смирновой, был подключен к установке с картезианским маностатом, поддерживающим давление с точностью ± 13 Па (± 0.1 мм рт. ст.). Для получения изотермических данных, отвечающих 45°C (при этой температуре исследовалась кинетика реакции), проводилась интерполяция результатов двух опытов по фазовому равновесию, относящихся к температуре не-

Таблица 1. Составы растворов для опытов по фазовому равновесию

x_a	x_e	x_c	x_d	$\xi_x^{(1)}$
0.0467	0.3800	0.4533	0.1200	0.1200
0.0367	0.3700	0.4633	0.1300	0.1300
0.0267	0.3600	0.4733	0.1400	0.1400
0.0217	0.3550	0.4783	0.1450	0.1450
0.0000	0.3333	0.5000	0.1667	0.1667

Примечание. При $x_a^{(1)} = 0.1667$; $x_c^{(1)} = 0.3333$ значение $\xi_x^{(1)} \equiv x_d$.

Таблица 2. Данные по равновесию жидкость–пар в реакционной системе диэтиламин–этилформиат–этанол–диэтилформамид при 45°C

$\xi_x^{(1)}$	p , гПа	Состав пара, мол. доли						
		y_a	y_e	y_c	y_d	$x_a^{(2)}$	$x_c^{(2)}$	$\xi_x^{(2)} \equiv y_d$
0.1200	547.8	0.0362	0.7299	0.2333	0.00056	0.0368**	0.2327**	0.00056
0.1300	542.5	0.0268	0.7289	0.2434	0.00081	0.0276	0.2426	0.00081
0.1400	537.5	0.0172	0.7279	0.2538	0.00106	0.0183	0.2527	0.00106
0.1450	534.9	0.0140	0.7274	0.2574	0.00117	0.0152	0.2562	0.00117
0.16256*	526.3	0.00217	0.7260	0.2701	0.00162	0.00380	0.2685	0.00162
0.1667	524.3	0.0000	0.7258	0.2725	0.00173	0.00173	0.2708	0.00173

* Химически равновесный раствор, данные рассчитаны по интерполяционным формулам (1).

** Расчет по формулам: $y_a = x_a^{(2)} - \xi_x^{(2)}$ и $y_c = x_c^{(2)} + \xi_x^{(2)}$.

много ниже и немного выше требуемой. С целью более полной конденсации паров в обратный холодильник из ультратермостата подавался водно-изопропанольный раствор, охлажденный до -17°C . Во избежание изменения состава за счет реакции конденсат пара объемом $\sim 1\text{ см}^3$ отбирался в пробирку с разбавителем – толуолом ($\sim 1\text{ см}^3$), который не оказывал каталитического действия и не мешал проведению газохроматографического анализа. Помимо толуола в пробирку отщепивался диметилформамид ($\sim 1\text{ мг}$), выполнявший роль хроматографической метки для диэтилформамида, содержание которого в паре весьма мало из-за его низкой летучести. Проба пара взвешивалась на аналитических весах и хранилась в микрохолодильнике ТЛМ-1 при отрицательной температуре, что гарантировало практически полную остановку реакции.

Сильно отличающиеся летучести не позволяют получить разделения всех компонентов на хроматограмме при одной температуре, поэтому анализ шестикомпонентной системы с меткой и разбавителем проводился при двух температурах: 180 и 70°C . При высокой определялся диэтилформамид, а при низкой – амин, эфир и спирт. Использовалась 3 м стеклянная колонка, наполненная хроматоном N-AW HMDS с жидкой фазой ПЭГ-6000, модифицированной 0.8% КОН. Щелочная присадка позволяла получать симметричные пики диэтиламина. При скорости газа-носителя (He) $40\text{ см}^3/\text{мин}$ время выхода хроматограммы в обоих режимах составляло $\sim 13\text{ мин}$. Погрешность анализа летучих компонентов $\pm 1.5\text{ отн. \%}$, а диэтилформамида $\pm 0.0001\text{ мол. доли}$.

Результаты экспериментов помещены в табл. 2, из которой видно, что пар, в отличие от раствора, обогащен эфиром; давление по ходу реакции, как и следовало ожидать, монотонно падает. Там же приведены данные для химического равновесия, полученные с использованием интерполяционных

уравнений, описывающих зависимость скорости реакции J и состава пара от состава раствора

$$\begin{aligned}
 J &= -2.18\xi_x + 0.354, \quad (0.124 \leq \xi_x \leq 0.146) \\
 \left. \begin{aligned}
 y_a &= 5.74\xi_x^2 - 2.423\xi_x + 0.244, \\
 y_e &= -0.0878\xi_x + 0.7403, \\
 y_c &= -6.187\xi_x^2 + 2.617\xi_x + 0.00821, \\
 y_d &= 0.024997\xi_x - 0.002442, \\
 p &= 535.49\xi_x^2 - 656.27\xi_x + 618.82,
 \end{aligned} \right\} \quad (1) \\
 &\quad (0.12 \leq \xi_x \leq 0.1667)
 \end{aligned}$$

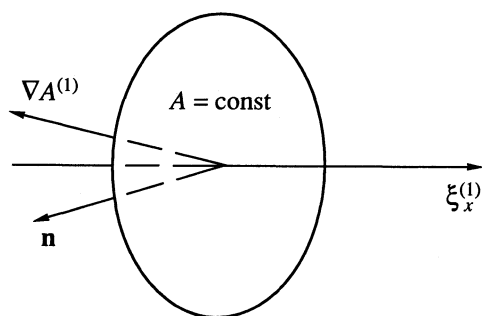
где $\xi_x \equiv \xi_x^{(1)}$.

Для систем с химическими реакциями проверка данных на их термодинамическую согласованность приобретает особое значение, поскольку процесс превращения вносит дополнительное возмущение в нормальный режим работы прибора. Метод термодинамической проверки изложен в [4]. Степень расхождения определяется сравнением $\ln p$ с функцией ϕ , зависящей только от состава фаз при гетерогенном равновесии и рассчитываемой по формуле

$$\phi = \int_{\xi_{x,0}}^{\xi_x^{(1)}} \ln \frac{y_c y_d}{y_a y_e} d\xi_x^{(1)} - \sum_{i=1}^4 x_i \ln y_i.$$

Правильный режим работы прибора подтверждается тем, что не наблюдалось отклонений, превышающих ошибку определения состава пара $\Delta\phi = \pm 0.002$.

Информация о фазовом равновесии в реагирующей системе интересна тем, что позволяет рассмотреть задачу термодинамики необратимых процессов о взаимосвязи скорости реакции с



Зависимость давления по линии реакции и расположение векторов ноды $\mathbf{n}$ и градиента химического сродства $\nabla A^{(1)}$ для аминолита этилформата, $(d \ln p / d \xi_x^{(1)})_{T, x_k^{(1)}} < 0$.

химическим сродством [8]. Если пар идеален, то имеет место формула

$$A = A^\circ + RT \ln \frac{p_c^\circ p_d^\circ}{p_a^\circ p_e^\circ} + RT \ln \frac{y_a y_e}{y_c y_d},$$

где A° – стандартное сродство, p_i° – давление пара чистого компонента при температуре T (ГПа): $p_a^\circ = 717.06$, $p_e^\circ = 752.58$, $p_c^\circ = 220.72$, $p_d^\circ = 5.45$. В качестве стандартного выбрано состояние, отвечающее компонентам, взятым в виде чистых жидкостей при $T = 318.15$ К и давлении, близком к атмосферному. Результаты расчета переменной части химического сродства $\bar{A}$, равной

$$\bar{A} = RT \ln \frac{p_c^\circ p_d^\circ}{p_a^\circ p_e^\circ} + RT \ln \frac{y_a y_e}{y_c y_d},$$

Таблица 3. Зависимость скорости химической реакции J (моль/(л ч)) от переменной части химического сродства $\bar{A}$ (кДж/моль)

$\xi_x^{(1)}$	J	$\bar{A}$	A
0.1200	0.125	4.00	10.64
0.1300	0.067	2.11	8.76
0.1400	0.045	0.11	6.76
0.1450	0.036	-0.73	5.92
0.1472	0.034	-1.27	5.38
0.1504	0.026	-2.03	4.62
0.1526	0.022	-2.59	4.06
0.1558	0.015	-3.54	3.10
0.1580	0.0099	-4.30	2.34
0.1602	0.0052	-5.23	1.42
0.1624	0.00044	-6.47	0.18
0.1626	0.0	-6.65*	0.0

и величины скорости реакции J помещены в табл. 3. Данные при $\xi_x^{(1)} \geq 0.1472$ получены из интерполяционных формул (1). Сродство при равновесии обращается в нуль, поэтому в последней строке с точностью до знака дается значение $A^\circ = 6.65$ кДж/моль, из которого с использованием формулы $K_a = \exp(A^\circ/RT)$ находим константу равновесия, равную 12.4. Рассчитанная K_a отвечает полученной для растворов другой реакционной линии, обогащенным диэтилформамидом ($K_a = 13 \pm 1$ [5, 6]). Совпадение констант равновесия для разных растворов следовало ожидать, так как здесь K_a имеет смысл термодинамической константы равновесия, определяемой стандартными химическими потенциалами амина, эфира, спирта и амида, отнесенными к чистым компонентам при $T = 318.15$ К. Из полученных данных интересно рассчитать константу $K_x = x_c x_d / x_a x_e = (0.4959 \times 0.1626) / (0.0041 \times 0.3374) = 58.3$, сравнение которой с K_a указывает на важную роль коэффициентов активности компонентов реакции, приводящих к большому различию K_x и K_a . В табл. 3 помещены также данные о химическом сродстве A , из которых видно, что линейный закон термодинамики необратимых процессов

$$J = LA,$$

справедливый при условии $A \ll RT$, выполняется в узкой области составов вблизи химического равновесия. Как видно, интервал линейности сужается при сдвиге в сторону продуктов реакции. Поэтому из данных, отвечающих предпоследней строке табл. 3, находим кинетический коэффициент термодинамики необратимых процессов $L = 0.0025$. Зная его, по формуле

$$\dot{J}_p = LRT$$

можно определить скорость прямой реакции при равновесии $\dot{J}_p = 0.0066$ моль/(л ч). Рассмотренный способ расчета скорости прямой реакции в состоянии химического равновесия демонстрирует возможность методов термодинамики необратимых процессов, позволяющих определять $\dot{J}_p$ медленных реакций. Насущная необходимость иметь такие методы расчета отмечалась многими авторами, в частности в монографии [9]. Что касается зависимости J от A и $\bar{A}$ во всей изученной области концентраций, приведенной в табл. 3, то она имеет ярко выраженный нелинейный характер и описывается интерполяционными уравнениями пятой степени

$$\begin{aligned} J &= 4.812 \times 10^{-6} A^5 - 8.8115 \times 10^{-5} A^4 + \\ &+ 5.0002 \times 10^{-4} A^3 - 3.2437 \times 10^{-4} A^2 + \\ &+ 3.0099 \times 10^{-3} A + 2.6646 \times 10^{-4}, \\ J &= 4.813 \times 10^{-6} \bar{A}^5 + 7.1866 \times 10^{-5} \bar{A}^4 + \\ &+ 2.8381 \times 10^{-4} \bar{A}^3 + 4.210 \times 10^{-4} \bar{A}^2 + \\ &+ 8.4321 \times 10^{-3} \bar{A} + 4.3234 \times 10^{-2}. \end{aligned}$$

Обратимся к уравнению (5) работы [7]

$$\left(\frac{d \ln p}{d \xi_x^{(1)}} \right)_{T, x_k^{(1)}} = - \frac{n \nabla A^{(1)}}{RT}, \quad (2)$$

описывающего связь производной давления насыщенного пара p по составу раствора, задаваемого химической переменной $\xi_x^{(1)}$, вдоль реакционной линии при изотермических условиях (все $x_k^{(1)}$ и T закреплены) со скалярным произведением векторов ноды $\mathbf{n}$ и градиента химического сродства $\nabla A^{(1)}$. Это выражение целесообразно использовать как для качественных, так и для количественных оценок. Зная производную $(d \ln p / d \xi_x^{(1)})_{T, x_k^{(1)}}$ и вектор ноды $\mathbf{n}$, можно найти

градиент химического сродства. В изученном интервале составов производная приблизительно постоянна и отрицательна (табл. 4), поэтому градиент $A^{(1)}$ и вектор ноды лежат по одну сторону от изоафинной поверхности (рисунок). Запишем числитель правой части (2) в виде:

$$n \nabla A^{(1)} = n |\nabla A^{(1)}| \cos \alpha,$$

где n и $|\nabla A^{(1)}|$ – модули векторов ноды и градиента химического сродства, а α – угол между векторами. Тогда можно рассчитать

$$|\nabla A^{(1)}| \cos \alpha = - \frac{RT}{n} \left(\frac{d \ln p}{d \xi_x^{(1)}} \right)_{T, x_k^{(1)}}, \quad (3)$$

поскольку справа стоят величины, известные из опыта (табл. 4). Помимо определения левой части формулы (3), безусловно, заманчивой является перспектива нахождения самого угла α , знание которого позволило бы установить взаимное расположение трех векторов: вектора ноды, градиента химического сродства и реакционной линии. Для расчета α необходимо знать модуль градиента химического сродства $|\nabla A^{(1)}|$, что, в свою очередь, предполагает информацию о концентрационной зависимости химического сродства не только по линии реакции, но и по брутто-молярным долям $x_a^{(1)}$ и $x_c^{(1)}$. Эти данные относятся к

Таблица 4. К расчету по уравнению (3)

$\xi_x^{(1)}$	$-J$	n	$ \nabla A^{(1)} \cos \alpha$
0.1200	0.978	0.2031	12.72
0.1300	0.952	0.2104	11.96
0.1400	0.934	0.2187	11.29
0.1450	0.929	0.2226	11.03
0.1667	0.926	0.2416	10.13

Примечание. Зависимость $\ln p$ от $\xi_x^{(1)}$ аппроксимировалась полиномом третьей степени вида: $\ln p = -13.567 \xi_x^3 + 6.3915 \xi_x^2 - 1.9264 \xi_x + 6.4685$, где $\xi_x \equiv \xi_x^{(1)}$; $J = (d \ln p / d \xi_x^{(1)})_{T, x_k^{(1)}}$, значения $|\nabla A^{(1)}| \cos \alpha$ – в кДж/моль.

изохимической поверхности (поверхности $\xi_x^{(1)} = \text{const}$ [10]) и в настоящее время, к сожалению, отсутствуют.

В проведении эксперимента и расчетов участвовали Е.В. Тарасова и Е.В. Смирнова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Первухин О.К., Виграненко Ю.Т., Жаров В.Т. // Вестн. ЛГУ. 1975. № 22. С. 119.
2. Первухин О.К., Жаров В.Т. // Там же. 1976. № 16. С. 113.
3. Первухин О.К., Жаров В.Т. // Там же. 1976. № 22. С. 105.
4. Жаров В.Т., Первухин О.К. // Там же. 1977. № 4. С. 97.
5. Жаров В.Т., Первухин О.К. // Там же. 1977. № 10. С. 102.
6. Первухин О.К., Жаров В.Т. Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений: Сб. статей под ред. А.В. Сторонкина и В.Т. Жарова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. Вып. 5. С. 3 - 29.
7. Первухин О.К. // Журн. физ. химии. В печати.
8. Prigogine I., Outer P., Herbo Cl. // J. Phys. Colloid. Chem. 1948. V. 52. № 2. P. 321.
9. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. шк., 1980. 352 с.
10. Первухин О.К. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. 1989. Вып. 1. № 4. С. 51.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:(547.979.733+542.959.1)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБЛИМАЦИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

© 1994 г. Г. Л. Перлович, Б. К. Нанеишвили, О. А. Голубчиков

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 18.10.93 г.

Методом переноса вещества при помощи инертного газа-носителя получены температурные зависимости давления насыщенных паров сублимированных кристаллов металлокомплексов тетрафенилпорфина МТРР ($M = \text{Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Pd, Ag}$) при 563 - 673 К. Найден стандартный термодинамический потенциал процесса сублимации. Для РbТРР при 603 К обнаружен фазовый переход первого рода. Установлено, что давление насыщенного пара МТРР ниже, чем лиганда ($\text{H}_2\text{ТРР}$). Проведен сравнительный анализ энтальпий сублимации МТРР для металлов, находящихся как в одном периоде, так и в одной группе таблицы Менделеева. Обнаружен термодинамический компенсационный эффект.

Тетрафенилпорфин ($\text{H}_2\text{ТРР}$) и его металлокомплексы (МТРР) являются модельными соединениями для изучения процессов сольватации биологически активных веществ в индивидуальных и смешанных растворителях. Поскольку практически все жизненно важные реакции протекают в жидкой среде, то определение термодинамических функций сольватации проливает свет на их природу. Изучение термодинамики сольватации металлопорфиринов связано со многими методическими сложностями: во-первых, оно требует корректного определения энергии кристаллической решетки; во-вторых, правильного нахождения энергии Гиббса растворения вещества ($\Delta G_{\text{рс}}^\circ$). Данная работа посвящена одному из аспектов затронутых вопросов, а именно – термодинамике сублимации МТРР ($M = \text{Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Pd, Ag}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлокомплексы тетрафенилпорфина синтезировали по известным методикам [1 - 4] и очищали хроматографически. На заключительной стадии все соединения подвергали дополнительной очистке с использованием сублимации в токе азота по методике, аналогичной [5]. Отсутствие примесей проверяли по электронным спектрам поглощения.

Давление насыщенного пара МТРР (p) определяли методом переноса вещества при помощи азота по методике [6] с относительной точностью 5 - 7%. Энтальпию сублимации ($\Delta H_{\text{субл}}$) рассчитывали из температурной зависимости давления насыщенного пара по уравнению Клапейрона–Клаузиуса

$$\Delta H_{\text{субл}} = -R(d(\ln(p))/d(1/T)). \quad (1)$$

В качестве “сглаживающей” экспериментальные значения функции в приведенной системе координат ($\ln(p) - 1/T$) использовали линейную зависимость

$$\ln(p) = a_0 + a_1/T. \quad (2)$$

Адекватность описания экспериментальных данных оценивали по парному коэффициенту корреляции (r), критерию Фишера (F) и по среднеквадратичному отклонению (s).

Наличие термодинамического равновесия между твердой и газообразной фазами вещества при фиксированной температуре предполагает равенство их энергий Гиббса: $G_{\text{тв}}(T) = G_{\text{г}}(T, p)$. С учетом низких величин давления насыщенного пара порфиринов можно полагать, что молекулы вещества в газовой фазе подчиняются законам идеального газа:

$$G_{\text{г}}(T, p) = G_{\text{г}}^\circ(T) + RT \ln(p/p_0), \quad (3)$$

где $G_{\text{г}}^\circ(T)$ – энергия Гиббса газа исследуемого вещества при температуре T и при давлении насыщенного пара, равном атмосферному давлению (p_0). Стандартная энергия Гиббса сублимации определяется выражением

$$\Delta G_{\text{субл}}^\circ = G_{\text{г}}^\circ(T) - G_{\text{тв}}(T) = -RT \ln(p/p_0). \quad (4)$$

Экспериментальные значения $\Delta G_{\text{субл}}^\circ$ аппроксимировали линейной функцией

$$\Delta G_{\text{субл}}^\circ = b_0 + b_1 T. \quad (5)$$

Стандартную величину энтропии сублимации ($\Delta S_{\text{субл}}^\circ$) рассчитывали из температурной зависимости $\Delta G_{\text{субл}}^\circ$

$$\Delta S_{\text{субл}}^\circ = -(d(\Delta G_{\text{субл}}^\circ)/dT)_p. \quad (6)$$

Следует отметить, что все эксперименты проводили с кристаллами МТРР, выращенными сублимацией в токе азота.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по давлению насыщенного пара МТРР ($M = \text{Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Pd, Ag}$) и $\text{H}_2\text{ТРР}$ при различных температурах приведены в табл. 1. Значения регрессионных коэффициентов a_0 , a_1 уравнения (2), величины $\Delta H_{\text{субл}}$, $\Delta S_{\text{субл}}^\circ$ параметры r , F , $F_{\text{табл}}$ (табличный критерий Фишера при уровне значимости $p = 2.5\%$) и n (число экспериментальных точек) представлены в

табл. 2. В качестве оценки точности этих величин приведены средние квадратичные отклонения.

Следует отметить, что в изучаемом температурном интервале зависимость давления насыщенного пара от температуры в приведенной системе координат для всех исследуемых веществ, кроме РbТРР, имеет монотонный линейный характер. В случае РbТРР наблюдается "излом" при 603 К, соответствующий фазовому переходу I рода, что, по-видимому, связано с переходом одной кристаллической модификации в другую. Аналогичное поведение мы наблюдали у свободного лиганда – $\text{H}_2\text{ТРР}$ [6]. Для удобства, условно, обозначим низкотемпературную фазу ($573 \text{ К} < T < 603 \text{ К}$) – (1), а высокотемпературную ($603 \text{ К} < T < 663 \text{ К}$) – (2)

Таблица 1. Температурная зависимость давления насыщенного пара МТРР и $\text{H}_2\text{ТРР}$ (p , Па)

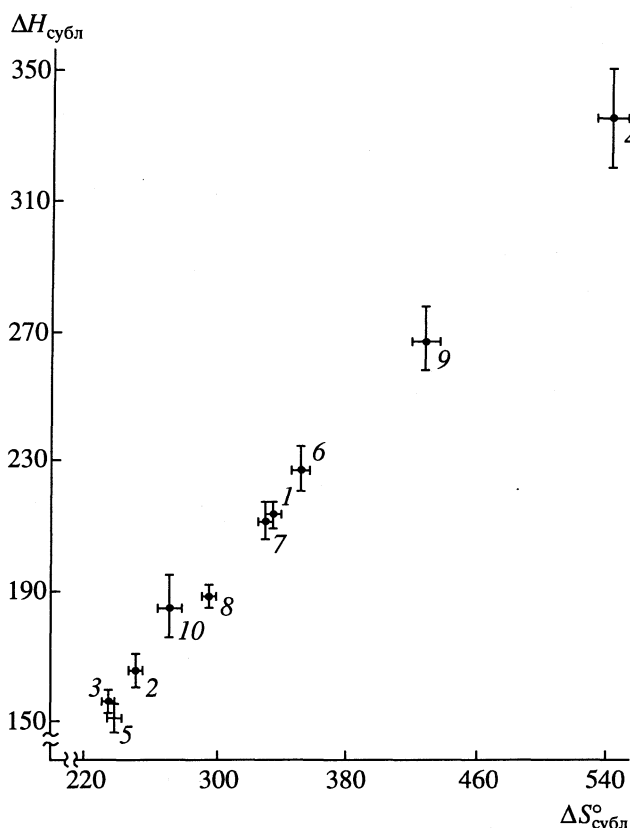
$T, \text{ К}$	ZnТРР	CuТРР	NiТРР	PbТРР	CdТРР	PdТРР	AgТРР	$\text{H}_2\text{ТРР}$
563	0.00737	0.00874	0.00674	–	–	–	0.0101	0.00456
573	0.0134	0.0155	0.0129	0.00647	–	0.0161	0.0224	0.0159
578	–	–	–	0.0111	–	–	–	0.0202
583	0.0232	0.0273	0.0202	0.0166	0.00823	0.0437	0.0500	0.0264
588	–	–	–	0.0317	–	–	–	–
593	0.0550	0.0474	0.0347	0.0627	0.0166	0.0880	0.0736	0.0865
598	–	–	–	0.122	–	–	–	–
603	0.106	0.0735	0.055	0.223	0.0314	0.202	0.149	0.218
613	0.232	0.150	0.111	0.350	0.0743	0.350	0.281	0.581
623	0.379	0.273	0.151	0.539	0.174	0.607	0.522	1.24
633	0.919	–	0.239	1.07	0.252	1.32	0.819	2.92
643	1.92	–	0.407	1.57	0.631	2.27	1.24	4.78
653	3.49	–	0.819	2.12	1.20	–	3.00	7.91
663	5.58	–	–	3.35	–	–	4.95	–
668	–	–	–	–	–	–	–	14.7
673	–	–	–	–	–	–	–	20.6

Таблица 2. Термодинамические характеристики процесса сублимации МТРР и $\text{H}_2\text{ТРР}$

№	Вещество	a_0	$-a_1 \times 10^{-3}$	$\Delta H_{\text{субл}}$	r	F	$F_{\text{табл}}$	s	$\Delta S_{\text{субл}}^\circ$	n
1	ZnТРР	40.4 ± 0.7	25.7 ± 0.7	213 ± 4	0.999	3403	3.964	0.14	338 ± 2	11
2	CuТРР	30.4 ± 1.0	19.8 ± 0.6	165 ± 5	0.998	1155	6.978	0.09	254 ± 4	7
3	NiТРР	28.5 ± 0.7	18.9 ± 0.4	157 ± 4	0.998	1862	4.357	0.11	238 ± 2	10
4	PbТРР-н* (1)	65.0 ± 3.0	40.0 ± 2.0	334 ± 17	0.996	407	9.365	0.12	542 ± 14	6
5	PbТРР-в* (2)	28.8 ± 1.0	18.2 ± 0.7	152 ± 5	0.996	772	6.978	0.09	240 ± 4	7
6	CdТРР	41.8 ± 1.1	27.3 ± 0.7	227 ± 6	0.998	1560	5.600	0.12	348 ± 4	8
7	PdТРР	40.5 ± 1.0	25.6 ± 0.6	212 ± 5	0.998	1689	5.600	0.11	336 ± 3	8
8	AgТРР	35.7 ± 5.9	22.6 ± 0.4	188 ± 3	0.999	4085	3.964	0.12	297 ± 2	11
9	$\text{H}_2\text{ТРР-н}^{**}$ (1)	51.8 ± 1.9	32.1 ± 1.1	267 ± 9	0.996	1550	4.357	0.15	430 ± 8	10
10	$\text{H}_2\text{ТРР-в}^{**}$ (2)	36.1 ± 1.8	22.3 ± 1.2	185 ± 10	0.994	1080	15.101	0.12	276 ± 8	5

* Температура фазового перехода PbТРР-н $\rightleftharpoons$ PbТРР-в – 603 К.

** Температура фазового перехода $\text{H}_2\text{ТРР-н} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{ТРР-в}$ – 630 К.



Зависимость энтальпии сублимации ($\Delta H_{\text{субл}}$, кДж/моль) от стандартной энтропии ($\Delta S_{\text{субл}}^\circ$, Дж/(моль К) сублимации МТРР и $\text{H}_2\text{ТРР}$. Нумерация соответствует табл. 2.

(табл. 2). Изменение энтропии в точке фазового перехода можно вычислить, исходя из равенства свободных энергий при температуре фазового перехода ($T = T_{\text{ф.п.}}$):

$$\Delta G_{\text{субл}}^{\circ(1)} = \Delta G_{\text{субл}}^{\circ(2)}, \quad (7)$$

$$\Delta S_{\text{ф.п.}}^{(1 \rightarrow 2)} = \Delta H_{\text{ф.п.}}^{(1 \rightarrow 2)} / T_{\text{ф.п.}}, \quad (8)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}^{(1 \rightarrow 2)}$, $\Delta S_{\text{ф.п.}}^{(1 \rightarrow 2)}$ – изменение энтальпии и энтропии соответственно фазового перехода из фазы (1) и (2).

Из табл. 2 следует, что для RbТРР при 603 К: $\Delta H_{\text{ф.п.}}^{(1 \rightarrow 2)} = 182 \pm 22$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{ф.п.}}^{(1 \rightarrow 2)} = 302 \pm 18$ Дж/(моль К); у $\text{H}_2\text{ТРР}$ при $T_{\text{ф.п.}} = 630$ К: $\Delta H_{\text{ф.п.}}^{(1 \rightarrow 2)} = 82 \pm 19$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{ф.п.}}^{(1 \rightarrow 2)} = 154 \pm 16$ Дж/(моль К). Таким образом, низкотемпературные кристаллические модификации как у RbТРР , так и у $\text{H}_2\text{ТРР}$ более упорядочены по сравнению с их высокотемпературными модификациями. В температурном интервале 563 К < T < 673 К упругость паров для RbТРР меньше, чем для $\text{H}_2\text{ТРР}$.

Как видно из экспериментальных данных (табл. 1), комплексы 3d-металлов тетрафенилпор-

фина (Ni, Cu, Zn) по возрастанию давления насыщенного пара можно расположить в следующем порядке:

$$590 < T < 663 \text{ К: NiТРР} < \text{CuТРР} < \text{ZnТРР};$$

$$571 < T < 590 \text{ К: NiТРР} < \text{ZnТРР} < \text{CuТРР};$$

$$563 < T < 571 \text{ К: ZnТРР} < \text{NiТРР} < \text{CuТРР}.$$

Если предположить, что характер температурной зависимости давления насыщенного пара не меняется вплоть до комнатной температуры, то полученные термодинамические значения процесса сублимации можно сопоставить с рентгеноструктурными данными [7 - 9]. Энтальпии сублимации NiТРР и CuТРР приблизительно одинаковы: $\Delta H_{\text{субл}}(\text{NiТРР}) = 157 \pm 4$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{субл}}(\text{CuТРР}) = 165 \pm 5$ кДж/моль, тогда как у ZnТРР она выше: $\Delta H_{\text{субл}}(\text{ZnТРР}) = 213 \pm 4$ кДж/моль. Это может быть связано с тем, что у NiТРР и CuТРР пространственные группы кристаллических решеток изоморфны: $I\bar{4}2d$, а у ZnТРР – $P\bar{1}$.

Из табл. 2 следует, что по возрастанию энтальпии сублимации комплексы 4d-металлов тетрафенилпорфина (Pd, Ag, Cd) можно расположить в следующем порядке:

$$\text{CdТРР} > \text{PdТРР} > \text{AgТРР}.$$

При увеличении порядкового номера элемента в пределах одной группы таблицы Менделеева энтальпия сублимации возрастает:

$$\Delta H_{\text{субл}}(\text{CuТРР}) = 165 \text{ кДж/моль} <$$

$$< \Delta H_{\text{субл}}(\text{AgТРР}) = 188 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{субл}}(\text{ZnТРР}) = 213 \text{ кДж/моль} <$$

$$< \Delta H_{\text{субл}}(\text{CdТРР}) = 227 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{субл}}(\text{NiТРР}) = 157 \text{ кДж/моль} <$$

$$< \Delta H_{\text{субл}}(\text{PdТРР}) = 212 \text{ кДж/моль}.$$

Из сравнения энтальпий сублимации исследованных соединений 3d- и 4d-металлов тетрафенилпорфина в пределах одного периода таблицы Менделеева вытекает, что наибольшее значение $\Delta H_{\text{субл}}$ достигается у металлов с полностью заполненными электронными оболочками: 3d – ZnТРР ; 4d – CdТРР .

Для количественного сравнения энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса процесса сублимации исследуемых веществ был проведен регрессионный анализ. Полученные экспериментальные значения приведены на рисунке, из которого следует, что с хорошей степенью точности наблюдается термодинамический компенсационный эффект. Причем, как низкотемпературные, так и высокотемпературные модификации $\text{H}_2\text{ТРР}$ и RbТРР лежат на корреляционной прямой.

Высокотемпературная ветвь:

$$\Delta H_{\text{субл}} = (10.1 \pm 2.8) + (0.609 \pm 0.015) \Delta S_{\text{субл}}^{\circ},$$

$$n = 8, \quad r = 0.989; \quad (9)$$

$$F = 274.5 > F_{\text{табл}} = 5.6; \quad s = 1.81.$$

Низкотемпературная ветвь:

$$\Delta H_{\text{субл}} = (16.8 \pm 1.1) + (0.585 \pm 0.005) \Delta S_{\text{субл}}^{\circ},$$

$$n = 8, \quad r = 0.998; \quad (10)$$

$$F = 2439 > F_{\text{табл}} = 5.6; \quad s = 1.26.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д. Способ получения мезоарилзамещенных порфиринов: А. с. 1118642 СССР // Б. И. 1984. № 38.

2. Thomas D., Matell A. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 5111.
3. Badger G.M., Jones R.A., Laslett R.L. // Aust. J. Chem. 1964. V. 17. P. 1028.
4. Mullins J.A., Adler A.D., Hochstrasser R.M. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 2548.
5. Adler A.D., Londo F.R., Finarelli J.D. et al. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 476.
6. Голубчиков О.А., Перлович Г.Л., Нанеишвили Б.К. // Журн. физ. химии. В печати.
7. Fleisher E.B., Miller C., Webb L. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 2342.
8. Fleisher E.B. // Ibid. 1963. V. 85. P. 1353.
9. Scheidt W.R., Mondal J.U., Eigenbrot C.W. et al. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 795.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.1/2

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР И РАСЧЕТ СВОЙСТВ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ МЕТАНОЛА

© 1994 г. И. Ю. Готлиб, Е. М. Пиотровская

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 29.10.93 г.

Методом Монте-Карло в “гиббсовском” ансамбле рассчитаны термодинамические свойства жидкой и паровой фаз вдоль линии их сосуществования и структурные характеристики жидкости для чистого метанола. Получено удовлетворительное согласие с экспериментом и с результатами других методов численного моделирования.

За последние годы для изучения свойств молекулярных флюидов (жидкостей и газов) и их смесей все более широко использовались методы численного моделирования: метод Монте-Карло (МК) и метод молекулярной динамики (МД) [1]. Совершенствование приближенных моделей потенциалов межмолекулярного взаимодействия, с одной стороны, и рост компьютерных мощностей, – с другой, позволяют успешно исследовать этими методами термодинамические свойства, структурные и другие характеристики реальных молекулярных систем.

Весьма важная и в теоретическом, и в практическом отношении задача – исследование фазового поведения систем (включая наличие расслаивания, азеотропии, закритических компонентов и т.д.). Краткий обзор работ по численному моделированию различных молекулярных флюидных систем, состоящих из неполярных частиц, дан в [2]. С другой стороны, немалый интерес представляют ассоциированные жидкости, в частности, жидкости с водородным связыванием, простейшим примером которых является вода. Изучению воды посвящены многочисленные работы (в частности, [3, 4]). Более сложный случай систем с ассоциацией – спирты, в молекулах которых имеются гидроксильная группа, способная к водородному связыванию, и не участвующий в образовании водородных связей углеводородный “хвост”. В данной работе методом МК исследуется фазовое равновесие жидкость–пар для чистого метанола CH_3OH – первого представителя гомологического ряда спиртов.

В опубликованных работах по численному моделированию CH_3OH чаще всего рассматриваются свойства лишь одной фазы, обычно жидкой. Важнейшими исследованиями этого типа являются работа [5], в которой использовался метод МК в изотермо-изобарическом (NpT) ансамбле, и работа [6], где применялся метод МД. Авторами рассчитывались термодинамические свойства (в [5] – конфигурационная энергия, плотность, теплоем-

кость, коэффициент сжимаемости, в [6] – энергия и давление) и структурные характеристики жидкого метанола. На основании результатов численного эксперимента был подобран модельный потенциал межмолекулярного взаимодействия для CH_3OH , позволяющий получать хорошо согласующиеся с экспериментом значения термодинамических свойств при температурах, близких к комнатной.

В работах [7, 8] для моделирования методом МК одновременно двух сосуществующих фаз был предложен метод так называемого “гиббсовского” ансамбля. Он основан на рассмотрении системы, составленной из двух подсистем, соответствующих каждой из этих фаз. Иначе говоря, система представляется в виде двух ячеек МК обычного типа, причем на каждую ячейку обычным образом накладываются периодические граничные условия. При генерации марковской цепи конфигураций моделируемой системы возможны следующие типы шагов: изменение координат частиц внутри каждой из ячеек, – аналогично обычному методу МК для канонического (NVT) ансамбля; перенос частицы из одной подсистемы (ячейки) в другую (при этом общее число частиц остается неизменным); изменение объемов ячеек, соответствующих обеим подсистемам.

При шагах третьего типа (с изменением объемов) для однокомпонентной системы ее общий объем поддерживается постоянным (так называемый “гиббсовский” ансамбль NVT -типа, где N – число частиц, V – объем, T – температура). Для заданной температуры моделируется распределение Гиббса для обеих подсистем в “обобщенном” (μpT) ансамбле при дополнительных условиях равенства давлений p и химических потенциалов μ в той и другой подсистеме (условия фазового равновесия). Отсюда несложно вывести требуемые вероятности марковских шагов каждого типа, причем в соответствующие выражения не входят ни давление, ни химический потенциал, значения которых заранее неизвестны [7]. Существуют различные модификации данного метода;

в частности, при моделировании систем, содержащих более одного компонента, может применяться “гиббсовский” ансамбль NpT -типа, где задается давление p , а общий объем не фиксируется.

Моделирование равновесия жидкость–пар для метанола с использованием “гиббсовского” ансамбля было предпринято в работе [9]. Исследовался температурный интервал от 275 до 500 К (экспериментальное значение критической температуры метанола 512.64 К). Вычислялись плотности сосуществующих фаз и строилась фазовая диаграмма в координатах температура–плотность. Для температур, достаточно далеких от критической, получено удовлетворительное согласие с экспериментом.

Данная работа также посвящена исследованию методом МК в “гиббсовском” ансамбле свойств жидкой и парообразной фаз чистого метанола в интервале температур от 298.15 до 423.15 К. При этом производится расчет более широкого круга термодинамических свойств по сравнению с [9]. Для жидкости рассчитываются также структурные характеристики, в частности, касающиеся водородного связывания.

Для описания взаимодействия между молекулами метанола использовалась модель, применявшаяся ранее в [5, 6, 9]. В ней предполагается (рис. 1), что молекула CH_3OH состоит из двух центров леннард-джонсовского (12–6) взаимодействия (метильная группа, рассматриваемая как единое целое, и атом кислорода) и трех точечных зарядов, взаимодействующих по закону Кулона (группа CH_3 и атомы О и Н). Соответствующее выражение для энергии U_{ij} взаимодействия молекулы i с молекулой j имеет вид:

$$U_{ij} = \sum_{k,l} \left(4\epsilon_{kl} \left(\left(\frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}^{(ij)}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}^{(ij)}} \right)^6 \right) + \frac{q_k q_l}{r_{kl}^{(ij)}} \right),$$

где обозначения k и l относятся к центрам взаимодействия (CH_3 , О и Н) в i -й и j -й молекуле соответственно; $r_{kl}^{(ij)}$ – расстояние между k -м центром в i -й молекуле и l -м – в j -й молекуле; ϵ_{kl} – энергетический, σ_{kl} – геометрический параметр леннард-джонсовского взаимодействия, причем, если индекс k или l относится к атому водорода, ϵ_{kl} принимается равным нулю; q_k и q_l – заряды на k -м и l -м центрах.

Значения параметров модели были получены в [5] при помощи моделирования жидкого CH_3OH методом МД при 298.15 К. Вводился радиус обрезания межмолекулярных взаимодействий $r_c = 2.5\sigma_c$, т.е. при расстоянии между метильными группами двух молекул, большем r_c , взаимодействие не учитывалось. Для короткодействующих потенциалов типа леннард-джонсовского простое сферическое обрезание такого рода используется практически всегда. Кулоновское же взаимодей-

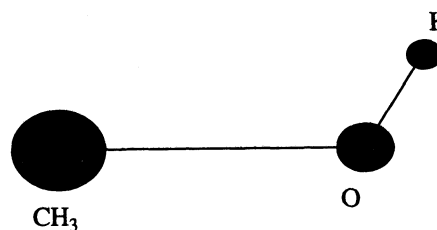


Рис. 1. Модель молекулы метанола.

ствие на дальних расстояниях, в принципе, должно учитываться более точно при помощи специальных вычислительных процедур (например, суммирования по Эвальду).

По результатам моделирования воды можно предположить [9], что при расчете систем полярных молекул методом МК в “гиббсовском” ансамбле использование эвальдовской процедуры часто приводит к отклонениям от эксперимента примерно того же порядка, что и простое обрезание. Это не слишком удивительно, поскольку используемые приближенные потенциальные модели в целом значительно упрощают реальную картину межчастичного взаимодействия, и более точный учет только “классического” кулоновского вклада не обязательно повышает общую точность модели. Данные, приведенные в [1], также свидетельствуют о том, что для полярных (неионных) систем различные способы учета электростатических взаимодействий на дальних расстояниях нередко дают результаты, мало отличающиеся от полученных с применением сферического обрезания потенциала. С другой стороны, эвальдовское суммирование связано со значительно большим расходом компьютерных мощностей.

Авторами настоящей работы были проведены расчеты с использованием метода Эвальда при одной из исследуемых температур для метанола (373.15 К). Их результаты в пределах статистической ошибки совпали с полученными при сферическом обрезании кулоновского потенциала. В дальнейшем речь будет идти о результатах, при нахождении которых применялось сферическое обрезание. Параметры модельного потенциала приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры используемых модельных потенциалов

Параметр	Величина	Параметр	Величина
$\epsilon_{\text{C-C}}/k$, К	104.17	q_{C} , е	0.265
$\sigma_{\text{C-C}}$, нм	0.3775	q_{O} , е	–0.700
$\epsilon_{\text{O-O}}/k$, К	85.55	$L_{\text{C-O}}$, нм	0.14246
$\sigma_{\text{O-O}}$, нм	0.3071	$L_{\text{O-H}}$, нм	0.09451
$\epsilon_{\text{C-O}}/k$, К	94.40	$\angle \text{COH}$	108.53°
$\sigma_{\text{C-O}}$, нм	0.3423		

Таблица 2. Рассчитанные методом МК (настоящая работа), методом МД [6] и экспериментальные [10, 11] термодинамические характеристики водородного связывания для метанола

Пара-метр	T = 423.15 K		T = 398.15 K		T = 373.15 K		T = 338.6 K		
	МК	опыт	МК	опыт	МК	опыт	МК	МД	опыт
E_k^*	772 ± 44		895 ± 20		950 ± 50		1010 ± 20	1050 ± 6	
E_k^p	235 ± 82		200 ± 60		100 ± 60		30 ± 25		
$E_{\text{и}}$	537 ± 126	777	695 ± 80	862	850 ± 110	943	980 ± 45		1035
$\rho_{\text{ж}}$	0.555 ± 0.021	0.649	0.590 ± 0.020	0.681	0.673 ± 0.020	0.714	0.709 ± 0.018		0.751
$\rho_{\text{п}}$	0.046 ± 0.011	0.0156	0.017 ± 0.003	0.0083	0.007 ± 0.004	0.0040	0.002 ± 0.0005		0.0012
$p_{\text{ж}}$	1 ± 30	1.39	0 ± 20	0.735	-1 ± 12	0.353	0 ± 11	30 ± 10	0.11
$p_{\text{п}}$	3.2 ± 3.2		1.8 ± 2.0		0.7 ± 0.4		0.17 ± 0.05		
$n_{\text{ср}}$	1.31 ± 0.12		1.42 ± 0.05		1.55 ± 0.04		1.72 ± 0.04	1.77	
$\alpha (n = 0)$	15.3 ± 4.0		12.2 ± 2.5		7.6 ± 1.4		3.7 ± 1.2	3	
$\alpha (n = 1)$	41.3 ± 4.0		38.0 ± 3.0		34.5 ± 2.9		26.5 ± 2.0	24	
$\alpha (n = 2)$	39.8 ± 5.0		44.8 ± 3.0		53.0 ± 2.6		64.5 ± 2.0	66	
$\alpha (n = 3)$	3.4 ± 1.6		4.7 ± 1.3		4.8 ± 1.0		5.3 ± 1.2	7	

Обозначения: E_k^* и E_k^p – конфигурационная энергия жидкости и пара (кДж/кг); $E_{\text{и}}$ – энергия испарения, кДж/кг; $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{п}}$ – плотность жидкости и пара, г/см³; $p_{\text{ж}}$ и $p_{\text{п}}$ – “вириальное” давление по жидкости и по пару, МПа; $n_{\text{ср}}$ – среднее число водородных связей на молекулу в жидкости; α – доля частиц, участвующих в n водородных связях, %.

Для каждой из сосуществующих фаз рассчитывались конфигурационная энергия и плотность, а также “вириальное” давление

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{3V} \sum_{i,j} r_{ij} \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}},$$

Таблица 3. Рассчитанные методом МК в “гиббсовском” ансамбле (настоящая работа) (I), в NpT -ансамбле [5] (II) и экспериментальные [9 - 11] (III) термодинамические характеристики водородного связывания для метанола при 298.15 K (табл. 2)

Параметр	I	II	III
E_k^*	1095 ± 13	1124 ± 3	
E_k^p	30 ± 20		
$E_{\text{и}}$	1065 ± 33		1100
$\rho_{\text{ж}}$	0.748 ± 0.015	0.759 ± 0.003	0.787
$\rho_{\text{п}}$	0.0006 ± 0.0001		0.00022
$p_{\text{ж}}$	0 ± 16		0.017
$p_{\text{п}}$	0.043 ± 0.020		
N	1.81 ± 0.03	1.84	
$\alpha (n = 0)$	2.1 ± 1.0	1.8	
$\alpha (n = 1)$	22.1 ± 2.6	19.0	
$\alpha (n = 2)$	68.7 ± 3.0	72.9	
$\alpha (n = 3)$	6.9 ± 1.0	6.2	

где N – число частиц, T – температура, V – объем, k – константа Больцмана, r_{ij} – расстояние между метильными группами молекул i и j , U_{ij} – энергия взаимодействия между молекулами i и j , дифференцирование по r_{ij} осуществляется при сохранении взаимной ориентации молекул, суммирование производится по всем парам взаимодействующих молекул. Кроме того, для жидкости вычислялись корреляционные функции С–С, О–О, Н–Н, О–Н и характеристики водородного связывания: среднее число водородных связей на одну молекулу и доля молекул f_n , участвующих в n таких связях ($0 \leq n \leq 3$). Наличие водородной связи определялось по энергетическому критерию Йоргенсена [5, 6]: две молекулы CH_3OH считались связанными водородной связью, если энергия их взаимодействия ниже -12.56 кДж/моль (т.е. -393 кДж/кг).

Моделирование проводилось при пяти значениях температуры: 423.15; 398.15; 373.15; 338.6; 298.15 К. Эти значения существенно ниже экспериментальной критической температуры метанола, равной 512.64 К. Общее число частиц в системе было равно 216 (в начальной конфигурации – по 108 молекул в каждой из двух подсистем, причем метильные группы молекул CH_3OH на старте расположены в узлах гранецентрированной кубической решетки). Применялись периодические граничные условия.

Генерировались цепи Маркова длиной 4 - 6 млн. конфигураций, усреднение производилось по участкам длиной 1 - 2 млн. конфигураций.

Результаты моделирования при температурах от 338.6 до 423.15 К (вместе с экспериментальными данными [10, 11], а для температуры 338.6 К – также с результатами МД-моделирования [6]) приведены в табл. 2, а результаты, полученные для температуры 298.15 К (вместе с данными эксперимента [9–11] и МК-расчета в NpT -ансамбле [5]) – в табл. 3. На рис. 2 представлена зависимость плотностей сосуществующих фаз от температуры.

Видно, что рассчитанная методом МК энергия испарения несколько ниже экспериментальной, причем при высоких температурах отклонение становится заметным. В определенной мере недооценивается в численном эксперименте и различие плотностей двух фаз. В то же время при снижении температуры различие между результатами моделирования и экспериментальными данными существенно уменьшается, и при температурах 338.6 и 298.15 К согласие с опытом становится уже вполне удовлетворительным. Поскольку используемые значения параметров модельного потенциала подбирались в [5] и подтверждались в [6] на основании расчета термодинамических свойств при сравнительно низких температурах (в основном при 298.15 К), эти расхождения могут в значительной степени быть объяснены принципиально приближенным характером данной потенциальной модели. Они должны стать особенно заметны при подходе к критической области. Это подтверждается и результатами [9], где для практически такой же модели метанола в том же температурном интервале, что и в настоящей работе, были получены отклонения плотностей сосуществующих фаз от эксперимента такого же характера и порядка величины. В работе [12] предложены интересные варианты улучшения моделей подобного рода, когда леннард-джонсовские параметры считаются зависящими от плотности взаимодействующих центров; можно ввести также их зависимость от температуры.

Причиной тех сравнительно небольших отклонений от данных эксперимента и МД-моделирования [6], которые все же остаются при 338.6 и 298.15 К (плотность жидкости и энергия испарения занижаются по сравнению с опытом примерно на 5%; следует отметить, что в [9] при МК-моделировании в “гиббсовском” ансамбле при 350 К получено аналогичное отклонение по плотности жидкости 6.5%), может быть обусловленное малым числом частиц в паровой фазе искусственное их “слипание” (кластеризация) в ней. В результате суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия в паре по абсолютной величине заметно завышается. Это, в свою очередь, приводит к некоторому занижению энергии (по абсолютной величине) и плотности жидкости, поскольку принятие или отклонение определенной конфигурации в генерируемой цепи Маркова зависит прежде всего от суммарной энергии двух подсистем, представляющих сосуществующие фазы.

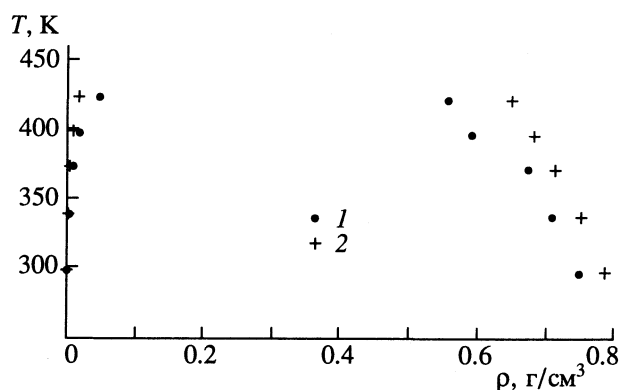


Рис. 2. Плотности сосуществующих жидкой и паровой фаз для метанола: 1 – результаты настоящей работы, 2 – экспериментальные данные.

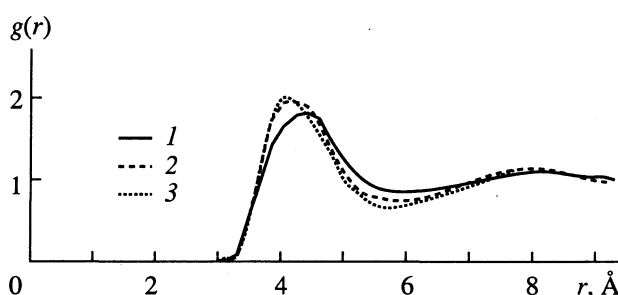


Рис. 3. Корреляционные функции углерод–углерод: 1 – результаты настоящей работы при 423.15 К, 2 – при 298.15 К, 3 – данные моделирования в NpT -ансамбле при 298.15 К [5].

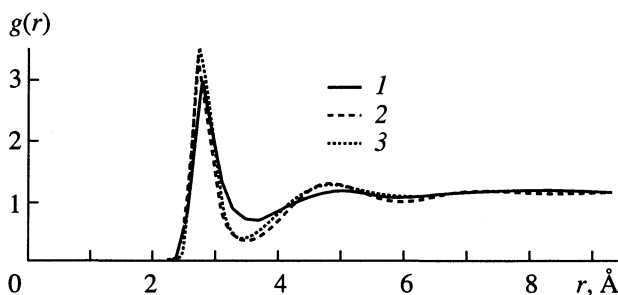


Рис. 4. Корреляционные функции кислород–кислород (обозначения как на рис. 3).

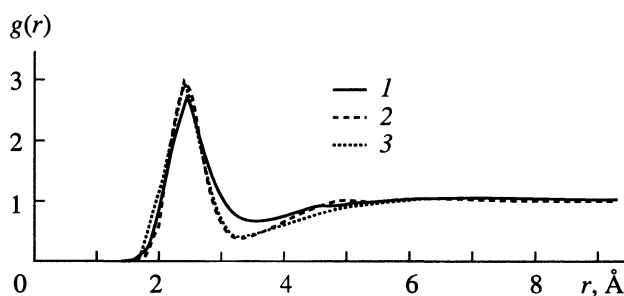


Рис. 5. Корреляционные функции водород–водород (обозначения как на рис. 3).

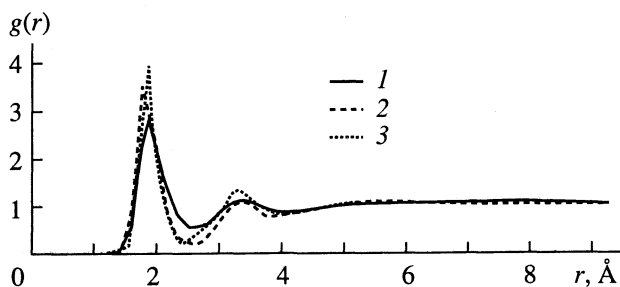


Рис. 6. Корреляционные функции кислород–водород (обозначения как на рис. 3).

Тем же обстоятельством можно объяснить и незначительную разницу между результатами [6] и настоящей работы, касающимися водородного связывания в жидкости (по нашим данным оно оказывается немного слабее). Для более подробного изучения данного вопроса необходимо изучение системы со значительно большим числом частиц.

Данные по атом-атомным корреляционным функциям (рис. 3 - 6) при различных температурах, так же как и по водородному связыванию сравнивались с результатами [5], полученными для температуры 298.15 К. Как видно из рисунков, для этой температуры получено хорошее согласие с результатами [5]. Наблюдается естественное “растяжение” графиков корреляционных функций и снижение их пиков, а также уменьшение водородного связывания с ростом температуры (среднее число водородных связей на молекулу снижается от 1.81 при 298.15 К до 1.31 при 423.15 К). Для корреляционной функции кислород–водород высота первого пика оказывается по результатам наших расчетов несколько ниже, чем полученная в [5]; это согласуется с тем, что наша модель дает немного более слабое водородное связывание.

Путем интегрирования умноженных на плотность атом-атомных корреляционных функций О–О и О–Н по соответствующим первым координационным сферам (до расстояния, отвечающего первому минимуму) были рассчитаны соответствующие “координационные числа”. Они растут с понижением температуры, причем число, характеризующее координацию О–Н, в большей степени зависит от T , изменяясь от 0.86 при 423.15 К до 0.975 при 298.15 К (увеличение на 13%), в то время как соответствующие значения для координации О–О равны 1.99 и 2.10 (увеличение на 5.5%). Для температуры 298.15 К эти значения хорошо согласуются с результатами моделирования [5]: “координационное число”, полученное интегрированием корреляционной функции кислород–водород, практически совпадает с найденным в [5], а аналогичный интеграл от корреляционной функ-

ции кислород–кислород в наших расчетах оказывается несколько больше (согласно [5], он равен 2.0 ± 0.06) – расхождение вполне объяснимое с учетом того, что в [5] верхний предел интегрирования устанавливался равным $r = 3.4$ Å, в то время как в нашей работе использовалось значение $r = 3.49$ Å. Таким образом, подтверждается практическое совпадение рассчитанных нами структурных характеристик жидкого метанола с результатами [5], которые, в свою очередь, удовлетворительно согласуются с экспериментальными рентгеноструктурными данными.

Вычисление атом-атомных корреляционных функций для пара подтверждает наличие отмеченной выше искусственной кластеризации: первые максимумы этих функций оказываются аномально высокими (порядка нескольких десятков).

В целом по итогам настоящей работы можно сделать вывод, что при температурах, достаточно далеких от критической, чистый метанол может моделироваться методом МК в “гиббсовском” ансамбле с использованием модели [5] с вполне удовлетворительной точностью. Это дает основание для применения данной модели к более сложным, в частности бинарным, системам. Так, весьма интересно изучение смесей, содержащих ассоциированный и неассоциированный компонент (например, спирт и углеводород). В настоящий момент проводится моделирование методом МК в “гиббсовском” ансамбле бинарной системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_6$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulations of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 385 p.
2. Готлиб И.Ю., Пиотровская Е.М. // Химия и термодинамика растворов. Вып. 7. Л.: ЛГУ, 1991. С. 89.
3. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
4. De Pablo J.J., Prausnitz J.M., Strauch H.J., Cummings P.T. // Ibid. 1990. V. 93. P. 7355.
5. Jorgensen W.L. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1276.
6. Haughney M., Ferrario M., McDonald I.R. // Ibid. 1987. V. 91. P. 4934.
7. Panagiotopoulos A.Z. // Mol. Phys. 1987. V. 61. P. 813.
8. Stapleton M.R. Monte Carlo simulations of liquids polydispersity and the Gibbs ensemble. University of Southampton, 1988.
9. Mezei M. // Molec. Simulation. 1992. V. 9. P. 257.
10. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
11. Brunner E., Hültenschmidt W., Schlichthärle G. // J. Chem. Thermodyn. 1987. V. 19. P. 273.
12. De Pablo J.J., Bonnin M., Prausnitz J.M. // Fluid Phase Equil. 1992. V. 73. P. 187.

УДК 543.27

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО АЗОТА

© 1994 г. В. П. Добродеев, Н. А. Мочалова

Рыбинский авиационный технологический институт

Поступила в редакцию 16.11.93 г.

Предложено уравнение состояния жидкости и плотного газа азота, позволяющее с высокой точностью описать объемное поведение азота при $\rho/\rho_{кр} \geq 2$ (ρ – плотность) и выполнить далекую экстраполяцию по давлению. Рассчитано внутреннее давление в жидкости и плотном газе, а также термодинамические свойства азота на линии кристаллизации до $T = 300$ К.

Известно большое число уравнений состояния азота, описывающих термодинамические свойства жидкости и плотного газа [1 - 3]. Однако лишь немногие из них не только передают с требуемой точностью свойства азота, но и позволяют вычислять параметры в той области, где нет экспериментальных данных. К таким уравнениям относятся различные модификации уравнения Тейта. При заданной температуре T уравнение в форме

$$v = v_0 \left(1 - C \ln \frac{B+p}{B+p_0} \right) \quad (1)$$

описывает объемное поведение азота при давлениях 300 - 1200 МПа [2]. Здесь v – удельный объем; p – давление; $p_0 = 300$ МПа – давление, принятое за нуль отсчета; v_0 – удельный объем при этом давлении, $B = B(T)$, $C = 0.3678$. Уравнение (1) имеет принципиальный недостаток, заключающийся в том, что при очень высоком давлении объем становится отрицательным. Этого недостатка нет в уравнении, предложенном Макдональдом и Барлоу [2]: при заданной температуре

$$v = v_0 [1 + n\beta_0(p - p_0)]^{-1/n}, \quad (2)$$

где $\beta_0 = -1/v_0(\partial v_0/\partial p)_T$ – изотермический коэффициент сжимаемости при $p = p_0$, n – эмпирический безразмерный параметр. Из уравнения (2) следует, что

$$\beta = \beta_0 [1 + n\beta_0(p - p_0)]^{-1} = \beta_0 (v/v_0)^n. \quad (3)$$

Уравнение (2) передает с малой погрешностью данные Бриджмена о сжимаемости многих твердых тел, жидкостей и плотных газов [2]. Однако Е.В. Поляков [3] установил, что уравнение (2) передает данные о сжимаемости азота с удовле-

творительной точностью только до 600 МПа. При более высоких давлениях погрешность растет до 2 - 4%, значительно превышая погрешность при расчетах по уравнению (1).

В.П. Добродеев предложил определять безразмерный параметр n в уравнении (2) по формуле, вытекающей из соотношения (3),

$$n = \frac{1/\beta - 1/\beta_0}{p - p_0} = \frac{mp - m_0p_0}{p - p_0} = m + p(\partial m/\partial p)_T = n(T). \quad (4)$$

Здесь $m = (\rho/p)(\partial p/\partial \rho)_T = 1/(\beta p)$; $\rho = 1/v$ – плотность. Тогда уравнение (2) может быть записано в виде

$$v = v_0 \left(\frac{B+p_0}{B+p} \right)^{1/n}; \quad \rho = \rho_0 \left(\frac{B+p}{B+p_0} \right)^{1/n}, \quad (5)$$

где

$$B = \frac{m-n}{n}p = \frac{1}{\beta n} - p = \frac{1}{\beta_0 n} - p_0 = B(T).$$

Уравнения (2) и (5) неравноценны. При заданной температуре коэффициент $\beta_0 = 1/n(B + p_0)$

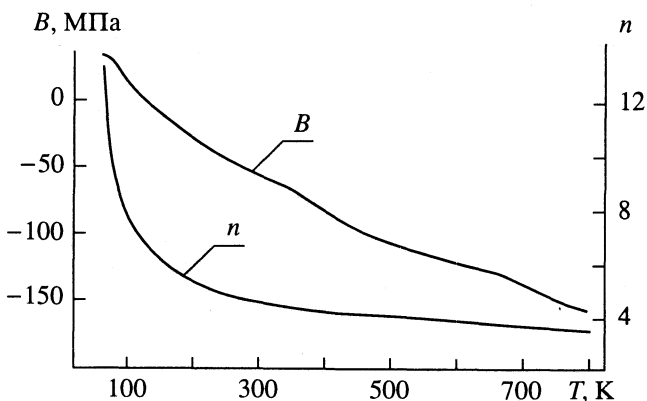


Рис. 1. Параметры n и B уравнения (5) для жидкости и плотного газа азота.

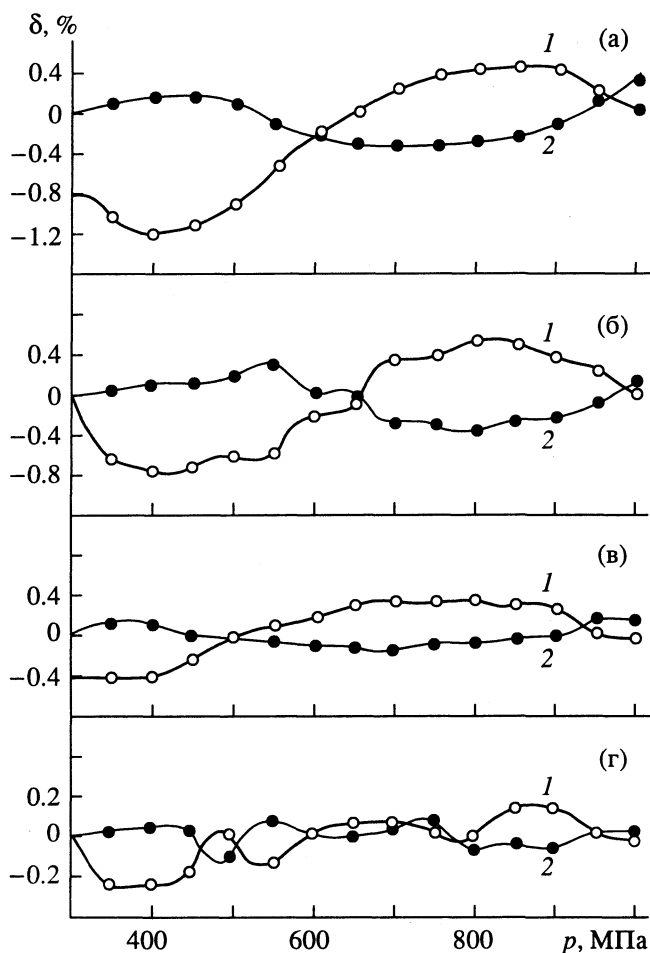


Рис. 2. Кривые отклонений δ при сравнении экспериментальных данных со значениями объемов азота, вычисленными для 400 (а), 300 (б), 200 (в), 100°С (г): 1 – по уравнению (1); 2 – по уравнению (5).

зависит от величины начального давления p_0 . В уравнении (5) параметры n и B для жидкости и плотного газа при $\rho/\rho_{кр} \geq 2$ не зависят от величины давления p_0 . Поэтому более предпочтительным является представление уравнения состояния в форме (5).

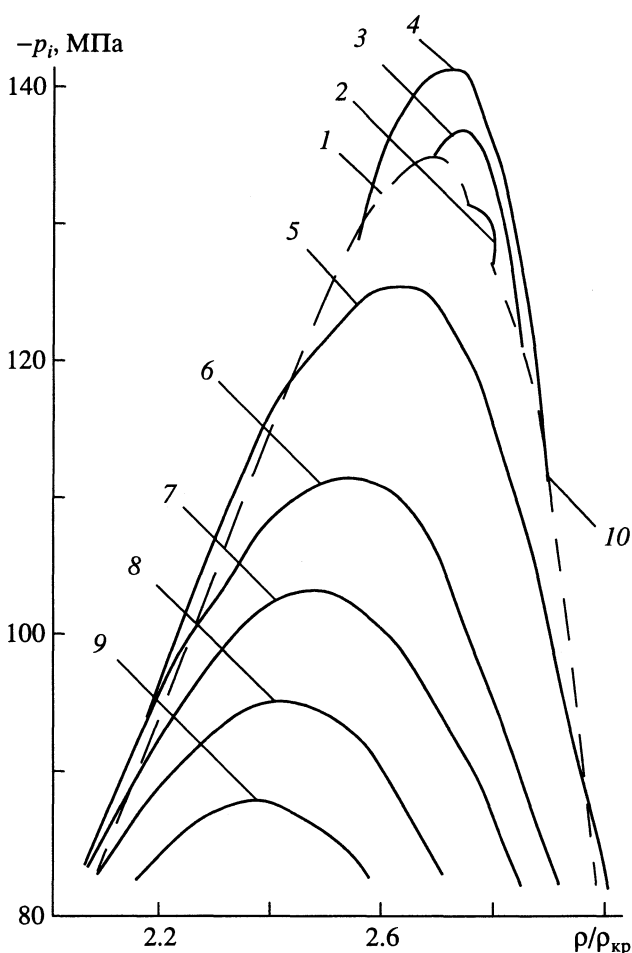


Рис. 3. Внутреннее давление жидкого и газообразного азота: 1 – линия насыщения, 2 – 65, 3 – 70, 4 – 80, 5 – 100, 6 – 115, 7 – 126, 8 – 140, 9 – 160 К, 10 – линия кристаллизации и плавления.

Параметр B , имеющий размерность давления, связан с величиной внутреннего давления $-p_i$ в жидкости или плотном газе

$$\begin{aligned} -p_i &= (\partial u / \partial v)_T = T(\partial p / \partial T)_v - p = \\ &= p(\gamma/\gamma_0 - 1) = (\alpha/\alpha_0)n(p + B) - p. \end{aligned} \quad (6)$$

Таблица 1. Термодинамические свойства азота на линии кристаллизации

T , К	p , МПа	ρ , кг/м ³	$d\pi/d\tau$	$d^2\pi/d\tau^2$	T , К	p , МПа	ρ , кг/м ³	$d\pi/d\tau$	$d^2\pi/d\tau^2$
90	142.3	945.6	223.8	248.2	200	1105.4	1178.4	420.8	210.0
100	205.2	969.6	243.2	242.8	210	1221.0	1199.0	437.4	207.9
110	273.3	991.9	262.3	238.0	220	1341.1	1220.4	453.8	205.9
120	346.5	1013.0	280.0	233.7	230	1465.5	1236.4	470.0	204.0
130	424.7	1033.3	299.3	229.8	240	1594.3	1252.3	486.1	202.2
140	507.7	1054.9	317.4	226.3	250	1727.5	1268.3	502.1	200.5
150	595.6	1075.0	335.2	223.1	260	1864.9	1284.2	517.9	198.8
160	688.3	1096.6	352.7	220.1	270	2006.5	1304.1	533.6	197.3
170	785.7	1117.7	370.1	217.3	280	2152.3	1326.7	549.2	195.8
180	887.7	1136.3	387.2	214.7	290	2302.4	1343.6	564.6	194.4
190	994.3	1157.8	404.1	212.3	300	2456.6	1361.8	580.0	193.0

Таблица 2. Значения параметров n и B для азота

T, K	n	$B, \text{МПа}$	T, K	n	$B, \text{МПа}$	T, K	n	$B, \text{МПа}$
65	13.5	35.9	250	4.7	-42	550	3.93	-112
80	8.85	31.9	300	4.45	-54	600	3.85	-118
100	7.7	15.5	350	4.3	-67	650	3.80	-126
125	6.75	2.0	400	4.18	-81.5	700	3.7	-137
150	6.03	-8.2	450	4.1	-94	750	3.6	-146
200	5.22	-26.5	500	4.0	-104	800	3.5	-155

Здесь u – внутренняя энергия; $\gamma/\gamma_0 = (T/p)(\partial p/\partial T)_v$ – относительный термический коэффициент давления; $\alpha/\alpha_0 = T/v(\partial v/\partial T)_p$ – относительный коэффициент объемного расширения.

Расчеты показали, что уравнение (5) позволяет не только описать объемное поведение жидкого и газообразного азота при $p/p_{кр} \geq 2$ и давлениях до 2200 МПа, но и выполнять далекую экстраполяцию по давлению, недостижимую с помощью уравнения (1). На рис. 1 приведены графики изменения параметров n и B по температуре, полученные по данным таблиц работы [1] и по экспериментальным данным, приведенным в таблицах 5.1 - 5.4, 5.6 - 5.8 работы [2]. Погрешности определения плотности и мольного объема азота по уравнению (5) с полученными значениями n и B (если $p/p_{кр} \geq 2$) для экспериментальных точек, приведенных в [2], не превышают 0.6%. При определении термодинамических параметров с помощью уравнения (5) удобно принимать за начальное давление $p_0 = 100$ МПа (если $p_0/p_{кр} \geq 2$) или давление p_k на линии кристаллизации, когда $p_k < 100$ МПа. Из рис. 1 видно, что параметры n и B являются монотонно убывающими функциями температуры. Вблизи критической температуры ($T_{кр} = 126.2$ К) параметр B меняет знак. В жидкости B положителен, а в плотном газе – отрицателен.

На рис. 2 приведены кривые отклонений $\delta = (v_{\text{эксп}} - v_{\text{расч}})/v_{\text{расч}}$ (в %) при сравнении экспериментальных данных [3, 4] со значениями объемов азота, вычисленных по уравнениям (5) и (1) [2]. Как видно из рисунка, максимальное значение δ при расчете по уравнению (5) составляет 0.4% при 400°C, а при расчете по уравнению (1) достигает 1.2%. Это означает, что уравнение (5) передает данные по объемам азота с погрешностью эксперимента.

В работе [2] показано, что при расчете по уравнению (1) с коэффициентами C и B , определенными по экспериментальным значениям объемов при давлении 300 - 1200 МПа, при давлении 2000 МПа и температуре 47.6°C получено расхождение с экспериментом [5] на 2%. Для оценки возможности далекой экстраполяции по уравне-

нию (5) были определены по данным [5] (табл. 5.8 работы [2]) приближенные значения параметров n и B , используя для их нахождения значения объемов при давлениях 300, 400 и 500 МПа. Максимальные δ для температур 0.2; 24.3; 47.6°C при расчете по уравнению (5) с приближенными значениями n и B для всех экспериментальных точек в том числе при давлении 2200 МПа, составляют 0.15%, т.е. находятся в пределах точности эксперимента. При температуре -25.7°C максимальное δ при расчете по приближенным значениям n и B для $p = 1600$ МПа составляет 1.35%.

По данным [1] с помощью уравнений (5) и (6) рассчитано внутреннее давление p_i для жидкости и плотного газа азота (рис. 3). В жидкости при $T < 80$ К с ростом температуры глубина минимума изотерм p_i возрастает. При $T \geq 80$ К глубина минимума изотерм p_i убывает с ростом температуры. В отличие от утверждения авторов работы [6] о постоянстве плотности в минимумах изотерм при $p = (2.7 - 2.9)p_{кр}$, в действительности минимумы изотерм p_i с ростом температуры смещаются в сторону уменьшения плотности. На изотерме $T = 70$ К минимум p_i имеет место при $p = 2.72p_{кр}$, на изотерме $T = 126$ К – при $p = 2.47p_{кр}$, а на изотерме $T = 160$ К – при $p = 2.39p_{кр}$.

В табл. 1 представлены термодинамические свойства азота на линии кристаллизации до $T = 300$ К. Значения плотности на линии кристаллизации определены по уравнению (5) и рис. 1. Давление на линии кристаллизации находилось по уравнению, предложенному Милсом и Грилли [1]

$$p_k = -160.662 + 0.0957894T^{1.791}, \quad (7)$$

где p в МПа; T в К. Вычислены также на линии кристаллизации производные от приведенного давления $\pi = p/p_{кр}$ по приведенной температуре $\tau = T/T_{кр}$. Расчет при $t = -25.7$ и 0.2°C по формуле (7) дает величины давления кристаллизации 1693.1 и 2055.0 МПа соответственно, что подтверждается экспериментальными данными [5] (см. также табл. 5.8 работы [2]). Расчетные значения плотности на линии кристаллизации совпадают с величинами, полученными экстраполяцией

экспериментальных данных (табл. 5.7 и 5.8 работы [2]).

В табл. 2 приведены параметры уравнения (5), описывающего объемное поведение азота при $\rho/\rho_{кр} \geq 2$ и давлениях до 2200 МПа.

Авторы выражают глубокую благодарность Ш.А. Пиралишвили за ценные советы и замечания и М.Н. Сергееву за помощь при обработке материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 352 с.
2. Циклис Д.С. Плотные газы. М.: Химия, 1977. 168 с.
3. Циклис Д.С., Поляков Е.В. Корреляция мольных объемов азота и его термодинамические свойства // Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 2. М.: Изд-во стандартов, 1970. С. 11.
4. Циклис Д.С., Поляков Е.В. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 2. С. 308.
5. Mills R.L., Liebenberg D.H., Brokson J.C. // Chem. Phys. 1975. V. 63. № 3. P. 1198.
6. Недоступ В.И. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1554.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ
ЖЕЛЕЗО-ФОСФОР

© 1994 г. А. И. Зайцев, Ж. В. Доброхотова, А. Д. Литвина, Б. М. Могульников

Институт металловедения и физики металлов, Москва

Поступила в редакцию 14.12.93 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения проведено исследование состава пара и термодинамических свойств расплавов железа с фосфором в температурном интервале 1349 - 1811 К и диапазоне составов 0 - 32 ат. % Р. В масс-спектрах насыщенного пара над расплавами Fe-P обнаружены ионы P_2^+ , P^+ , Fe_2P^+ , FeP^+ , Fe^+ , образующиеся в результате ионизации молекул фосфора, железа, FeP и Fe_2P . Над всеми исследованными сплавами одновременно измерены величины парциальных давлений Fe и P_2 , а над сплавами, богатыми железом, еще и парциальное давление Р. Расчет активностей компонентов произведен четырьмя независимыми способами. На основании найденных величин активностей рассчитаны парциальные термодинамические функции компонентов и интегральные термодинамические параметры образования расплавов Fe-P. Проведено модельное описание термодинамических свойств расплавов Fe-P с использованием ассоциированных растворов в предположении об образовании комплексов вида FeP, Fe_2P , Fe_3P . Найденны термодинамические параметры реакций образования ассоциативных комплексов. Отмечено наличие корреляции между термодинамическими функциями образования твердых соединений и ассоциативных комплексов в расплавах.

Сведения о термодинамических свойствах расплавов системы железо-фосфор представляют исключительный интерес и с практической, и с теоретической точек зрения. Они составляют фундаментальную научную базу как для разработки целого класса металлических материалов с заданным комплексом физико-химических свойств, так и для создания новых технологий рафинирования стали и сплавов. Термодинамические исследования необходимы для понимания природы химической связи в расплавах с интенсивным взаимодействием между компонентами. Однако до настоящего времени существует лишь отрывочная противоречивая информация о термодинамических характеристиках жидких сплавов Fe-P. Практически вся она получена косвенными методами для разбавленных растворов фосфора в железе, носит качественный характер, так как выражена по отношению к стандартному состоянию для фосфора, выбранному по Генри. Поэтому термодинамическое описание расплавов железа с фосфором, существующее на настоящее время, базируется на оценочных величинах, полученных в работе [1].

В данной работе эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения произведено исследование состава пара и термодинамических свойств расплавов железа с фосфором в температурном интервале 1349 - 1811 К и диапазоне составов 0 - 32 ат. % Р. Составы сплавов и температуры исследования выбирались такими, чтобы получить информацию для максимально широкой температурно-

концентрационной области стабильности расплавов и не превысить верхний предел применимости эффузионного метода по измеряемому давлению.

Измерения парциальных давлений компонентов насыщенного пара проводили с помощью сдвоенных ячеек Кнудсена, изготовленных из ниобия или молибдена. Для предотвращения взаимодействия исследуемых сплавов с материалом эффузионных ячеек на их внутреннюю поверхность плазменным способом напыляли оксид циркония или оксид алюминия. В обоих случаях не наблюдалось влияния материала ячейки на состав пара и величины парциальных давлений компонентов. В качестве вещества сравнения использовали кобальт. Во всех опытах для температурных зависимостей ионного тока (давления пара) Со получали воспроизводимые результаты, которые хорошо согласовывались с данными банка термодинамических величин ИВТАНТЕРМО, а также с результатами дополнительно проведенных измерений давления пара кобальта. В расчетах использовали сведения о величинах давления пара Со из указанного источника.

Методики проведения экспериментов и синтеза образцов были аналогичны описанным в работах [2 - 6]. Несмотря на относительно высокую устойчивость сплавов железа с фосфором к гидролизу, перенесение исследуемых образцов в эффузионную ячейку, а также ее сборку производили в боксе, в защитной атмосфере сухого аргона. Затем собранный испаритель ионного источника вместе с эффузионной ячейкой, наполненной

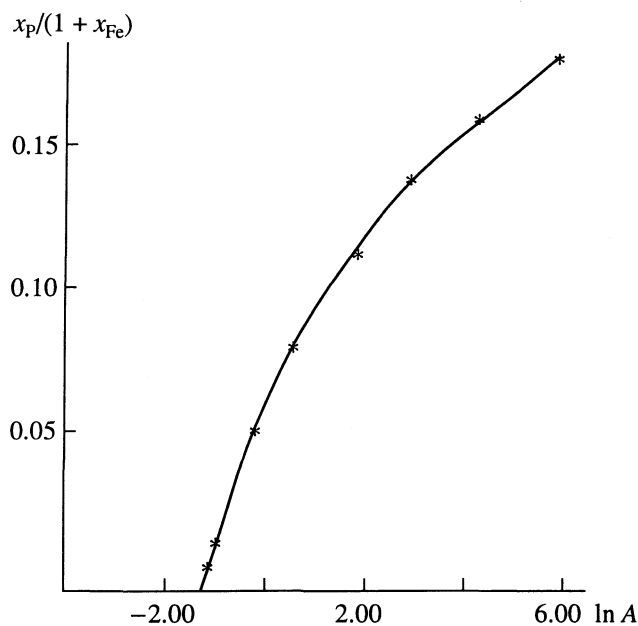


Рис. 1. Экспериментально установленная концентрационная зависимость $x_P/(1 + x_{Fe})$ от $\ln[I/(P_2^+)x_{Fe}/I(Fe^+)x_P^2]$, на рисунке обозначено $\ln A$.

аргоном, быстро переносили в масс-спектральный прибор, где он вакуумировался. Разрежение в области высокотемпературного источника ионов при проведении всех измерений было не хуже, чем 5×10^{-5} Па. Таким образом удалось полностью исключить возможность протекания процесса гидролиза исследуемых сплавов.

В масс-спектрах насыщенного пара над сплавами железа с фосфором зарегистрированы ионы P_2^+ , P^+ , Fe^+ , FeP^+ , Fe_2P^+ , которые образуются в результате ионизации молекул фосфора, железа, FeP и Fe_2P . Две последние в насыщенном паре над расплавами железа с фосфором обнаружены впервые. Расшифровка линий масс-спектров про-

изводилась на основании результатов работ [4 - 6] с учетом независимости констант равновесия реакций от давления [7]. Было установлено, что ионы P_2^+ и P^+ в основном образуются при ионизации молекул P , P_2 ; ионы Fe обязаны своим происхождением главным образом молекулам Fe ; ионы Fe_2P являются молекулярными и происходят от молекул Fe_2P ; источниками ионов FeP в большей степени являются молекулы FeP , хотя значительная их часть также образуется и при ионизации молекул Fe_2P . Соотношение концентраций молекул P_2 и P в паре изменяется при изменении состава сплавов и температуры исследования. При увеличении температуры и уменьшении содержания фосфора в сплаве относительная концентрация молекул P в паре возрастает, а молекул P_2 падает. Так, над сплавом, содержащим 1.5 ат. % P , при 1809 К преобладают молекулы P , а при той же температуре в паре над сплавом, содержащим 20 ат. % P , концентрация молекул P составляет менее 5% от концентрации молекул P_2 . Понижение температуры от 1809 до 1550 К приводит к уменьшению отношения концентраций P к P_2 в паре над сплавом с $x_P = 0.15$ в полтора раза от 0.09 до 0.06.

Рассчитанные по измеренным давлениям P_2 и P величины константы равновесия реакции $P_2(g) = 2P(g)$ хорошо согласуются со значениями, представленными в банке термодинамических величин ИВТАНТЕРМО и работе [8]. Например, по экспериментальным результатам для сплавов с содержанием фосфора, равным 0.015, 0.030, 0.101 и 0.15 мол. доли, константы равновесия указанной реакции составили при 1809 К соответственно 7.39×10^{-9} , 6.97×10^{-9} , 7.27×10^{-9} и 7.66×10^{-9} атм. Рассчитанная по данным банка термодинамических величин ИВТАНТЕРМО константа равновесия этой реакции для 1809 К составила 7.20×10^{-9} атм, а по данным работы [8] — 7.10×10^{-9} атм.

Расчет активностей компонентов в расплавах $Fe-P$ производили несколькими способами. Пер-

Таблица 1. Величины активности железа и фосфора в расплавах $Fe-P$ при 1809 К, найденные различными способами

x_P	$a_{Fe} (I)$	$a_P \times 10^6 (I)$	$a_{Fe} (II)$	$a_{Fe} (III)$	$a_P \times 10^6 (IV)$	$a_{Fe} (V)$	$a_P \times 10^6 (V)$
0.015	0.977	4.46	0.984	0.984	4.53	0.98	4.51
0.03	0.973	9.75	0.968	0.968	9.66	0.968	9.69
0.101	0.880	4.87	0.872	0.871	4.93	0.871	4.90
0.150	0.778	103	0.783	0.778	107	0.780	106
0.200	0.664	251	0.649			0.657	236
0.240	0.535	489	0.534			0.532	498
0.270	0.415	990	0.419			0.422	977
0.300	0.310	215	0.308			0.306	219

Примечание: I — рассчитаны из измеренных величин давлений пара Fe и P_2 ; II — найдены путем интегрирования уравнения (1); III — найдены путем интегрирования уравнения (2); IV — рассчитаны по определенным значениям парциального давления фосфора; V — результаты расчета по разработанному модельному описанию с использованием найденных параметров реакций образования ассоциативных комплексов.

вый и основной базировался на использовании величин давлений насыщенного пара Fe и P₂, которые рассчитывали по общепринятому [7] уравнению высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием величин максимальных атомных сечений ионизации из работы [9]. При этом сечение ионизации молекул P₂ рассчитывали по правилу аддитивности. При проведении вычислений активностей для давления насыщенного пара чистого железа использовали данные банка термодинамических величин ИВТАНТЕРМО и работы [10]. В качестве стандартных состояний компонентов были выбраны жидкие железо и фосфор. Для приведения измеренных величин активностей к этим стандартным состояниям использовали сведения об энергиях Гиббса фазовых превращений фосфора и железа из работ [8, 11].

Рассмотренный способ расчета активностей характеризуется тем недостатком, что в нем используются сведения о сечениях ионизации газобразных молекул. Измерение над всеми исследованными расплавами давлений пара (интенсивностей ионных токов) обоих компонентов позволяет производить расчеты активностей железа без привлечения указанных величин. Так, если известны интенсивности ионных токов, образующихся при ионизации молекул Fe и P₂, то коэффициенты активности железа, согласно выводам работы [12], могут быть найдены при помощи уравнения:

$$\ln \gamma_{\text{Fe}} = - \int_{x_{\text{Fe}}=1}^{x_{\text{Fe}}} \frac{x_{\text{P}}}{1+x_{\text{Fe}}} d \ln \frac{I(\text{P}_2^+)x_{\text{Fe}}}{I(\text{Fe}^+)x_{\text{P}}^2}. \quad (1)$$

Зависимость $x_{\text{P}}/(1+x_{\text{Fe}})$ от $\ln[I(\text{P}_2^+)x_{\text{Fe}}/I(\text{Fe}^+)x_{\text{P}}^2]$ для 1809 К, установленная на основании измерений ионных токов, которые образуются из молекул P₂ и Fe, представлена на рис. 1. Интегрирование производили аналитически. Для этого функцию $x_{\text{P}}/(1+x_{\text{Fe}})$ от $\ln[I(\text{P}_2^+)x_{\text{Fe}}/I(\text{Fe}^+)x_{\text{P}}^2]$ описывали полиномом, оптимальная степень которого оказалась равной трем. Найденные величины активностей железа для 1809 К представлены в табл. 1. Экстраполяция рассмотренной зависимости к условию $x_{\text{P}}/(1+x_{\text{Fe}}) = 0$ привела к следующему значению предельного коэффициента активности фосфора в железе: $\gamma_{\text{P}}^{\infty} = 2.78 \times 10^{-4}$.

Одновременное измерение интенсивностей ионных токов, образованных из молекул Fe и P, позволяет произвести расчет активностей железа без привлечения сведений о сечениях ионизации по другой формуле:

$$\ln \gamma_{\text{Fe}} = - \int_{x_{\text{Fe}}=1}^{x_{\text{Fe}}} x_{\text{P}} d \ln \frac{I(\text{P}^+)x_{\text{Fe}}}{I(\text{Fe}^+)x_{\text{P}}}. \quad (2)$$

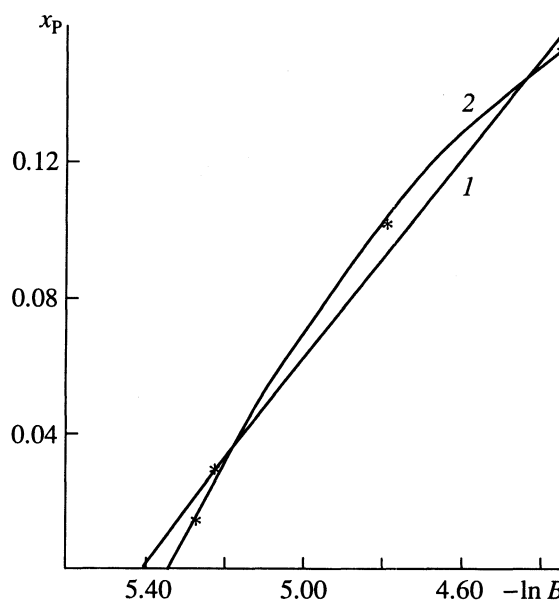


Рис. 2. Экспериментально установленная концентрационная зависимость x_{P} от $\ln[(\text{P}^+)x_{\text{Fe}}/I(\text{Fe}^+)x_{\text{P}}]$, обозначено $\ln B$: точки – экспериментальные результаты; линии – аппроксимация экспериментально установленных зависимостей с помощью полиномов первой (1) и второй (2) степени.

Пример концентрационной зависимости x_{P} от $\ln[(I(\text{P}^+)x_{\text{Fe}})/(I(\text{Fe}^+)x_{\text{P}})]$ для 1809 К представлен на рис. 2. Она установлена для расплавов с содержанием фосфора до 15 ат. %. При более высоком содержании фосфора концентрация молекул P в паре составляет менее 5% от концентрации молекул P₂. Поэтому не удастся надежно разделить ионный ток P на части, образованные в результате диссоциативной ионизации молекул P₂ и ионизации молекул P. Интегрирование уравнения (2) также производили аналитически. Ввиду малого количества экспериментальных точек, зависимость представляли полиномами первой и второй степени. Как видно из рис. 2, значительно лучшая аппроксимация достигается при использовании полинома второй степени. Рассчитанные путем интегрирования уравнения (2) величины активности железа представлены в табл. 2. Экстраполяция функциональной зависимости x_{P} от $\ln[(I(\text{P}^+)x_{\text{Fe}})/(I(\text{Fe}^+)x_{\text{P}})]$ к $x_{\text{P}} = 0$ также позволила найти для предельного коэффициента активности фосфора в железе следующее значение $\gamma_{\text{Fe}}^{\infty} = 2.83 \times 10^{-4}$.

Наконец, величины парциальных давлений фосфора также позволяют вычислить активности фосфора в расплавах Fe–P способом, отличным от основного. Результаты выполненных вычислений представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, величины активностей фосфора и железа, рассчитанные разными способами, совпадают

в пределах экспериментальных погрешностей их определения.

В результате проведенных экспериментов был получен представительный массив данных, насчитывающий более четырехсот пятидесяти значений активностей компонентов для разных составов и температур. Часть найденных результатов представлена в табл. 2. Необходимо отметить, что эти результаты получены с использованием эффузионных ячеек, имеющих разное отношение площадей испарения и эффузионного отверстия. Таким образом, представленные факты подтверждают как наличие равновесия в эффузионной ячейке при проведении опытов, так и точность и достоверность полученной термодинамической информации.

Система Fe–P характеризуется сильным межчастичным взаимодействием между компонентами, которое приводит к образованию ряда прочных соединений в твердом состоянии. В химической связи между железом и фосфором преобладает ковалентная составляющая. Поэтому естественной представляется аппроксимация термодинамических свойств расплавов Fe–P с помощью модели, базирующейся на теории ассоциированных растворов. Ранее выполненные исследования системы Ca–P [4] показали, что расплавы

кальция с фосфором хорошо описываются моделью идеальных ассоциированных растворов, если допустить образование группировок вида Ca_3P_2 , соответствующих по составу наиболее прочному твердому соединению. Другие твердые соединения CaP и Ca_2P малоустойчивы и разлагаются при сравнительно низких температурах на фосфид Ca_3P_2 и газообразный фосфор. Анализ экспериментально установленных концентрационных и температурных зависимостей термодинамических функций расплавов Mn–P [5] показал, что и они аппроксимируются той же моделью идеальных ассоциированных растворов в предположении об образовании группировок вида Mn_3P_2 , Mn_3P , Mn_2P , MnP . Все соединения таких составов наблюдаются в системе Mn–P [5]. Однако фаза Mn_3P_2 устойчива только в очень узком (менее 100 K) температурном интервале. Соответственно ассоциативный комплекс Mn_3P_2 характеризуется наиболее низкой устойчивостью по сравнению с другими группировками [5]. Железо по сравнению с марганцем располагается правее в ряду электроотрицательности элементов. В системе Fe–P соединение Fe_3P_2 вообще не образуется. Поэтому логично предположить существование в расплавах Fe–P наряду с мономерными молекулами

Таблица 2. Сопоставление произвольно выбранных значений активностей компонентов расплавов Fe–P, найденных экспериментально, с величинами a_P и a_{Fe} , рассчитанными с помощью разработанного модельного описания

№	x_P	T, K	a_{Fe}		$a_P \times 10^6$		№	x_P	T, K	a_{Fe}		$a_P \times 10^6$	
			опыт	расчет	опыт	расчет				опыт	расчет	опыт	расчет
1	0.015	1790	0.989	0.984	3.97	4.04	21	0.20	1525	0.627	0.634	40.1	39.3
2	0.03	1772	0.973	0.968	7.82	7.79	22	0.20	1480	0.630	0.629	27.5	27.4
3	0.101	1775	0.865	0.871	40.3	4.03	23	0.20	1437	0.623	0.623	19.2	19.0
4	0.101	1749	0.871	0.870	35.1	34.5	24	0.24	1757	0.517	0.526	386	386
5	0.101	1723	0.873	0.870	48.9	29.4	25	0.24	1719	0.520	0.521	319	317
6	0.101	1695	0.880	0.870	24.7	24.5	26	0.24	1663	0.505	0.513	227	232
7	0.101	1649	0.870	0.869	18.0	17.9	27	0.24	1614	0.505	0.506	176	173
8	0.101	1601	0.862	0.869	12.5	12.6	28	0.24	1568	0.503	0.498	133	129
9	0.15	1767	0.785	0.779	82.9	83.6	29	0.24	1520	0.493	0.490	92.8	93.5
10	0.15	1711	0.778	0.777	60.6	59.8	30	0.24	1449	0.472	0.475	55.4	55.3
11	0.15	1670	0.775	0.776	45.3	46.0	31	0.27	1768	0.414	0.415	817	817
12	0.15	1625	0.768	0.774	34.0	33.8	32	0.27	1729	0.399	0.408	679	683
13	0.15	1583	0.785	0.772	24.6	24.9	33	0.27	1591	0.383	0.381	337	336
14	0.15	1534	0.769	0.770	16.9	17.0	34	0.30	1773	0.303	0.298	1950	1920
15	0.15	1406	0.764	0.764	5.35	5.34	35	0.30	1744	0.290	0.292	1730	1730
16	0.20	1770	0.656	0.655	187	192	36	0.30	1709	0.285	0.284	1500	1510
17	0.20	1721	0.649	0.651	149	146	37	0.30	1676	0.280	0.276	1290	1320
18	0.20	1669	0.638	0.647	111	107	38	0.30	1640	0.265	0.267	1120	1140
19	0.20	1621	0.643	0.643	77.9	78.3	39	0.32	1677	0.200	0.202	2720	2670
20	0.20	1573	0.640	0.639	55.7	56.2	40	0.32	1649	0.195	0.195	2450	2440

Fe₁ и P₁ только ассоциативных группировок вида FeP, Fe₂P, Fe₃P.

Таким образом, в приближении идеальных ассоциированных растворов энергия Гиббса образования расплава Fe–P может быть представлена выражением:

$$\Delta_f G = \sum_i n_i \Delta G_i^\circ + RT \times \{ n(\text{Fe}_1) \ln x(\text{Fe}_1) + n(\text{P}_1) \ln x(\text{P}_1) + \sum_i n_i \ln x_i \}, \quad (3)$$

где $i = \text{FeP}, \text{Fe}_2\text{P}, \text{Fe}_3\text{P}$; $\Delta G_i^\circ = -RT \ln K_i = \Delta_f H_i - T \Delta_f S_i$ – энергия Гиббса образования одного моля ассоциативного комплекса вида i ; K_i – константа равновесия соответствующей реакции образования группировок вида i ; $n_i, x_i, n(\text{Fe}_1), x(\text{Fe}_1), n(\text{P}_1)$ и $x(\text{P}_1)$ – числа молей и мольные доли компонентов ассоциированного раствора. Если учесть очевидную связь между мольными долями железа и фосфора в исходном расплаве и концентрациями компонентов ассоциированного раствора, то можно получить систему уравнений, позволяющую последовательно производить расчет активностей компонентов в расплавах Fe–P по известным параметрам реакций образования ассоциативных комплексов:

$$\begin{aligned} & (x_{\text{Fe}} - a_{\text{Fe}}) (1 + K(\text{FeP}) a_{\text{Fe}} + K(\text{Fe}_2\text{P}) (a_{\text{Fe}})^2 + \\ & + K(\text{Fe}_3\text{P}) (a_{\text{Fe}})^3) - (1 - x_{\text{Fe}}) (1 - a_{\text{Fe}}) a_{\text{Fe}} \times \\ & \times (K(\text{FeP}) + 2K(\text{Fe}_2\text{P}) a_{\text{Fe}} + 3K(\text{Fe}_3\text{P}) a_{\text{Fe}}) = 0, \quad (4) \\ & a_{\text{P}} = (1 - x_{\text{Fe}}) / (1 + K(\text{FeP}) a_{\text{Fe}} + \\ & + K(\text{Fe}_2\text{P}) (a_{\text{Fe}})^2 + K(\text{Fe}_3\text{P}) (a_{\text{Fe}})^3). \end{aligned}$$

Как было показано в работе [13], наилучшим способом нахождения параметров модели, основанной на теории ассоциированных растворов, является применение оптимизационной процедуры ко всему массиву экспериментально полученных величин активностей компонентов. Она состоит в варьировании параметров реакций комплексообразования и нахождения таких значений, которые минимизируют сумму квадратов невязок между рассчитанными величинами активностей железа и фосфора и найденными экспериментально. Выполненные вычисления показали, что предложенная модель может описать полученные данные по a_{Fe} и a_{P} с точностью не хуже экспериментальной (2 - 3%) при значениях параметров реакций комплексообразования, приведенных в табл. 3.

В связи с приведенной выше аргументацией выбора количества и состава ассоциатов интересно сопоставить энергетические параметры образования комплексов в расплавах Fe–P и Mn–P. Соответствующие характеристики для последней

системы по данным работы [5] также приведены в табл. 3. Видно, что взаимодействие между компонентами, приводящее к образованию ассоциативных комплексов, в расплавах Mn–P является более интенсивным чем в Fe–P. Подобная закономерность характерна и для твердых соединений. Сопоставление термодинамических характеристик твердых соединений [5, 6] показывает, что образование промежуточных фаз в системе Fe–P происходит с меньшим выигрышем в энергии Гиббса по сравнению с фосфидами марганца, а промежуточная фаза состава Me_3P_2 в системе Fe–P вообще не наблюдается. Интересно, что различие между термодинамическими функциями твердых соединений марганца и железа с фосфором практически эквивалентно наблюдающемуся различию между термодинамическими функциями образования ассоциативных группировок в соответствующих расплавах. Более слабое межчастичное взаимодействие в системе Fe–P и является причиной того, что в ней не образуются комплексы вида Me_3P_2 , характерные для расплавов Mn–P [5] и особенно Ca–P [4].

Как уже отмечалось, имеющаяся в литературе информация об активностях компонентов в расплавах Fe–P крайне отрывочна и существенно противоречива. Так, согласно выводам авторов [14], исследовавших сплавы Fe–P с молярной концентрацией фосфора от 0.0023 до 0.0198 при 1813, 1868 и 1893 К методом измерения давления пара с использованием радионуклида $^{32}\text{P}_{15}$, величины активностей компонентов в изученных расплавах совпадают со значениями их молярных концентраций. Изучая сплавы железа с фосфором, содержащие до 6.5 мас. % фосфора (x_{P} от 0 до 0.11), при 1823 и 1873 К, авторы [15] нашли, что растворы фосфора в жидком железе характеризуются чрезвычайно сильными отрицательными отклонениями от закона Рауля. В частности, для концентрационной зависимости коэффициента активности фосфора при 1823 К в [15] предложено выражение:

$$\lg \gamma_{\text{P}} = -16.64 + 36.37 x_{\text{P}}, \quad (5)$$

которое, очевидно, приводит к нереально низким величинам активности фосфора в расплавах.

Таблица 3. Термодинамические функции реакций комплексообразования для систем Fe–P и Mn–P

Состав	Fe–P		Mn–P	
	$-\Delta_f H,$ Дж/моль	$-\Delta_f S,$ Дж/(моль К)	$-\Delta_f H,$ Дж/моль	$-\Delta_f S,$ Дж/(моль К)
Me ₃ P	81 025	1.4	91 380	1.7
Me ₂ P	145 994	15.6	175 252	37.2
MeP	207 386	58.5	208 157	49.6
Me ₃ P ₂	–	–	273 818	4.5

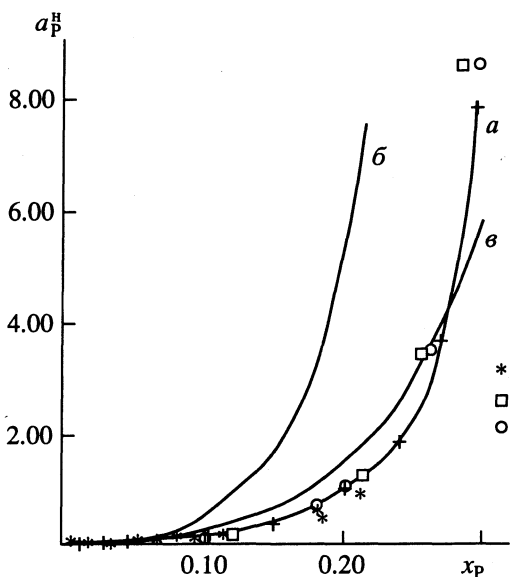


Рис. 3. Величины активности фосфора в расплавах Fe–P, установленные в настоящем исследовании и найденные другими авторами. Стандартное состояние выбрано по Генри: *a* – результаты настоящего исследования, 1809 К; *1* – [16], 1923 К; *2* – [17], 1873 К; *3* – [18], 1873 К; *б* – [21] 1809 К; *в* – [19], 1788–1813 К.

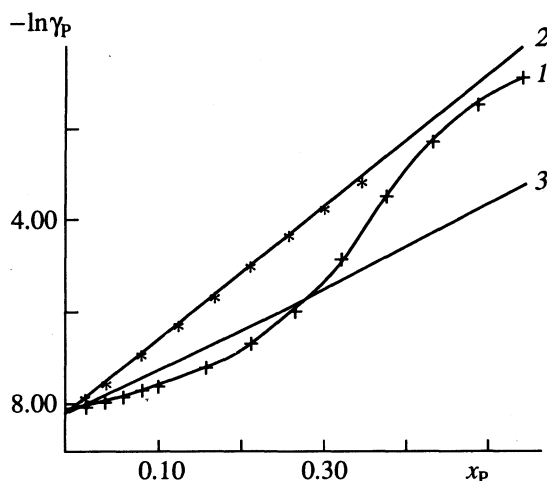


Рис. 4. Концентрационные зависимости $\ln \gamma_P$, установленные в настоящем исследовании (*1*) и по данным других авторов: *2* – [1], *3* – [21].

В работах [16–19] активности фосфора в расплавах Fe–P выражены только по отношению к стандартному состоянию по Генри [20]. Для сопоставления результатов этих исследований с данными настоящей работы величины a_P , рассчитанные по парциальным давлениям P_2 , были приведены к стандартному состоянию по Генри. Для этого использовали величину предельного коэффициента активности фосфора, установленную при интегрировании уравнения (1). Результаты такого пересчета совместно с данными [16–19] представлены на рис. 3. Видно, что величины a_P^H ,

полученные в настоящем исследовании и работах [16–18], хорошо согласуются. Авторы [16] для определения активностей фосфора в жидких сплавах Fe–P при 1923 К применяли метод электродвижущих сил с твердым и жидким кальций-фосфатным электролитом. Исследовали сплавы с x_P от 0.000613 до 0.311. В работах [17, 18] активность фосфора определяли путем изучения распределения этого элемента между расплавами железа и серебра. В [17] были изучены сплавы с x_P от 0.12 до 0.29 при 1873 К, а в исследовании [18] сплавы с x_P от 0.103 до 0.31 при температурах от 1573 до 1873 К. Отличная от результатов настоящего исследования и работ [16–18] концентрационная зависимость активности фосфора (рис. 3) найдена авторами [21] на основании количественного термического анализа фазовой диаграммы системы Fe–P, определения энергетических параметров и расчетов положения линий фазовых равновесий, совместимых с экспериментально определенными координатами.

Резко отличающиеся от результатов настоящего исследования и работ [16–18] величины активности фосфора получили авторы [19] при изучении растворимости фосфора в жидком железе в зависимости от парциального давления фосфора при x_P от 0 до 0.436 и температурах от 1788 до 1813 К. Возможный источник расхождений, по-видимому, связан с необходимостью экстраполяции зависимости $\lg(\sqrt{P(P_2)}/x_P) = F(x_P)$ в широком концентрационном интервале и способе экстраполяции, выбранном в [19]. Величины активности фосфора, несогласующиеся с результатами настоящего исследования, были найдены также авторами [22] методом электродвижущих сил при исследовании насыщенных углеродом расплавов Fe–P ($0.0232 \leq x_P \leq 0.363$; $T = 1743$ К). Электролитом служил шлак $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, содержащий Ca_3P_2 и Mg_3P_2 . Согласно выводам [22], величины активности фосфора практически совпадают с x_P до состава Fe_2P , а при дальнейшем увеличении содержания фосфора его активность заметно превышает его мольную долю. Причиной описанного расхождения, по-видимому, является значительное количество примесей в исследованных в [22] расплавах, а также ненадежность примененной методики. Так, сами авторы [22] отмечали, что устойчивые и воспроизводимые значения электродвижущих сил получались не во всех случаях.

Во всех рассмотренных выше работах, за исключением [21], отсутствуют сведения о предельном коэффициенте активности фосфора в жидком железе γ_P^∞ . Поэтому их результаты не могут быть представлены по отношению к стандартным состояниям, выбранным по Раулю [20]. Величины γ_P , выраженные по отношению к жидкому фосфору, имеются только в работах [1, 21]. На рис. 4

они сопоставлены с данными настоящего исследования. Величины, найденные в этих трех работах, характеризуются практически совпадающими значениями γ_r^∞ , но заметно различаются по виду концентрационной зависимости. Работа [21] уже обсуждалась при рассмотрении рис. 3. Как отмечалось, концентрационная зависимость величины a_r^H , установленная в ней, существенно отличается от результатов настоящего исследования и работ [16 - 18]. Последнее, по-видимому, обусловлено тем фактом, что в [21] основное внимание при анализе термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе Fe-P отдавалось положениям линий равновесия фаз. Кроме того, до настоящего времени [6] не были достоверно установлены термодинамические функции образования фосфидов железа.

Данные работы [1] (кривая 2, рис. 4) базируются на результатах экспериментального исследования расплавов Fe-P [19] и оценках теплоемкости и абсолютной энтропии твердых фосфидов железа. При рассмотрении рис. 3 было показано, что данные работы [19] резко отличаются от результатов всех остальных исследований. Экспериментальное определение величин теплоемкости, абсолютной энтропии и термодинамических функций образования фосфидов железа Fe_2P и Fe_3P , выполненное в последнее время [6], показало, что оценки теплоемкости и энтропии, сделанные в [1], сопряжены со значительными неточностями. Перечисленными фактами и объясняется существенное расхождение концентрационных зависимостей $\ln \gamma_r$, наблюдающееся на рис. 4. Необходимо отметить, что зависимости $\ln \gamma_r$ от x_r , полученные в работах [1, 21], практически линейны. Последнее фактически означает, что область выполнения закона Генри в разбавленных растворах фосфора в железе не существует.

Интегральные термодинамические функции образования расплавов Fe-P определены в настоящем исследовании впервые. До сих пор их описание базировалось на оценках [1], недостатки которых только что были обсуждены. Сопоставление концентрационных зависимостей величин $\Delta_f G$ и $\Delta_f H$ из этих двух источников представлено на рис. 5. Как видно, в области концентрированных растворов величины энергии Гиббса образования расплавов Fe-P, найденные в настоящем исследовании, характеризуются более отрицательными, а энтальпии образования – менее отрицательными значениями по сравнению с данными работы [1]. Иной характер наблюдается также во взаимном расположении кривых $\Delta_f G$ и $\Delta_f H$. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о существовании гораздо более узкого концентрационного интервала, характеризующегося отрицательными величинами энтропии образования. Найденные в данной работе концентрационные зависимости величин $\Delta_f G$ и $\Delta_f H$

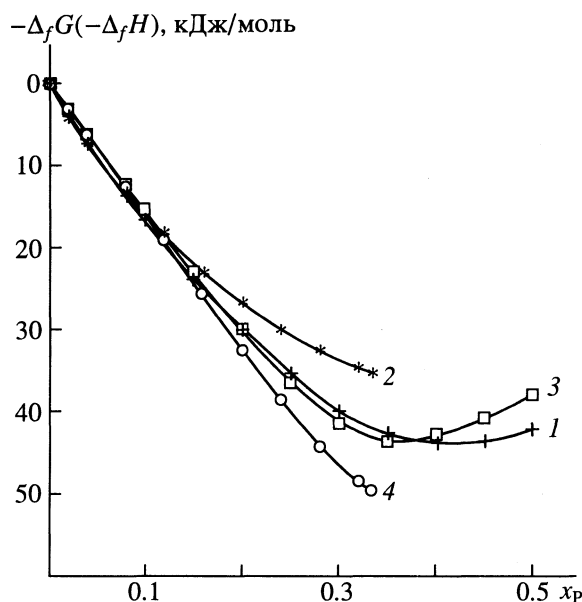


Рис. 5. Концентрационные зависимости интегральных термодинамических функций образования расплавов $\Delta_f G$ (1, 2) и $\Delta_f H$ (3, 4) при 1809 К по данным настоящего исследования (1, 3) и данным работы [1] (2, 4).

асимметричны. Их экстремумы смещены в область расплавов, богатых железом, и составляют $-44\,221$ Дж/моль при $x_r = 0.584$ для интегральной энергии Гиббса образования и $-43\,939$ Дж/моль при $x_r = 0.639$ для энтальпии образования.

Для металлургии исключительное значение имеет описание термодинамических свойств разбавленных расплавов на основе железа. Сложившийся на настоящее время подход к расчетам металлургических равновесий базируется на аппарате параметров взаимодействия Вагнера и рассмотрении реакций растворения элементов в жидком железе. Для определения термодинамических характеристик последних, ключевое значение имеют предельные коэффициенты активности элемента в жидком железе и их температурные зависимости. Предложенное модельное описание термодинамических свойств расплавов Fe-P позволяет определить коэффициент γ_r при любой температуре. Действительно, согласно предельным соотношениям теории ассоциированных растворов, справедливо уравнение:

$$\gamma_r^\infty = [1 + K(\text{FeP}) + K(\text{Fe}_2\text{P}) + K(\text{Fe}_3\text{P})]^{-1}. \quad (6)$$

Выполненные по (6) вычисления привели к значению 2.81×10^{-4} для 1809 К, которое хорошо согласуется с величинами, установленными при интегрировании уравнений (1) и (2) (см. выше). Формула (6) и данные [8] позволяют проводить вычисления изменений термодинамических функций реакции

$$\frac{1}{2} \text{P}_2 (\text{г}) = \text{P} (\%), \text{Fe} \quad (7)$$

Таблица 4. Термодинамические параметры реакции (7) по результатам настоящего исследования и данным других авторов при 1873 К

Источник	$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, Дж/моль	$-\Delta_r G^\circ$, Дж/моль
Настоящая работа	$-214200 + 35.2 T$	148290
[1]	$-220000 + 38.1 T$	148570
[21]	$-239500 + 48.3 T$	149010
[23]	$-157800 + 5.4 T$	147550
[24, 25]	$-125300 - 19.3 T$	161370
[19]	$-151000(1788 - 1813 \text{ К})$	
[26]	$-122000 - 19.2 T$	155560

Таблица 5. Результаты расчета параметров взаимодействия фосфора по фосфору ϵ_P^P и ρ_P^P в жидком железе при 1873 К

Δx_P	ϵ_P^P	ρ_P^P	S_0^2
$0 \leq x_P \leq 0.12$	4.13	11.50	2.15×10^{-5}
$0 \leq x_P \leq 0.10$	4.19	10.74	4.49×10^{-6}
$0 \leq x_P \leq 0.12$	4.22	10.10	5.89×10^{-7}
$0 \leq x_P \leq 0.12$	5.21	—	5.00×10^{-3}
$0 \leq x_P \leq 0.10$	5.03	—	1.80×10^{-3}
$0 \leq x_P \leq 0.08$	4.86	—	5.50×10^{-4}
$0 \leq x_P \leq 0.04$	4.57	—	1.81×10^{-5}
$0 \leq x_P \leq 4.42$	4.42	—	8.16×10^{-7}

при любой температуре. Величины $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ для 1873 К совместно с данными других авторов представлены в табл. 4. Как видно из табл. 4, величины энергии Гиббса превращения (7), установленные в настоящем исследовании, хорошо согласуются с данными авторов [1, 21, 23], в то время как по величинам энтальпии и энтропии удовлетворительное согласие наблюдается только с данными [1]. В работах [24 - 26] для $\Delta_r S^\circ$ вообще установлены положительные значения, несмотря на поглощение газообразного компонента в процессе протекания реакции. Такой большой разброс в параметрах $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ обусловлен тем, что в большинстве случаев они устанавливались на основании результатов косвенных измерений, которые не позволяют точно определять температурную зависимость энергии Гиббса превращения (7).

Определение параметров взаимодействия фосфора по фосфору первого, второго и более высоких порядков представляет сложную задачу. Величина каждого из них сильно зависит от ширины концентрационного интервала, выбранного для установления их значений, и степени аппроксимирующего полинома, которая соответствует числу

определяемых параметров взаимодействия. Для расчета параметров взаимодействия фосфора по фосфору использовали все величины активностей компонентов, установленные в настоящем исследовании и нашедшие свое выражение в значении параметров модели. С помощью описанной модели были рассчитаны для 1873 К величины активности фосфора относительно стандартного состояния по Генри от $x_P = 0$ до $x_P = 0.12$ с шагом 0.01. Они и являлись исходной информацией для определения параметров взаимодействия. По всему массиву указанных данных, а также с использованием его частей, ограниченных некоторой верхней концентрацией фосфора, были произведены определения сразу двух параметров взаимодействия ϵ_P^P и ρ_P^P , а также только одного параметра ϵ_P^P . Полученные результаты представлены в табл. 5. В последней колонке представлена также величина дисперсии рассеяния обрабатываемых точек от получаемой аппроксимационной кривой. Как видно из табл. 5, величины ϵ_P^P независимо от того, производилась ли аппроксимация концентрационной зависимости $\ln a_P$ для определения только ϵ_P^P или ϵ_P^P и ρ_P^P , стремятся в пределе к значению, равному 4.4.

При расширении концентрационного интервала и использования для аппроксимации только ϵ_P^P определяемая его величина быстро растет. При этом быстро возрастает и S_0^2 , что соответствует сильному ухудшению описания. Введение ρ_P^P до некоторого значения x_P улучшает описание. В нашем случае, если задаться полученной экспериментальной точностью a_P предельное значение x_P составляет 0.12 - 0.14. Таким образом, обычно применяемый способ определения взаимодействия весьма ненадежен. Этим, вероятно, и объясняется большой разброс в результатах различных авторов: 16.0 [19], 8.4 [20], 8.36 [27], 7.3 [28], 3.24 [29] при 1873 К.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18263).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spenser P., Kubaschewskii O. // Arch. Eisenhüttenwes. 1978. V. 49. № 5. P. 225.
2. Зайцев А.И., Королев Н.В., Могутнов Б.М. // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27. № 3. С. 465.
3. Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M. // High Temp. Sci. 1990. V. 28. P. 341.
4. Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M. // J. Chem. Thermodynamics. 1991. V. 23. P. 11.
5. Zaitsev A.I., Zemchenko M.A., Litvina A.D., Mogutnov B.M. // Z. Metallkd. 1993. B. 84. № 3. S. 178.

6. Доброхотова Ж.В., Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М. // Неорганические материалы. В печати.
7. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
8. Karakaya I., Thompson W.T. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1988. V. 9. № 3. P. 232.
9. Mann J.B. // Proc. Inter. Conf. Mass Spectroscopy. Ed. by T. Ogata; H. Hayakawa. Tokyo: Univ. Park Press, 1990. P. 814.
10. Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3377.
11. Chuang Y.Y., Schmid R., Chang Y.A. // Met. Trans. 1985. V. 16A. P. 153.
12. Belton G.R., Fruechan R.J. // Ibid. 1971. V. 2. P. 291.
13. Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М. // Расплавы. 1989. № 2. С. 9.
14. Грановская А.А., Любимов А.П. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 10. С. 1443.
15. Поляков А.Ю., Пышкин Ю.Д., Вовк В.Т., Григорович К.В. // Там же. 1975. Т. 49. № 1. С. 126.
16. Fisher W.A., Janke D., Engell H.-J. // Arch. Eisenhuttenwes. 1966. V. 37. P. 853.
17. Urbain G. // Compt. Rend. 1957. V. 244. № 8. P. 1036.
18. Urbain G. // Mem. Sci. Rev. Metall. 1959. V. 56. P. 529.
19. Scherck H., Steinmetz E., Gohlke R. // Arch. Eisenhuttenwes. 1966. V. 37. № 10. P. 7750778.
20. Люпис К. Химическая термодинамика материалов: Пер. с англ. / Под ред. Н.А. Ватолина, А.Я. Стомахина. М.: Metallургия, 1989. 503 с.
21. Schurmann E., Kaiser H.P., Hensgen U. // Arch. Eisenhuttenwes. 1981. V. 52. № 2. P. 51.
22. Есин О.А., Гаврилов Л.К., Ватолин Н.А. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 85. № 1. С. 87.
23. Yamamoto M., Yamada K., Meshkov L.L., Kato E. // Tetsu-to-Hagane. 1980. V. 66. P. 2032.
24. Bookey J.B. // J. Iron Steel Inst. 1952. V. 172. P. 61.
25. Bookey J.B., Richardson F.D., Welch E. // Ibid. 1952. V. 171. P. 404.
26. Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. L.: Acad. Press, 1980.
27. Hadrys H.G., Froberg M.G., Elliott J.F., Lupis C.H.P. // Met. Trans. 1970. V. 1. P. 1867.
28. Yamada K., Kato E. // Trans. ISIJ. 1980. V. 20. P. 24.
29. Ban-ya S., Maruyama N., Fujino S. // Tetsu to Hagan. 1983. V. 69. № 8. P. 921.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.3

О ФОРМЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИВОЙ СОСТАВОВ ИДЕАЛЬНОГО ПАРА ПРИ ОТКРЫТОМ ИСПАРЕНИИ ТРОЙНОГО ГОМОГЕННОГО РАСТВОРА

© 1994 г. **Н. П. Маркузин**, **Б. И. Горовиц**, **Е. Н. Резанова**

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 06.12.93 г.

Выведено дифференциальное уравнение изотермической кривой составов идеального пара при открытом испарении тройного гомогенного раствора. Сформулированы правила, которым должна удовлетворять форма этой кривой. Показано практическое значение полученных результатов.

Развитие термодинамической теории открытых фазовых процессов необходимо для рациональной организации промышленного разделения веществ. Необходима также разработка строгих методов проверки экспериментальных данных, на которых это разделение основано. Указанным вопросам и посвящена данная работа.

Назовем жидкую фазу 1-й, а пар – 3-й (подобная нумерация фаз удобна при решении тех задач, которые будут рассмотрены в следующей работе). Тогда, согласно [1], двухфазное равновесие в тройной системе при изотермических условиях может быть описано выражениями

$$\left. \begin{aligned} g_{11}^{(3)} \left(\frac{dx_1^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_T + g_{12}^{(3)} \left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_T &= g_{11}^{(1)} + \\ + g_{12}^{(1)} \left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}} \right)_T + (\Delta V_3 - \Delta V_1) \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}} \right)_T, \\ g_{12}^{(3)} \left(\frac{dx_1^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_T + g_{22}^{(3)} \left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_T &= g_{12}^{(1)} + \\ + g_{22}^{(1)} \left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}} \right)_T + (\Delta V_3 - \Delta V_2) \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}} \right)_T, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где

$$g_{ii}^{(r)} \equiv \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_i} \right)^{(r)} \quad (r = 1, 3), \quad (2)$$

$$\Delta V_i \equiv V_i^{(3)} - V_i^{(1)} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (3)$$

P – давление, T – температура, V_i и x_i – соответственно парциальный молярный объем и молярная доля i -го компонента, g – молярный термодинамический потенциал Гиббса; верхние индексы от-

носятся к сосуществующим фазам, нижние – к компонентам системы.

С другой стороны, известно [1], что при смещении состава раствора по линиям открытого испарения (на это указывает индекс D при производных) справедливы формулы

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} = \frac{x_2^{(3)} - x_2^{(1)}}{x_1^{(3)} - x_1^{(1)}} \equiv \alpha^{(13)}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} = \frac{J}{(x_1^{(3)} - x_1^{(1)}) V^{(13)}},$$

где

$$J \equiv g_{11}^{(1)} (x_1^{(3)} - x_1^{(1)})^2 + 2g_{12}^{(1)} (x_1^{(3)} - x_1^{(1)})(x_2^{(3)} - x_2^{(1)}) + g_{22}^{(1)} (x_2^{(3)} - x_2^{(1)})^2, \quad (5)$$

$$V^{(13)} \equiv V^{(3)} - V^{(1)} - \sum_{i=1}^2 (x_i^{(3)} - x_i^{(1)}) (\partial V / \partial x_i)^{(1)}, \quad (6)$$

$\alpha^{(13)}$ – тангенс угла наклона ноды жидкость–пар, $V^{(r)}$ – молярный объем r -й фазы.

Подставив равенства (4) в соотношения (1), получим

$$\left. \begin{aligned} g_{11}^{(3)} \left(\frac{dx_1^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} + g_{12}^{(3)} \left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} &= g_{11}^{(1)} + \\ + g_{12}^{(1)} \alpha^{(13)} + \frac{\Delta V_3 - \Delta V_1}{V^{(13)}} \frac{J}{x_1^{(3)} - x_1^{(1)}}, \\ g_{12}^{(3)} \left(\frac{dx_1^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} + g_{22}^{(3)} \left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} &= g_{12}^{(1)} + \\ + g_{22}^{(1)} \alpha^{(13)} + \frac{\Delta V_3 - \Delta V_2}{V^{(13)}} \frac{J}{x_1^{(3)} - x_1^{(1)}}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Допустим, что пар идеален и давления невелики. Тогда

$$V^{(3)} \gg V^{(1)} \text{ и } V_i^{(1)}, V_i^{(3)} = V_3^{(3)}, \frac{\Delta V_3 - \Delta V_i}{V^{(3)}} \approx \frac{V_i^{(1)} - V_3^{(1)}}{V^{(3)}}. \quad (8)$$

Из выражений (8) следует, что по физическому смыслу последние слагаемые в формулах (7) очень малы и поэтому их можно записать следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} g_{11}^{(3)} \left(\frac{dx_1^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} + g_{12}^{(3)} \left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} &= g_{11}^{(1)} + g_{12}^{(1)} \alpha^{(13)}, \\ g_{12}^{(3)} \left(\frac{dx_1^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} + g_{22}^{(3)} \left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} &= g_{12}^{(1)} + g_{22}^{(1)} \alpha^{(13)}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Решив систему уравнений (9), будем иметь

$$\left(\frac{dx_1^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} = \frac{1}{\Delta_2^{(3)}} [(g_{11}^{(1)} + g_{12}^{(1)} \alpha^{(13)}) g_{22}^{(3)} - (g_{12}^{(1)} + g_{22}^{(1)} \alpha^{(13)}) g_{12}^{(3)}], \quad (10)$$

$$\left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,D} = -\frac{1}{\Delta_2^{(3)}} [(g_{11}^{(1)} + g_{12}^{(1)} \alpha^{(13)}) g_{12}^{(3)} - (g_{12}^{(1)} + g_{22}^{(1)} \alpha^{(13)}) g_{11}^{(3)}], \quad (11)$$

где

$$\Delta_2^{(3)} \equiv \begin{vmatrix} g_{11}^{(3)} & g_{12}^{(3)} \\ g_{12}^{(3)} & g_{22}^{(3)} \end{vmatrix}. \quad (12)$$

Отсюда вытекает, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(3)}} \right)_{T,D} &= \\ &= -\frac{(g_{11}^{(1)} + g_{12}^{(1)} \alpha^{(13)}) g_{12}^{(3)} - (g_{12}^{(1)} + g_{22}^{(1)} \alpha^{(13)}) g_{11}^{(3)}}{(g_{11}^{(1)} + g_{12}^{(1)} \alpha^{(13)}) g_{22}^{(3)} - (g_{12}^{(1)} + g_{22}^{(1)} \alpha^{(13)}) g_{12}^{(3)}}. \end{aligned} \quad (13)$$

Выражение (13) и описывает форму кривых пара для процессов открытого испарения гомогенных растворов.

В работе [2] было установлено, что в случае идеального пара

$$g_{11}^{(3)} = RT \frac{1 - x_2^{(3)}}{x_1^{(3)} x_3^{(3)}}, \quad g_{12}^{(3)} = RT \frac{1}{x_3^{(3)}}, \quad (14)$$

$$g_{22}^{(3)} = RT \frac{1 - x_1^{(3)}}{x_2^{(3)} x_3^{(3)}}.$$

Поэтому при условии

$$g_{12}^{(1)} + g_{22}^{(1)} \alpha^{(13)} \neq 0 \quad (15)$$

соотношение (13) может быть представлено следующим образом:

$$\left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(3)}} \right)_{T,D} = -\frac{x_2^{(3)}}{1 - x_1^{(3)}} \frac{\frac{g_{11}^{(1)} + g_{12}^{(1)} \alpha^{(13)}}{g_{12}^{(1)} + g_{22}^{(1)} \alpha^{(13)}} - \frac{1 - x_2^{(3)}}{x_1^{(3)}}}{\frac{g_{11}^{(1)} + g_{12}^{(1)} \alpha^{(13)}}{g_{12}^{(1)} + g_{22}^{(1)} \alpha^{(13)}} - \frac{x_2^{(3)}}{1 - x_1^{(3)}}}. \quad (16)$$

Учтя далее, что когда $x_1^{(1)} \neq x_1^{(3)}$ [1]

$$-\frac{g_{11}^{(1)} + g_{12}^{(1)} \alpha^{(13)}}{g_{12}^{(1)} + g_{22}^{(1)} \alpha^{(13)}} = \left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{P,T} = \rho^{(13)}, \quad (17)$$

а также приняв во внимание очевидные равенства

$$\begin{aligned} -\frac{x_2^{(3)}}{1 - x_1^{(3)}} &= \left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(3)}} \right)_{A_1} \equiv \beta, \\ -\frac{1 - x_2^{(3)}}{x_1^{(3)}} &= \left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(3)}} \right)_{A_2} \equiv \gamma, \end{aligned} \quad (18)$$

будем иметь

$$\sigma \equiv \left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(3)}} \right)_{T,D} = \beta \frac{\rho^{(13)} - \gamma}{\rho^{(13)} - \beta}, \quad (19)$$

где

$$0 > \beta > \gamma, \quad (20)$$

β и γ – тангенсы углов наклона секущих, проведенных соответственно из вершин A_1 и A_2 концентрационного треугольника в точку состава пара; $\rho^{(13)}$ – тангенс угла наклона касательной к изотерме–изобаре раствора.

Выражение (19) является иной формой записи уравнения (13). Из него вытекает, что

$$\sigma - \rho^{(13)} = -\frac{(\rho^{(13)} - \beta)^2 - \beta(\beta - \gamma)}{\rho^{(13)} - \beta}, \quad (21)$$

$$\sigma - \beta = \beta \frac{\beta - \gamma}{\rho^{(13)} - \beta}, \quad (22)$$

$$\sigma - \gamma = \rho^{(13)} \frac{\beta - \gamma}{\rho^{(13)} - \beta}. \quad (23)$$

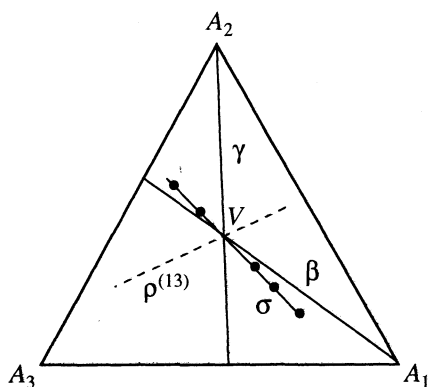


Рис. 1.

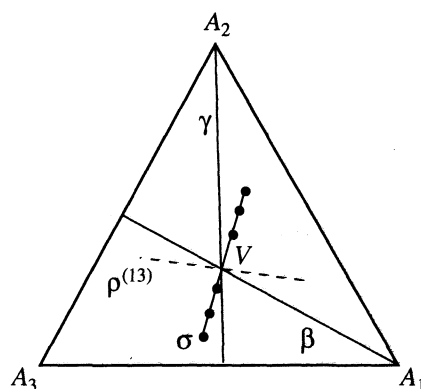


Рис. 2.

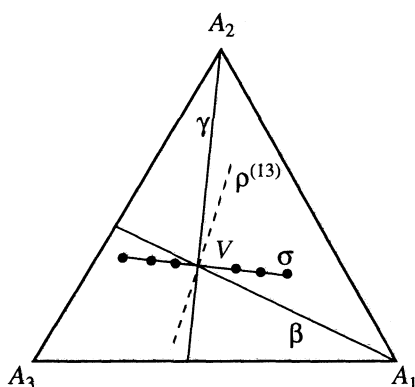


Рис. 3.

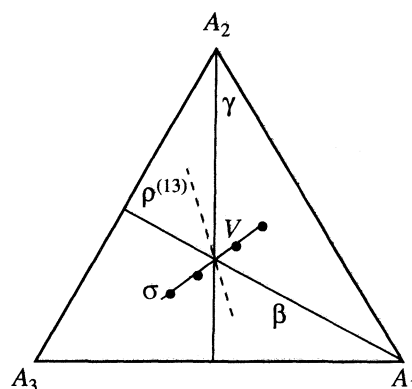


Рис. 4.

На основании формул (21) - (23) и неравенств (20) справедливо

$$\begin{aligned} \text{sign}(\rho^{(13)} - \beta) &= \text{sign}(\rho^{(13)} - \sigma) = \\ &= \text{sign}(\beta - \gamma) = \text{sign} \frac{\rho^{(13)}}{\sigma - \gamma}. \end{aligned} \quad (24)$$

Рассмотрим сначала случай, когда

$$\rho^{(13)} > 0. \quad (25)$$

Тогда, в соответствии с выражениями (20) и (24), может выполняться лишь следующая цепочка неравенств:

$$\rho^{(13)} > 0 > \beta > \sigma > \gamma. \quad (26)$$

Допустим теперь, что

$$0 > \rho^{(13)} > \beta. \quad (27)$$

При этом условии, согласно соотношениям (24) и выражению (20),

$$0 > \rho^{(13)} > \beta > \gamma > \sigma. \quad (28)$$

Предположим, наконец, что

$$0 > \beta > \rho^{(13)}. \quad (29)$$

Тогда, на основании формул (24), казалось бы справедливы следующие неравенства:

$$0 > \sigma > \beta > \gamma > \rho^{(13)}, \quad (30)$$

$$\sigma > 0 > \beta > \rho^{(13)} > \gamma, \quad (31)$$

$$0 > \sigma > \beta > \rho^{(13)} > \gamma, \quad \sigma > 0 > \beta > \gamma > \rho^{(13)}. \quad (32)$$

Однако выражения (32) противоречат соотношению (19) и поэтому нереализуемы.

Из изложенного вытекает, что параметры β , γ , $\rho^{(13)}$ и σ могут иметь только значения, удовлетворяющие неравенствам (26), (28), (30) и (31). Соответствующие диаграммы состояния схематически изображены на рис. 1 - 4, где V - точка состава пара; β и γ - проведенные через нее секущие из вершин A_1 и A_2 концентрационного треугольника; $\rho^{(13)}$ - прямая, параллельная касательной к изотерме-изобаре раствора; σ - касательная к кривой составов пара.

На основании рис. 1 - 4 можно сформулировать следующее общее правило. 1) Если тангенс угла наклона касательной к изотерме-изобаре раствора положителен (отрицателен), то касательная к кривой составов пара должна проходить вне (внутри) угла A_1VA_2 . Отметим, что это правило является необходимым, но не достаточным критерием того, что значения β , γ , σ и

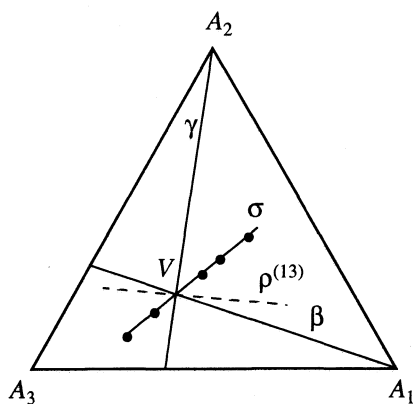


Рис. 5.

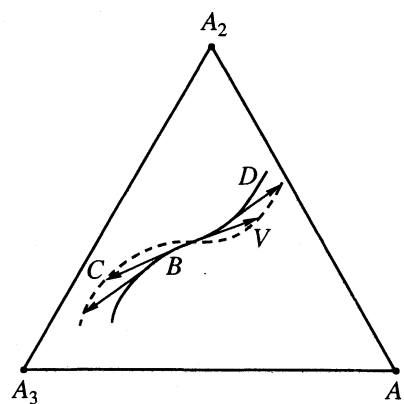


Рис. 6.

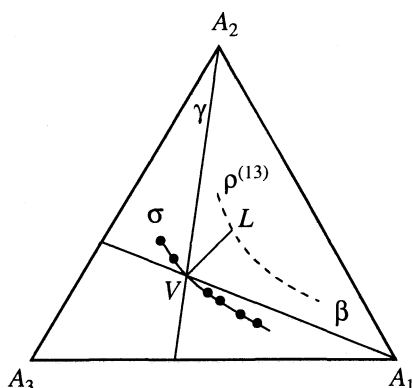


Рис. 7.

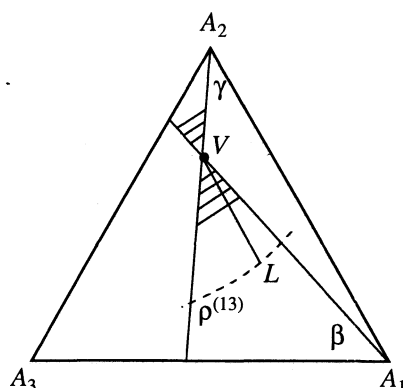


Рис. 8.

$\rho^{(13)}$ отвечают неравенствам (26), (28), (30) и (31). Действительно, в изображенном на рис. 5 случае указанное правило выполняется, но вместе с тем $\sigma > 0 > \rho^{(13)} > \beta > \gamma$.

Рассмотрим несколько частных случаев. Из уравнения (21) и неравенств (20) следует, что при условиях (15) и $x_1^{(1)} \neq x_1^{(3)}$

$$\sigma \neq \rho^{(13)}. \quad (33)$$

Согласно формуле (19), справедливо

$$\text{если } \rho^{(13)} = \beta, \text{ то } \sigma = \infty; \quad (34)$$

$$\text{если } \rho^{(13)} = \gamma, \text{ то } \sigma = 0; \quad (35)$$

$$\text{если } \rho^{(13)} = 0, \text{ то } \sigma = \gamma. \quad (36)$$

Дифференциальное уравнение изотермы-изобары идеального пара [1] можно записать следующим образом:

$$\rho^{(31)} \equiv \left(\frac{dx_2^{(3)}}{dx_1^{(3)}} \right)_{P,T} = \beta \frac{\alpha^{(13)} - \gamma}{\alpha^{(13)} - \beta}. \quad (37)$$

Отсюда, на основании соотношения (19), легко заключить, что

$$\sigma = \alpha^{(13)}, \text{ если } \rho^{(13)} = \rho^{(31)}. \quad (38)$$

Из изложенного вытекают следующие правила. 2) В общем случае касательные к кривой пара и к изотерме-изобаре раствора не могут иметь одинаковый угол наклона. 3) Если тангенсы углов наклона касательной к изотерме-изобаре раствора и секущей, проведенной из вершины A_i концентрационного треугольника в точку состава пара, равны, то молярная доля i -го компонента на кривой пара принимает экстремальное значение. 4) Если молярная доля i -го компонента на изотерме-изобаре раствора проходит через экстремум, то секущая из вершины A_i концентрационного треугольника касается кривой пара. 5) Кривая пара касается ноды жидкость-пар лишь в случае, когда тангенсы углов наклона касательных к изотермам-изобарам раствора и пара равны.

В связи с последним правилом напомним, что линии открытого испарения гомогенных растворов на всем протяжении являются огибающими нод [1]. Поэтому диаграмма состояния, отвечающая указанному правилу, может иметь только вид, схематически представленный на рис. 6, где L – кривая открытого испарения раствора; V – соответствующая ей линия пара; BC – нода жидкость-пар.

Полученные результаты позволяют отличать возможные с термодинамической точки зрения

диаграммы состояния от нереализуемых и тем самым осуществлять простую качественную проверку данных. Так, например, изображенный на рис. 7 случай, где $\rho^{(13)}$ – изотерма–изобара раствора, а σ – кривая пара, противоречит первому правилу и, следовательно, не может иметь места.

Упомянутое правило позволяет также предсказывать, в какой области диаграммы состояния должна проходить кривая пара. Так, например, в представленном на рис. 8 случае, на основании первого правила, она должна лежать в заштрихованной области.

Наконец, формула (19) позволяет проводить количественную термодинамическую проверку взаимной согласованности данных о фазовом равновесии ($\rho^{(13)}$) и открытом испарении (σ) путем сопоставления величин ее левой и правой частей. Методы проверки соответствия указанных данных друг другу в литературе не описаны.

В заключение установим, как будет изменяться давление пара при смещении состава раствора

по кривой пара. Согласно второму из равенств (4) и соотношению (10), справедливо

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(3)}} \right)_{T,D} = (J\Delta_2^{(3)}) / ((x_1^{(3)} - x_1^{(1)}) V^{(13)} \times (39)$$

$$\times [(g_{11}^{(1)} + g_{12}^{(1)} \alpha^{(13)}) g_{22}^{(3)} - (g_{12}^{(1)} + g_{22}^{(1)} \alpha^{(13)}) g_{12}^{(3)}]).$$

Знак выражения, стоящего в квадратных скобках в уравнении (39), может быть любым. Отсюда вытекает следующее правило. 6) При изотермическом изменении состава по кривой пара в процессе открытого испарения тройного раствора первый закон Коновалова может не выполняться. Напомним, что при смещении состава раствора по линии открытого испарения указанный закон должен выполняться с термодинамической необходимостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.
2. *Сторонкин А.В., Маркузин Н.П.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 6. С. 1385.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183:541.128.13

КООРДИНАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ И АКТИВНОСТЬ ТИТАН- И ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАГЕЛЕЙ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ *o*-КСИЛОЛА

© 1994 г. С. И. Кольцов, П. В. Роговский, А. А. Евстратов

Санкт-Петербургский технологический институт

Поступила в редакцию 15.07.93 г.

Установлено, что в титан-, ванадийсодержащих силикагелях, полученных методом молекулярного наслаивания, с увеличением содержания металла возрастает координационное число его атомов по кислороду. Обнаружена корреляция между положением максимумов поглощения полосы с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$ и селективностью титанванадийсодержащих силикагелей в реакции каталитического окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид.

Интерес к реакционной способности соединений переходных металлов, нанесенных на поверхность пористых твердых тел, во многом связан с их использованием в качестве гетерогенных катализаторов, сорбентов и т.п. Физико-химические свойства нанесенных оксидов определяются строением поверхностных элементокислородных полиэдров, которое зависит от природы используемого носителя. Путем изучения спектров диффузного отражения было показано, что на кремнеземах различной природы (силикагель ШСК с удельной поверхностью $s_{уд} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$ и аэросил А-175) в процессе синтеза титаноксидных монослоев методом молекулярного наслаивания образуются титанокислородные группы с различным координационным числом атомов титана по кислороду, что связано с различным характером присоединения таких групп, обусловленным отличиями в строении поверхности указанных кремнезёмов [1 - 3]. Подобные различия наблюдались и в строении ванадийкислородных групп [4].

В то же время имеется лишь ограниченное число работ (например, [5, 6]), в которых методом спектроскопии диффузионного отражения (СДО) изучались сложные титанванадийоксидные системы. При этом исследование структур, содержащих фазы оксидов титана и ванадия, методом СДО не всегда позволяет получить дифференциальные спектральные характеристики собственно поверхностных атомов из-за большего вклада атомов, расположенных в объеме, по сравнению с поверхностными, в коэффициент диффузного отражения [5]. Этого затруднения не возникает при исследовании структур, в которых нанесенный оксид находится на поверхности в виде одного или нескольких элементоксидных монослоев. В связи с этим в данной работе методом СДО исследовались поверхностные титан-, ванадийсодержащие системы, полученные методом молекулярного наслаивания (МН), который позволяет

формировать на поверхности носителя структуры заданного состава и строения с контролем синтезируемого элементоксидного слоя вплоть до монослоя структурных единиц [7].

В предыдущем сообщении [8] нами была установлена взаимосвязь состава ванадийсодержащих элементоксидных систем с электронной структурой поверхностных атомов ванадия и обнаружена корреляция электронного состояния ванадия и реакционной способности полученных систем в гетерогенно-каталитической реакции окисления *o*-ксилола. Цель данной работы состояла в определении координационного состояния атомов металла в поверхностных титан-, ванадийоксидных системах и его влияния на реакционную способность указанных элементоксидных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титансодержащие и ванадийсодержащие силикагели получали методом МН по известным методикам [9, 10]. Титанванадийсодержащие силикагели получали последовательным синтезом сначала титаноксидного, а затем ванадийоксидного слоя [11]. Температура синтеза составляла 200°C . В качестве носителя использовали очищенный от примесей силикагель КСК-1 ($s_{уд} = 96 \text{ м}^2/\text{г}$) фракции 0.25 - 0.50 мм. Химический состав продуктов молекулярного наслаивания представлен в табл. 1.

Непосредственно после получения все образцы были белого цвета. В процессе сорбции паров воды из воздуха при комнатной температуре ванадийсодержащие образцы приобретают окраску различной интенсивности (табл. 1), что связано с координационным присоединением молекул воды к ванадийкислородным группам [12]. Спектры диффузного отражения полученных продуктов регистрировали после стабилизации

Таблица 1. Характеристика образцов ([Ti], [V] – содержание титана и ванадия, мг-ат/г SiO₂)

Образец*	[Ti]	[V]	Цвет
1Ti	0.297	–	белый
4Ti	0.512	–	белый
1V	–	0.270	оранжевый
1Ti1V	0.297	0.229	желтый
4Ti1V	0.512	0.205	желтый
4Ti3V	0.512	0.467	темно-оранжевый
4Ti5V	0.512	0.680	темно-оранжевый

* Цифра, стоящая перед символом элемента в графе "образец", означает число циклов реакции молекулярного наплавления соответственно с участием тетрахлорида титана или оксихлорида ванадия при синтезе образцов.

окраски в течение двухчасовой экспозиции образцов на воздухе при комнатной температуре на спектрофотометре СФ-26 с приставкой диффузного отражения ПДО-5 относительно исходного силикагеля. Ошибка в определении длин волн, соответствующих максимумам поглощения, не превышала 5 нм.

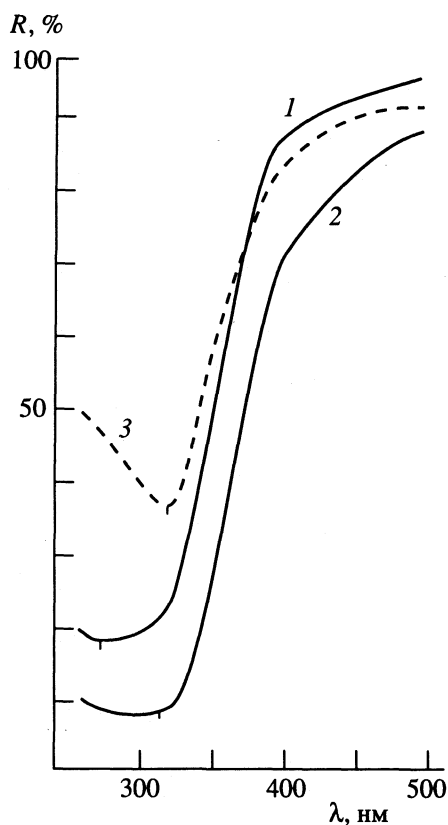


Рис. 1. Спектры диффузного отражения титансодержащих силикагелей: 1 – 1Ti, 2 – 4Ti, 3 – дифференциальный спектр образца 4Ti относительно 1Ti.

Реакционную способность титанванадийсодержащих систем оценивали в отношении гетерогенно-каталитической реакции окисления *o*-ксилола кислородом воздуха в проточной установке. Объем катализатора в реакторе в процессе каталитических испытаний составлял 0.8 см³. Концентрация *o*-ксилола в паровоздушной смеси, подаваемой в реактор, находилась в пределах 36 – 38 мг/л. Окисление проводили в условиях практически полной конверсии *o*-ксилола при объемной скорости 26000 ч⁻¹. Определение продуктов реакции осуществляли на хроматографе с ионизационно-пламенным детектором с предварительным концентрированием проб. Относительная погрешность определения содержания фталевого ангидрида в продуктах реакции составляла 6%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В спектре титансодержащего силикагеля с наименьшим содержанием титана (1Ti) обнаружен максимум поглощения при 275 нм; положение края полосы с переносом заряда с 2*p*-орбиталей кислорода на 3*d*-орбиталь титана находится при 390 нм (рис. 1), т.е. как максимум, так и край полосы поглощения сдвинуты в коротковолновую область относительно значений, полученных для титансодержащего силикагеля ШСК (355 нм [1] и 410 нм [3] соответственно). Гипсохромный сдвиг этих величин указывает на уменьшение координационного числа (КЧ) атомов титана по кислороду относительно титансодержащего силикагеля ШСК, для которого КЧ = 6 [1, 2]. Положение максимума поглощения в спектре образца 4Ti при 310 нм свидетельствует об увеличении КЧ по мере роста титаноксидного слоя. В дифференциальном спектре образца 4Ti относительно 1Ti наблюдается максимум поглощения при 325 нм и появляется слабый максимум при 355 нм, что в согласии с [1] указывает на достижение частью атомов титана КЧ = 6. Таким образом, координационное число титана по кислороду в поверхностных слоях больше, чем КЧ атомов титана, непосредственно связанных с поверхностью носителя за счет связей Si–O–Ti.

В спектрах титанванадийсодержащих силикагелей с наиболее низким содержанием ванадия – 1Ti1V и 4Ti1V (рис. 2) обнаружено коротковолновое смещение края полосы поглощения (540 нм) и максимума поглощения (320 нм) относительно спектра образца 1V (620 нм и 410 нм соответственно), что свидетельствует о координационной насыщенности атомов ванадия в титанванадийсодержащих силикагелях [4]. Такое отличие структуры поверхностных ванадийкислородных групп образцов 1Ti1V и 4Ti1V от аналогичных групп образца 1V становится понятным, если учесть различие в строении поверхности исходного и титансодержащего силикагелей. При синтезе ванадийкислородных групп на поверхности силикагеля

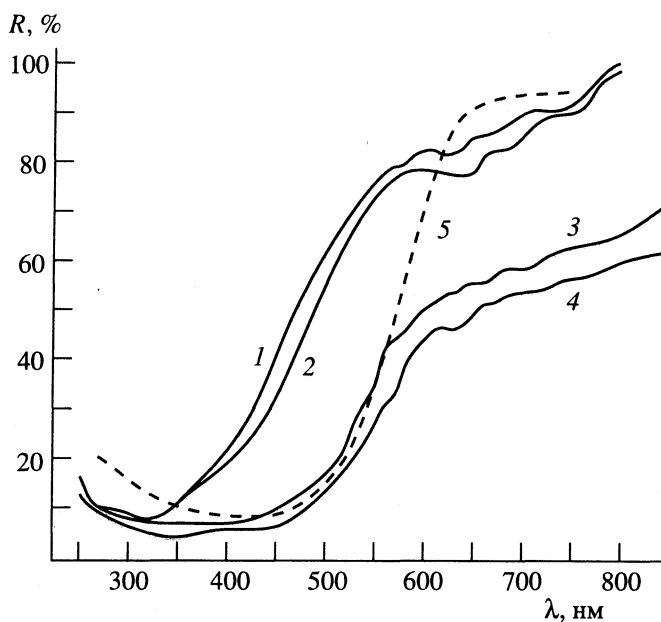


Рис. 2. Спектры диффузного отражения титанванадийсодержащих и ванадийсодержащего силикагелей: 1 – 1Ti1V, 2 – 4Ti1V, 3 – 4Ti3V, 4 – 4Ti5V, 5 – 1V.

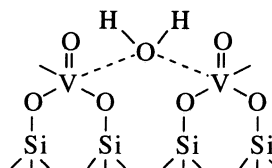
молекула VOCl_3 реагирует главным образом с тремя поверхностными гидроксилами с образованием групп $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_3\text{V}=\text{O}$ [10].

После проведения уже одного цикла реакции МН с участием TiCl_4 происходит значительное уменьшение числа поверхностных гидроксидов, которые вступают в реакцию электрофильного замещения в следующем цикле наслаивания [11]. При этом увеличивается среднее расстояние между поверхностными ОН-группами и последующее взаимодействие молекул оксихлорида ванадия будет происходить в основном с двумя или с одним гидроксилами, связанными с атомами титана, с образованием в результате последующего гидролиза групп $(\equiv\text{Ti}-\text{O}-)_2\text{VO}(\text{OH})$ и $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{VO}(\text{OH})_2$ [11]. По-видимому, хемосорбция двух молекул воды одной такой ванадийсодержащей группой, как в случае ванадийсодержащего силикагеля [4], будет затруднена и максимальное $\text{KЧ} = 6$ для большинства атомов ванадия не будет достигаться.

При увеличении содержания ванадия (образцы 4Ti3V и 4Ti5V) происходит bathochromic shift полосы поглощения, обусловленной переносом заряда, что указывает на увеличение координационного числа атомов ванадия по кислороду. Максимумы поглощения сильно уширены, а их расположение близко к тому, которое наблюдается в спектре ванадийсодержащего силикагеля 1V (рис. 2).

Следует отметить, что в отличие от ванадийсодержащего силикагеля, интенсивность окраски которого быстро нарастает при сорбции паров воды из воздуха при комнатной температуре [4], столь сильного изменения цвета образцов 1Ti1V и 4Ti1V в аналогичных условиях не происходит.

Как известно [13], резкое увеличение интенсивности окраски наблюдается при образовании поливанадатов из метаванадатов; поэтому можно полагать, что на поверхности ванадийсодержащего силикагеля в процессе координационной сорбции молекул воды образуются полиядерные комплексы ванадия, в которых соседние атомы ванадия связаны через кислород координационными связями:



При этом также имеет место увеличение диффузности $3d$ -орбиталей ванадия, что делает возможным их перекрывание у двух соседних атомов [4]. В то же время, из-за большего расстояния между ванадийкислородными группами в образцах 1Ti1V и 4Ti1V перекрывание $3d$ -орбиталей у двух атомов ванадия маловероятно; кроме того, в ванадийкислородных группах, непосредственно связанных с атомами титана через кислородные мостики, происходит смещение электронной плотности от ванадия к титану [8], что препятствует увеличению диффузности $3d$ -орбиталей ванадия.

В дифференциальных спектрах титанванадийсодержащих силикагелей, снятых относительно соответствующих титансодержащих образцов (рис. 3) и характеризующих собственно поверхностные ванадийоксидные слои, обнаружены слабые максимумы поглощения; для 1Ti1V при 630 и 740 нм; для 4Ti1V при 640 и 750 нм; для 4Ti3V при

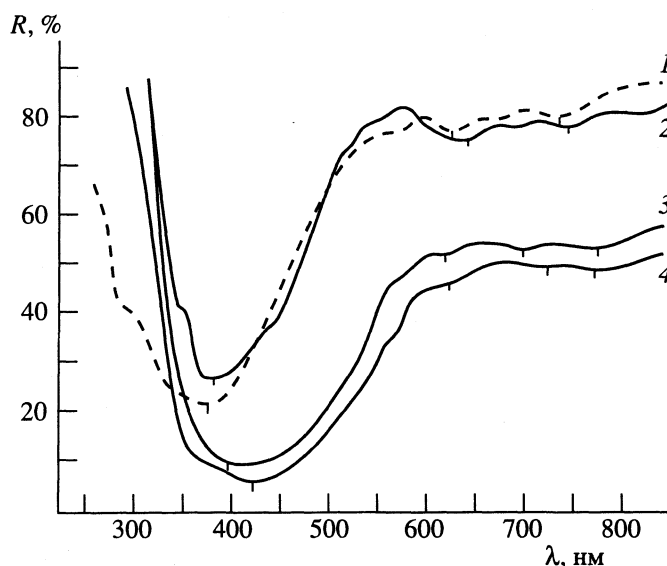


Рис. 3. Дифференциальные спектры титанванадийсодержащих силикагелей относительно титансодержащих силикагелей: 1 – 1Ti1V относительно 1Ti; 2, 3, 4 – 4Ti1V, 4Ti3V, 4Ti5V относительно 4Ti.

630, 700, 775 нм; для 4Ti5V при 630, 720, 770 нм. Положение максимумов и их малая интенсивность свидетельствуют о присутствии на поверхности незначительного количества ионов V(IV) в координации искаженного октаэдра. При тетрагональном искажении $O_h \rightarrow C_{4v}$ происходит снятие вырождения нижнего триплета и верхнего дублета: $t_{2g} \rightarrow b_2 + e$, $e_g \rightarrow b_1 + a_1$, что теоретически делает возможным наблюдать в спектре три электронных $d-d$ -перехода: $b_2 \rightarrow e$, $b_2 \rightarrow b_1$ и $b_2 \rightarrow a_1$. Полоса поглощения вблизи 630 - 640 нм близка к аналогичной полосе, наблюдаемой в спектре аквакомплекса ванадила $VO(H_2O)_5^{++}$ (625 нм) и является результатом перехода $b_2 \rightarrow b_1$ [14], а максимумы, находящиеся в длинноволновой области, можно отнести к переходу $b_2 \rightarrow e$. Полоса поглощения, соответствующая переходу с наибольшей энергией $b_2 \rightarrow a_1$, лежит в ультрафиолетовой части спектра и неразличима из-за совпадения с интенсивной полосой поглощения, связанной с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$.

Таблица 2. Положение ($\lambda_{\max}$) максимумов поглощения полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$ и значения селективности по фталевому ангидриду S при окислении о-ксилола на титанванадийсодержащих силикагелях

Образец	$\lambda_{\max}$, нм	S , мол. %	
		365°C	410°C
1Ti1V	375	—	2.5
4Ti1V	380	8.9	3.3
4Ti3V	400	57	52
4Ti5V	420	64	57

Наличие трех максимумов поглощения в спектрах образцов 4Ti3V и 4Ti5V (вместо ожидаемых двух) в области 630 - 775 нм связано с различным координационным окружением атомов ванадия [15]. В процессе получения таких структур на поверхности образуются искаженные ванадийкислородные октаэдры: в координационную сферу атомов ванадия может входить мостиковый кислород, связанный с атомами ванадия и титана (Ti—O—V); двумя атомами ванадия (V—O—V); ванадийный кислород (V=O); возможно также образование координационных связей $H_2O \rightarrow V$ и $V=O \rightarrow V$. Такое различие связей ванадия с кислородом приводит к появлению неэквивалентных полиэдров и наблюдению в спектрах нескольких близкорасположенных “размытых” максимумов поглощения.

Интенсивные максимумы поглощения в области 375 - 420 нм (рис. 3) характерны для полос переноса заряда с $2p$ -орбиталей кислорода на $3d$ -орбитали ванадия, а их смещение в длинноволновую область в ряду 1Ti1V - 4Ti5V указывает на увеличение среднего координационного числа атомов ванадия по кислороду.

В спектрах образцов с низким содержанием ванадия были обнаружены слабые максимумы в форме перегибов при 290 нм (1Ti1V) и 350 и 290 нм (4Ti1V). (Последний максимум на спектре не показан, так как в этой области отражение исследуемого образца лучше отражения эталона.) Положение указанных максимумов близко к наблюдаемым в спектре метаванадата калия [16], кристаллическая решетка которого состоит из ванадийкислородных тетраэдров, и следовательно, можно полагать, что на поверхности данных

образцов находится незначительное количество тетраэдрически координированных ионов V(V).

Можно ожидать, что титанванадийсодержащие силикагели с различным координационным окружением поверхностных атомов ванадия будут обладать различной реакционной способностью в каталитической реакции. Действительно, сопоставление положения максимумов поглощения полосы переноса заряда, зависящего от координационного числа атомов ванадия, и значений селективности катализатора по фталевому ангидриду при гетерогенно-каталитическом окислении *о*-ксилола (табл. 2) обнаруживает взаимосвязь между этими величинами: образцы с большим координационным числом атомов ванадия в ванадийкислородных полиэдрах (4Ti3V, 4Ti5V) обладают большей селективностью по фталевому ангидриду.

Таким образом, можно сделать вывод, что ванадийкислородные группы, содержащие координационно ненасыщенные атомы ванадия, являются центрами глубокого окисления. С увеличением содержания ванадия в образцах возрастает среднее координационное число его атомов, что приводит к изменению характера протекания процесса каталитического окисления *о*-ксилола в направлении преимущественного образования продуктов парциального окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пак В.Н., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9. № 4. С. 567.
2. Пак В.Н. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1266.
3. Пак В.Н., Вентов Н.Г. // Там же. 1975. Т. 49. № 10. С. 2535.
4. Пак В.Н. // Там же. 1976. Т. 50. № 6. С. 1404.
5. Tronconi E., Elmi A.S., Ferlazzo N. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. № 7. P. 1269.
6. Del Arco M., Holgado M.J., Martin C., Rives V. // J. Catal. 1986. V. 99. № 1. P. 19.
7. Кольцов С.И. Состав и химическое строение твердых веществ. Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1987. 84 с.
8. Кольцов С.И., Rogovskiy P.V., Евстратов А.А., Денисов И.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2624.
9. Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // Там же. 1968. Т. 42. № 5. С. 1210.
10. Малыгин А.А., Волкова А.Н., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 7. С. 1436.
11. Кольцов С.И., Малыгин А.А., Алесковский В.Б. Исследование продуктов хемосорбции VOCl_3 и CrO_2Cl_2 на титансодержащем силикагеле. М., 1976. 10 с. – Деп. в ВИНТИ 30.06.76, № 2771.
12. Пак В.Н., Болдырева А.М., Малыгин А.А. и др. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 2. С. 517.
13. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 2. М.: Мир, 1974. С. 108 - 111.
14. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964. С. 280 - 282.
15. Коннов А.А., Перишин А.Н., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 1. С. 161.
16. Мухомов И.П., Пак В.Н., Добкина Е.И., Шведова И.В. // Там же. 1978. Т. 19. № 1. С. 259.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 634.0.864.2

ОКИСЛЕНИЕ ЛИГНИНОВ ОЗОНОМ

© 1994 г. Е. М. Бенько, В. В. Ковалева, Н. А. Мамлеева, А. Н. Митрофанова,
В. А. Вобликова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Поступила в редакцию 20.12.93 г.

Изучено окисление лигнинов озонном в твердой фазе с применением методов ИК-, УФ-спектроскопии и гель-эксклюзионной хроматографии. Установлено, что озонирование сопровождается значительным увеличением содержания в лигнине карбонильных и карбоксильных групп. Существенного разрушения ароматической структуры не обнаружено. Установлено, что доля высокомолекулярных фракций в окисленных образцах несколько возрастает.

Изучение окисления лигнина представляет интерес прежде всего в связи с совершенствованием способов делигнификации лигноцеллюлозных материалов во многих промышленных процессах, связанных с переработкой растительного сырья. В качестве перспективного пути также рассматривается окисление технических лигнинов с целью их модификации кислородсодержащими группами и дальнейшего использования для получения сорбентов, пластмасс и других материалов.

Применение в качестве окислителей активных форм кислорода, обладающих высокой реакционной способностью, позволяет проводить окисление лигнина в мягких условиях при комнатной температуре. Ранее нами исследовано воздействие на твердый лигнин атомарного кислорода, полученного плазмохимическим методом [1], а также синглетного кислорода, генерируемого фотосенсибилизатором – феофитином [2]. Установлено, что под действием активных форм кислорода происходит окислительная деструкция лигнина, сопровождаемая разрывом различных связей в полимерной молекуле и образованием карбонильных и карбоксильных групп. Наряду с этим в лигнине протекают процессы конденсации, приводящие к образованию полиядерных ароматических структур.

Данная работа посвящена исследованию действия озона на твердый лигнин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили: технический сульфатный лигнин, полученный из древесины хвойных пород (Германия), молекулярная масса $M = 2700$; лигносульфонат натрия Слокского ЦБК, $M = 2700$; коммерческий препарат щелочного лигнина Indulin фирмы "Sigma" (США).

Озонирование проводили в специальной установке. Осушенный в адсорбционных колонках воздух компрессором подавали в озонатор, где в тихом электрическом разряде при $v = 3.5$ кГц,

$I = 50$ мА и $U = 5$ кВт получали озонно-воздушную смесь. Концентрацию O_3 в смеси определяли с помощью детектора по оптическому поглощению озона при 260 нм (молярная экстинкция $\epsilon = 3300$ М⁻¹ см⁻¹). Скорость потока газовой смеси регистрировали ротаметром. Озонно-воздушная смесь поступала в реактор, который представлял собой термостатируемый стеклянный цилиндр, содержащий в нижней части газоотводную трубку со впаянной пористой стеклянной пластинкой в качестве расщепителя газовой струи. Газоотводная трубка в верхней части реактора была соединена с детектором выходной концентрации озона, сообщаемым с атмосферой через каталитический патрон, наполненный пирролизитом (для разложения O_3). Озонирование проводили при температуре 298 К, начальной концентрации озона 1.5 - 2.5 об. % и объемной скорости потока газовой смеси 2 - 7 л/ч. Навеску сухого образца варьировали от 1 до 10 г.

Инфракрасные спектры твердых образцов лигнина регистрировали на спектрофотометре "Specord-75 IR" в режиме пропускания в области 4000 - 400 см⁻¹ по методике [3]. Оптическую плотность полосы определяли по методу базовой линии с использованием в качестве внешнего стандарта $K_4Fe(CN)_6$. Относительную оптическую плотность (ООП) рассчитывали как среднее арифметическое для трех одинаковых образцов с указанием среднеквадратичного отклонения. Величину ООП для данной частоты ν определяли как отношение оптической плотности данной полосы (ОП _{ν}) к ОП полосы $K_4Fe(CN)_6$, равной $\nu = 580$ см⁻¹.

Ультрафиолетовые спектры лигнинов в диметилсульфоксиде (ДМСО), а также водных растворов водорастворимых фракций лигнина регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40".

Молекулярно-массовый анализ препаратов лигнина осуществляли с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии по методике [4].

Эксперименты проводили на жидкостном хроматографе фирмы "Bio-Rad" (США). В качестве адсорбента применяли сферон Р-1000, элюирование проводили диметилформамидом. Для калибровки по молекулярным массам использовали узкодисперсные полистиролы.

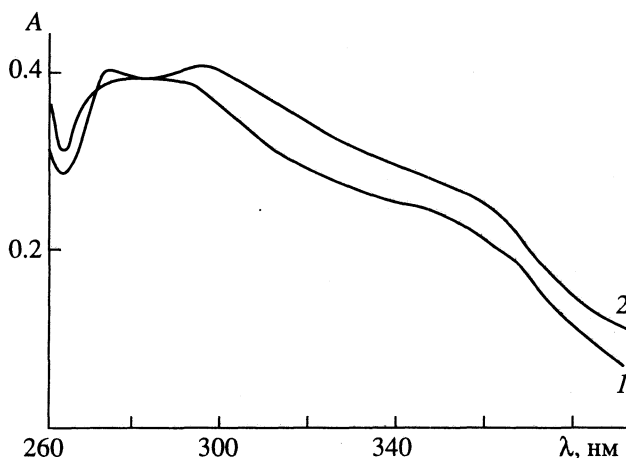
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование окисления лигнина озоном в твердой фазе проводилось на образцах сульфатного лигнина (ЛГ), а также индлина (ИНД) и лигносульфоната натрия (ЛС).

Для подбора оптимальных и корректных условий озонирования в серии опытов с ЛГ варьировали величину навески и, следовательно, высоту цилиндрического слоя образца, через который проходил газовый поток, содержащий O_3 . Было установлено, что при большой высоте слоя (10 см, $m = 10$ г) в течение двух часов озонирования происходит полное поглощение O_3 . В процессе окисления наблюдается потемнение и обугливание лигнина, причем наглядно проявляется неравномерность его превращения в различных участках реактора. Окисление лигнина происходит, в основном, в нижней части слоя у входа озона в реактор, а также в некоторых областях преимущественного прохождения газового потока. Подобные особенности озонирования твердых полимеров подробно обсуждаются в литературе [5]. При уменьшении высоты слоя до 2 см ($m = 2$ г) лигнин окисляется равномерно по всей массе образца.

На рисунке приведены УФ-спектры растворов лигнина в ДМСО до и после озонирования. Общее поглощение в области 270 - 290 нм, соответствующее ароматическим структурам, практически не меняется, однако более характерным становится максимум при 272 нм, что свидетельствует об изменении соотношения ароматических групп с различным типом заместителей. Заметное поглощение в области 300 - 250 нм для озонированного образца указывает на возрастание в нем количества карбонильных и карбоксильных групп. Слабовыраженный максимум при 295 нм в окисленном ЛГ может быть связан с поглощением эфирных связей и дифенильных структур, относительное содержание которых при озонировании увеличивается.

Результаты исследования озонированного лигнина с помощью метода ИК-спектроскопии представлены в таблице. В таблице даны значения отношений относительных оптических плотностей обработанного озоном и исходного ЛГ ($ООП_v/ООП_v^{исх}$) для полос поглощения, характерных для лигнина в ИК-области [6]. Как следует из приведенных данных, $ООП_{1720}$, соответствующая колебаниям связей $C=O$ в несопряженных кетонах и карбоксильных группах [6], возрастает после обработки озоном в течение 1 ч



УФ-спектр в ДМСО исходного (1) и озонированного в течение 1 ч (2) сульфатного лигнина, $[ЛГ] = 2 \times 10^{-2}$ г/л.

в 2.25 раза. Увеличивается также ООП полосы 1665 см^{-1} , которую принято относить к колебаниям связей $C=O$ в *пара*-замещенных арил-кетонах. Возрастание поглощения при 1720 см^{-1} может быть связано с увеличением содержания как кислотных, так и сложноэфирных карбоксильных групп.

Одновременно с ростом $ООП_{1720}$ и $ООП_{1665}$ уменьшается $ООП_{1080}$ и $ООП_{1030}$, соответствующие деформационным колебаниям связей $C-O$ во вторичных и первичных спиртах и алифатических простых эфирах. Однако это уменьшение

Значение отношений относительных оптических плотностей озонированного и исходного лигнина ($ООП_v/ООП_v^{исх}$) для характерных полос поглощения в ИК-области

$\nu, \text{см}^{-1}$	ЛГ + O_3 (1 ч)	ЛГ + O_3 (2 ч)
2935	0.98 ± 0.12	0.74 ± 0.09
2880	1.01 ± 0.13	0.78 ± 0.09
2840	0.95 ± 0.12	0.78 ± 0.09
1720	2.25 ± 0.15	1.73 ± 0.10
1665	1.19 ± 0.06	1.06 ± 0.05
1595	0.78 ± 0.05	0.71 ± 0.04
1515	0.72 ± 0.04	0.61 ± 0.03
1460	0.76 ± 0.03	0.61 ± 0.02
1420	0.69 ± 0.03	0.59 ± 0.03
1365	0.87 ± 0.03	0.69 ± 0.03
1270	0.85 ± 0.04	0.72 ± 0.04
1220	0.83 ± 0.03	0.82 ± 0.03
1080	0.95 ± 0.04	0.97 ± 0.04
1030	0.86 ± 0.03	0.80 ± 0.03
855	0.80 ± 0.10	0.49 ± 0.05
815	0.82 ± 0.10	0.55 ± 0.05

не столь значительно, чтобы считать, что образование карбонильных и карбоксильных групп при озонировании лигнина обусловлено исключительно окислением кислородсодержащих групп спиртов и эфиров. В соответствии с данными [7, 8], образование групп $C=O$ может происходить также при радикальном окислении связей $C-C$ в ароматическом кольце и боковых алифатических цепях. Уменьшение ООП при $\nu = 1460$ и 1365 см^{-1} (деформационные колебания связей $C-H$ в алифатических метильных, метоксильных и метиленовых группах) не противоречит этому предположению, хотя уменьшение поглощения в данной области может быть обусловлено и деметоксилированием лигнина. О протекании этого процесса свидетельствует снижение ООП₁₂₇₀, ООП₁₂₂₀, соответствующих колебаниям гваяцильных и сирингильных колец с валентными колебаниями групп $C-O$.

Помимо процессов фрагментации молекулы ЛГ и окисления, обработка озоном сопровождается конденсацией фрагментов лигнина с образованием новых связей. Об этом свидетельствует уменьшение ООП скелетных колебаний $C-C$ ароматического кольца ($\nu = 1595, 1515, 1420\text{ см}^{-1}$). Так как по данным УФ-спектроскопии существенного разрушения ароматической структуры не происходит, наблюдаемые изменения, вероятно, в основном обусловлены ограничением колебаний $C-C$ в ароматическом кольце при образовании мостиков связей $C-C$ между ними или при образовании полиядерных ароматических структур. Уменьшение деформационных колебаний $C-H$ в ароматическом кольце при $855, 815\text{ см}^{-1}$ хорошо согласуется с предположением о протекании процессов конденсации.

Интенсивная обработка лигнина озоном приводит к потемнению и обугливанию образца, что связано с углублением процессов конденсации. Для образца, подвергнутого действию озона в течение 2 ч, уменьшение ООП при $\nu = 1595, 1515, 1420\text{ см}^{-1}$ достигает 30 - 40% и свидетельствует о значительном количестве полиядерных ароматических структур. В принципе, усиливаются все перечисленные выше изменения в ИК-спектре. Исключение составляет лишь полоса при 1720 см^{-1} , ООП которой хотя и выше, чем у исходного ЛГ на 73%, но по сравнению с первым образцом в этом случае содержание карбоксильных групп значительно меньше. Можно предположить, что при продолжительной обработке происходит более глубокое окисление функциональных групп лигнина, например, до CO_2 . Заметное снижение ООП валентных колебаний алифатических связей $C-H$ ($\nu = 2935, 2880, 2840\text{ см}^{-1}$) в метильных, метоксильных и метиленовых группах, возможно, является следствием более глубокого процесса окисления.

Сходная картина превращений в лигнине, когда кривая накопления карбоксильных и карбонильных групп в процессе окисления имеет оптимум, наблюдалось нами ранее при окислении твердого лигнина атомарным кислородом [1].

Данные ИК-спектров, полученные для индулина и лигносульфоната натрия, свидетельствуют об аналогичном характере процессов, происходящих при озонировании всех исследованных лигнинов.

Молекулярно-массовый анализ лигнинов до и после озонирования указывает на очень незначительное увеличение доли высокомолекулярных фракций в окисленных образцах. Так, средняя молекулярная масса лигносульфоната натрия после озонирования в течение 1 ч возрастает с 2800 до 2980, а индулина с 2540 до 2580. Полимеризация и появление межмолекулярных сшивок является обычным результатом озонирования твердых полимеров и связано с участием в процессе свободных радикалов. Сшивание может происходить в результате образования полимерных озонидов при атаке фенольного кольца, образования перекисных связей между цепями при рекомбинации радикалов $RO\cdot$ и $RO_2\cdot$, реакции окси-, фенокси-, и углеводородных радикалов друг с другом. Поскольку связи первых двух типов нестабильны, они могут существовать как промежуточные. В конечном продукте поперечные связи, по-видимому, имеют строение $C-O-C$ или $C-C$ [5].

В отличие от исходного образца, окисленный лигносульфонат плохо растворяется в воде. Однако, в соответствии с данными молекулярно-массового анализа, это не может быть объяснено преимущественно процессами полимеризации. Можно предположить, что происходит окислительное десульфирование лигносульфоната натрия, в результате которого отщепляется сульфогруппа, и ароматическая структура теряет способность растворяться в воде.

Исходный лигнин не растворим в воде, но содержит до 5% низкомолекулярных растворимых фракций. Окислительная деструкция под действием O_3 увеличивает количество кислородсодержащих фрагментов, и потеря массы образца при контакте с водой в тех же условиях возрастает примерно в 3 раза.

Доказательством образования при озонировании карбоновых кислот служит низкое значение рН контактных водных растворов озонированных образцов, равное 2 - 3, по сравнению с рН 6 - 7 для исходных лигнинов.

Суммируя представленные данные, можно заключить, что основным результатом действия озона на лигнин в твердой фазе является окисление его функциональных групп и связей с образованием большого количества кислородсодержащих групп (карбониллов, карбоксиллов, простых и

сложных эфиров). При этом O_3 мало нарушает ароматическую структуру полимера и не приводит к деполимеризационной деструкции. Напротив, среднее значение молекулярной массы лигнина несколько увеличивается.

Таким образом, озонирование лигнина в твердой фазе может быть использовано в качестве эффективного метода модификации лигнина кислородсодержащими группами при сохранении его полимерной ароматической структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бенько Е.М., Книпович О.М., Мамлеева Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 518.
2. Митрофанова А.Н., Бенько Е.М., Пряхин А.Н., Лунин В.В. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 595.
3. Смилга А.К., Эриньш П.П., Закис Г.Ф. // Химия древесины. 1975. № 1. С. 50.
4. Нефедов П.П., Русаков А.Е., Иванов М.А., Щербаков Л.Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. № 4. С. 673.
5. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. // Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 371 с.
6. Сарканен К.В., Людвиг И. // Лигнины. М.: Лесная пром-сть, 1975. 613 с.
7. Hatakeyama H., Tonoooka T. // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1967. V. 70. P. 2348.
8. Kratzl K. // Int. Bleaching Conf. S. 1. Proceedings. 1976. P. 95.

УДК 541,127,541;128

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
С ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОРОШКОМ РУТЕНИЯ

© 1994 г. Н. Н. Михаленко, М. Эдуссурия, С. Г. Гульянова, Л. Ф. Павлова, В. М. Грязнов

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 28.12.93 г.

Методом термопрограммированной десорбции обнаружены три формы адсорбции СО на поликристаллическом порошке рутения, одна из которых – диссоциативная – ответственна за реакцию метанирования в процессе гидрогенизации СО. Показано влияние адсорбированного водорода на адсорбцию и диспропорционирование СО.

Синтез на основе монооксида углерода и водорода позволяет получать органические соединения и утилизировать вещества, загрязняющие окружающую среду. Несмотря на повышенный интерес исследователей к этой проблеме, имеющиеся в литературе сведения о каталитической гидрогенизации СО весьма противоречивы. Для суждения о механизме этой реакции необходимо дальнейшее исследование закономерностей адсорбции и превращений СО.

Известно, что рутений относится к наиболее активным катализаторам гидрирования СО. В связи с этим мы изучали адсорбцию оксидов углерода и смеси СО с водородом на поликристаллическом порошке рутения и сопоставили полученные данные с результатами исследования каталитических превращений СО на данном катализаторе.

Адсорбция участников реакции гидрогенизации СО на поликристаллическом порошке рутения изучалась методом термопрограммированной десорбции (ТПД) с анализом десорбирующихся веществ на хроматографе Цвет-132. Адсорбент при температуре адсорбции обрабатывали потоком СО или его смеси с водородом в течение 30 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры, начинали подачу гелия и в линейном режиме нагревали адсорбент в токе гелия до 773 К с одновременной регистрацией температуры и количества десорбируемых продуктов. Из термодесорбционных данных, согласно [1], по уравнению Поляни–Вигнера можно определить порядок процесса десорбции и его энергию активации.

Гидрогенизацию СО на поликристаллическом порошке рутения исследовали при температурах от 473 до 583 К и атмосферном давлении в проточных условиях при соотношении СО : H₂, равном 1 : 3.

В представленных на рис. 1 спектрах ТПД после адсорбции СО при разных температурах наблюдалось два пика, что может указывать на об-

разование двух форм адсорбированного СО, отличающихся прочностью связи с поверхностью рутения. Для более четкого разделения этих двух адсорбированных форм были проведены специальные опыты, в которых после адсорбции СО

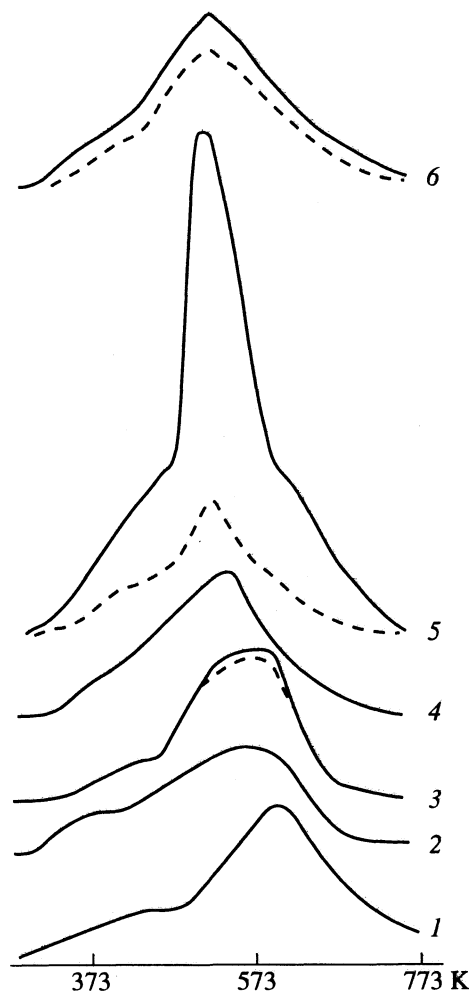


Рис. 1. Спектры ТПД при разных температурах адсорбции СО на поверхности рутения: 1 – 298, 2 – 373, 3 – 423, 4 – 473, 5 – 503, 6 – 525 К.

при температуре опыта и последующего охлаждения адсорбента до комнатной температуры адсорбент нагревали до 423 К, что соответствовало максимуму первого пика (кривая 1, рис. 1). Затем адсорбент выдерживали при этой температуре до прекращения десорбции данной формы адсорбированного СО и охлаждали адсорбент до комнатной температуры в токе гелия. При повторном программированном нагреве от комнатной температуры до 773 К в спектре ТПД наблюдали пик, который соответствовал высокотемпературной форме адсорбированного СО (кривая 2, рис. 2).

Полученные данные согласуются с литературными [2], согласно которым на рутении СО может адсорбироваться с образованием трикарбонильной формы, которая при термопрограммированной десорбции разрушается в интервале температур от 300 до 475 К. Она соответствует низкотемпературной форме адсорбции (I) в наших опытах. Высокотемпературная форма адсорбции (II), температурный максимум которой приходится на 573 К, может представлять собой линейно адсорбированные молекулы СО, удаляемые по данным [2] при температурах выше 300 К. С повышением температуры адсорбции количество адсорбированного в форме II оксида углерода увеличивается, что свидетельствует о том, что адсорбция СО в линейной форме является активированной.

Пунктирными линиями на рис. 1 показаны результаты опытов с вымораживанием продуктов десорбции при температуре 178 К. Согласование кривых ТПД в параллельных опытах с вымораживанием продуктов десорбции и без вымораживания свидетельствует о том, что адсорбированный СО не подвергается диспропорционированию. Этот процесс наблюдался при повышении температуры адсорбции СО от 423 до 503 К, так как в этих условиях в опытах с вымораживанием продуктов десорбции площадь пика ТПД резко уменьшалась по сравнению с найденной в опытах без вымораживания (рис. 1). Эти результаты также находятся в хорошем согласии с выводами работы [2]. Однако дальнейшее повышение температуры адсорбционного опыта до 523 К привело к уменьшению соотношения $\text{CO}_2 : \text{CO}$, что подтверждает данные [3], полученные при исследовании адсорбции СО на рутении, нанесенном на оксид алюминия.

На кривой ТПД, полученной после адсорбции при 503 К (рис. 1), выше 603 К наблюдался излом, что может свидетельствовать о появлении на рутении еще одной формы адсорбированного СО, по всей вероятности, диссоциативной (III), которая наряду с линейной формой (II) адсорбированного СО участвует в реакции Будуара. Отсутствие этого излома на кривых ТПД, полученных после удаления диоксида углерода из продуктов десорбции, согласуется со сделанным предполо-

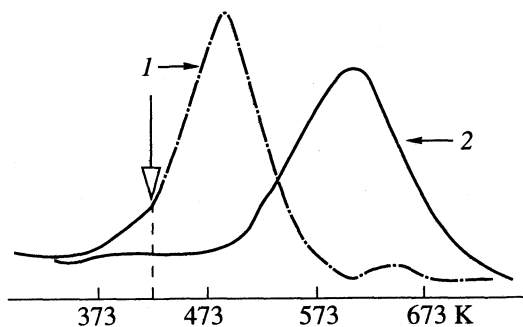


Рис. 2. Спектры ТПД после адсорбции СО на рутении при 298 К: 1 – нагрев до 423 К после адсорбции СО; 2 – повторный нагрев после охлаждения адсорбента от 423 К в предыдущем опыте до 298 К.

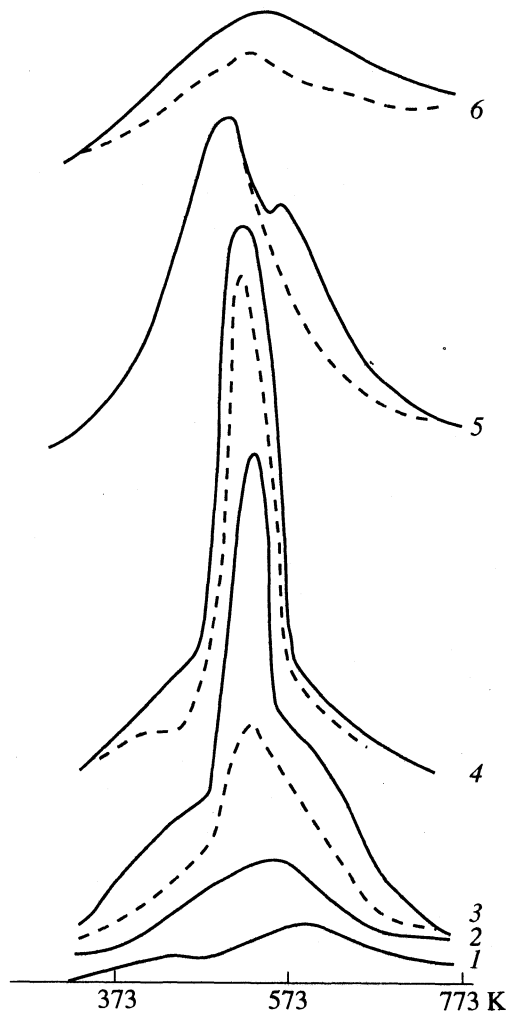


Рис. 3. Спектры ТПД после адсорбции СО в смеси с водородом на поверхности рутения при разных температурах: 1 – 298, 2 – 353, 3 – 373, 4 – 393, 5 – 473, 6 – 523 К.

жением, которое подтверждают также результаты обработки данных ТПД по уравнению Поляни–Вигнера для первого порядка десорбции. Показанные сплошными кривыми спектры ТПД при температурах адсорбции СО ниже 503 К и

пунктирными кривыми спектры ТПД после адсорбции при более высокой температуре дают линейную зависимость в координатах этого уравнения.

Аналогичные результаты получены и при взаимодействии порошка рутения со смесью СО и водорода в соотношении 1 : 3. При адсорбции СО из этой смеси диспропорционирование СО началось уже при температуре адсорбции 373 К, что видно из рис. 3. Таким образом, контакт смеси СО и водорода с поверхностью рутения приводит к диссоциативной адсорбции СО даже при более низких температурах его адсорбции, чем в отсутствие водорода. При адсорбции СО из смеси с водородом выше 373 К на кривых ТПД есть излом, который в опытах без водорода проявляется только при температуре 503 К, и с повышением температуры выше 473 К в случае совместной адсорбции СО и водорода количество образующегося диоксида углерода уменьшалось.

Термодесорбционные кривые, представленные на рис. 3 сплошными линиями для температур адсорбции ниже 373 К, а также пунктирные кривые, полученные после удаления диоксида углерода из продуктов десорбции при температурах адсорбции от 373 до 473 К, спрямляются в координатах уравнения Поляни–Вигнера для первого

порядка десорбции. Это можно объяснить тем, что в присутствии водорода СО адсорбируется в молекулярной форме. С повышением температуры адсорбции выше 473 К пунктирные кривые на рис. 3 описываются уравнением Поляни–Вигнера для второго порядка десорбции, вероятно, потому, что преобладает диссоциативная форма адсорбции СО.

Таким образом, на поверхности поликристаллического рутения СО прочно адсорбируются в трех формах, одна из которых карбонильная, вторая – молекулярная, которая с повышением температуры становится диссоциативной.

Из табл. 1, где приведены степени заполнения поверхности θ поликристаллического порошка рутения адсорбированным СО при разных температурах адсорбции, видно, что при температуре 298 К в присутствии водорода степень заполнения поверхности СО падала. С увеличением до 473 К температуры адсорбции смеси СО и водорода степень заполнения поверхности СО увеличивалась по сравнению с данными, полученными в тех же условиях в отсутствие водорода.

На основании данных, представленных на рис. 1 и 3 рассчитаны энергии активации десорбции СО, которые, как следует из табл. 1, всегда выше после контакта с поверхностью рутения смеси СО и водорода, чем в отсутствие последнего. Таким образом, водород модифицирует поверхность рутения при высоких температурах, увеличивая количество адсорбированного СО и прочность его связи с поверхностью.

Основным углеводородным продуктом гидрогенизации СО на поликристаллическом порошке рутения является метан, что видно из табл. 2, где приведены температурные зависимости каталитической активности α и селективности S . Это хорошо согласуется с литературными данными [2, 4], согласно которым рутений является селективным катализатором метанирования. Скорость образования метана увеличивалась во времени от начала контакта смеси СО и водорода, достигая стационарного значения. Этот факт, а также то, что превращение СО в присутствии водорода начинается при температуре выше 373 К (при которой, как показали данные ТПД, начинается реакция Будуара) позволяет считать, что именно диссоциативная форма адсорбции СО ответственна за реакцию метанирования. Это предположение согласуется с наличием метана в продуктах десорбции после контакта смеси СО и водорода с порошком рутения при температурах выше 373 К.

Для суждения об образовании углеводородных продуктов как при адсорбции СО из смеси с водородом, так и в ходе последующего программированного подъема температуры был использован метод температурно-программированной

Таблица 1. Значения энергий активации десорбции СО и степеней заполнения им поверхности рутения после адсорбции СО и его смеси с водородом при различных температурах адсорбции

T_a, K	$E_{дес} \pm \Delta E,$ кДж/моль	$\theta, \%$	T_a, K	$E_{дес} \pm \Delta E,$ кДж/моль	$\theta, \%$
Ru/CO			Ru/CO(H ₂)		
298	40.0 ± 1.36	7	298	44.0 ± 1.32	2.8
			313	24.7 ± 1.5	5.7
373	30.0 ± 0.4	6.2	373	45.2 ± 1.5	8.6
			393	53.6 ± 3.06	20.2
423	38.8 ± 1.67	6.1			
473	30.8 ± 0.76	7.2	473	54.0 ± 1.48	24.8
503	40.7 ± 1.11	5.8			
523	22.3 ± 0.9	6.5	523	29.6 ± 0.9	2.6

Таблица 2. Температурная зависимость каталитической активности и селективности поликристаллического порошка рутения в реакции гидрогенизации СО

T, K	$\alpha \times 10^4,$ моль/(ч г)	$S, \text{ мол. } \%$				
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
523	0.7	90.2	3.1	2.3	4.4	–
553	5.1	99.1	–	0.9	–	–
593	11.3	99.3	–	0.7	–	–

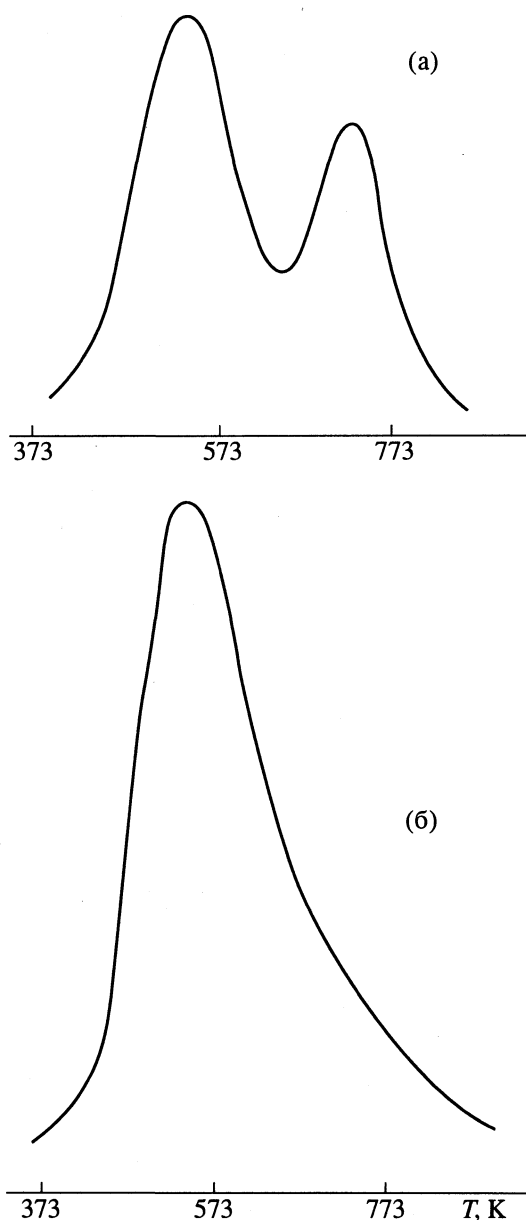


Рис. 4. Спектры ТППР, полученные с помощью катарометра (а) и ионизационно-пламенного детектора (б) после адсорбции СО на поверхности рутения при 473 К.

поверхностной реакции (ТППР). После адсорбции СО при различных температурах адсорбент охлаждали до комнатной температуры в потоке гелия, а линейно программируемый нагрев проводили в потоке смеси гелия с 20 об. % водорода.

При таком нагреве рутения с прочно адсорбированным СО в спектре ТППР (рис. 4) с помощью катарометра были зарегистрированы два пика (рис. 4а), а при работе с ионизационно-пламенным детектором — один пик (рис. 4б), максимум которого приходился на ту же температуру, что и максимум низкотемпературного пика, зарегистрированного катарометром (рис. 4а). С повышением температуры адсорбции максимум низкотемпературного пика не смещался и был идентифицирован как метановый.

После адсорбции диоксида углерода в ТПД-спектрах наблюдался пик, положение которого по температуре десорбции совпадает с высокотемпературным пиком, зарегистрированным в спектре ТППР (рис. 4а). Это дает основание предположить, что при ТППР образуется диоксид углерода, небольшие количества которого фиксировались и в опытах по гидрогенизации СО на порошках рутения. При вымораживании продуктов десорбции после адсорбции диоксида углерода происходит полное удерживание продуктов десорбции. Это означает, что в данном случае единственным продуктом десорбции является диоксид углерода, что согласуется с литературными данными [5], где указано, что СО₂ на металлах VIII группы адсорбируется преимущественно в молекулярном виде.

Совокупность полученных данных показывает, что на поверхности поликристаллического порошка рутения адсорбция СО возможна как в молекулярной, так и в диссоциативной формах, но только последние участвуют в реакции гидрогенизации СО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. и др. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата: Наука, 1985. С. 85.
2. Jokomiso G.H., Louis C., Bell A.T. // J. Catal. 1989. V. 120. P. 15.
3. Low G.G., Bell A.T. // Ibid. 1979. V. 57. P. 397.
4. Dixit R.S., Javilavides L.L. // Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 1983. V. 32. P. 1.
5. Solimosi F. // J. Molec. Catal. 1991. V. 65. P. 337.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 1994 г. И. В. Мартынов, В. И. Демидюк, С. Н. Ткаченко, М. П. Попович

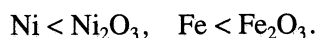
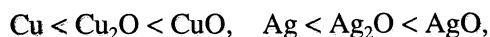
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 17.01.94 г.

Изучен процесс разложения озона на оксидных катализаторах (оксидах меди, кобальта и никеля). Измерены эффективные константы скорости разложения озона на исследуемых катализаторах. Из решения диффузионно-кинетического уравнения рассчитаны истинные значения коэффициентов разложения озона, а также диффузионные и кинетические константы реакции разложения озона на трех катализаторах. Оценена роль продольной и поперечной диффузии в исследуемом процессе. Установлено, что в процессе разложения озона на оксидных катализаторах существенную роль играет диффузия молекул, причем в условиях проведенных экспериментов существенной является поперечная диффузия, роль продольной диффузии незначительна.

Озон находит самое широкое применение, как сильный и экологически чистый окислитель. Однако озон является токсичным веществом. В связи с этим встает проблема конверсии остаточного озона. На сегодняшний день известно несколько способов разложения озона (например, термический, фотохимический, каталитический). С точки зрения энергетических затрат оптимальным является каталитическое разложение озона.

Процессу каталитического разложения озона посвящено много работ. Из ранних работ особо следует остановиться на работе Шваба [1], который провел наиболее полное исследование каталитических свойств оксидов и гидроксидов металлов I - IV групп по отношению к озону. В работе установлено, что каталитическое действие окислов усиливается при увеличении положительной валентности металла. Автор предлагает следующий порядок расположения элементов и их оксидов в зависимости от их каталитической активности:



В работе [2] приводится следующий ряд активностей оксидов и твердых оснований в реакции разложения озона:



Литература до 1968 года по этому вопросу приведена в обзорной статье [3].

Существует также много более поздних статей, патентов, которые ограничиваются описанием катализатора и его преимуществ перед другими, причем основное внимание уделяется экологической чистоте катализатора; из активных металлов в большинстве из них используется серебро совместно с никелем, медью, кобальтом и т.д. Ис-

следование кинетики процесса подразумевает также исследование механизма, определение энергии активации, области протекания процесса, нахождение кинетических констант и т.д.

До настоящего времени не известен детальный механизм реакции разложения озона на гетерогенных катализаторах. В опубликованных по этой теме работах [2 - 7] обсуждение механизма процесса ограничивается "общими" стадиями гетерогенных реакций. Что касается области протекания процесса, то в литературе имеются очень противоречивые данные [8 - 12]. Вывод об области протекания реакции делается в них либо из значения энергии активации, либо из зависимости активности катализатора от скорости потока газа, что, строго говоря, не является правомерным. Для точного ответа на этот вопрос необходимо определить диффузионную и кинетическую константы скорости, для чего необходимо решить соответствующее диффузионно-кинетическое уравнение. Решить поставленную задачу для реактора, заполненного гранулами катализатора, очень сложно. На данный момент решение возможно "методом трубок" (т.е. изучение кинетики разложения внутри цилиндрической трубки, внутренней поверхности которой покрыта катализатором). Для этого случая диффузионно-кинетическое уравнение примет вид

$$D\Delta c - \text{div } \bar{V}c - k_{\text{гом}}c = 0, \quad (1)$$

где Δ – оператор Лапласа, c – концентрация активных частиц, D – коэффициент диффузии, $\bar{V}$ – скорость потока газа. Первый член в этом уравнении характеризует диффузионный перенос активных частиц, второй – перенос за счет потока скорости, третий – гибель активных частиц в объеме. Здесь предполагается, что разложение озона в объеме происходит по первому порядку, что,

как показали более ранние исследования [13], действительно имеет место. В литературе предложено решение этого уравнения в нескольких приближениях.

1) Скорость потока не зависит от радиуса трубки (пistonный профиль). Тогда уравнение (1) в цилиндрических координатах приобретает вид

$$D \left\{ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial c}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} \right\} - V \frac{\partial c}{\partial Z} - k_{\text{гом}} c = 0 \quad (2)$$

с краевыми условиями

$$c(R, 0) = c_0,$$

$$c(R, \infty) = 0,$$

$$\left[\frac{\partial c}{\partial R} + \frac{2\gamma}{2-\gamma} \frac{V_t}{4D} c \right]_{R=R_0} = 0,$$

где $c(R, Z)$ – концентрация активных частиц в точке с координатами R и Z , R_0 – радиус трубки, γ – вероятность гибели активной молекулы на стенке, V_t – тепловая скорость движения молекул.

При таких предположениях существует точное решение уравнения (2), которое записывается в следующем виде [14]:

$$c = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2hR_0 \exp(\xi_n Z)}{(hR_0)^2 + \mu_n^2} \frac{J_0(R\mu_n/R_0)}{J_0(\mu_n)}, \quad (3)$$

где

$$\xi_n = a(a^2 + 4\lambda_n^2)^{1/2}/2, \quad \lambda_n^2 - b = \left(\frac{\mu_n}{R_0} \right)^2,$$

$$h = \frac{2\gamma}{2-\gamma} \frac{V_t}{4D}, \quad b = \frac{k_{\text{гом}}}{D}, \quad a = \frac{V_{\text{ср}}}{D};$$

μ_n – корни уравнения

$$\mu_n J_1(\mu_n) = hR_0 J_0(\mu_n),$$

J_0, J_1 – функции Бесселя нулевого и первого порядка.

2) Скорость потока зависит от радиуса трубки по параболическому закону. Тогда диффузионно-кинетическое уравнение (1) в цилиндрических координатах имеет вид

$$D \left\{ \frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \right\} - 2V \left(1 - \frac{R^2}{R_0^2} \right) \frac{\partial c}{\partial Z} - k_{\text{гом}} c = 0 \quad (4)$$

с теми же краевыми условиями, как у уравнения (2), и дополненное кроме того условием симметрии

$$\left[\frac{\partial c}{\partial R} \right]_{R=0} = 0.$$

Точное решение для этого случая неизвестно, но если пренебречь продольной диффузией, гибели

активных частиц в объеме и ограничиться первым членом ряда, решение имеет вид [15, 16]

$$c = c_0 \exp \left(-\frac{kZ}{R_0} - \frac{\lambda R^2}{2R_0^2} \right) \Phi \left\{ \frac{1}{2} - \frac{\lambda}{4}; 1; \lambda \frac{R^2}{R_0^2} \right\}, \quad (5)$$

$$\frac{\left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda}{4} \right) \Phi \left\{ \frac{3}{2} - \frac{\lambda}{4}; 2; \lambda \right\}}{\Phi \left\{ \frac{1}{2} - \frac{\lambda}{4}; 1; \lambda \right\}} = \frac{\lambda - G}{2\lambda}, \quad (6)$$

где λ – наименьший корень трансцендентного уравнения (6); $\Phi(X, Y, Z)$ – вырожденная гипергеометрическая функция Куммера,

$$G = \frac{\gamma V_t R_0}{D}, \quad V = 2V_{\text{ср}} R/D,$$

$$\lambda^2 = \frac{2k_s R_0^2}{D}, \quad \lambda^2 = kV,$$

k_s – экспериментальная константа скорости.

Решение уравнения (4) с учетом продольной диффузии имеет вид [15, 16]

$$c = c_0 \exp \left(-\frac{kZ}{R_0^2} - \lambda \frac{R^2}{2R_0^2} \right) \Phi \left\{ \frac{1}{2} - \frac{\lambda}{4} - \frac{k^2}{4\lambda}; 1; \lambda \frac{R^2}{R_0^2} \right\}, \quad (7)$$

$$\frac{\left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda}{4} - \frac{k^2}{4\lambda} \right) \Phi \left\{ \frac{3}{2} - \frac{\lambda}{4} - \frac{k^2}{4\lambda}; 2; \lambda \right\}}{\Phi \left\{ \frac{1}{2} - \frac{\lambda}{4} - \frac{k^2}{4\lambda}; 1; \lambda \right\}} = \frac{\lambda - G}{2\lambda}. \quad (8)$$

Уравнения (2) – (8) описывают процесс разложения в переходной области (когда кинетическая и диффузионная константы соизмеримы). В кинетической области процесс описывается уравнениями [17]

$$\gamma = 2k_s R/V_t.$$

В диффузионной области для параболического профиля потока [15]

$$k_{\text{диф}} = kV_{\text{ср}}/R = 14.85D/(4R^2).$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучали разложение озона на оксидах меди, никеля, кобальта. Для получения катализатора брали соответствующие нитраты (марки “ч. д. а.”) и из водных растворов при нагревании наносили на стенки стеклянной цилиндрической трубки ($l = 25$ см, $d = 1.6$ см). Далее трубку прокачивали при 370°C в течение 5 ч. Для получения воспроизводимых результатов катализатор перед началом измерений протравливали озоном ($[\text{O}_3] = 0.5$ об. %, объемная скорость потока 100 л/ч) в течение 6 ч, после чего активность выходила на стационарный участок.

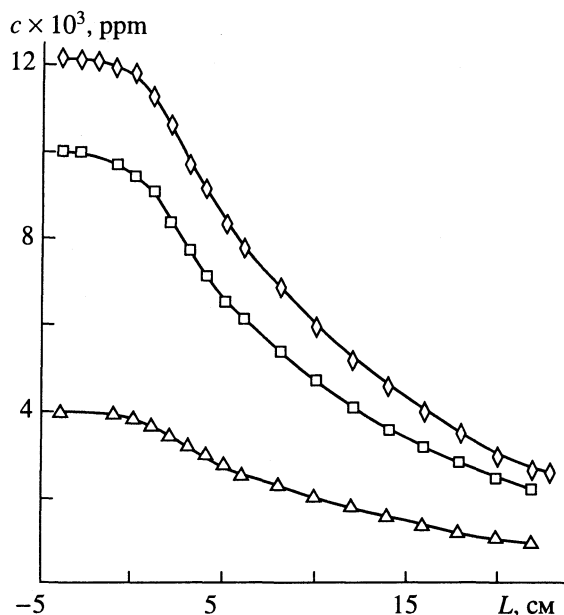


Рис. 1. Распределение концентрации озона вдоль оси CoO-трубки при различных начальных концентрациях озона.

В работе измеряли концентрации озона вдоль оси цилиндрической трубки, внутренняя поверхность которой покрыта катализатором. Отбор проб в различных точках осуществляли с помощью капилляра, перемещаемого вдоль осей последовательно сочлененных стеклянной и каталитических трубок. Измерения проводили при скоростях потока 20 - 200 л/ч и при начальных концентрациях O_3 от 0.3 до 2 об. %. Измерение концентрации озона осуществляли оптическим методом по поглощению в области полосы Хартли на длине волны $\lambda = 313$ нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно литературным данным [10, 17 - 19], процесс разложения озона на "активных" катализаторах протекает на внешней поверхности катализаторов. Но, строго говоря, это происходит в некотором поверхностном слое. Таким образом, для получения воспроизводимых данных необхо-

Таблица 1. Зависимость активности катализатора CoO от толщины нанесения

$\rho_s \times 10^3$, г/см ²	[Co], об. %	k_3 , с ⁻¹	k_k , с ⁻¹	$\gamma \times 10^4$
4.3387	0.4 - 0.8	0.25 ± 0.01	0.47 ± 0.01	0.22 ± 0.01
4.36	1.2 - 1.6	0.19 ± 0.03	0.31 ± 0.06	0.15 ± 0.03
6.6646	0.4 - 1.1	0.9 ± 0.1	2.4 ± 0.3	1.1 ± 0.2
7.0865	0.3 - 1.6	0.7 ± 0.06	1.9 ± 0.2	0.95 ± 0.1

Примечание. Параметры k_k и γ приведены с учетом диффузии.

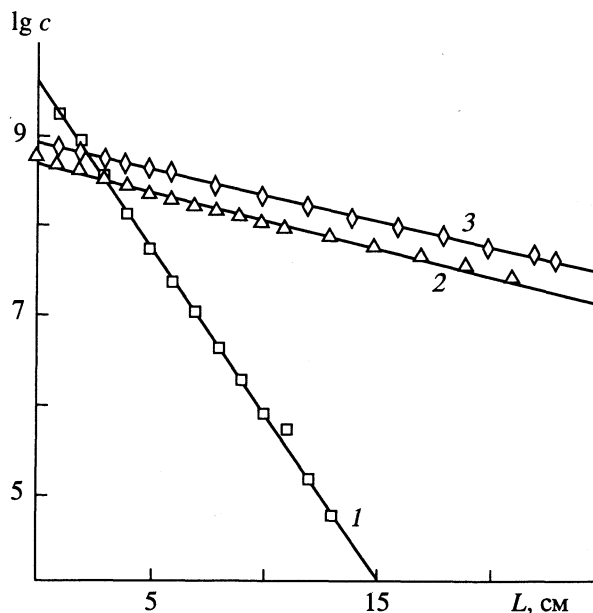


Рис. 2. Зависимости величин $\lg c$ от расстояния вдоль каталитической трубки (1 - CuO, 2 - CoO, 3 - NiO) при скоростях потока газа, равных 20 (1) и 200 л/ч (2, 3).

димо работать с катализатором толщиной не менее толщины этого поверхностного слоя. Поэтому в работе были проведены предварительные исследования влияния толщины нанесения катализатора на его активность.

Как было отмечено выше, метод расчета коэффициента разложения озона зависит от профиля потока. Согласно [20], профиль потока внутри цилиндрической трубы определяется значением критерия Рейнольдса

$$Re_d = Vd/\nu,$$

где V - линейная скорость потока, d - линейный размер, ν - кинематическая вязкость газа. Переход от параболического профиля потока к прямолинейному происходит при значении $Re_d = 2100 - 2500$. В нашем случае для объемной скорости потока 20 л/ч и диаметре трубы 1.6 см значение $Re_d = 30$, а для скорости 200 л/ч значение $Re_d = 300$. Следовательно, в исследуемом интервале объемных скоростей поток имеет параболический профиль, и расчет велся по формулам (5) - (8).

Несколько примеров кинетических кривых для разложения на CoO приведены на рис. 1. Начало отсчета соответствует началу каталитической трубки. Падение концентрации озона вдоль стеклянной трубки незначительно. За несколько сантиметров до начала каталитической трубки начинается заметное падение концентрации O_3 . Это, по-видимому, связано с нарушением равновесия за счет диффузии молекул озона к поверхности катализатора. Далее наблюдается экспоненциальное падение концентрации. Аналогичная зависимость наблюдается и для других

Таблица 2. Кинетические параметры реакции разложения озона на оксидах (I и II – без учета и с учетом продольной диффузии)

c, ppm	$k_3, \text{с}^{-1}$	$\gamma^* \times 10^5$	$k_k, \text{с}^{-1}$	$\gamma \times 10^4$	$k_k, \text{с}^{-1}$	$\gamma \times 10^4$
CuO, W = 20 л/ч						
10660	1.0	4.5	2.66	1.27	2.69	1.28
11660	1.0	4.7	2.74	1.30	2.77	1.32
11850	1.0	4.8	2.86	1.39	2.88	1.41
15430	1.0	4.9	2.89	1.37	2.92	1.39
17660	1.0	4.6	2.70	1.29	2.73	1.30
19330	1.1	5.1	2.96	1.41	3.01	1.43
	1.0 ± 0.1	4.8 ± 0.4	2.8 ± 0.2	1.3 ± 0.1	2.8 ± 0.2	1.3 ± 0.1
CoO, W = 100 л/ч						
3840	0.9	4.2	2.46	1.17	2.47	1.18
4420	0.8	3.8	2.20	1.05	2.21	1.06
4890	0.8	3.9	2.31	1.10	2.32	1.11
7390	0.8	4.0	2.35	1.12	2.36	1.13
9410	0.9	4.4	2.59	1.23	2.59	1.23
11830	0.9	4.5	2.62	1.25	2.63	1.26
12090	0.9	4.5	2.62	1.25	2.63	1.26
	0.9 ± 0.1	4.1 ± 0.4	2.4 ± 0.3	1.2 ± 0.1	2.5 ± 0.3	1.2 ± 0.1
CoO, W = 200 л/ч						
3620	1.3	6.4	3.61	1.72	3.62	1.73
6150	1.3	6.0	3.47	1.65	3.47	1.65
9890	1.4	6.6	3.73	1.78	3.73	1.78
	1.3 ± 0.1	6.3 ± 0.3	3.6 ± 0.2	1.7 ± 0.1	3.6 ± 0.2	1.7 ± 0.1
NiO, W = 20 л/ч						
6720	0.9	4.1	2.41	1.14	2.44	1.16
7840	0.9	4.5	2.64	1.26	2.67	1.27
10490	1.0	4.7	2.75	1.31	2.78	1.32
	0.9 ± 0.1	4.4 ± 0.3	2.6 ± 0.2	1.2 ± 0.1	2.6 ± 0.2	1.2 ± 0.1
NiO, W = 100 л/ч						
4550	0.9	4.2	2.46	1.17	2.46	1.17
6520	0.9	4.4	2.56	1.21	2.57	1.22
9530	1.2	5.5	3.19	1.52	3.20	1.52
	1.0 ± 0.2	4.8 ± 0.7	2.8 ± 0.4	1.3 ± 0.2	2.8 ± 0.4	1.3 ± 0.2
NiO, W = 200 л/ч						
3980	1.6	7.5	4.14	1.97	4.15	1.98
6220	1.4	6.7	3.76	1.79	3.77	1.80
9100	2.0	9.7	5.08	2.42	5.09	2.43
	1.7 ± 0.3	8.1 ± 1.6	4.4 ± 0.7	2.1 ± 0.3	4.4 ± 0.7	2.1 ± 0.3

Примечание. Значения γ^* приведены без учета диффузии. Во всех случаях значение диффузионной константы $k_{\text{диф}} = 0.91$.

катализаторов. Как следует из рис. 2, полученные кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением первого порядка. То есть наблюдается прямолинейная зависимость логарифма концентрации от расстояния, а расстояние от начала трубки пропорционально времени пребывания молекулы озона в реакционной зоне.

Расчеты кинетических характеристик процесса разложения озона (k_k – кинетическая константа скорости разложения озона, γ – коэффициент разложения озона) на CoO при различных толщинах катализатора приведены в табл. 1 (толщина катализатора пропорциональна плотности его нанесения). Как видно из приведенной таблицы,

активность катализатора перестает зависеть от его толщины при поверхностной плотности $\rho_s \geq 6.6 \times 10^{-3}$ г/см².

Коэффициент разложения озона для стекла $\gamma \leq 0.01 \times 10^{-4}$, эта величина взята нами из работы [21]. Все дальнейшие исследования проводились при толщинах не менее указанной величины.

Результаты расчетов для исследованных катализаторов приведены в табл. 2 (W – объемная скорость потока, c – входная концентрация озона). В таблице приведены величины до второй значащей цифры, чтобы показать влияние продольной диффузии. В расчетах для случая учета продольной диффузии величина активностей и кинетических констант всегда получались выше, чем для случая пренебрежения продольной диффузией. Однако разность эта составляла меньше 5%, а учитывая то, что ошибка эксперимента составляла $\approx 15\%$, этой разностью можно пренебречь. Отметим, что величины активностей катализаторов, полученные при объемных скоростях потока 20 и 100 л/ч совпадают, в то время как для скорости 200 л/ч величина коэффициента разложения в 1.5 раза больше, причем это различие наблюдается, как для оксида никеля, так и для оксида кобальта. Такие большие различия выходят за пределы ошибки эксперимента. В настоящее время трудно предложить удовлетворительное объяснение данному факту. Однако следует помнить, что решение диффузионно-кинетического уравнения сделано в предположении, что вероятность гибели активных частиц на поверхности не зависит от условий проведения эксперимента (давления, времени, концентрации активных частиц). Кроме того, заведомо предполагается, что процесс гибели молекул озона на поверхности катализатора описывается кинетическим уравнением первого порядка. В реальных условиях могут наблюдаться небольшие отклонения от данных постулатов, что, вообще говоря, может сказаться на изменении величины коэффициента разложения γ с изменением скорости потока газа. Возможно также, что при больших скоростях имеет место определенный разогрев катализатора за счет экзотермической реакции разложения озона.

Как видно из приведенных расчетов, кинетическая и диффузионная константы являются величинами одного порядка, т.е. процесс разложения озона на исследованных катализаторах протекает в переходной области между кинетической и диффузионной. И коэффициент разложения, рассчитанный без учета диффузии, получается заниженным в 3 раза. Таким образом, диффузию обязательно следует учитывать в процессе гетерогенного разложения озона на катализаторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwab G.M., Hartmann G. // Z. Phys. chem. 1956. В. 6. S. 56.
2. Голодец Г.И. / Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977. 360 с.
3. Емельянова Г.И., Страхов Б.В. // Современные проблемы физической химии. Т. 2. М.: Изд-во МГУ, 1968. С. 156 - 159.
4. Вольфсон В.Я., Судак С.М., Власенко В.М., Калмыкова Г.О. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 84.
5. Ellis W.D., Tomert P.V. // Atmospheric Environment. L.: Pergamon. Press, 1972. V. 6. P. 707.
6. Атякшева Л.Ф. Физико-химическое исследование взаимодействия озона с некоторыми промышленными адсорбентами: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1973. 199 с.
7. Доброскокина Н.Д., Шумяцкий Ю.Н., Каменчук И.Н. и др. // Тр. МХТИ. 1981. № 119. С. 117.
8. Рубаишов А.М., Страхов Б.В. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 8. С. 2115.
9. Howelot J.L., Villtriaux J. // J. Chem. Phys. 1976. V. 73. P. 7.
10. Тарунин Б.И., Преплетчиков М.Л., Климова М.И. и др. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 431.
11. Осинцева С.В., Горленко Л.Е., Емельянова Г.И. и др. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3228.
12. Власенко В.М., Вольфсон В.Я., Судак А.Ф. // Химическая технология. 1980. № 2. С. 46.
13. Попович М.П., Егорова Г.В., Филиппов Ю.В. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 273.
14. Нугаев Т.-Б. X. Взаимодействие синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ с твердыми поверхностями: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985. 147 с.
15. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Спасский А.И., Коган А.М. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 4. С. 871.
16. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я. // Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе (Проблемы кинетики и катализа. Т. 17). М.: Наука, 1978. С. 35 - 59.
17. Clark J.D., Wayne R.P. // Proc. Roy. Soc. 1969. V. 314. P. 111.
18. Попович М.П., Сабитова Л.В., Смирнова Н.Н., Филиппов Ю.В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 1. С. 133.
19. Frank I.J., Karol F.N. // Ozone Sci. Eng. 1987. V. 9. P. 265.
20. Франк-Каменецкий Д.А. / Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
21. Попович М.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 5. С. 427.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.135.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ

© 1994 г. Л. П. Сафонова, Б. К. Пацация, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 15.11.93 г.

С позиций коэффициента остаточного трения и функции “десольватации” проведен анализ влияния температуры и размера иона на подвижность большого числа однозарядных ионов в различных растворителях.

Накопленный к настоящему времени литературный и полученный нами материал по электропроводности растворов электролитов как в протонных, так и апротонных растворителях в широкой области температур позволяет проанализировать влияние природы растворителя на состояние и подвижность ионов в растворах. Подобный анализ по выявлению эмпирических корреляций между ионной подвижностью и параметрами, характеризующими движение молекул растворителя (коэффициент самодиффузии, время дипольной релаксации и др.), проведен в работе [1]. Возможности теории Хаббарда–Онсагера для предсказания ионной подвижности в различных неводных растворителях рассмотрены в работах [2, 3]. Поэтому мы в данной работе уделим основное внимание влиянию температуры и радиуса иона на предельную электропроводность λ_i° в различных растворителях.

На рис. 1 приведены зависимости величины $\lambda^\circ \eta_0$ (η_0 – вязкость растворителей) от $1/R_i$ (R_i – радиус иона) в различных растворителях. Эта зависимость достаточно хорошо известна в литературе [4 - 6], и мы на ней подробно останавливаться не будем. (Здесь и далее при расчете величин $\Delta\xi$ (остаточный коэффициент трения) и Δ_i (функция “десольватации”) ионов в различных растворителях были использованы литературные данные по величинам λ_i° , приведенные в работах [7 - 13].)

Предельная электропроводность ионов λ_i° связана с коэффициентом трения ξ соотношением

$$\xi_i = \frac{z_i^2 F^2}{N_A \lambda_i^\circ}, \quad (1)$$

где z_i – заряд иона, F – число Фарадея, N_A – число Авогадро.

В настоящее время существует целый ряд континуальных (Стокса [14], Цванцига [15], Хаббарда–Онсагера [16] и ее модификации [17 - 20]), континуально-молекулярных (Чена–Адельмана [21]) и молекулярных (Волинеса [22]) теорий,

описывающих изменения коэффициента трения ξ . Во всех этих теориях величина ξ рассматривается как сумма двух вкладов

$$\xi = \xi_v + \Delta\xi, \quad (2)$$

где ξ_v – гидродинамический коэффициент трения (чаще всего рассчитывается из закона Стокса),

$$\xi_v = A\pi\eta_0 R_i,$$

$\Delta\xi$ – остаточный коэффициент трения.

В теории Цванцига

$$\Delta\xi = \frac{(ze)^2(\epsilon - \epsilon_\infty)\tau}{R_i^3\epsilon(2\epsilon + 1)}, \quad (3)$$

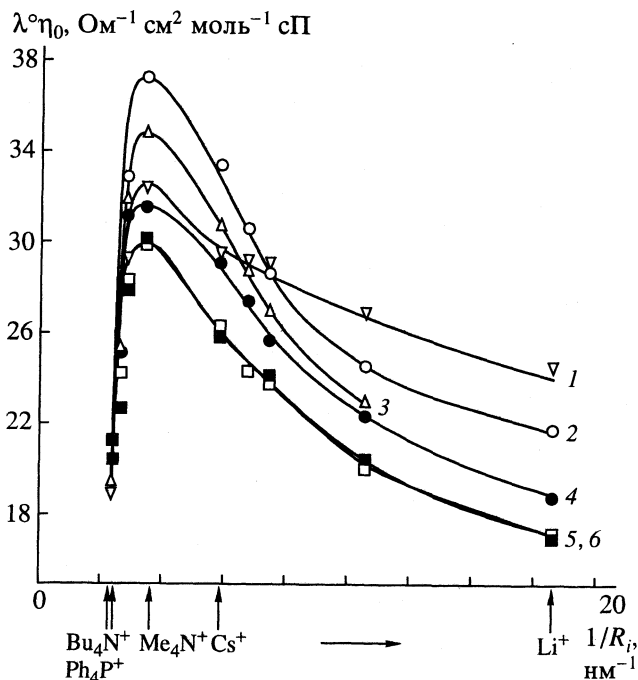


Рис. 1. Зависимости $\lambda^\circ \eta_0$ от $1/R_i$ в различных растворителях при 298.15 К: 1 – ацетонитрил, 2 – метанол, 3 – пропиленкарбонат, 4 – этанол, 5 – ацетон, 6 – пропанол.

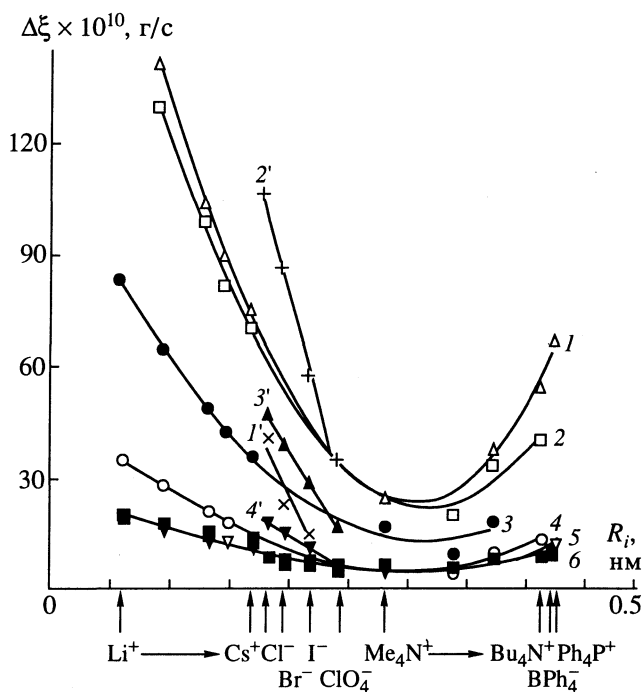


Рис. 2. Зависимости коэффициента остаточного трения от кристаллографического радиуса ионов в различных растворителях при 298.15 К: 1, 1' – пропиленкарбонат (катионы, анионы), 2, 2' – пропанол (катионы, анионы), 3, 3' – этанол (катионы, анионы), 4, 4' – метанол (катионы, анионы), 5 – ацетонитрил, 6 – ацетон.

в теории Хаббарда–Онсагера

$$\Delta\xi = \eta_0 R_{\text{хо}} \sum_{j=1}^4 a_j (R_{\text{хо}})^j, \quad (4)$$

где

$$R_{\text{хо}} = \frac{(ze)^2}{16\pi\eta_0} \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon^2} \tau$$

(величины a_j приведены в [23]).

Значения ионных радиусов R_i (нм)

Ион	R_i	Ион	R_i	Ион	R_i
Li^+	0.060	Me_4N^+	0.280	Cl^-	0.181
Na^+	0.095	Et_4N^+	0.337	Br^-	0.195
K^+	0.133	Pr_4N^+	0.372	I^-	0.216
Rb^+	0.148	Bu_4N^+	0.413	BPh_4^-	0.421
Cs^+	0.169	$n = \text{Am}_4\text{N}^+$	0.443	ClO_4^-	0.240
		Ph_4P^+	0.425		

Примечание. Для тетраалкиламмониевых и тетраалкилфосфониевых ионов значения R_i взяты из [25], для остальных ионов – это радиусы Полинга.

В ряде работ [23, 24] было показано, что анализ влияния различных факторов (температура, давление, свойства растворителя) на ионную электропроводность более оправданно проводить с позиций коэффициента остаточного трения, экспериментальное значение которого можно рассчитать из соотношения

$$\Delta\xi = \frac{z^2 F^2}{N_A \lambda_i^\circ} - A \pi \eta_0 R_i.$$

Нами были рассчитаны величины $\Delta\xi$, исходя из значений λ_i° , радиусов R_i изученных ионов (таблица) и физико-химических характеристик растворителей, приведенных в работах [26, 27]. Коэффициент A выбран из условия скольжения равным 4.

Влияние природы растворителя на коэффициент остаточного трения представлено на рис. 2. Как видно из рисунка, во всех рассмотренных растворителях зависимость $\Delta\xi = f(R_i)$ имеет один и тот же U-образный вид (аналогичная зависимость наблюдается в воде и других органических растворителях [2]). Исходя из того, какой смысл вкладывается в коэффициент остаточного трения, можно заключить, что чем больше величина $\Delta\xi$, тем сильнее взаимодействие ион–растворитель. Тогда единственно разумное объяснение наблюдаемому факту можно найти в том, что с увеличением радиуса иона уменьшается вклад от электростатического взаимодействия между ионом и молекулами растворителя и увеличивается вклад от дисперсионного взаимодействия. Объяснение поведения величины $\Delta\xi$ при увеличении радиуса тетраалкиламмониевого иона с точки зрения “сольвофобного” взаимодействия [2], возможно, имеет право на жизнь, однако природу такого взаимодействия понять трудно.

Из анализа зависимостей, приведенных на рис. 2, также можно предположить, что в спиртах анионы сильнее взаимодействуют с молекулами растворителя, чем катионы соответствующего размера, в то время как в пропиленкарбонате наблюдается противоположная картина. Как отмечалось ранее, в ацетонитриле, а также (как видно из рис. 2) в ацетоне не наблюдается сильных различий в поведении между катионами и анионами.

На рис. 3а, 3б, 3в приведена температурная зависимость коэффициента остаточного трения для ионов Na^+ , Bu_4N^+ , I^- . Для других ионов эта зависимость имеет аналогичный характер. Как видно из рисунка, во всех растворителях величина $\Delta\xi$ уменьшается с ростом температуры, однако значения температурных коэффициентов существенно различаются. Анализ полученных зависимостей для катионов (рис. 3а, 3б) показывает, что они хорошо коррелируют с температурной зависимостью вязкости растворителей (рис. 3г). Причем,

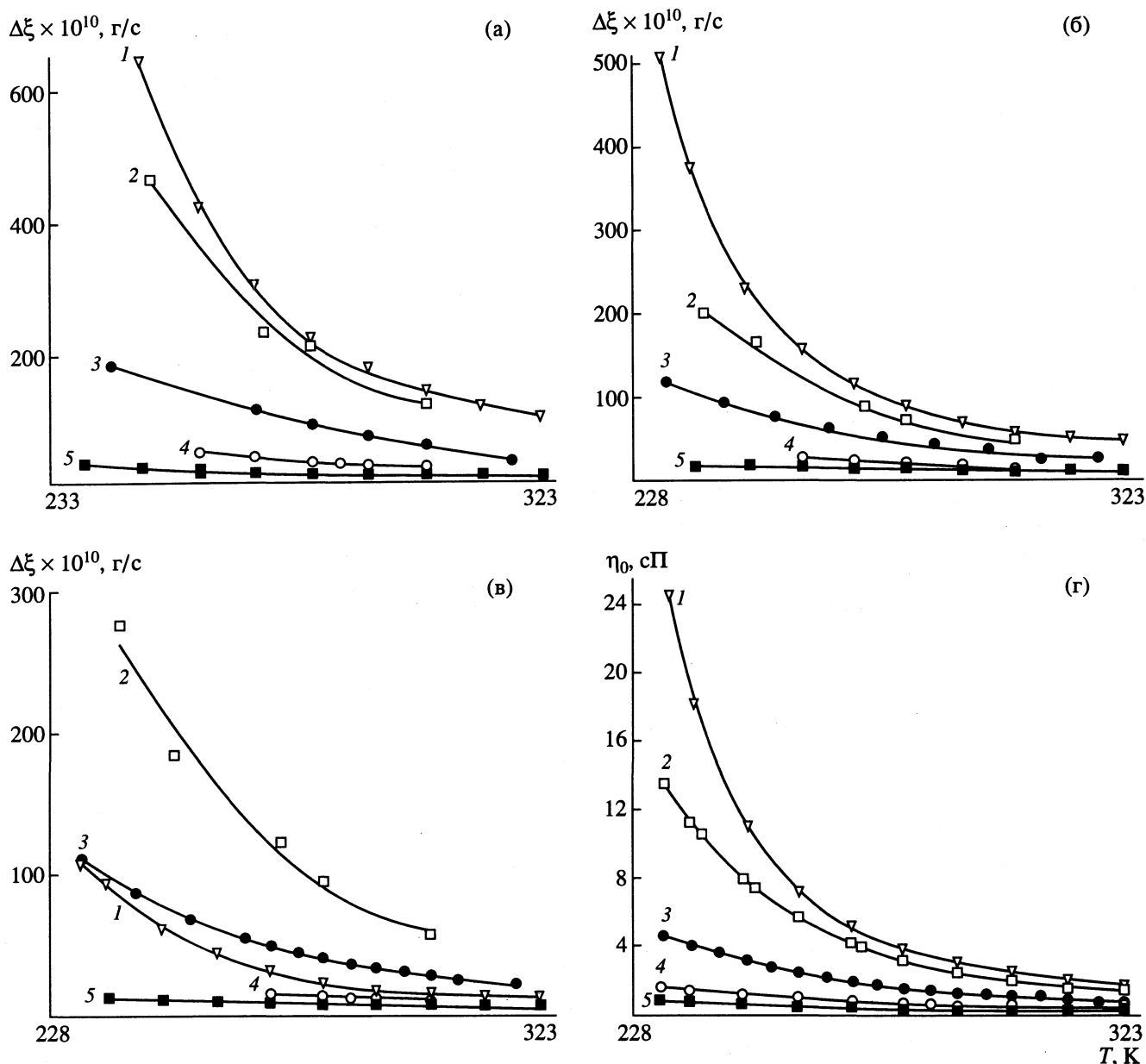


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента остаточного трения ионов Na^+ (а), Bu_4N^+ (б), I^- (в) и вязкости (г) растворителей: 1 – пропиленкарбонат, 2 – пропанол, 3 – этанол, 4 – метанол, 5 – ацетонитрил.

эта корреляция соблюдается как по расположению растворителей между собой, так и по характеру изменения величины $\Delta\xi$ с температурой. Для галогенид-ионов (на рис. 3в приведена для примера зависимость только для иона I^-) эта последовательность нарушается и величина $\Delta\xi$ в этаноле и пропаноле становится выше, чем в пропиленкарбонате. Возможно, это связано со способностью галогенид-ионов образовывать водородные связи с молекулами протонных растворителей.

Как следует из рис. 4, соотношение между остаточным и гидродинамическим коэффициентами трения для данного иона практически не зависит от природы растворителя.

Мы провели анализ кондуктометрических данных также с позиций теории Чена и Адельмана. Согласно этой теории, сольватированные ионы с эффективным радиусом

$$\sigma_i = R_i + 2R_s$$

движутся в континууме, чьи физические свойства изменены в сольватной оболочке толщиной $2R_s$ (R_s – радиус молекулы растворителя). Для описания состояния ионов в растворе вводится функция “десольватации” Δ_i , которая может меняться между двумя предельными значениями: $\Delta_i = 0$ – жесткая сольватация, $\Delta_i = 1$ – несольватированный ион.

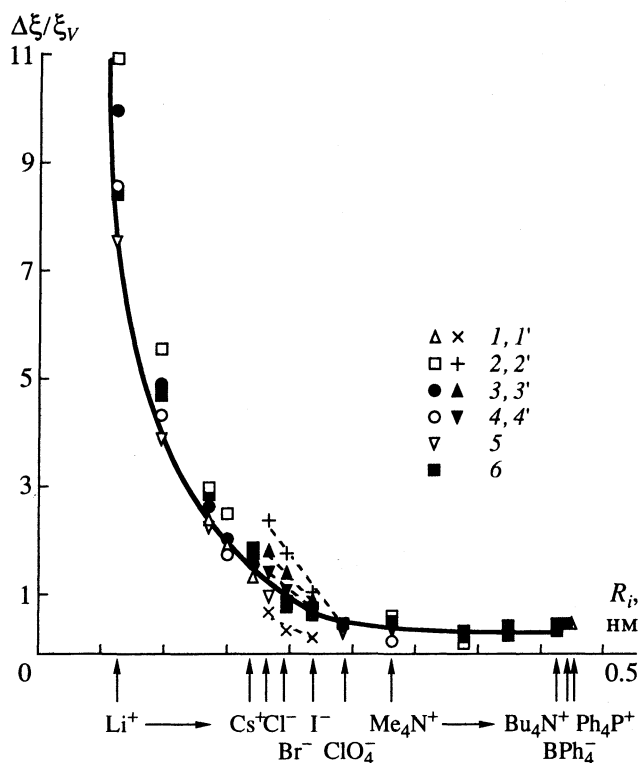


Рис. 4. Зависимости соотношения между остаточным и гидродинамическим коэффициентами трения от радиуса ионов при 298.15 К в различных растворителях: 1 - 6, 1' - 4' - см. рис. 2.

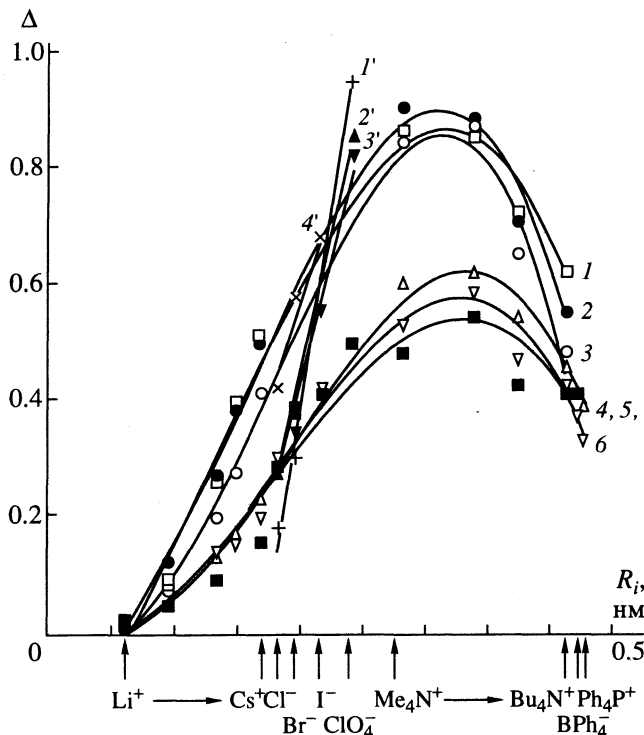


Рис. 5. Зависимости функции "десольватации" от радиуса ионов при 298.15 К в различных растворителях: 1', 1 - пропанол (анионы, катионы), 2', 2 - этанол (анионы, катионы), 3', 3 - метанол (анионы, катионы), 4', 4 - пропиленкарбонат (анионы, катионы), 5 - ацетонитрил, 6 - ацетон.

Величина гидродинамического трения рассчитывается из соотношения

$$\xi_v = 4\pi\eta_0 \left[1 + \Delta \left(\frac{\sigma}{R_i} - i \right) \right]^{-1}.$$

Выражения для расчета коэффициента остаточного трения в этой теории включают параметры, характеризующие свойства растворителя в сольватной оболочке (при $R_i < r < \sigma$). Но так как они чаще всего неизвестны, то расчет возможен только для двух предельных случаев: когда свойства растворителя в сольватной оболочке такие же, как в объеме ($\epsilon = \epsilon_0$, $\rho = \rho_0$)

$$\Delta\xi = \frac{1}{2} \frac{(ze)^2 (\epsilon - \epsilon_\infty) \tau}{\epsilon(1 + 2\epsilon)} \frac{\sigma}{R_i^4} \times \left[\frac{\Delta + (R_i/\sigma)^4 (1 + \Delta(12\sigma/R_i - 1))}{1 + \Delta(\sigma/R_i - 1)} \right]$$

и когда имеет место диэлектрическое насыщение ($\epsilon = \epsilon_\infty \approx 1$)

$$\Delta\xi = \frac{1}{2} \frac{(ze)^2 (\epsilon - \epsilon_\infty) \tau}{\epsilon(1 + 2\epsilon)} \frac{1}{\sigma^3} \left[\frac{1 + 4\Delta(\sigma/R_i - 1)}{1 + \Delta(\sigma/R_i - 1)} \right].$$

Так как величина Δ рассчитывается путем соответствия между теоретической зависимостью и экспериментальными кондуктометрическими данными (т.е. Δ является подгоночным параметром), то мы ее рассматриваем как эмпирический параметр, характеризующий степень сольватации ионов.

Как было показано в предыдущей работе [28], допущение о том, что свойства растворителя в сольватной оболочке такие же, как и в объеме ($\epsilon = \epsilon_0$, $\rho = \rho_0$), реализуются только для крупных ионов (начиная с Me_4N^+). Для ионов же меньшего размера функция "десольватации" принимает значения, выходящие за установленные теорией ограничения ($0 \leq \Delta_i \leq 1$).

Второе допущение (когда имеет место диэлектрическое насыщение) возможно для всех изученных ионов. На рис. 5 приведена зависимость функции "десольватации" Δ_i теории Чена-Адельмана (рассчитанной с учетом диэлектрического насыщения) от радиуса иона в различных растворителях. Из рисунка видно, что, так же как и в случае $\Delta\xi$, экстремальный характер указанной зависимости имеет место для всех представленных растворителей, а катионы и анионы укладываются на одну кривую только в ацетонитриле и ацетоне. Таким образом, сделанное ранее предположение об изменении характера взаимодействия ион-растворитель при увеличении размера иона и при переходе от катиона к аниону соответствующего размера подтверждается и в изменении величины Δ_i . Еще одна интересная особенность

представленной зависимости состоит в том, что величина Δ_i как катионов, так и анионов практически не зависит от природы спирта. По-видимому, это связано с тем, что характер специфических взаимодействий ионов в растворителях одного класса (в данном случае спирта) близок между собой. Эту мысль также подтверждает тот факт, что на зависимости $\Delta_i = f(R_i)$ протонные и апротонные растворители разделяются на две отдельные группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kessler Y.M., Kumeev R.S., Vaisman I.I. et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 7. P. 770.
2. Ibuki K., Nakahara M. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 7. P. 1864.
3. Ibuki K., Nakahara M. // Ibid. 1987. V. 91. № 7. P. 4411.
4. Popovych O., Tomkins R.P.T. Nonaqueous Solution Chemistry. N.Y.: Wiley, 1981. 499 p.
5. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.
6. Desnoyers J., Jolicoeur C. // Comprehensive Treatise of Electrochemistry. N.Y.; L.: Plenum Press, 1983. V. 5. Ch. 1. 109 p.
7. Barthel J., Krell M., Iberl L. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 214. № 1/2. P. 485.
8. Barthel J., Neueder K., Feuerlein F. et al. // J. Solut. Chem. 1983. V. 12. № 7. P. 449.
9. Сафонова Л.П., Колкер А.М., Катков В.Ф., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 2929.
10. Губский С.М., Вьюнник И.Н., Перух Д.А. // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 114.
11. Janz G.J., Tomkins R.P.T. Nonaqueous Electrolytes Handbook. N.Y.; L.: Acad. Press, 1972. V. 1/2. 1108 p.
12. Сафонова Л.П., Пацация Б.К., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2201.
13. Сафонова Л.П., Пацация Б.К., Колкер А.М. // Там же. 1994. Т. 68. № 2. С. 262.
14. Justice J.-C. // Comprehensive Treatise of Electrochemistry. N.Y.; L.: Plenum Press, 1983. V. 5. Ch. 3. P. 233.
15. Zwansing R. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 7. P. 3625.
16. Hubbard J., Onzager L. // Ibid. 1977. V. 67. № 11. P. 4850.
17. Hubbard J.B. // Ibid. 1978. V. 68. № 4. P. 1649.
18. Stiles P.J., Hubbard J.B. // Ibid. 1984. V. 84. № 3. P. 431.
19. Felderhof B.V. // Molec. Phys. 1983. V. 49. № 2. P. 976.
20. Novak E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 976.
21. Chen J.H., Adelman S.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 4. P. 2819.
22. Wolynes P.G. // Ibid. 1978. V. 68. № 2. P. 473.
23. Ibuki K., Nakahara M. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 7. P. 1864.
24. Nakahara M., Ibuki K. // Ibid. 1986. V. 90. № 13. P. 3026.
25. King E.J. // Ibid. 1970. V. 74. № 26. P. 4590.
26. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. // Modern Aspects of Electrochemistry / Ed. by B.E. Conway, J.O'M. Bockris. N.Y.; L.: Plenum Press, 1979. V. 13. Ch. 1. P. 1.
27. Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
28. Сафонова Л.П., Пацация Б.К., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 44.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ИОНОВ ЦЕЗИЯ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ CsCl МЕТОДОМ КВАЗИУПРУГОГО
РАССЕЯНИЯ МЕДЛЕННЫХ НЕЙТРОНОВ

© 1994 г. А. Г. Новиков, М. Н. Родникова, В. В. Савостин, О. В. Соболев

Российская академия наук, Институт неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

Поступила в редакцию 06.12.93 г.

Исследованы диффузионные характеристики иона Cs^+ в 2 М водном растворе CsCl методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов. Проведен анализ полученных результатов, подтверждающий на молекулярном уровне наличие в исследованном растворе эффектов отрицательной гидратации.

Анализ информации, полученной к настоящему времени при изучении эффектов гидратации ионов щелочных металлов в водных растворах, показывает, что ион цезия с этой точки зрения наименее исследован [1]. Если структурные характеристики его гидратации, полученные методом рентгеновской и нейтронной дифракции, можно считать установленными, то данные, касающиеся динамики гидратированных им молекул воды, представляются противоречивыми и неполными [1, 2]. Между тем ион Cs^+ интересен тем, что дает наиболее сильные эффекты отрицательной гидратации, которые проявляются прежде всего в динамике гидратированных молекул: коэффициенте их диффузии, гидратационном числе, времени их оседлой жизни в гидратной оболочке и т.д.

Данная работа посвящена исследованию диффузионных характеристик иона Cs^+ в 2 М водном растворе соли CsCl методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов. Эффективность этого метода применительно к изучению процессов гидратации в водных растворах электролитов на молекулярном уровне была уже неоднократно продемонстрирована [3 - 7].

Первые эксперименты по квазиупругому рассеянию медленных нейтронов водным раствором CsCl в широком диапазоне концентраций были выполнены еще в конце 60-х годов [3]. Они подтвердили на молекулярном уровне [8] ранее установленное свойство иона Cs^+ давать эффекты отрицательной гидратации, т.е. интенсифицировать диффузионное движение молекул растворителя. Позднее в работе [5] из результатов по квазиупругому рассеянию нейтронов на 3 М растворе CsCl был оценен усредненный коэффициент диффузии молекул воды в этом растворе как $\bar{D} = 2.57 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Полученная величина была сопоставлена с соответствующими значениями, найденными методом ЯМР ($\bar{D} = 2.61 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$). Других

данных, касающихся эффектов гидратации ионов Cs^+ , в работе [5] не приводится.

Несколько молекулярно-динамических расчетов, проведенных для водного раствора CsCl, также не внесли ясности в оценки динамических эффектов гидратации иона цезия. Работы [9, 10] ограничиваются расчетом структурных характеристик гидратной оболочки. Автор [11] нашел, что по сравнению со свободной водой коэффициент диффузии молекул воды первой гидратной оболочки иона типа Cs^+ должен увеличиваться в ~1.5 раза, а время корреляции вращательного движения — уменьшаться в ~1.3 раза.

В этих условиях нам представлялось целесообразным провести эксперимент по квазиупругому рассеянию нейтронов водным раствором одной из солей цезия с тем, чтобы извлечь дополнительную информацию о динамике гидратационных явлений иона Cs^+ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент выполняли с использованием времяпролетного спектрометра неупругого рассеяния ДИН-2ПИ, работающего на одном из нейтронных пучков реактора ИБР-2 (ОИЯИ, г. Дубна). Выбранная начальная энергия нейтронов $E_0 = 4 \text{ мэВ}$ позволила получить разрешение прибора для упруго рассеянных нейтронов $\Delta E_0 \approx 0.15 \text{ мэВ}$. Одинадцать углов, под которыми регистрировались рассеянные нейтроны, охватывали интервал $11^\circ \leq \theta \leq 114^\circ$, что соответствовало диапазону передач волнового вектора нейтрона $0.26 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 2.4 \text{ \AA}^{-1}$.

Исследуемый образец, помещаемый в нейтронный пучок, представлял собой навитую на ажурный алюминиевый каркас спираль из тефлонового капилляра с внутренним диаметром 0.5 мм, в который был закачан раствор соли CsCl. Общее количество раствора в нейтронном пучке $p \approx 8.5 \text{ г}$,

общие размеры образца, имевшего цилиндрическую форму, $H = 160$ мм, $d = 110$ мм, пропускание образца для нейтронов начальной энергии $\sim 85\%$.

Измерения выполняли при комнатной температуре для концентрации раствора CsCl, равной 2.14 М. Подробное описание эксперимента, включая характеристики спектрометра, методику проведения измерений, а также систему обработки результатов, можно найти в [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры неупругого рассеяния нейтронов, предварительно обработанные до уровня дважды-дифференциальных сечений рассеяния в шкале времени пролета, затем трансформировались в закон рассеяния $S(\kappa, \epsilon)$ при $\kappa = \text{const}$, где $\epsilon = E - E_0$ и $\kappa = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|$ — изменения энергии и волнового вектора нейтрона в процессе рассеяния. При этом в экспериментальные данные вводилась поправка на многократное рассеяние нейтронов в образце [13]. Примеры полученных таким образом законов рассеяния для нескольких значений κ представлены на рис. 1. Для нахождения закона квазиупругого рассеяния на кривых рис. 1 необходимо было удалить эффекты, связанные с неупругим рассеянием. Поскольку эффекты эти были невелики и в координатах рис. 1 имели форму постоянной подложки, их учет был совмещен с анализом кривой $S(\kappa, \epsilon)$ по форме. Этот анализ состоял в описании экспериментального закона квазиупругого рассеяния лоренцевой кривой (или суперпозицией двух таких кривых), свернутой с функцией разрешения спектрометра $R(\epsilon)$:

$$S_{\text{кв}}^{\text{эксп}}(\kappa, \epsilon) = \int R(\epsilon - \epsilon') \sum_{i=1,2} \left(\frac{C_i \Delta E_i}{\epsilon'^2 + \Delta E_i^2} \right) d\epsilon' + b. \quad (1)$$

Значения C_i — площадей и ΔE_i — полуширин лоренцевых функций, к которым в качестве независимого параметра добавлялась постоянная b , учитывающая вклад неупругих процессов, находились путем оптимального описания экспериментальной кривой $S(\kappa, \epsilon)$ выражением (1). Пример разложения экспериментальной кривой на две лоренцевых составляющих, а также величина “неупругой” подложки показаны на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде чем перейти к анализу кривых рис. 1, оговорим ряд условий и ограничений, в рамках которых будет проведен этот анализ.

Во-первых, будем исходить из предположения, что ион хлора заметным образом не влияет на диффузионную подвижность молекул воды, и все эффекты связаны только с ионом цезия [14].

Во-вторых, предположим, что вращательные эффекты в первом приближении не сказываются на форме кривых квазиупругого рассеяния,

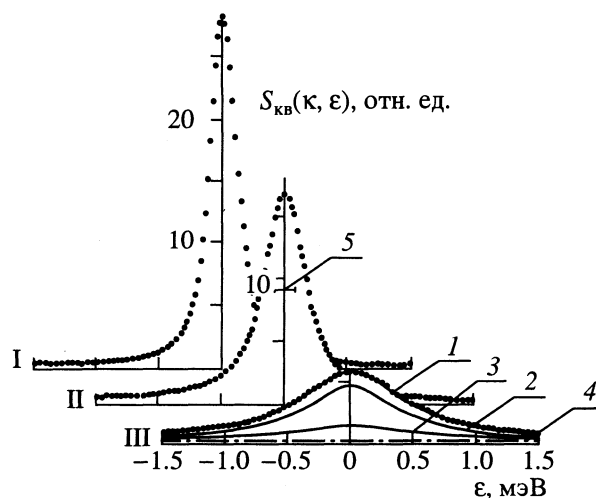


Рис. 1. Экспериментальный закон квазиупругого рассеяния медленных нейтронов $S_{\text{кв}}(\kappa, \epsilon)$ при $\kappa^2 = 0.67$ (I), 1.07 (II), 1.97 Å⁻² (III) для 2.14 М водного раствора CsCl при комнатной температуре и начальной энергии нейтронов $E_0 = 4$ мэВ: точки — эксперимент; 1 — общая аппроксимационная кривая (см. (1)); 2 и 3 — лоренцевы составляющие, соответствующие рассеянию на свободной и гидратированной воде; 4 — подложка, учитывающая эффекты неупругого рассеяния; 5 — полуширина функции разрешения прибора.

что подтверждено как экспериментально [15], так и данными молекулярно-динамических расчетов [16]. Последнее обстоятельство позволяет нам анализировать полуширины экспериментальных кривых $S_{\text{кв}}(\kappa, \epsilon)$, обусловленные диффузионным движением молекул воды, лишь на основе трансляционной диффузии. При этом следует иметь в виду, что интервал значений κ , охваченный в нашем эксперименте ($0.25 \leq \kappa \leq 2.3$), приходится на область, где диффузионный процесс не может быть описан на основе модели простой диффузии, справедливой при $\kappa \rightarrow 0$. При конечных κ оказываются существенными как структура жидкости, так и конкретный механизм диффузионного процесса. Для его описания воспользуемся моделью, предполагающей смешанный характер диффузии, включающий в себя как непрерывный, так и скачкообразный механизмы [17]. В рамках этой модели, адекватность которой применительно к воде была уже продемонстрирована ранее [15], закон квазиупругого рассеяния $S_{\text{кв}}(\kappa, \epsilon)$ представляет собой лоренцеву кривую с полушириной

$$\Delta E(\kappa^2) = \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[1 + D_0 \kappa^2 \tau_0 - \frac{\exp(-2W)}{1 + (D - D_0) \kappa^2 \tau_0} \right], \quad (2)$$

где D — полный коэффициент самодиффузии молекул воды, D_0 — коэффициент непрерывной диффузии, τ_0 — время оседлой жизни молекулы,

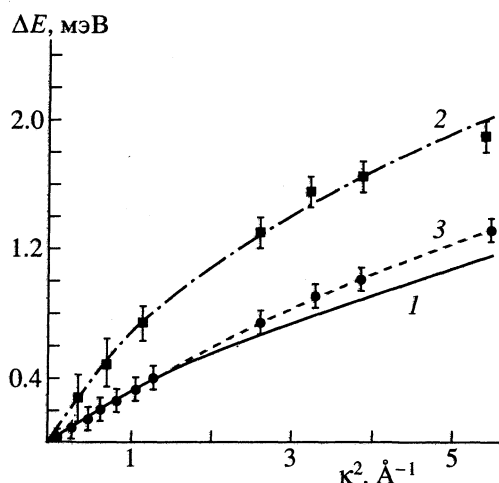


Рис. 2. Зависимости $\Delta E(\kappa^2)$: 1 и 2 – свободная [15] и гидратированная вода соответственно (модель (2)), 3 – однолоренцевское представление раствора (модель (2)), точки – эксперимент.

$2W = \kappa^2 u^2$ – фактор Дебая–Уоллера и u^2 – среднеквадратичная амплитуда колебаний молекул в силовом поле соседей.

Наконец, следует проанализировать условия нашего эксперимента с точки зрения тех временных событий, которые могут быть в нем зарегистрированы. Разрешение спектрометра в упругом пике $\Delta E_0 \approx 0.15$ мэВ соответствует времени наблюдения $\tau_{\text{набл}} \leq 10^{-11}$ с. Если с учетом сказанного предположить, что время жизни молекулы в гидратной оболочке иона цезия $\tau_0 \approx (1 - 2) \times 10^{-12}$ с, тогда в наших условиях $\tau_0 \approx \tau_{\text{набл}}$. Эта ситуация оказывается промежуточной между теми крайними случаями, которые принято называть пределами быстрого ($\tau_0 \ll \tau_{\text{набл}}$) и медленного ($\tau_0 \gg \tau_{\text{набл}}$) обмена [5]. К сожалению, пока не разработано строгих методов анализа экспериментальных данных, соответствующих этой промежуточной ситуации. Поэтому, отдавая себе отчет в условности и ограниченности такого подхода, мы проведем анализ экспериментальных кривых $S_{\text{кв}}(\kappa, \epsilon)$ методами, используемыми в двух упомянутых выше случаях.

Предел быстрого обмена ($\tau_0 \ll \tau_{\text{набл}}$). В этом случае за время наблюдения каждая молекула успевает несколько раз поменять свое состояние, переходя из гидратной оболочки в свободную воду и обратно. Закон рассеяния описывается одной лоренцевой кривой, полуширина которой содержит информацию об усредненном диффузионном движении молекул.

Результаты такого описания экспериментальных законов квазиупругого рассеяния показаны на рис. 2, из которого следует, что диффузионная подвижность молекул в растворе по сравнению с чистой водой в среднем возрастает, что является свидетельством появления эффектов отрица-

тельной гидратации. Описав экспериментальную кривую $\Delta E(\kappa^2)$ выражением (2), находим параметры модели:

$$\bar{D} = (2.32 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с},$$

$$\bar{D}_0 = (1.53 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с},$$

$$\bar{\tau}_0 = (1.53 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ с}.$$

Для сравнения напомним, что найденные из аналогичного нейтронного эксперимента для свободной воды значения [15] равны: $\tau_0 = (2.4 \pm 0.5) \times 10^{-12}$ с и $D_0 = (0.8 \pm 0.4) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Предел медленного обмена ($\tau_0 \gg \tau_{\text{набл}}$). В этом случае нейтроны “видят” молекулы воды в течение интервала времени, существенно меньшего их времени жизни в гидратной оболочке, и поэтому позволяют чувствовать два различных состояния, в которых могут находиться молекулы: свободное и гидратированное. Это обстоятельство находит свое отражение в том, что теперь закон рассеяния представляет собой суперпозицию двух лоренцевых кривых, соответствующих рассеянию нейтронов на двух типах молекул.

Описание экспериментальных законов рассеяния суперпозицией двух лоренцевых составляющих хотя и незначительно, но все же статистически предпочтительнее варианта с одной составляющей (отношение критериев $\chi_1^2/\chi_2^2 \approx 1.2$). При этом полуширина одной из кривых (узкой) практически ложится на кривую $\Delta E(\kappa^2)$, соответствующую свободной воде (рис. 2). Площадь этой составляющей (интегральная интенсивность квазиупругого рассеяния нейтронов на свободной воде)

$$\int S_{\text{кв}}^{\text{своб}}(\kappa, \epsilon) d\epsilon \sim \exp(-u^2 \kappa^2), \quad (3)$$

будучи построена в полулогарифмическом масштабе, дает величину среднеквадратичной амплитуды колебаний молекулы воды в силовом поле соседей, находящуюся в удовлетворительном согласии с литературными данными $((u^2)^{1/2} \approx 0.3 \text{ Å} [15])$.

Вторая составляющая¹, связанная с рассеянием нейтронов на гидратированных молекулах, оказывается явно шире составляющей, относящейся к свободной воде. Анализ ее полуширины (рис. 2) на основе выражения (2) дает для параметров модели следующие значения:

$$D = (7.3 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с},$$

$$D_0 = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с},$$

$$\tau_0 = (1 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ с}.$$

¹ Поскольку ион Cs^+ не имеет явно выраженной второй гидратной оболочки [1], будем считать, что соответствующий его гидратной воде закон квазиупругого рассеяния является простой лоренцевой кривой и дальнейшему разложению не подлежит (в отличие от случая иона Ni^{2+} [5]).

Коэффициент непрерывной диффузии D_0 в данном случае может быть соотнесен с собственным коэффициентом диффузии иона Cs^+ , для которого в [18] дается значение $D_{\text{Cs}^+} = 2.03 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (при бесконечном разбавлении), а в [19] – значение $D_{\text{Cs}^+} = 1.23 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Имея в распоряжении времена оседлой жизни молекул в гидратной оболочке иона и в свободной воде, на основе выражения, предложенного в работе [20], можно оценить динамическое гидратационное число иона n_r

$$n_r = n_0 \exp(-\tau_0/\tau_r), \quad (4)$$

где n_0 – координационное число иона.

Приняв значение $n_0 = 8$ [1], $\tau_0 = 2.4 \times 10^{-12} \text{ с}$ и $\tau_r = 1 \times 10^{-12} \text{ с}$, находим $n_r \approx 0.8$, что существенно меньше оценки этой величины, полученной методом ЯМР ($n_r = 3$ [1]), и молекулярно-динамического расчета [20].

Проанализируем теперь интегральную интенсивность широкой лоренцевой составляющей, связанной с рассеянием нейтронов на гидратированных молекулах и пропорциональной их числу.

На рис. 3 точками показана относительная доля молекул воды α , дающих вклад в широкую (“ионную”) составляющую. Ход этой кривой оказывается неожиданным. Если в правой части рисунка (область больших κ) величина α имеет постоянное значение (~ 0.3), то в левой части рисунка (область малых κ) эта доля падает до ~ 0.1 и ниже. Подобное поведение α является, на наш взгляд, следствием того, что мы работаем в промежуточном режиме, где $\tau_r \approx t_{\text{набл}}$. В этом случае за время наблюдения часть гидратированных молекул успевает покинуть гидратную оболочку иона. Если принять их число уменьшающимся по экспоненциальному закону [20], то среднее число гидратных молекул, которое “увидит” нейтрон за время $t_{\text{набл}}$, будет

$$\begin{aligned} \bar{n} &= (n_r/t_{\text{набл}}) \int_0^{t_{\text{набл}}} \exp(-t/\tau_r) dt = \\ &= n_0 \tau_r / t_{\text{набл}} (1 - \exp(-t_{\text{набл}}/\tau_r)), \end{aligned} \quad (5)$$

т.е. оказывается зависящим от времени наблюдения, которое в свою очередь является функцией κ

$$t_{\text{набл}}(\kappa) = \frac{2\pi}{\Delta E(\kappa)} \quad (6)$$

(кривая 1 на рис. 3). При $\tau_r \ll t_{\text{набл}}$ (малые значения κ), согласно (5), $\bar{n} \rightarrow 0$, тогда как при $\tau_r \gg t_{\text{набл}}$ (большие значения κ) $\bar{n} \rightarrow n_r$, где n_r – полное число молекул, составляющих гидратную оболочку, которое в нашем случае соответствует величине $\alpha \approx 0.3$. В растворе концентрации 2.1 М на пару ионов приходится 26 молекул воды, и следо-

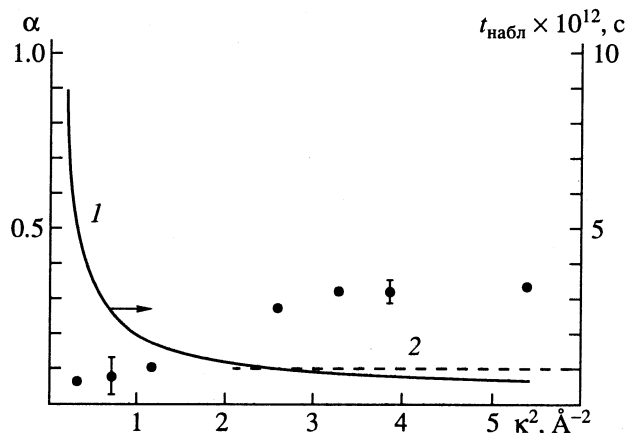


Рис. 3. Зависимости от κ^2 относительной доли гидратированных молекул воды α в 2.14 М растворе CsCl (точки), времени наблюдения $t_{\text{набл}}$ (1) и времени жизни молекулы воды в гидратной оболочке иона Cs^+ (2).

вательно, подверженными влиянию иона оказывается ~ 8 молекул.

Таким образом, в рамках использованного нами подхода к анализу результатов нейтронного эксперимента оказалось, что общая диффузионная подвижность молекул воды, гидратированных ионом цезия, возрастает в ~ 3 раза, а число молекул, диффузионное движение которых интенсифицировано влиянием иона, составляет ~ 8 , время жизни этих молекул в гидратной оболочке уменьшается в 2.5 раза по сравнению с чистой водой, а диффундируя, ион цезия увлекает с собой в среднем менее одной молекулы.

Для более строгого и последовательного анализа результатов нашего нейтронного эксперимента необходим соответствующий математический аппарат, аналогичный тому, который развит применительно к двум рассмотренным выше предельным случаям [21].

Авторы статьи благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы (код проекта 93-03-5206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohtaki H., Radnai T. // Chem Rev. 1993. V. 93. № 3. P. 1157.
2. Buslaeva M.N., Samoilov O.Ya. // The Chemical Physics of Solvation. Part A. / Ed. by R. Dogonadze et al. Amsterdam etc: Elsevier, 1985. P. 391.
3. Leung P., Safford G. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 21. P. 3696.
4. Sakuma T., Hoshino S., Fujii Y. // Solid State Commun. 1978. V. 25. № 2. P. 145.
5. Hewish N., Enderby W., Howells W. // J. Phys. C. 1983. V. 16. № 10. P. 1777.
6. Salmon P., Howells W., Mills R. // Ibid. 1987. V. 20. P. 5727.

7. *Salmon P., Herdman G., Lindgren J. et al.* // J. Phys. Cond. Matt. 1989. V. 1. P. 3459.
8. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Наука, 1957. 82 с.
9. *Vogel P., Heinzinger K.* // Z. Naturforsch. 1975. B. 30A. S. 789.
10. *Засыпкин С.А., Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 323.
11. *Geiger A.* // Ber. Buns. Phys. Chem. 1981. B. 85. № 1. S. 52.
12. *Абрамов А.В., Благовещенский Н.М., Блинов Б.К. и др.* // Атомная энергия. 1989. Т. 66. № 3. С. 316.
13. *Ионкин В.И., Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г. и др.* // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерные константы. 1989. Вып. 1. С. 19.
14. *Enderby J., Neilson G.* // Rep. Prog. Phys. 1981. V. 44. P. 38.
15. *Искандеров С.М., Новиков А.Г.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 10. С. 2396.
16. *Ullo J.* // Phys. Rev. 1987. V. A36. № 2. P. 816.
17. *Оскотский В.С.* // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 3. С. 1082.
18. *Эрдей-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 592 с.
19. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Электрохимия. М.: Высш. шк., 1987. С. 75.
20. *Impey R., Madden P., McDonald I.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 25. P. 5071.
21. *Salmon P.* // J. Phys. C. 1987. V. 20. P. 1573.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37

ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ
В ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

© 1994 г. Е. А. Гаспилов, Б. В. Ни

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

Поступила в редакцию 01.11.93 г.

Представлена модель для расчета и анализа электронно-колебательных франк-кондоновских взаимодействий во фрагментах сложных молекул, предназначенная для установления механизмов известного явления – локализации вибронных взаимодействий в некоторых колебательных модах молекул. В рамках простейшего варианта такой модели (с учетом взаимодействия лишь валентно связанных атомов) установлены зависимости между структурой фрагментов молекулярных орбиталей π -типа, классифицированных по неприводимым представлениям группы симметрии D_{6h} , и соотношением величин сдвига минимума электронного потенциала вдоль нормальных координат ξ_R трех высокосимметричных колебательных мод ($R = r, k, t$) в молекулах, содержащих фрагменты бензольного типа.

В электронной спектроскопии сложных молекул известно явление, называемое локализацией вибронных (электронно-колебательных) взаимодействий в некоторых колебательных модах (ЛВМ) [1]. Оно проявляется в том, что в тонкоструктурных электронно-колебательных спектрах молекул большинство вибронных линий (из числа разрешенных правилами отбора) имеют очень низкую интенсивность, и лишь некоторым частотам электронно-колебательных переходов соответствуют относительно большие вероятности перехода. Выделяемые такими вибронными взаимодействиями колебательные моды часто называют активными и промотирующими (в зависимости от типа взаимодействий). Явление ЛВМ позволяет использовать простые модели для теоретических оценок констант скорости безызлучательных переходов [2] и для исследований возбужденных электронных состояний сложных молекул [1].

Явление ЛВМ можно объяснить приближенно высокой симметрией электронно-колебательных взаимодействий в отдельных фрагментах молекул (ВСВФ) [1, 3]. Такое объяснение подтверждено сопоставлением экспериментальных данных о распределении интенсивности ν_R в тонкоструктурных спектрах люминесценции ряда молекул симметрии C_{2v} с результатами симметричного анализа электронно-колебательных взаимодействий в бензольных (Ph) фрагментах таких молекул [4].

Цель настоящей работы заключается в установлении закономерностей и механизмов вибронных взаимодействий, вызывающих ЛВМ, путем анализа результатов теоретического расчета некоторых моделей взаимодействий в Ph-фраг-

ментах молекул. Ограничимся приближением франк-кондоновских взаимодействий, в результате которых минимум электронного потенциала возбужденного электронного состояния X_m смещается вдоль нормальной колебательной координаты ξ_R основного электронного состояния S_0 на величину Δ_R (ξ_R и Δ_R – безразмерны и выражены в единицах $Q_{00}^{(R)} = \hbar/2\pi\nu_R c$, где ν_R , см^{-1} – частота колебания моды с индексом R ; c – скорость света).

ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ
ЛИНИЙ И ФРАНК-КОНДОНОВСКОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В рамках основной модели вибронных взаимодействий [5], когда можно пренебречь различием частот (ν'_R и ν_R) и координат (ξ'_R , ξ_R) нормальных колебаний в рассматриваемых электронных состояниях X_m , S_0 , связь между интенсивностью ν_R , сдвигом Δ_R и $H_{mm}^{(R)}$ – матричным элементом франк-кондоновских взаимодействий имеет простой вид (ν_R – отношение интенсивности спектральных линий на частоте $\nu_{00} - \nu_R$ к интенсивности на частоте чисто электронного перехода ν_{00} , умноженное на множитель $(\nu_{00}/(\nu_{00} - \nu_R))^4$ [1, 6, 7]:

$$\nu_R = (\Delta_R/\sqrt{2})^2 = 0.5 (H_{mm}^{(R)}/\nu_R)^2, \quad (1)$$

$$\{H_{mm}^{(R)}\} \approx K_p (C_f^{(m)})^2 [\{\langle \delta_\beta \rangle_{ii}\} - \{\langle \delta_\beta \rangle_{jj}\}] \cdot |\dot{\gamma}|. \quad (2)$$

В выражении (1) матричный элемент $H_{mm}^{(R)}$ имеет размерность см^{-1} , а соответствующий оператор

представляет собой производную по нормальной колебательной координате ξ_R от потенциала V взаимодействия всех электронов с ядрами молекулы. В выражении (2) величины $H_{mm}^{(R)}$ выражаются через строковые матрицы сил $\{\langle \ddot{\delta}_\beta \rangle_{\alpha\alpha}\}$, действующих на ядра с номерами β со стороны электронной плотности, распределенной по молекулярной орбитали $(MO)_\alpha$, характеризующейся функцией Ψ_α , и через матрицу $|\dot{\gamma}|$ смещений атомов из положения равновесия в декартовых координатах, представляющую набор полносимметричных нормальных координат; множитель K_p обеспечивает размерность. Индексы $\alpha = i$ и $\alpha = j$ – номера соответственно вакантной и занятой МО ($\Psi_\alpha = \sum_\beta d_\beta^{(\alpha)} \chi_\beta$, где χ_β – атомная функция, d_β – коэффициент) в одной из электронных конфигураций с весовым коэффициентом $C_f^{(m)}$. В низших по энергии состояниях X_m , согласно теоретическим расчетам, часто основную роль играет одна конфигурация (с соответствующим коэффициентом $C_f^{(m)} = 0.9 - 0.8$). Этот случай описывает выражение (2), где опущены индекс f в представлении сил и знак суммирования по этому индексу.

Выражения вида (1), (2) и более сложные (при $v_R \neq v'_R$ и $\xi_R \neq \xi'_R$) используются для расчета интенсивности в вибронных спектрах молекул и удовлетворительно описывают данные эксперимента [6 - 8]. Однако сложные расчеты вибронных взаимодействий в состояниях X_m индивидуальных молекул не раскрывают механизма ЛВМ. Для исследования этого явления нами начаты модельные расчеты электронно-колебательных взаимодействий во фрагментах молекул.

МОДЕЛЬ ЛОКАЛЬНЫХ ВИБРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Итак, нас интересуют особенности франк-кондоновских взаимодействий в Ph-фрагментах молекул $Y_3 - \text{Ph} \begin{smallmatrix} \nearrow Y_1 \\ \searrow Y_2 \end{smallmatrix} \text{Ph} - Y_3$ (I) (где Y – группы-заместители с гетероатомом) в электронных состояниях $\pi\pi^*$ - или π/π^* -типов. Исследование проводится в рамках модели локальных взаимодействий [1, 4], поэтому в выражении (2) при расчетах мы используем не полные функции Ψ_α , а лишь их фрагменты ψ_α^{Ph} на Ph. В молекулах типа I с симметрией C_{2v} все девять плоских колебаний, относимых приближенно к колебаниям Ph-фрагментов (их буквенные обозначения $R = k, l, m, n, o, p, r, s, t$), являются полносимметричными (A_1) и разрешены в вибронных спектрах. Смещения

атомов именно при таких девяти колебаниях с координатами ξ_R принимаются нами во внимание в матрице $|\dot{\gamma}|$. Экспериментальные данные [4] не противоречат положению о том, что явление ЛВМ на координатах ξ_R , называемых в этом случае активными (ξ_{RA}^{Ph}), обусловлено в основном свойствами матриц $\{\langle \ddot{\delta}_\beta \rangle_{\alpha\alpha}\}$ на Ph-фрагментах, а соответствующая матрица $|\dot{\gamma}|$ (где ξ_R^{Ph} представлены тоже фрагментарно на Ph) выступает как анализатор симметрии. А именно, совокупность координат $\{\xi_R^{\text{Ph}}\}$, относящаяся к классу a' локальной группы симметрии C_s на фрагменте молекул I, может быть распределена приближенно по классам Γ более высокой группы симметрии D_{2h} :

$$\begin{aligned} \{\xi_R^{\text{Ph}}\} &= \{3\xi_R^{\text{Ph}}(a_g) [R = r, k, t], \\ 2\xi_R^{\text{Ph}}(b_{3g}) [R = l, s], & \quad 2\xi_R^{\text{Ph}}(b_{1u}) [R = m, p], \\ & \quad 2\xi_R^{\text{Ph}}(b_{2u}) [R = o, n]\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Для изучения механизма реализации эффекта ВСВФ в молекулах со строением типа I нами рассчитаны величины сдвига Δ_R электронного потенциала с использованием выражений (1), (2). На первом шаге исследований мы ограничиваемся самой простой моделью вибронных взаимодействий. Во-первых, анализируются особенности формирования только матриц сил $\{\langle \ddot{\delta}_\beta \rangle_{\alpha\alpha}\}$ в 12-атомном фрагменте Ph, поэтому в качестве $|\dot{\gamma}|$ задается идеальная система: колебательные моды бензола (с минимальным их модифицированием при изменении масс концевых атомов), но распределенные по классам Γ' согласно выражению (3). Во-вторых, в расчете сил $\{\langle \ddot{\delta}_\beta \rangle_{\alpha\alpha}\}$, где ψ_α^{Ph} – фрагмент орбитали π - или πl -типа, учитываются лишь двухцентровые интегралы, а среди них лишь следующие:

$$\langle \chi_{\beta'} | \ddot{\delta}_\beta | \chi_{\beta'} \rangle = q \quad \text{и} \quad \langle \chi_\beta | \ddot{\delta}_{\beta'} | \chi_{\beta'} \rangle = p,$$

где центры с номерами β и β' связаны валентной связью (учет лишь ближайших соседей). Такая модель сил предложена ранее [9, 10] в расчетах вибронных герцберг-теллеровских взаимодействий, смешивающих электронные адиабатические состояния разной симметрии, в молекулах бензола и n -ксилола; получено удовлетворительное согласие расчета с экспериментальными данными.

В настоящей работе при анализе франк-кондоновских взаимодействий интегралы типа q и p вычислялись с использованием аналитических выражений, приведенных в [9, 10] для атомных

функций в экспоненциальном слэтеровском представлении, и с эффективными зарядами ядер $Z_H^* = 1$ и $Z_C^* = 3.18$. Анализ построен таким образом (разработан соответствующий алгоритм расчета Δ_R на ЭВМ), что позволяет выделять компоненты сдвигов Δ_R : $(\Delta_R)_Q$, $(\Delta_R)_P$, $(\Delta_R)_{OOK}$, $(\Delta_R)_{KO}$, $(\Delta_R)_{OCT}$, из которых в разных комбинациях складывается величина Δ_R .

Например, компоненты сдвига рассчитываются с учетом интегралов типа либо q , либо p соответственно; в результате $\Delta_R = (\Delta_R)_Q + (\Delta_R)_P$. В другой комбинации $\Delta_R = (\Delta_R)_{OOK} + (\Delta_R)_{KO}$. Здесь величина второго компонента (КО – это аббревиатура “с концов на остов”) складывается из сил, действующих на ядра только остова ($\beta = 1 - 6$) со стороны электронов, распределенных так, что одна или сразу две функции $\chi_{\beta'}$ центрируются на концевых атомах ($\beta' = 7 - 12$) фрагмента Ph. Тогда компонент $(\Delta_R)_{OOK}$ (где аббревиатура ООК соответствует “с остова на остов и на концевые группы”) содержит все остальные взаимодействия; в частности, в нем учитываются силы (p , q), действующие на ядра концевых атомов ($\beta = 7 - 12$) фрагмента Ph. Если пренебречь такими силами, то вместо компонента $(\Delta_R)_{OOK}$ получаем компонент, обозначаемый $(\Delta_R)_{OCT}$, в котором учитываются силы, соответствующие и расположению ядер, и распределению АО только в шестиугольнике (остове) фрагмента Ph. Отметим, что может быть выделен вклад интегралов p и q (разных типов сил) в величины разных компонентов сдвига, например, $(\Delta_R)_{OCT} = [(\Delta_R)_{OCT}]_Q + [(\Delta_R)_{OCT}]_P$ и т.д.

Модель M1

Рассмотрим на первом шаге исследований самую грубую модель взаимодействий (M1), в которой исключаются из рассмотрения коэффициенты d_{β} при АО, центрированных на концевых атомах ($\beta = 7 - 12$). Это приближение $\Delta_R = (\Delta_R)_{OOK}$. В используемой нами матрице $|\dot{\gamma}|$ бензола величины смещений атомов концевых групп (атомов H) в координатах, указанных в выражении (3), существенны. При замене атомов H с массой m_H на атомы большой массы групп Y (при моделировании фрагмента Ph в молекулах типа I) для грубого учета изменения формы координаты ξ_R^{Ph} изменялись смещения концевых атомов с номерами $\beta \geq 7$ пропорционально величине $m_{\beta}^{1/2} m_H^{-1/2}$. Приближение, называемое $(\Delta_R)_{OCT}$, осуществляется путем исключения смещений атомов концевых

групп ($\beta = 7 - 12$) из матрицы $|\dot{\gamma}|$. Модель $(\Delta_R)_{OCT}$ ранее служила основой чисто симметричного анализа взаимодействий [4].

Представим функции ψ_{α}^{Ph} в виде линейной комбинации известных π -МО молекулы бензола (ψ_N^0)

$$\psi_{\alpha}^{Ph} = |\rho_{\alpha}^{1/2}| \sum_N (\rho_N^{(\alpha)})^{1/2} \psi_N^0 \quad (4a)$$

с коэффициентами $|\rho_{\alpha}^{1/2}| (\rho_N^{(\alpha)})^{1/2}$, где $\rho_{\alpha} = \sum_{\beta} (d_{\beta}^{(\alpha)})^2$ – заселенность функции ψ_{α}^{Ph} в остова фрагмента Ph. Множители $(\rho_N^{(\alpha)})^{1/2}$ (положительные и отрицательные) нормированы ($\sum_N \rho_N^{(\alpha)} = 1$), а функции ψ_N^0 классифицированы в рамках более низкой группы симметрии (D_{2h}):

$$\begin{aligned} \{\psi_N^0\} &= \{2\psi_N^0(b_{3u}) [N = 1, 5], \\ &2\psi_N^0(b_{2g}) [N = 2, 6], \quad 1\psi_N^0(b_{1g}) [N = 3], \\ &1\psi_N^0(a_u) [N = 4]\}. \end{aligned} \quad (4b)$$

Разложение (4a) позволяет для остова фрагмента Ph моделировать любое распределение коэффициентов $d_{\beta}^{(\alpha)}$ в функциях ψ_{α}^{Ph} . В результате для сил вибронных взаимодействий получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \langle \ddot{\delta}_{\beta} \rangle_{\alpha\alpha} &= \rho_{\alpha} \left[\sum_N \rho_N^{(\alpha)} \langle \delta_{\beta} \rangle_{NN} + \right. \\ &+ \left. \sum_N \sum_{N' \neq N} (\rho_N^{(\alpha)})^{1/2} (\rho_{N'}^{(\alpha)})^{1/2} \langle \ddot{\delta}_{\beta} \rangle_{NN'} \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где диагональные матричные элементы, вычисляемые с базисными функциями, классифицируются по представлению a_g , а каждый из недиагональных – по одному из представлений a_g , b_{3g} , b_{1u} , b_{2u} . (Далее для определенности примем, что знак функции $\psi_N^0 = \sum_{\beta=1}^6 d_{\beta}^{(N)} \chi_{\beta}$ совпадает со знаком коэффициента $d_2^{(N)}$, а атом с индексом $\beta = 1$ находится на локальной (приближенной) оси симметрии C_2 фрагмента Ph.)

Согласно экспериментальным данным [4], не все моды из числа $\Gamma(\xi_R) = a_g$ (т.е. ξ_R с $R = r, k, t$) выступают в качестве активных в вибронных взаимодействиях. Однако эти три моды всегда причисляются к активным (ξ_{RA}^{Ph}) только из чисто

симметричных соотношений в рамках эффекта ВСВФ, согласно следующему выражению:

$$\Gamma'(\{\xi_{RA}^{Ph}\}) \subset [\Gamma'(\psi_i^{Ph}) \otimes \Gamma'(\psi_i^{Ph}) + \Gamma'(\psi_j^{Ph}) \otimes \Gamma'(\psi_j^{Ph})] \quad (6)$$

Выражение (6) показывает, как в общем случае выбираются активные моды из всей совокупности (3) согласно представлению о высокой локальной симметрии вибронных взаимодействий.

ЯВЛЕНИЕ ЛВМ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОДАХ ξ_R ПРИ $R = r, k, t$

Результаты расчета

Модель М1, предназначенная для более детального (по сравнению с (6)) анализа вибронных взаимодействий, позволяет раскрыть механизм исключения некоторых колебательных мод $\xi_R^{Ph}(a_g)$ из числа активных ξ_{RA}^{Ph} . Сдвиги Δ_R по координатам $\xi_R(a_g)$ определяются, в основном, диагональными матричными элементами разложения (5). Функции ψ_N^0 часто распределяются по занятой и вакантной МО состояний X_m следующим образом [4]: $\psi_2^0 + \psi_3^0 \subset \psi_j^{Ph}$ и $\psi_4^0 + \psi_5^0 \subset \psi_i^{Ph}$, кроме того, часто главную роль в разложении (4а) играет одна из функций ψ_N^0 (с коэффициентом $|(\rho_N^{(\alpha)})^{1/2}| \geq 0.7$). Пусть для представления каждой из ψ_α^{Ph} выбрано по одной из функций ψ_N^0 со своим коэффициентом. Ниже приведены результаты такого расчета величин Δ_R с использованием фор-

мул (1), (2), (5) для четырех вариантов комбинаций индексов $N = 2, 3, 4, 5$ в электронной конфигурации ($j \rightarrow i$)_{Ph}:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta_r}{\sqrt{2}}\right)_{оок} &= A_f(\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} [3.13(\rho_{iN} - \rho_{jN})]_Q \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} [0.680(\rho_{iN} + \rho_{jN})]_P) F^{(r)}, \\ \left(\frac{\Delta_k}{\sqrt{2}}\right)_{оок} &= A_f(\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} [1.06(\rho_{iN} + \rho_{jN})]_Q \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} [0.757(\rho_{iN} - \rho_{jN})]_P) F^{(k)}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\left(\frac{\Delta_t}{\sqrt{2}}\right)_{оок} = A_f(\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} [1.95(\rho_{iN} + \rho_{jN})]_Q \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} [0.237(\rho_{iN} - \rho_{jN})]_P) F^{(t)};$$

$$\left(\frac{\Delta_r}{\sqrt{2}}\right)_{ост} = A_f(\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} [2.10(\rho_{iN} - \rho_{jN})]_Q \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} [0.680(\rho_{iN} + \rho_{jN})]_P) F^{(r)},$$

$$\left(\frac{\Delta_k}{\sqrt{2}}\right)_{ост} = A_f(\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} [0.90(\rho_{iN} - \rho_{jN})]_Q \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} [0.757(\rho_{iN} + \rho_{jN})]_P) F^{(k)}, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\Delta_t}{\sqrt{2}}\right)_{ост} = A_f(\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} [3.25(\rho_{iN} - \rho_{jN})]_Q \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} [0.237(\rho_{iN} + \rho_{jN})]_P) F^{(t)}.$$

Введены обозначения: $\rho_{iN} = \rho_i \rho_N^{(i)}$, $\rho_{jN} = \rho_j \rho_N^{(j)}$, $(C_f^{(m)})^2 = A_f$; множитель $F^{(R)}$ учитывает минимально необходимые в молекулах типа I по сравнению с бензолом изменения величин Δ_R , связанные с различием в молекулах частот колебаний ν_R и количества фрагментов Ph.

Два вида выражений для Δ_R можно связать с симметричными характеристиками рассматриваемой конфигурации ($N_j \rightarrow N_i$)_{Ph} из базисных функций ψ_N^0 . Если же каждая из этих функций ψ_N^0 оказывается главной в разложении соответственно ψ_j^{Ph} и ψ_i^{Ph} , то симметричные характеристики $\Gamma'(N_j \rightarrow N_i)$ могут быть связаны также с симметрией электронного состояния $\Gamma(X_m)$ молекул типа I (в приближении групп симметрии C_{2v} и D_{2h}).

Выражения (7) соответствуют следующим вариантам комбинаций индексов N : $2 \rightarrow 4$ (верхние знаки) и $3 \rightarrow 5$ (нижние знаки), т.е. случаю

Знаки величин $[U_{NN}^{(R)}]_Q$ и $[U_{NN}^{(R)}]_P$ в зависимости от значений индексов N базисных функций, координат ξ_R и вида интегралов вибронных взаимодействий (Q, P)

R	Q, P	NN					
		11	22	33	44	55	66
r	Q	+	+	+	+	+	+
	P	+	+	+	-	-	-
k	Q	*	-	+	+	-	*
	P	*	-	+	-	+	*
t	Q	*	-	+	+	-	*
	P	*	-	+	-	+	*

Примечание: $[U_{11}^{(r)}]_Q = [U_{66}^{(r)}]_Q = [U_{NN}^{(r)}]_Q$ и $[U_{11}^{(r)}]_P = [U_{66}^{(r)}]_P = 2[U_{NN}^{(r)}]_P$ при $N = 2, 3, 4, 5$; значения элементов с этими индексами N см. в выражениях (7) и (8); звездочка соответствует $U_{NN}^{(R)} = 0$.

$\Gamma'(N_j \rightarrow N_i) = b_{2u}$, $\Gamma(X_m) = B_2 \approx B_{2u}$ или $\Gamma(X_m) = A_1 \approx A_{1g}$. Выражения (8) соответствуют следующим вариантам комбинаций индексов N : $2 \rightarrow 5$ и $3 \rightarrow 4$ (верхние и нижние знаки перед скобками соответственно), т.е. случаю $\Gamma'(N_j \rightarrow N_i) = b_{1u}$, $\Gamma(X_m) = B_2 \approx B_{3g}$ или $\Gamma(X_m) = A_1 \approx B_{1u}$. Числовые множители в выражениях (7), (8) – обозначим их $[U_{NN}^{(R)}]_Q$ или $[U_{NN}^{(R)}]_P$ – являются результатом умножения матриц $\{\langle \delta_\beta \rangle_{NN}\} \cdot \|\dot{\gamma}\|$, где $\|\dot{\gamma}\|$ – столбец матрицы $|\dot{\gamma}|$, соответствующий моде ξ_R^{Ph} . Существенно, что при разных N ($N = 2, 3, 4, 5$), но для одинаковых мод ξ_R^{Ph} эти множители оказались равными по абсолютной величине (покомпонентно, Q и P). Различаются эти множители лишь знаками (таблица). В результате разные знаки слагаемых в формулах (7) и (8) определяют различие механизмов происхождения сдвигов Δ_R в зависимости от $\Gamma(X_m)$. Разные численные множители $U_{NN}^{(R)}$ в Q -компонентах выражений (7) и (8) обусловлены только лишь разным приближением (ООК и ОСТ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражения для Δ_R , полученные с учетом взаимного влияния лишь ближайших атомов, удовлетворительно описывают франк-кондоновские взаимодействия в бензоле. Первая полоса электронного поглощения бензола соответствует переходу ${}^1B_{2u} \leftarrow S_0$, где состояние ${}^1B_{2u}$ можно описать двумя электронными конфигурациями с коэффициентами $C_f^{(m)} = \pm 1/\sqrt{2}$ [11]: $1/\sqrt{2}$ ($2 \rightarrow 4$) – $-1/\sqrt{2}$ ($3 \rightarrow 5$). Для бензола $\rho_N = \rho_i = \rho_j = 1$, $F^{(R)} \equiv 1$ и для каждой из двух конфигураций $A_{f1} = A_{f2} = 0.5$. Из соответствующего выражения (7) следует, что в этом случае, во-первых, $\Delta_k = \Delta_t = 0$. Такой же вывод следует из строгих правил отбора для группы симметрии D_{6h} , где ξ_k и ξ_t относятся к колебаниям симметрии e_{2g} . Во-вторых, величина $(\Delta_r/\sqrt{2})_{\text{ОСТ}} = (\Delta_r/\sqrt{2})_{\text{ООК}} = -1.36$ и определяется только P -компонентой. Этот результат, а именно, численное значение также согласуется с независимыми данными для бензола. Так, расчетная величина 1.361 близка к экспериментальному значению $|\Delta_r/\sqrt{2}| = 1.225$, полученному нами (с учетом различия частот колебаний $\nu'_r = 923$ и $\nu_r = 992 \text{ см}^{-1}$) в результате обработки данных [9] о распределении интенсивности в нескольких прогрессиях по колебанию ν'_r в тонкоструктурных электронных спектрах поглощения бензола. Тот же результат следует из выражения (8) для перехода ${}^3B_{1u} \rightarrow S_0$ бензола (фосфоресценция), где триплетное состо-

яние симметрии B_{1u} описывается конфигурациями $1/\sqrt{2}$ ($2 \rightarrow 5$) + $1/\sqrt{2}$ ($3 \rightarrow 4$) [11].

Выражения (7), (8), а также знаки величин $U_{NN}^{(R)}$ (таблица) можно использовать для выявления некоторых механизмов вибронных взаимодействий в молекулах типа I. В рамках модели M1 основные изменения матричных элементов $(U_{NN}^{(R)})_{\text{ООК}}$ в таких молекулах по сравнению с бензолом связаны с концевыми атомами фрагментов Ph в представлении координаты ξ_R (так, значения компонентов $(U_{NN}^{(R)})_{\text{ОСТ}}$ сохраняются). В молекулах I, помимо изменений матрицы $|\dot{\gamma}|$ и коэффициентов $F^{(R)}$ (см. выше), следует учесть также существенные изменения длин концевых связей $l_{\beta\beta'}$ и зарядов ядер $Z_{\beta'}^*$. Как показали конкретные оценки, величины $([U_{NN}^{(R)}]_Q)_{\text{ООК}}$ в молекулах I зависят от индексов N , однако в целом мало отличаются (при $Z_{\beta'}^* = 3.18$) от приведенных в (7).

Отметим наиболее важные из механизмов (1) – (3), приводящих к исключению некоторых мод ξ_R ($R = r, k, t$) из числа активных (ξ_{RA}) в зависимости от изменения структуры МО ψ_α^{Ph} (здесь можно пренебречь различием множителей $F^{(R)}$).

1. Пусть электронное состояние X_m строится из двух электронных конфигураций с коэффициентами $C_{f1}^{(m)}$ и $C_{f2}^{(m)}$ с главной ролью в разложении (4а) одной из функций ψ_N^0 , используемых либо в выражении (7), либо (8). Тогда происходит уменьшение величин $|\Delta_k|$ и $|\Delta_t|$ по сравнению с $|\Delta_r|$ по мере стремления к нулю разности $A_{f1} - A_{f2}$. Такой случай реализуется в состояниях 1B_2 монозамещенных бензола.

Далее рассмотрим состояния X_m , для описания которых достаточно лишь одной электронной конфигурации.

2. Пусть две функции ψ_2^0 и ψ_3^0 являются главными в разложении ψ_j^{Ph} , а ψ_4^0 и ψ_5^0 – в разложении ψ_i^{Ph} . В этом случае следует ожидать уменьшения величин Δ_k и Δ_t по мере попарного выравнивания коэффициентов: $\rho_2^{(j)} \approx \rho_3^{(j)}$ и $\rho_4^{(i)} \approx \rho_5^{(i)}$ в разложении (4а) при малой роли в этом величин ρ_α .

3. Величина компонента $[\Delta_r]_Q$ определяется исключительно разностью заселенностей $(\rho_i - \rho_j)$, характеризующих функции ψ_α^{Ph} , и не зависит от значений коэффициентов $(\rho_N^{(\alpha)})^{1/2}$ разложения (4а): $[\Delta_r]_Q \rightarrow 0$, когда $(\rho_i - \rho_j) \rightarrow 0$. Координата ξ_r исключается из числа активных в случае взаимной

компенсации величин компонентов $[\Delta_r]_Q$ и $[\Delta_r]_P$. Принимая во внимание данные [4] о структуре функций ψ_α^{Ph} состояния 3A_1 в молекуле *N*-метил-акридон, следует заключить, что особенность вибронных взаимодействий, отмеченная выше, выступает в качестве основной причины экспериментального факта исключения всех трех мод ($R = r, k, t$) из числа активных в названной молекуле.

Рассмотрим роль компонентов Q и P вибронного взаимодействия. Эти компоненты сдвигов Δ_R в модели взаимодействий М1 связаны с изменениями соответственно зарядов на атомах (δe_β) и π -порядков связей ($\delta p_{\beta\beta'}$) молекулы в состоянии X_m по сравнению с S_0 .

Величина Δ , определяется исключительно своей P -компонентой, если $(\rho_i - \rho_j) = 0$ (в частности, такой случай, как показано выше, реализуется в молекуле бензола). Известный подход [12, 13], где предлагается использовать именно величины $\delta p_{\beta\beta'}$ для получения сдвигов Δ_R в состояниях X_m π -орбитального типа различных молекул, соответствуют отмеченному здесь частному случаю. (Так, для бензола в состоянии $^1B_{2u}$ из данных о $\delta p_{\text{CC}} = -0.1666$ получаем значение $\Delta_r/\sqrt{2} \approx 1.15$, близкое к экспериментальному.) Однако в ряде случаев не P -компонента, а $[U_{NN}^{(R)}]_Q$ играет главную роль в величинах Δ_R . Такой вывод можно сделать, например, рассмотрев выражение (7).

Вибронные взаимодействия, которые описывает выражение (7), можно сопоставить состояниям $S_1(\pi\pi^*)$ симметрии B_2 ряда молекул производных 9,10-антрахинона [14], в частности, молекулы 1,4,5,8-тетрагидрокси-9,10-антрахинона (ТОАХ) [15]. В последней состоянию S_1 соответствует конфигурация $\Psi_j(A_u) \rightarrow \Psi_i(B_{2g})$ и $\psi_j^{\text{Ph}} \approx \psi_2^0$, $\psi_i^{\text{Ph}} \approx \psi_4^0$. Из выражения (7) следует, что сдвиг Δ_i по координате ξ_i обусловлен почти исключительно компонентой $[U_{NN}^{(i)}]_Q$ вибронных взаимодействий, а относительный вклад компоненты $[U_{NN}^{(i)}]_P$ мал в широком диапазоне значений ρ_{iN} и ρ_{jN} . Такой особенностью вибронных взаимодействий следует объяснить результаты работы [16], где расчет интенсивности 1I_R с использованием данных только об изменениях порядков связей $\delta p_{\beta\beta'}$ не позволил правильно передать распределение интенсивности в спектре флуоресценции молекулы ТОАХ.

Координата ξ_i связана в основном с изменениями внутренних углов в Ph-фрагментах молекул. Однако не следует делать общий вывод о том, что изменения внутренних углов между связями при электронном возбуждении молекул обусловлены в основном изменениями зарядов δe_β . Так,

для электронных состояний иной симметрии (см. выражение (8)) величина Δ , определяется и Q - и P -компонентами матричного элемента $U_{NN}^{(i)}$. Согласно выражению (7), почти в равной мере от компонент Q и P зависит сдвиг Δ_k по координате ξ_k , связанной в значительной мере с изменениями длин валентных связей. О влиянии не только $\delta p_{\beta\beta'}$, но и δe_β на изменение геометрии молекул в состояниях X_m сообщалось ранее в работе [17], однако, механизм этого влияния оставался нераскрытым.

Отметим еще одну особенность вибронных взаимодействий в состояниях X_m симметрии B_2 , которая следует из выражения (7), при соответствующей структуре молекулярных орбиталей ψ_j^{Ph} и ψ_i^{Ph} : сдвиг $|\Delta_i|$ существенно превышает величину $|\Delta_k|$ (если нет больших различий коэффициентов $F^{(R)}$) в широком диапазоне величин $\rho_{\alpha N}$. Эта особенность вибронных взаимодействий действительно находит отражение в спектрах флуоресценции тетразамещенных (амино- и гидроксид) 9,10-антрахинона [4, 18]: величины 1I_k вследствие их малости совсем не зарегистрированы в спектрах, а вибронному переходу на частоте $\nu_{00} - \nu_i$ соответствует одна из наиболее сильных линий.

Итак, предлагаемая модель анализа вибронных взаимодействий в сложных молекулах позволяет существование приоритетных каналов излучательной дезактивации возбужденных электронных состояний (эффект ЛВМ) связать со структурой МО, представляющих различные электронные состояния X_m типов $\pi\pi^*$ или $\pi\pi^*$. В настоящей работе, в частности, для различных X_m установлены в рамках модели М1 основные механизмы выключения некоторых высокосимметричных колебательных мод (ξ_R при $R = r, k, t$) из числа мод, активных в вибронных взаимодействиях. Определено влияние таких характеристик состояний X_m , как изменения зарядов на атомах и порядков связей (δe_β и $\delta p_{\beta\beta'}$ соответственно) во фрагментах Ph, на величины сдвигов минимума электронного потенциала Δ_R вдоль названных координат. Установлена типичная для ряда молекул структура МО, обуславливающая исключительно главную роль величин δe_β в изменениях внутренних углов фрагментов Ph молекул в возбужденных состояниях X_m .

Предполагаются уточнения грубой модели М1 в последующих исследованиях. В частности, необходимо установление степени влияния величин δe_β и $\delta p_{\beta\beta'}$, связанных с концевыми атомами-заместителями во фрагменте Ph, на величины сдвигов Δ_R .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-18628).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гасилов Е.А.* // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 7. С. 83.
2. *Плотников Г.Г.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 2. С. 327.
3. *Гасилов Е.А.* // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71. № 1. С. 53.
4. *Гасилов Е.А., Михайлова К.В., Ни Б.В.* // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 1. С. 33.
5. *Франк-Каменецкий М.Д., Лукашин А.В.* // Успехи физ. наук. 1975. Т. 116. № 2. С. 193.
6. *Каменский Ю.В., Приютов М.В., Крайнов И.Ф.* // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. № 2. С. 392.
7. *Удовеня В.А., Гурьев К.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. № 6. С. 987.
8. *Бурова Т.Г., Крайнов Е.П., Рыбкова Н.Е., Шведов Н.Д.* // Журн. прикл. спектроск. 1992. Т. 56. № 1. С. 39.
9. *Приютов М.В., Ковнер М.А.* // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 31. № 5. С. 699.
10. *Приютов М.В.* // Там же. 1972. Т. 34. № 1. С. 64.
11. *Хохитрассер Р.* Молекулярные аспекты симметрии. М.: Мир, 1968. 384 с.
12. *Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К.* Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1984. 325 с.
13. *Баранов В.И., Соловьев А.Н.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 7. С. 1719.
14. *Nepraš M., Gaš B., Fabian J., Titz M.* // Collection of Czechoslovak Chem. Comm. 1982. V. 47. № 10. P. 2583.
15. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами / Под ред. Я.М. Колотыркина и Д.Н. Шигорина. М.: Наука, 1984. 182 с.
16. *Гасилов Е.А., Аношин А.Н., Шигорин Д.Н.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 4. С. 884.
17. *Удовеня В.А.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 4. С. 131.
18. *Гасилов Е.А., Михайлова К.В., Персонов Р.И. и др.* // Препринт Ин-та спектроскопии АН СССР. Троицк, 1988. № 9. 61 с.

ПРИБЛИЖЕННАЯ СИММЕТРИЯ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СОСТОЯНИЯХ S_1
АМИНО- И ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

© 1994 г. Е. А. Гаспилов, Б. В. Ни

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

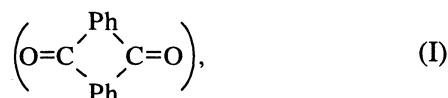
Поступила в редакцию 04.11.93 г.

Установлены основные механизмы вибронных франк-кондоновских взаимодействий в возбужденных электронных состояниях $S_1(\pi/\pi^*)$, обуславливающие существование каналов избирательно высокой относительной вероятности разрешенных по симметрии электронно-колебательных переходов лишь на некоторые колебательные подуровни электронных состояний молекул amino- и гидроксипроизводных антрахинона. Исследование вибронных взаимодействий проведено путем выявления зависимости расчетных величин сдвига Δ_R минимума электронного потенциала состояния S_1 вдоль нормальных колебательных координат от характеристик занятой и вакантной молекулярных орбиталей, представляющих это состояние.

Представление о приближенно высокой симметрии электронно-колебательных (вибронных) взаимодействий во фрагментах сложных молекул (эффект ВСВФ) объясняет известное явление – доминирование малого количества каналов в излучательной электронно-колебательной релаксации возбужденных электронных состояний молекул [1, 2]. Это явление можно назвать также локализацией вибронных взаимодействий в некоторых колебательных модах (ЛВМ) молекул. Оно находит яркое отражение в распределении интенсивности вибронных линий в тонкоструктурных спектрах люминесценции.

Представляет интерес уточнение представлений о ВСВФ путем дополнения локально симметричного метода предсказания эффекта ЛВМ результатами численного моделирования и анализа вибронных взаимодействий во фрагментах молекул. Первые результаты такого исследования изложены в [3], где обсуждены механизмы исключения из числа активных мод ξ_{RA} (в приближении франк-кондоновских взаимодействий) трех локально высокосимметричных мод ξ_R ($R = r, k, t$), которые интерпретируются приближенно как колебания бензольных (Ph) фрагментов сложных молекул. Рассматривались электронно-колебательные взаимодействия валентно связанных атомов лишь в остоле фрагмента Ph (в циклическом шестичленном фрагменте) – модель названа М1. В настоящей работе эта модель уточняется: учитываются взаимодействия валентно связанных атомов во всем 12-атомном фрагменте Ph (модель М2); устанавливается закономерность влияния концевых атомов фрагментов Ph на величины Δ_R (сдвига минимума электронного потенциала вдоль ξ_R); определяются механизмы, исключаяющие некоторые полносимметричные

моды $\xi_R(A_g)$ из числа ξ_{RA} . Исследование проведено на примере электронных состояний $S_1(\pi/\pi^*)$ молекул amino- и гидроксипроизводных антрахинона



спектры флуоресценции которых демонстрируют явление ЛВМ [2]. В рассматриваемых молекулах (симметрии D_{2h} , C_{2v} , C_{2h}) лишь некоторые из полносимметричных колебательных мод можно отнести к активным. Согласно прогнозу, основанному на представлении о ВСВФ, в таких молекулах

$$\xi_{RA}(A_g) \subset 3\xi_R^{Ph}(a_g; R=r, k, t) + 2\xi_R^{Ph}(b_{2u}; R=o, n), \quad (1)$$

где в скобках (строчными буквами) указана приближенная классификация (Γ) колебательных мод в рамках локальной группы симметрии D_{2h} (с указанными индексами R этих мод) во фрагментах Ph.

МОДЕЛЬ М2 ДЛЯ РАСЧЕТА
ФРАНК-КОНДОНОВСКИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Известные упрощенные соотношения, связывающие интенсивности I_R вибронных линий в спектрах люминесценции (при ~ 4 К) с величинами сдвига электронного потенциала Δ_R возбужденного состояния X_m и с матричными элементами вибронных взаимодействий $H_{mm}^{(R)}$, представлены в [3]. Элементы $\{H_{mm}^{(R)}\}$ выражаются через матрицу форм колебаний конкретной молекулы (матрицу $|\dot{Y}|$ в декартовых координатах) и через

строковые матрицы сил $\{ \langle \delta_{\beta} \rangle_{ii} \} - \{ \langle \delta_{\beta} \rangle_{jj} \}$, действующих на ядра с индексами β со стороны электронов, распределенных по молекулярным орбиталям (МО) Ψ_{α} , где индексы $\alpha = i$ и $\alpha = j$ присвоены вакантной и занятой орбиталям соответственно, представляющим электронное состояние X_m . В настоящей работе преследуется цель не рассчитать величины Δ_R для конкретных молекул, а выявить механизмы влияния структуры орбиталей Ψ_{α} на Δ_R . Поэтому в рамках представлений о ВСВФ нами анализируются взаимодействия лишь в Ph-фрагментах сложных молекул, а в качестве матрицы $|\dot{\gamma}|$ выбирается идеальная система-анализатор $|\dot{\gamma}|_a$: форма девяти плоских колебаний бензола, которые, приближенно интерпретируются как колебания тяжелых атомов (см. подробнее в [2, 3]). Рассматриваются соответственно лишь части функций Ψ_{α} , относящиеся к 12-атомному фрагменту Ph, представляемые в виде $\Psi_{\alpha}^{\text{Ph}} + \Psi_{\alpha}^{\text{I}}$. Из них функция $\Psi_{\alpha}^{\text{Ph}}$ использована в модели M1; она содержит коэффициенты $d_{\beta} \neq 0$ при атомных функциях, центрированных на ядрах, только для ядер остова ($\beta = 1, 2, \dots, 6$). Для введенной здесь функции Ψ_{α}^{I} коэффициенты $d_{\beta'} \neq 0$ только для ядер, центрированных на концевых атомах ($\beta' = 7 - 12$).

Для моделирования Ψ_{α} любой структуры на Ph-фрагментах предлагается [1] представлять ее компоненту $\Psi_{\alpha}^{\text{Ph}}$ в виде

$$\Psi_{\alpha}^{\text{Ph}} = |\rho_{\alpha}^{1/2}| \sum_N (\rho_N^{(\alpha)})^{1/2} \Psi_N^0,$$

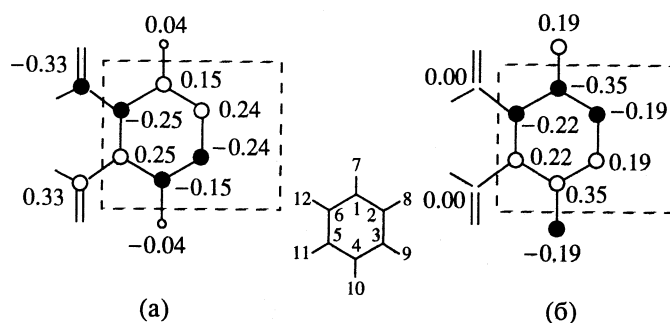
где Ψ_N^0 – известные π -функции молекулы бензола, $\rho_N^{(\alpha)}$ – их парциальные заселенности, а $\rho_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 (d_{\beta}^{(\alpha)})^2$ – заселенность МО с функцией $\Psi_{\alpha}^{\text{Ph}}$. Тогда сдвиг потенциала Δ_R представляется в виде линейной комбинации матриц $\{ \langle \delta_{\beta} \rangle_{NN} \}$ и $\{ \langle \delta_{\beta} \rangle_{NN'} \}$, умноженных на соответствующий модальный столбец $\|\dot{\gamma}\|_R$ матрицы $|\dot{\gamma}|_a$; обозначим результат их умножения символом $U_{NN}^{(R)}$ или $U_{NN'}^{(R)}$. Предусмотрена возможность выделения вклада – компонент Q и P – одно- и двухцентровых интегралов сил кулоновских взаимодействий (отражающих косвенно изменения порядков связей $(\delta r_{\beta\beta'})$ и зарядов на атомах (δe) соответственно в состоянии

X_m) в названные матричные элементы (например, $U_{NN}^{(R)} = [U_{NN}^{(R)}]_Q + [U_{NN}^{(R)}]_P$).

Введение функции Ψ_{α}^{I} завершает приближение, учитывающее вибронные взаимодействия лишь валентно связанных атомов, и позволяет установить вклад сил, действующих на ядра остова со стороны электронов атомов концевых связей, на величины сдвигов Δ_R . В соответствующей компоненте сдвига $(\Delta_R)_{\text{КО}}$ индекс КО обозначает сокращение “с концов на остов”. Взаимодействия, отвечающие модели M1 (при $\Psi_{\alpha}^{\text{I}} = 0$), обозначались [3] сокращенно ООК (“с остова на остов и на концы”), а в случае пренебрежения в матрице $|\dot{\gamma}|_a$ строками с индексами концевых атомов бензольного фрагмента – ОСТ. В модели M2 сохраним обозначение ООК для компонента, который остается после вычитания $(\Delta_R)_{\text{КО}}$ из величины Δ_R .

Здесь мы ограничимся некоторым определенным видом функций Ψ_{α}^{I} для установления их влияния на сдвиги Δ_R . Рассматриваемый далее вид функций Ψ_{α}^{I} характерен для состояний X_m ряда молекул производных антрахинона, с заместителями Y (группами OH, NH₂) в положениях 1, 4, 5, 8 остова антрахинона. В таких молекулах (обозначим их I) МО Ψ_j строится с заметным вкладом АО неподеленной пары электронов (l -АО) гетероатома, а МО Ψ_i похожа на первую вакантную π -МО собственно антрахинона [4]. Эта особенность функций Ψ_{α}^{I} видна из рисунка, где представлен типичный вид фрагментов МО Ψ_{α} на примере молекулы с четырьмя эквивалентными OH-группами – заместителями Y (назовем эту молекулу EAQ). В молекуле EAQ полные функции Ψ_j и Ψ_i принадлежат неприводимым представлениям (Γ) соответственно A_u и B_{2g} группы симметрии D_{2h} . Подобный вид имеют МО в других молекулах типа I, где заместители Y неэквивалентны [2].

Так как функции Ψ_{α}^{I} (занятой и вакантной МО) содержат только по две АО, то такими же удобно выбрать базисные (квадрат которых нормирован на единицу) функции: ϕ_{μ}^0 и ϕ_{ϵ}^0 (где только $|d_7^{(\mu)}| = |d_{10}^{(\mu)}|$ и только $|d_{11}^{(\epsilon)}| = |d_{12}^{(\epsilon)}|$ не равны нулю соответственно). Тогда $\Psi_j^{\text{I}} = a_{\mu}^{1/2} \phi_{\mu}^0$ и $\Psi_i^{\text{I}} = a_{\epsilon}^{1/2} \phi_{\epsilon}^0$, а аналогом матричных элементов $U_{NN}^{(R)}$ являются матричные элементы $V_{\epsilon\epsilon}^{(R)}$ и $V_{\mu\mu}^{(R)}$, вычисленные с функциями ϕ_{ϵ}^0 или ϕ_{μ}^0 . В итоге для оценки вклада



Фрагменты молекулярных орбиталей (а – вакантной Ψ_i , б – занятой Ψ_j) молекулы 1,4,5,8-тетрагидроксиантрахинона (EAQ), представленные в виде ЛКАО [5], и нумерация атомов. Модель М1 включает АО, находящиеся внутри прямоугольников: $\Psi_i^{\text{Ph}} = \rho_i^{1/2}(0.31\Psi_2^0 + 0.90\Psi_4^0 - 0.24\Psi_6^0)$ и $\Psi_j^{\text{Ph}} = \rho_j^{1/2}(-0.996\Psi_2^0 + 0.047\Psi_4^0 - 0.076\Psi_6^0)$, где $\rho_i = 0.285$ и $\rho_j = 0.414$; функции Ψ_α^{II} (где $\alpha = i, j$, дополняющие Ψ_α^{Ph} в модели М2) построены из АО, находящихся вне прямоугольников: $\Psi_i^{\text{II}} = 0.467\Phi_\epsilon^0$ и $\Psi_j^{\text{II}} = 0.269\Phi_\mu^0$; Ψ_N^0 , Φ_ϵ^0 , Φ_μ^0 – базисные функции (см. текст).

функций Ψ_α^{II} в величины сдвигов Δ_R получаем следующее выражение:

$$(\Delta_R/\sqrt{2})_{\text{КО}} = [a_\epsilon V_{\epsilon\epsilon}^{(R)} - a_\mu V_{\mu\mu}^{(R)}]_Q + 2[b_\epsilon W_{0\epsilon}^{(R)} - b_\mu W_{0\mu}^{(R)}]_P, \quad (2)$$

где $b_\epsilon \equiv (d_{11}d_5 + d_{12}d_6)$ и $b_\mu \equiv (d_7d_1 + d_{10}d_4)$ – комбинации коэффициентов функций Ψ_α , а слагаемое недиагонального матричного элемента, вносящее вклад только в КО-компоненту сдвига Δ_R , обозначено $W_{0\epsilon}^{(R)}$ или $W_{0\mu}^{(R)}$ (значения матричных элементов представлены в табл. 1). Из этих данных следует, в частности, что для каждой МО Ψ_α компоненты Q и P матричных элементов частично взаимно компенсируются, если для атомов $\beta - \beta'$, образующих концевые связи, коэффициенты d_β и $d_{\beta'}$ имеют разные знаки. Влияние длин концевых связей на силы, действующие на ядра ос-

това, проявляется в различии величин матричных элементов при $R = r$ (табл. 1) для орбиталей с индексами i и j (покомпонентно, Q и P).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ВИБРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАМКАХ МОДЕЛИ М2

Нами рассчитаны (табл. 2) величины сдвигов Δ_R потенциала вдоль координат $\xi_R(A_g)$ с использованием характеристик МО молекулы EAQ (рисунок). Компоненты ОСТ, ООК и результат с учетом всех взаимодействий (ООК + КО, обозначаемый ВВ в табл. 2, а в тексте обычно приводимый без такого обозначения) получены прямым расчетом по модели М2. Дана также приближенная оценка по выражению (2) роли i -, j -составляющих компонента КО (с пренебрежением малыми величинами $d_\beta^{(i)}$ для атомов $\beta = 7$ и $\beta = 10$). Отметим, что результат, представленный вариантом ОСТ,

Таблица 1. Значения матричных элементов вибронных взаимодействий (МЭВВ) в зависимости от типа интегралов (Q, P) и формы ($R = r, k, t, o, n$) нормальных колебаний

МЭВВ	α	r	k	t	o	n
$[V_{\epsilon\epsilon}^{(R)}]_Q$	i	-1.94	-0.250	2.66	0	-0.476
$[V_{\mu\mu}^{(R)}]_Q$	j	-2.19	0.561	-6.01	0	0
$2[W_{0\epsilon}^{(R)}]_P$	i	-1.16	-0.150	1.59	0	-0.284
$2[W_{0\mu}^{(R)}]_P$	j	-1.47	0.378	-4.04	0	0

Примечание. Величины МЭВВ, используемые для оценок $(\Delta_R/\sqrt{2})_{\text{КО}}$ (выражение (2)), соответствуют значениям эффективных зарядов ядер $Z^* = 3.18$ и следующим длинам связей (Å): $l_{\text{CC}} = 1.40$ во фрагменте Ph; $l_{\text{CC}} = 1.48$ между атомами (с номерами $\beta - \beta'$) 5–11 и 6–12, $l_{\text{C}_\text{O}} = 1.36$ между атомами 1–7 и 4–10. Индексы $\alpha = i, j$ относятся к вакантной и занятой МО (Ψ_α) соответственно. Для $R = o$ все указанные величины равны нулю.

Таблица 2. Сдвиги Δ_R минимума электронного потенциала состояния $S_1(\pi/\pi^*)$ относительно S_0 вдоль нормальных колебательных координат ξ_R , рассчитанные в рамках модели M2, позволяющей установить вклад разных структурных факторов МО в величины Δ_R (на примере молекулы EAQ)

$\nu_R^{\text{эксп}},$ см^{-1}	R	$Q,$ $P,$ Σ	$\Delta_R/\sqrt{2}$					$(\Delta_R)_{\text{норм}}$	
			KO_i^*	KO_j^*	ОСТ	ООК	ВВ	ВВ	опыт
550	r	Q	-0.42	0.16	-0.27	-0.36	-0.63		
		P	-0.19	-0.20	-0.44	-0.31	-0.70		
		Σ	-0.61	-0.04	-0.71	-0.67	-1.33	1	1
1555	k	Q	-0.054	-0.040	0.42	0.48	0.39		
		P	-0.025	0.050	0.17	0.15	0.18		
		Σ	-0.079	0.010	0.59	0.63	0.57	0.43	0.40
458	t	Q	0.58	0.43	1.53	1.09	2.08		
		P	0.26	-0.54	0.05	0.15	-0.17		
		Σ	0.84	-0.11	1.58	1.24	1.91	1.44	1.38
1309	o	Q	0	0	0.00	0.00	0.00		
		P	0	0	-0.26	-0.26	-0.26		
		Σ	0	0	-0.26	-0.26	-0.26	0.20	0.20
1397	n	Q	0.014	0	-0.02	-0.03	-0.10		
		P	-0.067	0	-0.07	-0.05	-0.10		
		Σ	-0.053	0	-0.09	-0.08	-0.20	0.15	0.96

Примечание. ОСТ, ООК, КО – компоненты сдвига Δ_R , вариант ВВ = (ООК + КО) соответствует учету всех структурных факторов МО; Q, P и $\Sigma = Q + P$ – компоненты сдвига, различающиеся типом интегралов взаимодействий, $A_f = 1$ и $F^{(R)} = 1$ (текст и [3]); KO_i^* и KO_j^* – компоненты КО, рассчитанные по формуле (2); характеристики молекулярных орбиталей представлены на рисунке. Экспериментальные данные для молекулы EAQ взяты из [2, 6, 7,]; $(\Delta_R)_{\text{норм}} = |\Delta_R/\Delta_r|$.

может быть также получен путем конструирования из табулированного набора элементов $U_{NN'}^{(R)}$ (диагональных и недиагональных) и индивидуальных заселенностей ρ_α и $(\rho_N^{(\alpha)})^{1/2}$.

Разность $(\Delta_R)_{\text{ООК}} - (\Delta_R)_{\text{ОСТ}} \equiv (\Delta_R)_{\text{КЦ}}$ соответствует вкладу в величину Δ_R взаимодействий электронов с ядрами только концевых атомов. Относительное уменьшение доли компонента $(\Delta_R)_{\text{КЦ}}$ для молекул типа I по сравнению с бензолом [3] происходит в основном вследствие увеличения длин связей остова с концевыми атомами (так как отношение $(Z_C^*/Z_H^*)(m_H/m_C)^{1/2} = 0.92$, где m_B – массы атомов, близко к единице в расчетной модели). Из сравнения величины $(\Delta_R)_{\text{КО}}$ и $(\Delta_R)_{\text{КЦ}}$ видно, что они частично взаимно компенсируются.

Результаты, представленные в табл. 2, относятся к 12-атомной молекуле. Для получения величин $\Delta_R/\sqrt{2}$, относящихся к полной молекуле типа I, эти данные следовало бы умножить на коэффициент, приближенно равный $F \equiv 2(\sqrt{2})^{-1} \times 0.8 = 1.14$, т.е. почти на единицу, где последний из множителей в F учитывает конфигурационное

смешивание в расчетах $S_1(\pi/\pi^*)$, а первые два – эквивалентность двух фрагментов Ph. При этом матрица $|\dot{\gamma}|_a$, оставленная лишь в качестве идеального анализатора сил вибронных взаимодействий, зависящих от структуры МО Ψ_α , позволяет установить влияние структуры МО, занятой и вакантной, на величины Δ_R . Тем не менее, матрица $|\dot{\gamma}|_a$ отражает основные черты координат ξ_R , индивидуальных для каждой из молекул [1, 2], поэтому замена $|\dot{\gamma}|$ на анализатор $|\dot{\gamma}|_a$ не должна существенно изменить соотношения величин Δ_R (хотя абсолютные рассчитанные значения Δ_R оказываются существенно завышенными).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обращает на себя внимание удовлетворительное согласие между нормированными величинами сдвигов Δ_R потенциала вдоль координат ξ_R (особенно для высокосимметричных мод $\xi_R^{\text{Ph}}(a_g)$), полученными из приближенных модельных расчетов вибронных взаимодействий во фрагменте Ph молекулы EAQ и из известных экспериментальных данных об интенсивности линий в спектрах

флуоресценции (см. в табл. 2 значения $(\Delta_R)_{\text{норм}}$). Эти теоретические оценки Δ_R в целом лучше согласуются с экспериментом, чем расчет с учетом реальной формы колебательных мод молекулы EAQ [8], но основанный на методе определения Δ_R по данным об изменении длин связей $\delta l_{\text{РР}}$ в электронном состоянии X_m (в таком методе [9] величины $\delta l_{\text{РР}}$ определяются путем корреляции с расчетными значениями изменений порядков связей $\delta p_{\text{РР}}$ в состоянии X_m). Так, согласно расчету [8], ожидаются следующие значения $|\Delta_R/\sqrt{2}|$: 0.0 (*r*); 0.42 (*k*); 0.0 (*t*), 0.26 (*o*), 0.0 (*n*). Это означает, что координаты ξ_o и ξ_k следовало бы причислить к активным. Однако в спектрах флуоресценции (при 4 К) наиболее сильная линия соответствует моде *t* ($\Delta_t/\sqrt{2} \sim \nu I_t^{1/2}$), а наиболее слабые – модам *o* и *k*. Ранее полагалось, что колебание с частотой ν_k вообще отсутствует в таком спектре, так как по наиболее вероятной интерпретации линия с максимумом $\nu_{00} - 1555 \text{ см}^{-1}$ принадлежит переходу на колебательный подуровень некой известной суммарной частоты [7]. Однако мы сочли возможным предположить, что происходит наложение частот двух разных вибронных переходов, и из суммарной интенсивности можно вычленивать интенсивность линии, соответствующей переходу $\nu_{00} - \nu_k$, используя кондоновское приближение (получим $\nu I_k \approx 0.036$). Соответствующая этой интенсивности экспериментальная величина $(\Delta_k)_{\text{норм}}$ представлена в табл. 2. Величина $\Delta_o/\sqrt{2} \sim \nu I_o^{1/2}$ также оценена нами по интенсивности очень слабой линии с максимумом $\nu_{00} - 1309 \text{ см}^{-1}$ [7]: $\nu I_o \approx 0.009$. Для колебательных мод $R = r, t$ использованы значения $(\Delta_R/\sqrt{2})_{\text{эксп}}$, полученные из обработки спектров с учетом герцберг-теллеровских вибронных взаимодействий по полносимметричным координатам ξ_R ($(\Delta_R/\sqrt{2})_{\text{эксп}} = 0.48$ и 0.66 при $R = r$ и t соответственно) [6].

Высокосимметричные моды $\xi_R^{\text{Ph}}(a_g)$

Рассмотреть влияние функций ψ_α^{tl} на сдвиги Δ_R помогает представление величин $(\Delta_R/\sqrt{2})_{\text{КО}}$ в виде слагаемых $\langle \rangle_{ii} + (-\langle \rangle_{jj})$, из которых каждое связано с одной МО. Видно (компонента КО* в табл. 2), что для π -МО (где $b_\mu < 0$) компоненты *Q* и *P* почти полностью взаимно компенсируются. Поэтому величина $(\Delta_R/\sqrt{2})_{\text{КО}}$ определяется в основном характеристиками другой МО, а именно, вакантной π -орбитали (*Q*- и *P*-компонентами взаимодействий), которой соответствует коэффициент $b_e > 0$. Вклад в целом компоненты $(\Delta_R)_{\text{КО}}$ в величину Δ_R представлен в варианте ВВ. Видно из сравнения вариантов ВВ и ООК расчета, что функции

ψ_α^{tl} влияют пренебрежимо мало на сдвиг потенциала по координате ξ_k , однако 50 - 40% величин сдвигов Δ_r и Δ_t обусловлены их влиянием.

В согласии с экспериментом, из расчетных данных следует (ВВ в табл. 2), что вибронные взаимодействия по координате ξ_i максимальны. Такой же вывод можно сделать, рассмотрев приближения ОСТ и ООК, пренебрегая компонентом КО. Более того, подобный результат можно получить, сделав более грубое приближение в представлении функций МО, а именно, используя неполные данные о разложении функций ψ_α^{Ph} по базисным ψ_N^0 ($\psi_j^{\text{Ph}} = \rho_j^{1/2} \psi_2^0$ и $\psi_i^{\text{Ph}} = \rho_i^{1/2} \psi_4^0$), а также стандартные величины $U_{NN}^{(R)}$ [3]. В этом случае для величин $(\Delta_R/\sqrt{2})$ получаем – 0.74, 0.73 и 2.3 (для $R = r, k$ и *t*).

Интересная особенность вибронных взаимодействий в состоянии X_m симметрии B_{2u} , для описания которого используются лишь две базисные функции (в частности, ψ_2^0 и ψ_4^0), установлена в [3]. Сделанный там вывод о главной роли *Q*-компонент в величинах сдвига потенциала вдоль координаты ξ_i подтверждается результатами расчетов также при точном описании функций МО на фрагменте Ph (соотношение компонент *Q* и *P* в вариантах ВВ, ОСТ, ООК в табл. 2).

Моды $\xi_R^{\text{Ph}}(b_{2u})$

Вывод о том, что моды $\xi_R^{\text{Ph}}(b_{2u})$ (принадлежащие к полносимметричным в молекулах типа I) могут быть причислены к числу активных мод ξ_{RA} следует из структуры МО (рисунок) и симметричных соображений [1, 2]. Так, функции МО ψ_α^{Ph} строятся из базисных $\psi_2^0(b_{2g})$, $\psi_4^0(a_u)$ и $\psi_6^0(b_{2g})$; тогда $\Gamma(\psi_N^0) \otimes \Gamma(\psi_{N'}^0) = b_{2u}$ для комбинации индексов $NN' = 24$ и 64 . Это означает, что сдвиг потенциала по координатам той же локальной симметрии $\xi_R^{\text{Ph}}(b_{2u})$ не равен нулю, и соответствующие моды могут быть отнесены к ξ_{RA} , если парциальные заселенности для функций с названными индексами *N* и *N'* не слишком малы. Данное условие выполняется для ψ_i^{Ph} (см. подпись к рисунку).

Координатам $\xi_R^{\text{Ph}}(b_{2u})$ соответствуют моды с индексами $R = o$ и *n*. Эксперимент показывает, что обычно лишь какая-либо одна из мод $\xi_R^{\text{Ph}}(b_{2u})$ может быть интерпретирована как активная [1, 2]. Рассмотрим на примере заданных видов МО, какой причиной может вызываться исключение одной из названных мод из числа ξ_{RA} . В приближе-

нии ОСТ сдвиг потенциала по координатам $\xi_R^{\text{Ph}}(b_{2u})$ выражается следующим образом:

$$(\Delta_R/\sqrt{2})_{\text{ОСТ}} = 2\rho_i(\rho_4^{(i)})^{1/2}[(\rho_2^{(i)})^{1/2}U_{24}^{(R)} + (\rho_6^{(i)})^{1/2}U_{64}^{(R)}], \quad (3)$$

здесь учтено замечание о возможности пренебречь j -м слагаемым. Величины матричных элементов $2U_{NN'}^{(R)}$ даны ниже для $R = o$ и n :

$$\begin{aligned} 2U_{24}^{(o)} &= [0.0]_Q + [-2.54]_P, \\ 2U_{64}^{(o)} &= [0.0]_Q + [0.0]_P, \\ 2U_{24}^{(n)} &= [-1.82]_Q + [0.0]_P, \\ 2U_{64}^{(n)} &= [-2.58]_Q + [1.1]_P. \end{aligned} \quad (4)$$

Расчет величин сдвигов потенциала Δ_n и Δ_o в состоянии S_1 молекулы при точном учете структуры орбиталей в приближении ОСТ (табл. 2) и оценка этих величин по приближенной формуле (3) показывают близкие значения. Из выражений (3) и (4) следует, что отношение величин сдвигов Δ_n/Δ_o зависит лишь от соотношения парциальных заселенностей

$$\begin{aligned} (\rho_6^{(i)}/\rho_2^{(i)})^{1/2} &\equiv C; \\ (\Delta_n/\Delta_o)_{\text{ОСТ}} &= 0.716 + 0.583C, \end{aligned} \quad (5)$$

и значительное превышение интенсивности ν_{I_o} над ν_{I_o} может реализовываться только при $|C| > 1$ (например, соотношение $\nu_{I_n}/\nu_{I_o} > 2$ справедливо при $C \geq 1.2$ или $C \leq -3.7$).

Представляет интерес связать величину $(\Delta_n/\Delta_o)_{\text{ОСТ}}$ непосредственно с коэффициентами вакантной МО ψ_i^{Ph} . Вакантная МО мало различается для состояний $S_1(\pi/\pi^*)$ молекул моно-, ди- и тетразамещенных антрахинона. Ее основу (рисунк) составляет базисная функция ψ_4^0 (в которой $d_1^{(4)} = d_4^{(4)} = 0$). Линейная комбинация функций ψ_2^0 и ψ_6^0 , а именно, функции

$$\Phi_{2,6}^-(b_{2g}) \equiv \frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2}\psi_2^0 - \psi_6^0)$$

и

$$\Phi_{2,6}^+(b_{2g}) \equiv \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_2^0 + \sqrt{2}\psi_6^0)$$

передают соответственно значения коэффициентов $d_1^{(i)}$, $d_4^{(i)}$ функции ψ_i^{Ph} и асимметрию d_{as} ("пра-

во-лево") абсолютных значений остальных коэффициентов $d_\beta^{(i)}$:

$$d_{as} = 0.25(d_2^{(i)} - d_3^{(i)} - d_5^{(i)} + d_6^{(i)}).$$

Обозначив $d_b \equiv 0.5(d_1^{(i)} - d_4^{(i)})$, получаем $C = -0.5(d_b - 2d_{as})/(d_b + d_{as})$.

Таким образом, величина $(\Delta_n/\Delta_o)_{\text{ОСТ}}$ определяется лишь отношением коэффициентов d_b и d_{as} . Тогда для молекулы ЕАQ имеем $d_b = 0.15$ и $d_{as} = -0.005$; $C = -0.78$ и $(\Delta_n/\Delta_o)_{\text{ОСТ}} = 0.26$; поэтому лишь существенное отличие вида вакантной МО от типичной (ψ_i^{Ph} на рисунке), отражающееся в существенно иных значениях d_{as}/d_b , может привести к возрастанию величины $|\Delta_n|$ относительно $|\Delta_o|$. Следовательно, приближение ОСТ, как и ООК (табл. 2), оказывается слишком грубым для оценки величины Δ_n : так, экспериментальное значение $\Delta_n/\Delta_o = 4.8$, а рассчитанное в приближении ОСТ (при учете как i -, так и j -компонента) – 0.35.

Включение функций ψ_α^{H} в расчет изменяет величину Δ_n , но не влияет на Δ_o (компонента КО в табл. 2); в этом приближении $\Delta_n/\Delta_o = 0.77$.

Итак, расчет в рамках модели М2 дает относительно заниженные величины Δ_n . В связи с этим отметим следующее. В матрице форм $|\dot{\gamma}|_a$ движения ядер концевых связей, направленные перпендикулярно собственной связи, не могут быть учтены в расчетах величин Δ_R в рамках используемого приближения – учета взаимодействий лишь валентно связанных атомов. Однако, именно такими компонентами формы отличается координата ξ_n^{Ph} от ξ_o^{Ph} и от всех $\xi_R^{\text{Ph}}(a_g)$. Так, в нормальных колебаниях с координатами $\xi_R^{\text{Ph}}(a_g)$ и ξ_o^{Ph} примерно 90% энергии связано с движениями атомов углерода остова фрагмента Ph. Координата ξ_n^{Ph} в этом отличается от указанных: 52% энергии этого соответствующего колебания обусловлено движениями концевых атомов, в основном перпендикулярными концевым связям (принимая во внимание величину изотопного эффекта, колебание с такой координатой относят все же к колебаниям остова). Мы полагаем поэтому, что большая величина Δ_n в состояниях $S_1(\pi/\pi^*)$ молекул типа I обусловлена взаимодействиями валентно не связанных атомов (в частности, в группах C-Y и C=O).

Отметим в заключение, что в величинах сдвигов Δ_o и Δ_n роль Q - и P -компонент вибранных взаимодействий существенно различна. Так, из выражений (3) и (4) видно, что величина Δ_o в отличие от Δ_n определяется исключительно P -компонентой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модель вибронных взаимодействий, включающая в себя лишь валентно связанные атомы и учитывающая структуру только МО (но не индивидуальную структуру ξ_R), позволила установить механизмы влияния электронного строения молекул на распределение вероятности электронно-колебательных переходов в электронном переходе $S_1(\pi/\pi^*) \rightarrow S_0$ в amino- и гидроксипроизводных антрахинона. На основании приведенных результатов сделаны следующие выводы.

1. Атомные функции гетероатомов О или N занятой МО πl -типа (Ψ_j) не вносят существенного вклада в величины сдвига Δ_R вдоль нормальных колебательных координат ξ_R (см. выражение (1)).

2. Такие общие черты спектров флуоресценции молекул amino- и гидроксипроизводных антрахинона, как доминантная интенсивность I_i , средняя I_i , и очень низкая I_k интенсивности определяются в целом структурой МО, вакантной и занятой, в углеродном остоле бензольных фрагментов этих молекул.

3. Низкое значение I_k обусловлено взаимной компенсацией компонент $[\Delta_k]_Q$ и $[\Delta_k]_P$, а высокое значение I_i – в наибольшей степени лишь компонентой $[\Delta_i]_Q$. В отличие от молекулы бензола в низшем возбужденном синглетном состоянии, где величина I_i определяется исключительно компонентой $[\Delta_i]_P$, в рассматриваемых нами молекулах интенсивность I_i зависит примерно в равной степени от Q - и P -компонент взаимодействий.

4. Влияние орбиталей атомов, образующих концевые связи бензольных фрагментов, на величины Δ_R (компонента КО) обуславливается струк-

турой главным образом вакантной π -МО (Ψ_i), которая является аналогом соответствующей орбитали молекулы антрахинона без заместителей, т.е. одинакова в молекулах различных замещенных антрахинона.

5. На величину Δ_R доминирующее влияние оказывает КО-компонента вибронного взаимодействия (в отличие от более слабого влияния на остальные Δ_R).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-18628).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гастилевич Е.А., Михайлова К.В., Ни Б.В. // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 1. С. 33
2. Gastilovich E.A., Mikhailova K.V. // Chem. Phys. 1993. V. 178. P. 515.
3. Гастилевич Е.А., Ни Б.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 11. С. 1987.
4. Kogo Y., Kikuchi H., Matsuoka M. and Kitao T. // J. Soc. Dyes and Colours. 1980. V. 96. P. 475.
5. Гастилевич Е.А., Аношин А.Н., Рябой В.М. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 10. С. 2446.
6. Plakhotnic T.V., Personov R.I., Gastilovich E.A. // Chem. Phys. 1991. V. 150. № 3. P. 429.
7. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами // Под ред. Я.М. Колотыркина, Д.Н. Шигорина. М.: Наука, 1984. 184 с.
8. Гастилевич Е.А., Аношин А.Н., Шигорин Д.Н. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 4. С. 884.
9. Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1984. 325 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМЫ ПОЛОС
В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 1994 г. К. Я. Бурштейн, А. А. Багатурьянц, М. В. Алфимов

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 19.11.93 г.

Форма полос в спектрах поглощения полиенов, цианинов и некоторых ароматических соединений рассчитана с использованием комбинации эмпирического силового поля молекулы для основного состояния с расчетами энергии электронного возбуждения в зависимости от ядерных нормальных координат методами квантовой химии. Получено хорошее согласие с экспериментальными спектрами при комнатной температуре в растворах. Показано, что основным фактором, определяющим ширину полосы поглощения, является колебательная прогрессия от полносимметричного валентного колебания с частотой 1300 - 1600 см⁻¹.

Органические красители имеют широкие полосы поглощения, причем их ширина варьируется у различных классов соединений в 2 - 3 раза. В некоторых случаях ширина полос поглощения может существенно меняться при незначительной модификации соединения. У некоторых молекул полосы поглощения имеют хорошо разрешенную колебательную структуру, у других — наблюдаются широкие бесструктурные полосы.

Ширина полос в спектре поглощения является одной из важнейших характеристик красителя. Она имеет не только чисто теоретический, но и прикладной интерес [1]. Данные о ширине полос поглощения могут быть использованы при подборе красителей с заданным цветом, так как этот параметр спектра поглощения существенно влияет на восприятие цвета глазом человека и, прежде всего, на чистоту цвета. К сожалению, наши знания о природе ширины полос в электронных спектрах поглощения ограничены, а известные данные носят слишком общий характер.

Известно, что ширина полос поглощения определяется изменением геометрии молекулы при электронном возбуждении (уширение за счет колебательной структуры), влиянием окружения на положение полосы поглощения (неоднородное уширение или взаимодействие с фононами среды) и радиационной шириной электронно-колебательных переходов. Однако практически полностью отсутствуют данные о связи относительных вкладов этих факторов со структурой молекулы. Компьютерные расчеты, с использованием методов теоретической химии, могут оказать существенную помощь в этой области. С их помощью можно выделить вклад от колебательной структуры электронного перехода в ширину и форму полосы поглощения.

Квантово-химические методы расчета геометрии молекул в электронно-возбужденном состоянии достаточно хорошо разработаны [2], однако выполнить такие расчеты практически, даже на полуэмпирическом уровне, можно лишь для небольших молекул [3, 4] из-за очень быстрого возрастания объема вычислений при увеличении их размера, связанным с необходимостью учета конфигурационного взаимодействия. Значительно сократить объем вычислений можно благодаря использованию комбинации эмпирического силового поля молекулы для основного состояния с расчетами энергии электронного возбуждения в зависимости от ядерных координат методами квантовой химии [5, 6]. В данной работе этот подход использован для расчета геометрии молекул в электронно-возбужденных состояниях, интенсивности колебательных подуровней электронных переходов и формы полос в спектрах поглощения и испускания в растворах. Расчеты проведены для полиенов $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ с $n = 0 - 4$, мероцианинов $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ с $n = 0 - 4$ и ароматических соединений.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для вычисления геометрии молекулы в электронно-возбужденном состоянии необходимо минимизировать полную энергию как функцию ядерных координат. Принципиальных трудностей здесь нет, и эта задача может быть полностью решена в рамках квантово-химических методов. Однако даже для небольших молекул сделать это достаточно трудно, а для молекул среднего и большого размера практически невозможно. Объем вычислений растет так быстро, что даже существенный прогресс в вычислительной технике не позволит провести такие расчеты.

Альтернативный подход к решению этой задачи заключается в использовании комбинации эмпирического силового поля для основного состояния молекулы с квантово-химическими расчетами энергии электронного перехода (E_{0-e}) [5, 6]. Такая комбинация позволяет существенно сократить объем вычислений при условии использования масс-взвешенных нормальных ядерных координат основного состояния. В рамках этого подхода можно записать следующее выражение для энергии электронно-возбужденного состояния e :

$$E_e(Q_n) = E_e(0) + \sum_n (0.5\omega_n^2 Q_n^2 + a_n Q_n) + 0.5 \sum_{nm} b_{nm} Q_n Q_m, \quad a_n = \partial E_{0-e} / \partial Q_n, \\ b_{nm} = \partial E_{0-e} / \partial Q_n \partial Q_m, \quad (1)$$

$E_e(0)$ – энергия электронно-возбужденного состояния e при вертикальном электронном переходе (с равновесной геометрией основного состояния), суммы берутся по всем нормальным координатам n и m , ω_n – частота колебания n , Q_n – масс-взвешенная нормальная ядерная координата основного состояния, E_{0-e} – энергия электронного перехода из основного состояния в электронно-возбужденное состояние e .

Мы провели минимизацию выражения (1) для ряда молекул среднего размера с учетом и без учета недиагональных членов $b_{mn} Q_n Q_m$ и убедились, что они слабо влияют на вычисленную геометрию. Поэтому практически достаточно минимизировать

$$E_e = \sum_n [0.5(\omega_n^2 + b_{nn}) Q_n^2 + a_n Q_n]. \quad (2)$$

При использовании выражения (2) мы пренебрегаем поворотом нормальных ядерных координат при электронном возбуждении (эффект Душинского). В этом приближении сдвиги вдоль масс-взвешенных нормальных координат для минимума полной энергии при электронном возбуждении в состояние e можно вычислить по следующей очень простой формуле:

$$\Delta_n = -a_n / (\omega_n^2 + b_{nn}). \quad (3)$$

Для большинства нормальных ядерных координат сдвиги либо равны нулю, либо малы (например, для антисимметричных колебаний в симметричных молекулах с невырожденным электронно-возбужденным состоянием). Имея небольшой опыт, удается без каких-либо дополнительных расчетов сократить число нормальных координат, для которых следует вычислять сдвиги, до 10 - 15. Этот опыт можно позаимствовать из спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния

(РКР). Спектры РКР достаточно хорошо изучены для многих классов органических молекул, и в настоящее время можно заранее сказать какие типы колебаний будут в них активны. Хорошо известно, что одни и те же колебания активны в спектрах поглощения и в спектрах РКР. Именно эти колебания мы отбирали при проведении наших расчетов.

Для разрешенных по симметрии электронных переходов дипольный момент электронно-колебательного перехода $00 \rightarrow en$ может быть вычислен в приближении Франка–Кондона

$$M_{00-en} = M_{0-e} \langle 0|n \rangle, \quad (4)$$

где M_{0-e} – дипольный момент электронного перехода, вычисленный с чисто электронными волновыми функциями, $\langle 0|n \rangle$ – интеграл перекрытия ядерных волновых функций. Величина последнего может быть легко вычислена в гармоническом приближении с помощью интегрирования полиномов Эрмита, необходимые формулы приводились многими авторами (см., например, [7]). Необходимые для этого колебательные частоты основного и возбужденного состояний и сдвиги вдоль масс-взвешенных нормальных координат в наших обозначениях равны соответственно ω_n , $(\omega_n^2 + b_{nn})^{1/2}$ и Δ_n . Интенсивности колебательных подуровней I_n пропорциональны $(M_{00-en})^2 = (M_{0-e})^2 \langle 0|n \rangle^2$.

В растворах при комнатных температурах органические молекулы имеют очень широкие спектры поглощения (до 5000 см^{-1}). Такая большая ширина полос поглощения связана с колебательной структурой электронного перехода: у многих молекул кроме 0–0-перехода наблюдаются переходы 0–1 и 0–2 для колебания с частотой 1200 - 1500 см^{-1} . Два других фактора, влияющие на ширину спектральных линий: уширение за счет времени жизни электронно-возбужденного состояния и неоднородное уширение за счет флуктуаций в сольватационной оболочке (разные молекулы находятся в разном окружении), – приводят к смазыванию колебательной структуры; в результате у многих молекул наблюдаются широкие и бесструктурные полосы поглощения. Для многих соединений уширение за счет времени жизни возбужденного состояния много меньше неоднородного уширения, но у некоторых молекул (например, у полиенов) они, видимо, сравнимы по величине. Наблюдаемая в спектрах поглощения полиенов интенсивная длинноволновая полоса соответствует электронному переходу в антисимметричное электронно-возбужденное состояние 1B_u . Немного ниже на шкале энергий лежит симметричное электронно-возбужденное состояние 1A_g , электронный переход в которое из основного состояния запрещен по симметрии [8, 9]. За счет близости по энергии

безызлучательный переход из 1B_u в 1A_g происходит очень быстро; в результате этого спектры поглощения полиенов остаются достаточно широкими в любых условиях (более 100 см^{-1}).

В настоящей работе мы использовали гауссову функцию для аппроксимации формы линий электронно-колебательных переходов, так как предполагали, что их уширение в основном происходит за счет неоднородности окружения (или взаимодействия с фононами среды). В этом приближении форма полосы поглощения для одного электронного перехода может быть вычислена с помощью суммирования по всем колебательным подуровням n

$$f(\gamma) = \sum_n (M_{00-en})^2 \exp [-(\gamma - \gamma_{00-en})^2 / \Gamma_{00-en}^2], \quad (5)$$

γ_{00-en} – частота электронно-колебательного перехода $00-en$, Γ_{00-en} – параметр, характеризующий его неоднородное уширение. С теоретической точки зрения для полиенов следовало бы использовать лоренцову форму линий для колебательных подуровней, но наши расчеты показали, что гауссова форма линии лучше воспроизводит экспериментально наблюдаемые спектры. Это связано с тем, что в действительности для всех молекул следует применять не лоренцову и не гауссову форму линии, а их комбинацию, так как оба уширяющих фактора (уширение за счет времени жизни электронно-возбужденного состояния и неоднородное уширение) действуют одновременно.

Наши численные расчеты показали, что при совместном действии этих двух типов уширения форма линии, наблюдаемая на экране дисплея, трудно отличима от гауссовой и заметно отличается от лоренцовой. Поэтому все спектры, приведенные ниже, рассчитаны по формуле (5). Величина параметра Γ_{00-en} варьировалась (проводились расчеты спектра с несколькими величинами Γ_{00-en}) и выбиралось такое его значение, при котором вычисленный спектр визуально был более всего похож на экспериментальный.

В настоящей работе геометрия основного состояния вычислялась методом молекулярной механики MMP2 [10] по программе PCMODEL [11] и полуэмпирическими квантово-химическими методами MNDO [12], AM1 [13] и PM3 [14] по программе MOPAC (версия 6). Результаты, полученные четырьмя методами, близки. Частоты колебаний и формы масс-взвешенных нормальных ядерных координат вычислялись методами MNDO, AM1 и PM3 и с помощью различных наборов эмпирических силовых постоянных. В последнем случае в качестве исходного использовался следующий набор силовых постоянных: $F(\text{ординарных связей}) = 5.0$, $F(\text{полупорных связей}) = 7.0$, $F(\text{двойных связей}) = 8.0$, $F(\text{валентная связь-валентная связь в сопряженных системах}) = 2.0$ мдин/Å, $F(\text{валентных углов}) = 0.5$, $F(\text{ва-$

лентных углов в ароматических циклах) = 0.9 мдин Å рад $^{-2}$, $F(\text{валентная связь-валентный угол}) = 0.3$ мдин/рад. Далее эти значения варьировались разными способами так, чтобы расхождение вычисленных и экспериментальных значений колебательных частот не превышало 50 см^{-1} . В результате мы получили большое число наборов силовых постоянных и собственных векторов для форм масс-взвешенных нормальных координат. С каждым из них, а также с формами колебаний из квантово-химических расчетов были вычислены геометрические параметры возбужденного состояния, интенсивности колебательных подуровней и форма полосы поглощения в растворе. Различные силовые поля были использованы для изучения влияния формы колебаний на результаты расчетов.

Производные энергии электронного перехода по масс-взвешенным нормальным координатам были вычислены методом CNDO/S [15] с помощью численного дифференцирования. При проведении расчетов для цианинов значения резонансных интегралов были уменьшены, согласно [16, 17], так как в противном случае энергии электронных переходов получаются завышенными. В КВ были включены все однократно-возбужденные $\pi\pi^*$ -электронные конфигурации. Мы исследовали влияние числа конфигураций в КВ на величину производных (увеличивали и уменьшали число конфигураций во много раз, использовали методику отбора конфигураций, описанную нами ранее [18]). По нашим данным в КВ достаточно включить 15 - 20 конфигураций, чтобы получить достаточно точные результаты. Дальнейшее увеличение числа конфигураций, включенных в КВ, меняет геометрические параметры и интенсивности колебательных подуровней незначительно, хотя при этом происходят существенные изменения значений вычисленных энергий и дипольных моментов электронных переходов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

а) *Геометрия молекул в электронно-возбужденных состояниях.* В таблице приведены межатомные расстояния в основном и первых двух электронно-возбужденных состояниях полиенов и полицианинов (у полицианинов первое электронно-возбужденное состояние является аналогом второго у полиенов, а второе – аналогом первого). Из этих данных видно существенное различие в изменении геометрии при электронном возбуждении у этих двух классов органических соединений. Для полиенов характерны очень сильные изменения в длинах связей, а у полицианинов эти изменения в несколько раз меньше. Следует отметить и существенное различие в изменении валентных углов. У полиенов изменения валентных углов C–C–C не превышают 2° при $n > 0$. У полицианинов изменения этих геометрических параметров

Геометрия полиенов и цианиновых красителей в основном и электронно-возбужденных состояниях (в скобках приведены максимальные изменения валентных углов C–C–H и C–C–C при электронном возбуждении, град)

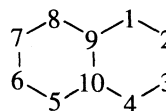
Состояние	Межатомные расстояния, Å*				
полиены					
n = 0					
S ₀	1.345	1.465			
S ₁ (¹ A _g ⁻)	1.436	1.442	(4.2, 3.1)		
S ₂ (¹ B _u ⁺)	1.408	1.416	(2.0, 1.8)		
n = 1					
S ₀	1.345	1.465	1.345		
S ₁ (¹ A _g ⁻)	1.417	1.430	1.426	(2.8, 1.7)	
S ₂ (¹ B _u ⁺)	1.390	1.418	1.410	(2.1, 1.2)	
n = 2					
S ₀	1.345	1.465	1.356	1.463	
S ₁ (¹ A _g ⁻)	1.395	1.420	1.418	1.426	(1.4, 0.9)
S ₂ (¹ B _u ⁺)	1.376	1.421	1.415	1.403	(0.9, 0.1)
n = 3					
S ₀	1.345	1.465	1.356	1.463	1.357
S ₁ (¹ A _g ⁻)	1.392	1.411	1.403	1.422	1.408
S ₂ (¹ B _u ⁺)	1.371	1.411	1.402	1.419	1.419
цианины					
n = 1					
S ₀	1.355	1.410			
S ₁ (¹ B ₂)	1.357	1.446	(3.1, 9.4)		
S ₂ (¹ A ₁)	1.357	1.478	(1.6, 2.4)		
n = 2					
S ₀	1.360	1.406	1.408		
S ₁ (¹ B ₂)	1.367	1.430	1.413	(2.7, 9.2)	
S ₂ (¹ A ₁)	1.360	1.470	1.398	(2.0, 2.1)	
n = 3					
S ₀	1.364	1.399	1.414	1.404	
S ₁ (¹ B ₂)	1.366	1.428	1.412	1.412	(2.2, 9.1)
S ₂ (¹ A ₁)	1.365	1.462	1.399	1.406	(1.7, 1.8)

* Приведены последовательно расстояния между атомами 1–2, 2–3 и т.д.

достигают 9°. Так, у полицианина с $n = 2$ валентные углы в сопряженной цепочке из N–C и C–C связей N–C1–C2, C1–C2–C3 и C2–C3–C4 в основном состоянии равны соответственно 127.7, 123.2 и 124.9°, в электронно-возбужденном состоянии $S_1(^1B_2)$ – 130.5, 119.1 и 115.7°, в электронно-возбужденном состоянии $S_2(^1A_1)$ – 126.3, 121.2 и 122.8°. Основное изменение валентных углов ло-

кализовано в центре полиеновой цепочки полицианина.

У нафталина при переходе в первое синглетное электронно-возбужденное состояние $1B_{1u}$ происходит следующее изменение геометрии:



связь C_9-C_{10} удлиняется на $0.083 \text{ \AA}$, связи C_1-C_2 , C_3-C_4 , C_5-C_6 и C_7-C_8 удлиняются на $0.040 \text{ \AA}$, связи C_1-C_9 , C_8-C_9 , C_4-C_{10} и C_5-C_{10} укорачиваются на $0.028 \text{ \AA}$, связи C_2-C_3 и C_6-C_7 укорачиваются на $0.016 \text{ \AA}$; максимальное изменение валентных углов $C-C-C$ равно 1.8° , максимальное изменение валентных углов $C-C-H$ равно 2.0° . При электронном переходе во второе синглетное электронно-возбужденное состояние ${}^1B_{2u}^+$: связь C_9-C_{10} удлиняется на $0.007 \text{ \AA}$, связи C_1-C_2 , C_3-C_4 , C_5-C_6 и C_7-C_8 удлиняются на $0.044 \text{ \AA}$, связи C_1-C_9 , C_8-C_9 , C_4-C_{10} и C_5-C_{10} укорачиваются на $0.012 \text{ \AA}$, связи C_2-C_3 и C_6-C_7 укорачиваются на $0.035 \text{ \AA}$; максимальное изменение валентных углов $C-C-C$ равно 1.7° , максимальное изменение валентных углов $C-C-H$ равно 1.5° .

Из этих данных видно, что при электронном возбуждении появляется слабое альтернирование длин валентных связей. Какой-либо зависимости от использованного силового поля в этих расчетах обнаружено не было. Это свидетельствует о том, что отобранных нами нормальных координат (для нафталина 12) достаточно для количественного воспроизведения изменений геометрии при электронном возбуждении.

Расчеты изменения геометрии, которые происходят при электронном возбуждении антрацена, привели к близким качественным результатам, но количественные значения изменений геометрических параметров немного меньше. Возбуждение как бы размазывается по молекуле.

б) *Интенсивности колебательных подуровней разрешенных электронных переходов.* Проведенные нами расчеты колебательных подуровней разрешенных электронных переходов (1B_u у полиенов, второй электронный переход у нафталина, длинноволновый электронный переход у антрацена) показали очень сильную зависимость результатов от использованных форм нормальных колебаний. Относительно слабая зависимость была обнаружена только для наиболее интенсивных колебательных подуровней (интенсивность меняется не более чем на 20 - 30%). Для колебательных подуровней средней интенсивности (20 - 50% от наиболее интенсивных) эти изменения достигают 100 - 200%, для слабых колебательных подуровней изменения достигают 1000%, т.е. расчеты с разными формами нормальных колебаний дают величины, которые могут отличаться даже по порядку величины. Такие большие расхождения в вычисленных интенсивностях при относительно небольших различиях в формах нормальных колебаний происходят из-за перераспределения вкладов от различных естественных координат в нормальное колебание, которое в свою очередь приводит к перераспределению интенсивностей между колебательными подуровнями с близкими энергиями.

Наиболее сильное перераспределение интенсивностей происходит между колебаниями валентных связей SS и валентных углов SSH и HCH . Эти колебания лежат в одной области на шкале энергий. При деформационных колебаниях происходят небольшие изменения межатомных расстояний и именно за счет этих изменений деформационные колебания черпают свою интенсивность. Мы проводили расчеты для модельных деформаций валентных углов без изменения межатомных расстояний и получили значения интенсивности, близкие к нулю. Расчеты с разными силовыми полями приводят к заметно различным вкладам изменений межатомных расстояний в деформационные колебания и изменений вкладов валентных углов в валентные колебания. За счет этого вычисленные интенсивности варьируются в широком диапазоне значений.

в) *Форма полос поглощения в растворах.* На рис. 1 - 4 показаны результаты расчетов формы полос в спектрах поглощения всех перечисленных выше соединений по формуле (5). Для нафталина приведены результаты расчета для второго электронного перехода, так как первый электронный переход имеет очень маленькую интенсивность во франк-кондоновском приближении

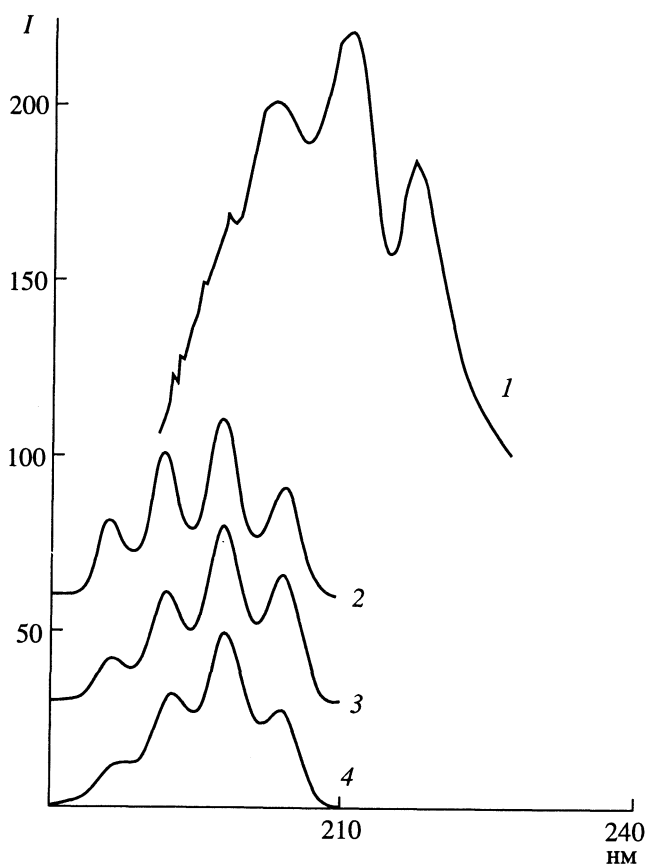


Рис. 1. Спектры поглощения бутадиена: 1 – эксперимент [19], 2 - 4 – результаты расчета с различными формами колебаний, $\Gamma = 550 \text{ см}^{-1}$.

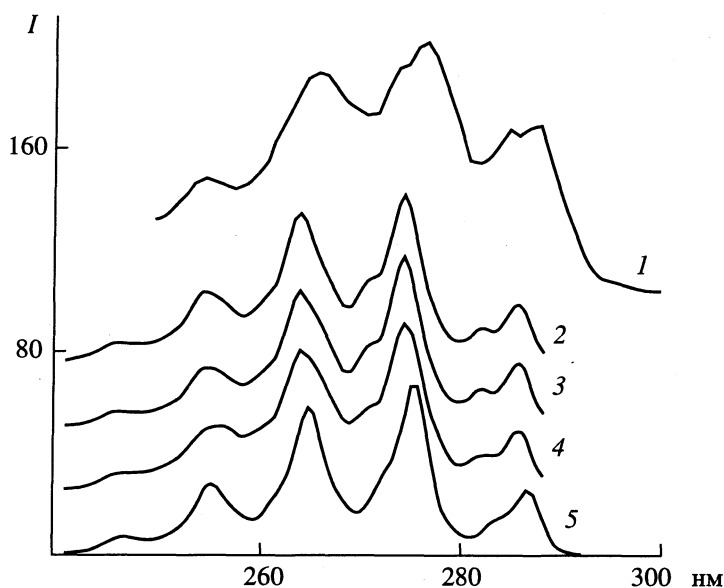


Рис. 2. Спектры поглощения нафталина: 1 – эксперимент [20, 21], 2 - 5 – результаты расчета с различными формами колебаний, $\Gamma = 175 \text{ см}^{-1}$.

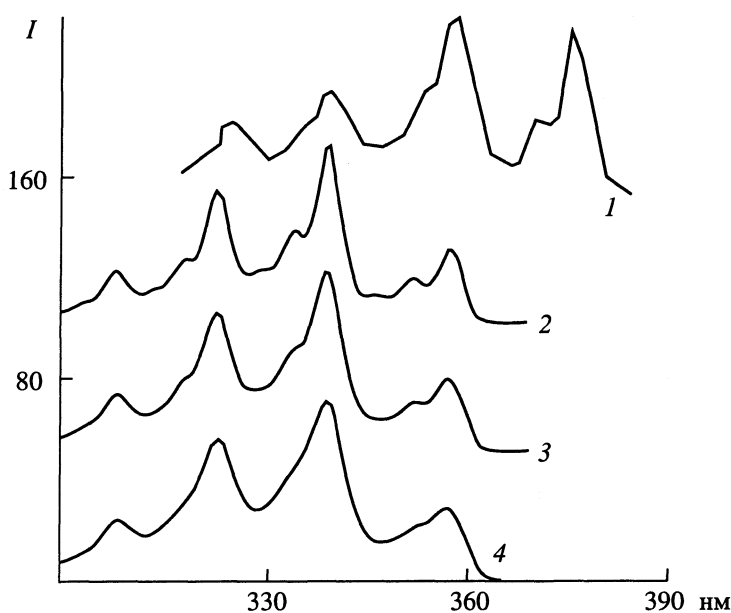


Рис. 3. Спектры поглощения антрацена: 1 – эксперимент [20, 21], 2 - 4 – результаты расчета с различными формами колебаний, $\Gamma = 175 \text{ см}^{-1}$.

и интенсивность его колебательных подуровней в значительной степени, а возможно, и в основном, определяется вибранным взаимодействием, т.е. производными дипольного момента электронного перехода по нормальным ядерным координатам. Из данных, приведенных на рис. 1 - 4, видно хорошее согласие с экспериментом и слабую зависимость вычисленных форм полос поглощения от использованного силового поля. Последнее легко объяснить: при вычислении формы достаточно широких полос поглощения перераспределение интенсивностей между относительно близ-

ко расположенными колебательными подуровнями перестает быть существенным, так как нас интересует лишь суммарная величина.

Результаты наших расчетов позволяют проанализировать механизм уширения спектральных линий в растворах. Колебательная структура длинноволновой полосы в спектрах поглощения полиенов определяется в основном полностью симметричными валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ (одним или двумя) с частотами $1400 - 1600 \text{ см}^{-1}$, кроме них небольшие вклады вносят полностью симметричные валентное колебание одинарных

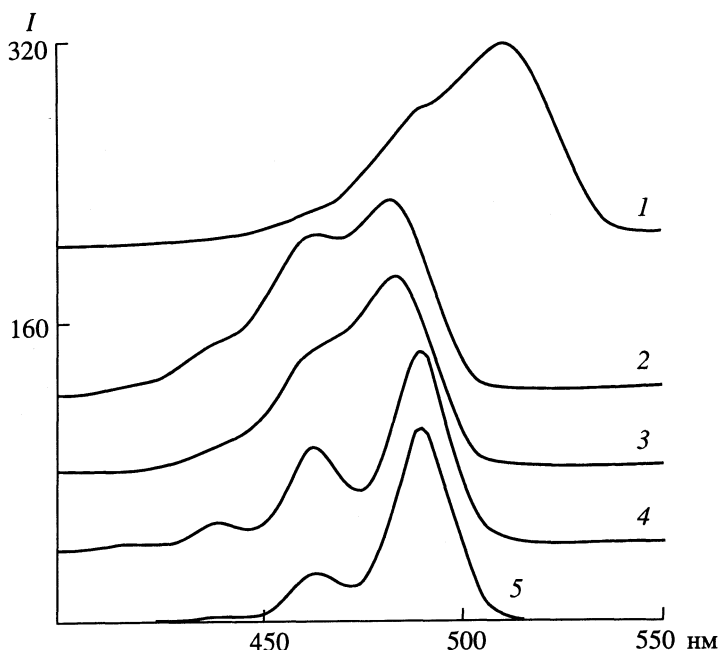


Рис. 4. Спектры поглощения цианинового красителя: 1 – эксперимент [21], 2 - 4 – результаты расчета с различными формами колебаний, 2 и 3 – с учетом всех колебательных мод, 4 и 5 – без учета полностью симметричного деформационного колебания, $\Gamma = 225 \text{ см}^{-1}$.

связей С–С и деформационные колебания ССН и НСН с частотами в области $1100 - 1500 \text{ см}^{-1}$. В спектрах, которые наблюдаются экспериментально в растворах, их не удается разрешить, поэтому их влияние в основном сводится к увеличению ширины подуровней наблюдаемой колебательной структуры.

У нафталина (второй электронный переход) и у антрацена (длинноволновый электронный переход) существенный вклад в форму полосы поглощения вносят 2 - 3 полностью симметричных валентных колебания в области $1400 - 1500 \text{ см}^{-1}$ и полностью симметричное деформационное колебание С–С–С в области 400 см^{-1} . Значение $\Gamma_{00-\text{en}}$ у этих соединений невелико, и все колебательные подуровни достаточно хорошо видны в спектре.

У цианинов (длинноволновый электронный переход) основной вклад в форму полосы поглощения вносят два полностью симметричных колебания одновалентное с частотой в области 1300 см^{-1} , а также деформационное колебание с частотой в области 400 см^{-1} . Наличие последнего приводит к смазыванию колебательной структуры в наблюдаемом спектре поглощения.

Представляет интерес сопоставить колебательную структуру в спектрах поглощения полиенов и цианинов. У полиенов в основном состоянии наблюдается четко выраженное альтернирование длин связей между атомами углерода. При электронном переходе в состояние 1B_u эти межатомные расстояния очень сильно изменяются, длины связей С–С уменьшаются, а длины связей С=С уве-

личиваются, альтернирование почти пропадает. Вектор изменения геометрии при электронном возбуждении (компоненты этого вектора равны смещениям атомных ядер при электронном возбуждении) близок вектору формы полностью симметричного нормального колебания валентных связей С=С, поэтому этот вектор вносит основной вклад в наблюдаемую колебательную структуру полосы поглощения, для него $\Delta = 1.2 - 1.5$. Такая большая величина Δ приводит к тому, что в спектре наблюдается колебательная прогрессия с тремя четко выраженными максимумами.

У цианинов в основном состоянии длины валентных связей между атомами углерода выровнены и при электронном возбуждении их длины меняются относительно слабо, наибольшее значение Δ для полностью симметричного валентного колебания равно 0.7, для остальных валентных колебаний Δ не превышает 0.3. В отличие от полиенов, при электронном возбуждении цианинов сильно меняются валентные углы в центральной части полиеновой цепочки. Это приводит к появлению в спектре поглощения колебательной прогрессии для полностью симметричного деформационного колебания С–С–С ($\Delta = 1.0 - 1.2$). Чтобы выяснить его роль, мы провели расчеты формы полосы поглощения с учетом и без учета этого колебания (рис. 4). Из этих данных видно, что роль колебательной прогрессии от этого деформационного колебания сводится к смазыванию колебательной структуры более высокочастотного

полносимметричного валентного колебания валентных связей между атомами углерода и уширению полосы поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, форму полос в электронных спектрах поглощения органических красителей можно рассчитать с достаточной точностью, используя комбинацию силового поля молекулы и квантово-химического расчета энергии электронного возбуждения. В настоящей работе мы это проделали лишь для ряда простых молекул, но полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы о происхождении уширения полос поглощения органических красителей в растворах. Следует выделить три главных фактора: 1) высокочастотная колебательная прогрессия от валентных колебаний, 1400 - 1600 см^{-1} ; 2) низкочастотная колебательная прогрессия от деформационных колебаний, около 400 см^{-1} ; 3) собственная ширина линий и неоднородное уширение (на другом языке, взаимодействие с колебаниями среды).

Первый фактор является основным. Именно прогрессия от валентного колебания с частотой 1400 - 1600 см^{-1} определяет ширину полосы поглощения и наблюдаемую колебательную структуру. Колебательную структуру от низкочастотной колебательной прогрессии наблюдать практически можно лишь в конденсированной ароматике. В красителях она полностью смазывается за счет третьего фактора. Таким образом, второй и третий факторы лишь смазывают колебательную структуру от первого фактора. Вторым фактором является весьма существенным, он уширяет полосу поглощения на несколько сотен см^{-1} , в то время как третий фактор, видимо, лишь на 100 - 200 см^{-1} . Один третий фактор не может полностью смазать колебательную структуру от высокочастотной колебательной прогрессии. Поэтому у полиенов всегда хорошо разрешима колебательная структура длинноволновой полосы поглощения. Лишь при совместном действии второй и третий факторы могут превратить спектр поглощения в широкую бесструктурную полосу. Если у красителя наблюдается колебательная прогрессия с относительно узкими линиями (150 - 200 см^{-1}), то скорее всего у него при электронном возбуждении не происходит заметного изменения валент-

ных углов и в его спектре поглощения нет прогрессии от низкочастотного деформационного колебания. И наоборот, широкая бесструктурная полоса свидетельствует о заметном изменении валентных углов при возбуждении и наличии в спектре прогрессии от деформационного колебания.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант 93-03-4918) за финансовую поддержку настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Griffiths J. // Dyes and Pigments. 1989. V. 10. P. 123.
2. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989.
3. Reinsch M., Howeler U., Klessinger M. // J. Mol. Struct., Theochem. 1988. V. 167. P. 301.
4. Reinsch M., Klessinger M. // J. Phys. Org. Chem. 1990. V. 3. P. 81.
5. Ohno K. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 64. P. 560.
6. Ohno K. // Ibid. 1980. V. 70. P. 526.
7. Кулин И.Ф., Терпугова А.Ф., Чеглоков Е.И. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 41. С. 770.
8. Schulten K., Karplus M. // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 14. P. 305.
9. Schulten K., Ohmine I., Karplus M. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 4422.
10. Kao I., Allinger N.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 975.
11. PCMODEL. Serena Software. Bloomington. IN. USA.
12. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.
13. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // Ibid. 1985. V. 107. P. 3902.
14. Stewart J.J.P. // J. Comp. Chem. 1989. V. 10. P. 221.
15. Del Bene J., Jaffe H.H. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 1507.
16. Honig B., Greenberg A., Dinur U. et al. // Biochemistry. 1976. V. 15. P. 4593.
17. Dinur U., Honig B., Schultren // Chem. Phys. Lett., 1980. V. 72. P. 493.
18. Baskin I.I., Burshtein K.Ya., Bagatur'yants A.A. et al. // J. Molec. Str. 1992. V. 274. P. 93.
19. McDiarmid R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 514.
20. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules / Ed by I.B. Berlman. N.Y.; L.: Acad. Press, 1965.
21. Fabian J., Hartmann H. Light Absorbition of Organic Colorants. Berlin: Springer Verlag, 1980.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.117+535.338.42

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФТОРИДОВ ГАЛЛИЯ,
ИЗОЛИРОВАННЫХ В ТВЕРДОМ АРГОНЕ

© 1994 г. С. Б. Осин, Е. Д. Самсонова, В. Ф. Шевельков

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

Поступила в редакцию 13.12.93 г.

Изучены ИК-спектры продуктов, образующихся при соконденсации атомарного пучка галлия с молекулами фтора и избытком аргона на охлаждаемую до 10 - 16 К подложку. Показано, что основными первичными продуктами реакций являются молекулы GaF_3 , GaF_2 , Cd_2F_2 , GaF . Определены частоты колебаний молекулы GaF_2 и установлено, что она имеет угловое строение симметрии C_{2v} с валентным углом, близким к 120° . Угол $\text{F}-\text{Ga}-\text{F}$ в ромбическом димере Ga_2F_2 оценен в 83° . Обсуждено отнесение полос к изомерам Ga_2F_2 и другим фторидам галлия. Кратко рассмотрены механизмы матричных реакций.

Инфракрасный спектр продуктов реакции галлия с фтором изучался ранее в работе [1]. Авторы зарегистрировали несколько полос, из которых надежно отнесли только две – 595 см^{-1} (GaF) и 748 см^{-1} ($\nu_3(\text{GaF}_3)$). Полоса 547 см^{-1} была связана с димером Ga_2F_2 , строение которого не обсуждалось. Плохоспроизводимые полосы 633 и 664 см^{-1} остались неидентифицированными. В то же время полученные нами данные по реакциям галогенов с металлами IIIA группы в инертных матрицах [2 - 4] позволяют предположить, что при взаимодействии атомов Ga с молекулами F_2 , наряду с GaF и GaF_3 , в матрице могут образовываться и другие продукты, в частности, молекулы дифторида галлия, поскольку во всех случаях при реакциях $\text{Me}^{\text{III}} + \text{NaI}_2$ образовывались также и дигалогениды.

Результаты исследований реакций щелочных металлов с галогенами в матрицах [5 - 8] тоже свидетельствуют об образовании в процессе соосаждения реагентов молекул MeNaI_2 , причем ионного строения $\text{Me}^+\text{NaI}_2^-$, содержащих фрагмент NaI_2^- , подобный присутствующему в щелочноборатных стеклах [9]. Хотя такого рода ионные пары в случае реакций металлов IIIA группы с Cl_2 , Br_2 и I_2 нами не наблюдались, полностью исключить возможность их образования в системе $\text{Ga} + \text{F}_2$ было нельзя. Не вполне ясным оставался также вопрос о строении димера Ga_2F_2 . По аналогии с димерами фторидов щелочных металлов [10], Al_2F_2 [11] и Tl_2F_2 [12] в матрицах следует ожидать, что Ga_2F_2 должен иметь строение симметрии D_{2h} , однако отнесение полос 358 и 319 см^{-1} , зарегистрированных в [13] при исследовании продуктов взаимодействия Ga с HF в матрице из аргона, к колебаниям ν_5 и ν_6 ромбического димера Ga_2F_2 нуждалось в подтверждении, тем бо-

лее, что в [1] к димеру такого же строения была отнесена другая полоса.

Одной из принципиальных проблем является проблема частот деформационных колебаний, существующая для всего класса дигалогенидов металлов IIIA подгруппы. Эти частоты, с одной стороны, дают максимальный вклад в колебательные статистические суммы, с другой стороны, плохо поддаются как теоретическому, так и экспериментальному определению. Попытки зарегистрировать колебания $\nu_2(\text{GaCl}_2)$ в далекой инфракрасной области [3] к успеху не привели, по-видимому, как вследствие низкой интенсивности этой полосы, так и вследствие низкой чувствительности аппаратуры, используемой для регистрации спектров в этой области. Тем не менее представлялось, что шансы получить информацию о частоте ν_2 молекулы GaF_2 , как возможного продукта реакции галлия с фтором, предпочтительнее хотя бы потому, что значение частоты ν_2 и ее интенсивность в этом случае должны быть самыми высокими по сравнению с другими дигалогенидами галлия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методика эксперимента в целом не отличались от используемых ранее [2 - 4]. Матрицы формировались при соосаждении атомарного пучка металла, молекул фтора и избытка аргона на охлаждаемую до 10 - 16 К отражающую подложку в течение 1 - 3 ч. Галлий испаряли из графитовой эффузионной ячейки, нагреваемой до $1100 - 1200^\circ\text{C}$. Фтор подавали через отдельный ввод через тонкий натекатель, его поток подбирали экспериментально по появлению в спектре полос продуктов. Скорость подачи матричного газа (аргона) варьировали в пределах 3 - 15 ммоль/ч.

При исследовании в области валентных колебаний $\text{Ga}-\text{F}$ ($1000 - 400\text{ см}^{-1}$, спектрофотометр

“Хитачи-225”, спектральная ширина щели $0.8 - 2.0 \text{ см}^{-1}$), где аппаратура позволяла регистрировать спектры с достаточно высоким разрешением, применяли изотопозамещение по галлию с использованием образцов ^{69}Ga и ^{71}Ga с обогащением 99.6%. Для исследований в далекой ИК-области ($400 - 30 \text{ см}^{-1}$, спектрофотометр FIS-3, спектральная ширина щели $1 - 8 \text{ см}^{-1}$) использовали только галлий естественного изотопного состава, поскольку изотопные сдвиги по галлию в этой области для фторидов галлия разного состава лежат по нашим оценкам в пределах 1 см^{-1} и не могут быть разрешены при работе в условиях, необходимых для получения удовлетворительного отношения сигнала к шуму. К сожалению, область $100 - 30 \text{ см}^{-1}$ практически непригодна для регистрации матричных спектров как вследствие низкой чувствительности аппаратуры, так и вследствие присутствия в ней полос либрационных и фононных колебаний.

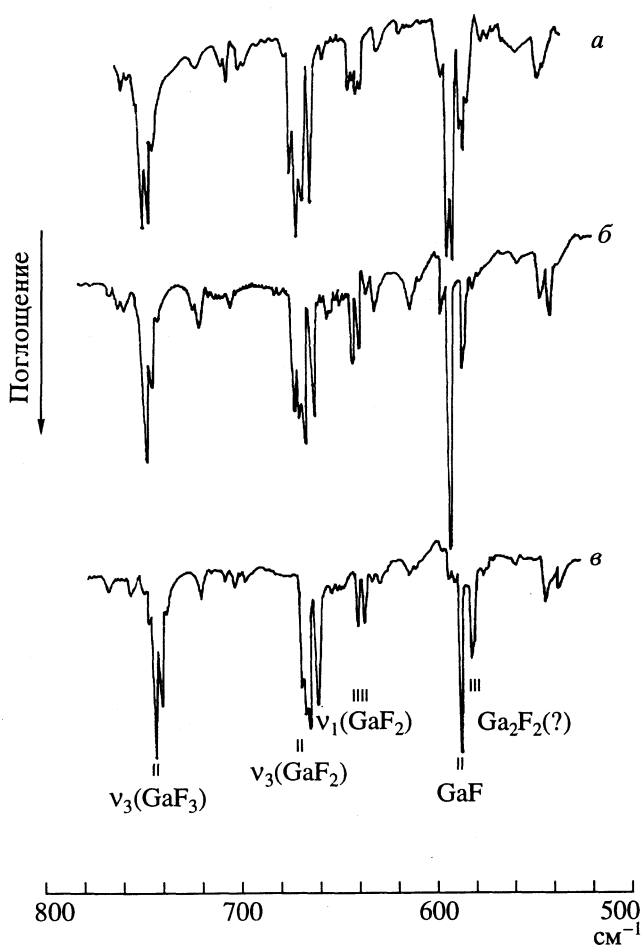


Рис. 1. Спектры поглощения продуктов реакции атомов Ga с молекулами F_2 в аргоновых матрицах в средней ИК-области: а – $^{69,71}\text{Ga} + \text{F}_2$; б – $^{69}\text{Ga} + \text{F}_2$; в – $^{71}\text{Ga} + \text{F}_2$.

Следует особо отметить, что спектры в двух указанных областях регистрировали на разных спектрофотометрах и с использованием аналогичной, но разной криогенной аппаратуры, а следовательно, от разных матриц. Поскольку сформировать матрицы, идентичные по составу и содержанию продуктов, практически невозможно, относительные интенсивности полос в разных спектральных диапазонах могут отличаться, что приводит к существенной потере полезной информации, связанной с корреляцией интенсивностей полос, принадлежащих даже одним и тем же молекулам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Средняя инфракрасная область. На рис. 1а представлен спектр продуктов реакции $\text{Ga} + \text{F}_2/\text{Ar}$, зарегистрированный в области валентных колебаний Ga–F при испарении галлия естественного изотопного состава. В нем присутствуют: интенсивные мультиплеты в области $590, 670, 746 \text{ см}^{-1}$, две полосы с дублетной структурой в области 640 см^{-1} и полоса средней интенсивности 584 см^{-1} . В ряде полученных спектров зарегистрированы еще четыре полосы: $545, 540, 357, 319 \text{ см}^{-1}$. Волновые числа наблюдаемых полос и их отнесение приведены в таблице.

Полоса в области 746 см^{-1} была отнесена в [1] к дважды вырожденному колебанию $\nu_3(\text{GaF}_3)$, поскольку она доминировала в спектре, зарегистрированном после изоляции в аргоне перегретого пара над GaF_3 , т.е. в условиях, когда основным компонентом пара является мономер трифторида галлия. Эта полоса в нашем спектре, как и в [1], проявляется в виде триплета, две компоненты которого относятся к изотопомерам $^{69}\text{GaF}_3$ и $^{71}\text{GaF}_3$. Третья, более низкочастотная компонента, связана, по-видимому, с матричным расщеплением основной полосы, поскольку в ней также наблюдается изотопный сдвиг по галлию. Величина изотопного расщепления хорошо согласуется с рассчитанной в приближении “разделения высоких и низких частот” для плоской конфигурации GaF_3 симметрии D_{2h} . О плоском или близком к нему строении GaF_3 свидетельствует также отсутствие в области валентных частот полосы, которую можно было бы отнести к полностью симметричному колебанию ν_1 . Этот вывод полностью согласуется с результатами структурных исследований [14].

Интенсивная полоса в области 590 см^{-1} без сомнения должна быть отнесена к двухатомной молекуле GaF. Двухатомные молекулы образуются во всех системах $\text{Ga} + \text{Hal}_2/\text{Ar}$ [2 - 4], кроме того, наблюдаемая изотопная структура по галлию совпадает с рассчитанной как по интенсивностям, так и по положениям компонент.

Полосы в области 670 и 640 см^{-1} располагаются в спектре между полосами $\nu_3(\text{GaF}_3)$ и $\nu(\text{GaF})$ и, по аналогии со спектрами систем

$\text{Ga} + \text{Hal}_2/\text{Ar}$ [2 - 4], их можно отнести к валентным колебаниям ν_3 и ν_1 в молекуле GaF_2 . Однако в данном случае такое отнесение не является очевидным, поскольку обе полосы имеют довольно сложный контур, который нельзя объяснить только наложением компонент изотопной структуры по галлию.

Полоса в области 670 см^{-1} проявляется в спектре системы $^{69,71}\text{Ga} + \text{F}_2/\text{Ar}$ в виде плохо разрешенного триплета, в котором значение максимума третьей (низкочастотной) компоненты совпадает с частотой деформационного колебания молекулы CO_2 в газовой фазе (полоса ν_2 молекул CO_2 , присутствующих в атмосфере, всегда наблюдается в наших спектрах за счет разности хода лучей в каналах образца и сравнения спектрального прибора). Тот факт, что третья компонента не связана с колебаниями молекул, содержащих атом Ga, подтверждается и тем, что при изотопозамещении атома ^{69}Ga на ^{71}Ga ее максимум не смещается. Поэтому только две компоненты полосы в области $670 - 671.9$ и 669.5 см^{-1} могут быть связаны с колебаниями изотопомеров GaF_2 .

В спектрах продуктов реакции атомов моноизотопного ^{69}Ga с молекулами фтора (рис. 16) полоса в области 670 см^{-1} также состоит из трех компонент, хотя соотношение интенсивностей двух высокочастотных компонент заметно изменяется (уменьшается интенсивность средней относительно высокочастотной). В данном случае присутствие в спектре двух компонент полосы ν_3 , по нашему мнению, может быть связано с ее матричным расщеплением, наблюдаемым также и в случае $\nu_3(\text{GaF}_3)$. При изотопозамещении ^{69}Ga на ^{71}Ga обе компоненты матричного расщепления сдвигаются на $\sim 2.8\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область и практически полностью перекрываются с полосой $\nu_2(\text{CO}_2)$ (г. ф.), так что удается зафиксировать только частоту высокочастотной компоненты, проявляющейся в виде плеча.

Из частот колебаний ν_3 молекул $^{69}\text{GaF}_2$ и $^{71}\text{GaF}_2$ в гармоническом приближении рассчитано значение валентного угла в молекуле GaF_2 . Полученная величина $120 \pm 10^\circ$ хорошо согласуется как с известными оценками для дигалогенидов металлов IIIA подгруппы [15], так и с рассчитанными нами на основании спектральных данных значениями валентных углов в молекулах $\text{Me}^{\text{III}}\text{Hal}_2$ [2 - 4].

К колебаниям ν_1 молекул GaF_2 могут быть отнесены полосы, присутствующие в спектрах в области 640 см^{-1} . Во-первых, относительное расстояние этих полос от $\nu_3(\text{GaF}_2)$ такое же, как и в случае других дигалогенидов галлия. Во-вторых, измеренное соотношение интенсивностей компонент дублетов (таблица) в спектрах системы $^{69,71}\text{Ga} + \text{F}_2/\text{Ar}$ ($\sim 3 : 2$) хорошо согласуется с теоретическим для колебаний молекул, содержащих один атом галлия (с учетом содержания изотопов галлия в естественной смеси). В-третьих, изотоп-

Частоты колебаний (см^{-1}) фторидов галлия (I – $^{69,71}\text{Ga}$, II – ^{69}Ga , III – ^{71}Ga), синтезированных в матрицах из аргона

I	II	III	Отнесение
746.6	746.6	743.6	$\nu_3(\text{GaF}_3)$
743.8	744.5	741.6	
741.7			
671.9	671.9	669.1	$\nu_3(\text{GaF}_2)$
669.4	669.5	666.9	
667.4	667.3	667.5	
661.2	661.2	661.2	$\nu_2(\text{CO}_2)$ (г. ф.)
642.1	642.0	–	$\nu_1(^{69}\text{GaF}_2)$
641.0	–	640.9	$\nu_1(^{71}\text{GaF}_2)$
639.0	638.9	–	$\nu_1(^{69}\text{GaF}_2)$
638.8	–	637.8	$\nu_1(^{71}\text{GaF}_2)$
590.5	590.5	–	^{69}GaF
588.6	–	588.6	^{71}GaF
585.2	585.2	–	$\nu_3(\text{Ga}_2\text{F}_2) (D_{\infty h})?$
583.7	–	–	
583.3	–	583.2	
545	545.0	543.5	$\text{Ga}_2\text{F}_2 (C_{2h})?$
540	540.0	538.5	$\text{Ga}_2\text{F}_2 (C_{\infty v})?$
389			?
384			$\nu_4(\text{SiF}_4) (2\nu_2/\nu_4(\text{GaF}_3))$
377/373			$\text{Ga}_x\text{F}_y?$
356			$\nu_5(\text{Ga}_2\text{F}_2) (D_{2h})$
326			$(\text{GaF})_3?$
319			$\nu_6(\text{Ga}_2\text{F}_2) (D_{2h})$
260, 226			$\text{Ga}_x\text{F}_y?$
203			?
196			$\nu_2(\text{GaF}_3)$
186			$\nu_4(\text{GaF}_3)$
158			$\nu_2(\text{GaF}_2)?$
125			?

ное расщепление по галлию между компонентами дублетов составляет 1.1 см^{-1} и точно совпадает с рассчитанным в приближении “разделения высоких и низких частот” для колебания ν_1 молекулы GaF_2 симметрии C_{2v} с валентным углом 120° . Присутствие в спектрах систем $^{69}\text{Ga} + \text{F}_2/\text{Ar}$ и $^{71}\text{Ga} + \text{F}_2/\text{Ar}$ двух полос, а в спектре системы $^{69,71}\text{Ga} + \text{F}_2/\text{Ar}$ соответственно двух дублетов, связанных с колебаниями ν_1 молекул GaF_2 , обусловлено, скорее всего, тем же матричным расщеплением, что и в случае полосы ν_3 . По соотношению интенсивностей полос ν_3 и ν_1 был оценен угол $\text{F}-\text{Ga}-\text{F}$, который оказался близким к рассчитанному из данных по изотопозамещению, что подтверждает как предложенное отнесение, так и достоверность определения угла.

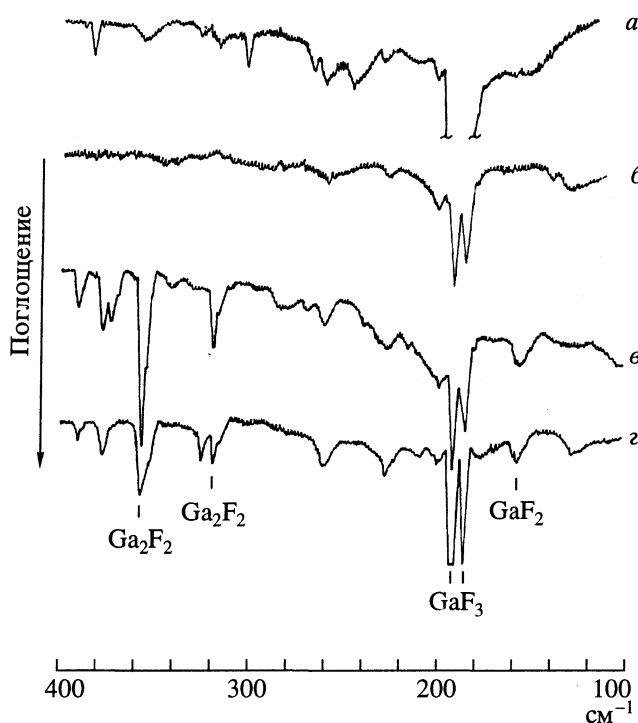


Рис. 2. Спектры поглощения продуктов реакции атомов Ga с молекулами F_2 в аргоновых матрицах в далекой ИК-области: а – избыток фтора, низкое разбавление; б – меньший избыток фтора, большее разбавление; в – повышенное содержание галлия; г – после отжига “в”.

Полоса 585 см^{-1} (природная смесь изотопов галлия) имеет структуру плохо разрешенного триплета с соотношением интенсивностей компонент, характерным для полос молекул, содержащих два эквивалентных атома Ga. Как один из возможных вариантов можно рассматривать отнесение указанной полосы к валентному колебанию ν_3 молекулы Ga_2F_2 линейного симметричного строения. По крайней мере, рассчитанный в таком предположении изотопный сдвиг по Ga между крайними компонентами расщепления (1.8 см^{-1}) хорошо согласуется с измеренным. Полоса 545 см^{-1} пока однозначно не интерпретирована, как и в [11]. Отнесение же ее к Ga_2F_2 в [1] не аргументировано и не может не вызывать сомнений. Очевидно только, что эта полоса, как и полоса 540 см^{-1} , также связаны с молекулами, содержащими галлий, так как при изотопозамещении их максимумы смещаются. Измеренные величины изотопных сдвигов соответствуют расчетному для колебания концевой связи Ga–F. Несимбатность полос 585 , 547 и 540 см^{-1} свидетельствует о том, что все они связаны с разными молекулами. Вариант отнесения приведен в таблице.

Далекая инфракрасная область. На рис. 2а представлен спектр системы Ga + F_2 /Ar с большим относительно галлия избытком фтора и небольшим матричным разбавлением. В нем при-

сутствуют узкие полосы 384 и 302 см^{-1} , широкая интенсивная полоса в области 200 см^{-1} и широкий дублет $260/245\text{ см}^{-1}$. Дальнейшее уменьшение содержания фтора в матрице и увеличение разбавления по аргону (рис. 2б) приводит к исчезновению всех полос, кроме полосы в области 200 см^{-1} , которая проявляется в виде хорошо разрешенного узкого дублета $192/186\text{ см}^{-1}$.

Спектр матрицы с относительно низким содержанием фтора и более высоким содержанием галлия представлен на рис. 2в. В нем кроме указанного дублета $192/186\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы: слабая 389 см^{-1} , более интенсивный дублет $377/373\text{ см}^{-1}$, интенсивные 356 и 319 см^{-1} с неразрешенной структурой, оттененной в красную область, и достаточно широкие слабые 260 , 226 , 203 и 158 см^{-1} . При больших временах формирования матриц в спектре в ряде случаев наблюдалась слабая широкая полоса с максимумом 125 см^{-1} . Отжиг матриц до $30 - 35\text{ К}$ (рис. 2г) в течение $15 - 20$ мин приводит к уменьшению интенсивности полос, 356 , 319 и 158 см^{-1} , исчезновению полосы 373 см^{-1} , появлению полосы 326 см^{-1} , небольшому увеличению интенсивностей полос 260 и 226 см^{-1} и заметному росту интенсивности дублета $192/186\text{ см}^{-1}$.

Дублет $192/186\text{ см}^{-1}$ впервые был обнаружен в спектре продуктов испарения GaF_3 , изолированных в Ar [1], и был отнесен к колебаниям ν_2 и ν_4 молекулы GaF_3 . Это отнесение хорошо согласуется с нашими данными, поскольку, во-первых, как это ясно из исследований в средней ИК-области, трифторид является одним из основных первичных продуктов реакции Ga + F_2 в матрице, и, во-вторых, его концентрация относительно менее фторированных продуктов должна расти с увеличением концентрации фтора, что и наблюдается в эксперименте. По-видимому, в условиях значительного избытка фтора галлий полностью реагирует в приповерхностном “кипящем” слое в процессе соконденсации с образованием трифторида, который является единственным первичным продуктом. В таком случае полоса 384 см^{-1} может быть связана с обертонами колебаний ν_2 и ν_4 . Она присутствует в спектре тогда, когда интенсивность деформационных колебаний GaF_3 достаточно высока, и ее интенсивность изменяется симбатно с дублетом $192/186\text{ см}^{-1}$ при изменении условий формирования матриц. Однако более вероятным является ее отнесение к ν_4 молекулы SiF_4 , появляющейся в качестве примеси. Полосы в области 250 см^{-1} , скорее всего, относятся к продуктам полимеризации $(GaF_3)_2$ или другим многоатомным молекулам Ga_xF_y , которые могут образовываться в процессе соконденсации при больших концентрациях продуктов.

Из полос в спектре системы Ga + F_2 , зарегистрированном в условиях повышенной концентрации Ga (рис. 2в), две – 356 и 319 см^{-1} – наблюда-

лись также и при исследовании реакции $\text{Ga} + \text{HF}/\text{Ar}$ [13] и отнесены к колебаниям димера Ga_2F_2 . Это означает, что в таких условиях с большей вероятностью образуются менее фторсодержащие продукты реакции. В работе [1] предполагалось, что молекулы Ga_2F_2 образуются за счет реакции $\text{Ga}_2 + \text{F}_2 = \text{Ga}_2\text{F}_2$, хотя к ним была отнесена и другая полоса. Такой механизм образования димера можно рассматривать, но только как один из возможных. Известно, что пар над расплавом Ga в используемом температурном интервале моноатомен, следовательно димеры Ga_2 могут образовываться только при конденсации атомов галлия в матрицу. Процессы кластерообразования такого рода наблюдались спектроскопически для многих металлов; однако, как правило, доля образующихся димеров металлов невелика. Для получения значительного количества димеров, как и кластеров большего размера, необходимо гораздо большее увеличение скорости испарения Ga, чем это было реализовано в данном эксперименте (по нашим оценкам, содержание галлия в матрице увеличилось не более, чем вдвое). Поэтому появление полос димеров Ga_2F_2 в ИК-спектре может быть обусловлено и параллельными каналами реакций.

В спектре в средней ИК-области в аналогичных условиях наблюдались полосы GaF_3 , GaF_2 и GaF , причем полоса монофторида была одной из самых интенсивных, поэтому следует заключить (в предположении не очень большого отличия коэффициентов поглощения для полос фторидов галлия разного состава), что один из основных первичных продуктов реакции в этих условиях является GaF , образующийся по схеме $\text{Ga} + \text{F}_2 = \text{GaF} + \text{F}$. Тогда в результате вторичных реакций, протекающей до “замораживания” поступательных степеней свободы, возможно образование и других продуктов, например: $2\text{GaF} = \text{Ga}_2\text{F}_2$, $\text{GaF} + \text{F}_2 = \text{GaF}_3$, $\text{GaF} + \text{F} = \text{GaF}_2$, в частности, Ga_2F_2 . Эта схема, по-видимому, более близка к реальности, тем более, что тримолекулярные процессы (в которых не участвуют атомы инертного газа) значительно менее вероятны, к тому же она не противоречит наблюдаемому набору продуктов.

Поскольку отнесение полос 356 и 319 см^{-1} к колебаниям ν_5 и ν_6 молекулы Ga_2F_2 симметрии D_{2h} хорошо коррелирует также с экспериментальными данными по частотам ν_5 и ν_6 ромбических молекул Al_2F_2 [11], Tl_2F_2 [12], Ga_2Cl_2 и Ga_2Br_2 [4], его следует признать достаточно надежным. В этом случае из полученных значений частот можно оценить в гармоническом приближении поля центральных сил угол $\text{F}-\text{Ga}-\text{F}$, равный 83° . Правильность такой оценки проверена на молекулах Al_2F_2 , для которой есть независимый неэмпирический расчет [16], и молекулах Tl_2F_2 , исследованных электронографически [17]. В обоих

случаях получено удовлетворительное согласие значений угла.

Полоса 158 см^{-1} , наблюдаемая в спектре (рис. 2в), может относиться к деформационному колебанию ν_2 молекулы GaF_2 . Из исследований спектров системы $\text{Ga} + \text{F}_2/\text{Ar}$ в средней ИК-области ясно, что GaF_2 является одним из первичных продуктов реакции, который образуется, скорее всего, в результате непосредственного взаимодействия: $\text{Ga} + \text{F}_2 = \text{GaF}_2$. Если полосы деформационных колебаний GaF_3 отчетливо видны в спектре, то следует ожидать и появления полосы $\nu_2(\text{GaF}_2)$, хотя она должна иметь и более низкую интенсивность, так как интенсивность полос валентных колебаний GaF_2 в средней ИК-области также ниже, чем GaF_3 . Поскольку структура фрагмента GaF_2 в GaF_3 мало отличается от структуры молекулы GaF_2 в матрице (валентный угол практически тот же, а валентные частоты несколько ниже, что, кстати, не противоречит простым ионным представлениям), следует также ожидать, что полоса $\nu_2(\text{GaF}_2)$ должна быть близка или иметь более низкую частоту, чем деформационные частоты GaF_3 . Поэтому предложенное отнесение кажется вполне вероятным, хотя каких-либо дополнительных экспериментальных доказательств получить с использованием имеющейся аппаратуры, по-видимому, не удастся по причинам, изложенным выше. Отметим, что по положению в спектре полоса 203 см^{-1} также может относиться к $\nu_2(\text{GaF}_2)$, хотя это предположение менее вероятно, поскольку ее поведение при отжиге и варьировании условий формирования матриц хуже коррелирует с поведением полос ν_1 и ν_3 молекул GaF_2 .

Понижение интенсивности полос $\nu_2(\text{GaF}_2)$, ν_5 и ν_6 молекул Ga_2F_2 и увеличение интенсивности дублета $\nu_2/\nu_4(\text{GaF}_3)$ после отжига матрицы (рис. 2г) может быть объяснено протеканием процессов: $\text{GaF}_2 + \text{F} = \text{GaF}_3$, $\text{GaF} + \text{F}_2 = \text{GaF}_3$, $\text{Ga}_2\text{F}_2 + \text{F}_2 = \text{GaF} + \text{GaF}_3$ в объеме матрицы. Особый интерес вызывают полосы в области $390 - 370\text{ см}^{-1}$, из которых одна (373 см^{-1}) исчезает во время отжига, а две другие уменьшаются в интенсивности. Полоса 373 см^{-1} может быть связана с матричным расщеплением полосы 377 см^{-1} (в средней ИК-области также наблюдалось матричное расщепление полос, хотя оно было более устойчивым к отжигу) либо обусловлена колебанием другой молекулы. Так или иначе, эти полосы, вероятнее всего, относятся к более сложным продуктам реакции галлия с фтором. Полоса 326 см^{-1} , появляющаяся после отжига матрицы, может относиться к тримеру $(\text{GaF})_3$, а полосы 260 и 226 см^{-1} , слегка растущие при отжиге и присутствующие практически во всех спектрах с интенсивными полосами GaF_3 , – к димеру $(\text{GaF}_3)_2$. Это отнесение следует рассматривать как предположительное, а более строгая интерпретация спектров, включающая

отнесение ряда других наблюдаемых полос – 302, 203, 125 см⁻¹, может быть выполнена только на основании дополнительной информации, которую можно получить с использованием спектральной аппаратуры более высокого уровня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L.* // J. Fluor. Chem. 1974. V. 3. P. 285.
2. Самсонова Е.Д., Осин С.Б., Шевельков В.Ф. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 2. С. 312.
3. Самсонова Е.Д., Осин С.Б., Шевельков В.Ф. // Там же. 1988. Т. 33. № 11. С. 2779.
4. Самсонова Е.Д., Осин С.Б., Шевельков В.Ф. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 32. № 2. С. 122.
5. *Haward W.F., Andrews L.* // Inorgan. Chem. 1975. V. 14. № 2. P. 409.
6. *Howard W.F., Andrews L.* // Ibid. 1975. V. 14. № 4. P. 767.
7. *Wight C.A., Ault B.S., Andrews L.* // Ibid. 1976. V. 15. № 9. P. 2147.
8. *Howard W.F., Andrews L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 11. P. 2956.
9. *Hass M., Griscom D.J.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 5185.
10. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, С. 160 - 170.
11. *Ahlich R., Zhengyan L., Schnockel H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. B. 519. № 2. S. 155.
12. *Lesiecki M.L., Nibler J.W.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 8. P. 3452.
13. *Schnockel H., Gocke H.J.* // J. Mol. Struct. 1978. V. 50. P. 519.
14. Уткин А.Н., Гиричев Г.В., Гиричева Н.И. // 7-ой Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Душанбе. М., 1984. С. 321.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Т. III. Кн. 1.
16. Соломоник В.Г., Озерова В.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2610.
17. Соломоник В.Г., Засорин Е.З., Гиричев Г.В., Краснов К.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 7. С. 1081.

РЕГУЛЯРИЗОВАННЫЕ СИЛОВЫЕ ПОЛЯ
транс- И *гош*-КОНФОРМЕРОВ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА
С НЕЭМПИРИЧЕСКИМ СТАБИЛИЗАТОРОМ ФУНКЦИОНАЛА© 1994 г. Г. М. Курамшина, Ф. Вэйнхолд¹, Ю. А. Пентин

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

Поступила в редакцию 14.12.93 г.

Проведен неэмпирический квантово-механический расчет на уровнях HF/3-21G*, HF/6-31G*, MP2/3-21G*, MP2/6-31G*, оптимизирована геометрия и рассчитаны гармонические силовые поля *транс*- и *гош*-конформеров 1,2-дихлорэтана, которые далее уточнены по экспериментальным данным с применением регуляризирующих алгоритмов со специальным моделированием силовых полей.

1,2-Дихлорэтан привлекает к себе большое внимание исследователей, начиная с 30-х годов, как пример соединения, обладающего поворотной изомерией. Известно, что 1,2-дихлорэтан в газообразном и жидком состояниях существует в виде смеси двух *транс*- и *гош*-конформеров, в то время как в твердом состоянии устойчивой является только *транс*-форма молекул [1 - 5]. Имеются работы по теоретическому анализу и моделированию колебательного спектра 1,2-дихлорэтана [6 - 8]. В [9] исследованы колебательные спектры 1,2-дихлорэтана и его дейтерированного аналога в различных агрегатных состояниях, предложена интерпретация частот колебаний с учетом поворотной изомерии и методом наименьших квадратов рассчитаны силовые постоянные, а также в рамках модели атом-атомных потенциалов рассчитаны решеточные колебания молекул $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{ClCD}_2\text{CD}_2\text{Cl}$.

В данной работе оптимизирована геометрия и рассчитаны неэмпирические гармонические силовые поля *транс*- и *гош*-конформеров 1,2-дихлорэтана, на базе которых по наборам экспериментальных частот колебаний $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{ClCD}_2\text{CD}_2\text{Cl}$ из [9] проведено моделирование силовых полей конформеров с использованием регуляризирующих алгоритмов.

Неэмпирические расчеты геометрии и силовых полей выполнены в университете Висконсин (Мэдисон, США) на компьютере IBM-RS6000 с использованием комплекса программ GAUSSIAN-92 [10] на уровнях HF/3-21G*, HF/6-31G*, а также с учетом корреляционной поправки по теории возмущений второго порядка Меллера-Плессета (MP2) в базисах 3-21G* и 6-31G*. В табл. 1 приведены величины оптимизированных структурных параметров обоих конформеров 1,2-дихлорэтана. Наилучшее согласие с экспериментальными

структурными данными (газовая электронография) [4] наблюдается для уровня MP2/6-31G*. Величины гармонических частот колебаний, рассчитанных с неэмпирическими силовыми полями, помещены в табл. 2, 3. Учет электронной корреляции заметно сказывается на частотах валентных колебаний C-H и высокочастотных деформационных колебаниях метиленовых групп. Менее значителен этот фактор для валентных колебаний C-Cl и деформационных колебаний с участием этих связей. Для обоих уровней MP2/3-21G* и MP2/6-31G* расхождения между экспериментальными и рассчитанными квантово-механически частотами колебаний практически одинаковы, однако при учете данных оптимизации геометрии лучшие результаты получаются для уровня MP2/6-31G*.

Для уточнения неэмпирического силового поля *транс*- и *гош*-конформеров 1,2-дихлорэтана по экспериментальным частотам мы использовали предложенный в [11] подход, основанный на совместном использовании неэмпирических и экспериментальных данных в рамках регуляризирующих алгоритмов [12 - 14], когда неэмпирическая матрица силовых постоянных определяет стабилизатор F° функционала Тихонова [15] и отражает априорные модельные требования к получаемому решению. Данная процедура позволяет находить нормальное решение (или нормальное псевдорешение), т.е. матрицу силовых постоянных, являющуюся ближайшей по выбранной норме к неэмпирической матрице силовых постоянных при условии воспроизведения экспериментальных данных в пределах заданной погрешности и таким образом совместить результаты высококачественных неэмпирических расчетов и известные экспериментальные данные с развитой техникой решения обратных задач.

¹ F.A. Weinhold. Постоянный адрес: Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison 53706, Wisconsin, USA.

Использованные численные алгоритмы позволяют вести анализ силового поля в полной

Таблица 1. Оптимизированные геометрические параметры *транс*- и *гош*-конформеров $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ (длины связей в Å, углы в град)

Параметр	HF/3-21G*	HF/6-31G*	MP2/3-21G*	MP2/6-31G*	Опыт [4]
<i>транс</i> -конформер					
$r(\text{C-H})$	1.0757	1.0776	1.0892	1.0899	1.081(8)
$r(\text{C-Cl})$	1.8099	1.7916	1.8174	1.7848	1.788(2)
$r(\text{C-C})$	1.5236	1.5159	1.5323	1.5149	1.510(6)
$\angle \text{CCH}$	111.3583	111.4479	111.0989	110.9994	110.93(0.93)
$\angle \text{CCCl}$	108.9758	109.3965	108.7185	109.318	109.21(0.28)
$\angle \text{HCCCl}$	61.7916	61.4042	61.6329	60.9052	72.36(3.05)
$E(\text{Хартри})$	-992.43759	-997.03094	-992.885777	-997.550925	
<i>гош</i> -конформер					
$r(\text{C-H})$	1.0763	1.0781	1.09	1.0905	
$r(\text{C-H})$	1.0786	1.0803	1.0922	1.0924	
$r(\text{C-C})$	1.522	1.5148	1.5304	1.5135	
$r(\text{C-Cl})$	1.8023	1.7856	1.8102	1.7799	
$\angle \text{CCH}$	111.2461	111.3636	110.9929	110.8626	
$\angle \text{CCH}$	109.5818	108.9661	109.4432	108.8914	
$\angle \text{CCCl}$	111.8764	112.8878	111.5957	112.5075	
$E(\text{Хартри})$	-992.43467	-997.02789	-992.882645	-997.548481	

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные квантово-механически частоты колебаний *транс*-1,2-дихлорэтана (cm^{-1})

Отнесение	Опыт [9]	HF/3-21G*	HF/6-31G*	MP2/3-21G*	MP2/6-31G*
A_g					
$\nu^{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	2960	3294	3303	3155	3168
$\nu_{\text{sc}}\text{CH}_2$	1431	1648	1641	1578	1552
$\nu_{\text{w}}\text{CH}_2$	1306	1477	1496	1404	1414
$\nu(\text{CC})$	1052	1078	1138	1036	1110
$\nu(\text{CCl})$	754	795	838	767	828
$\delta(\text{CCCl})$	302	319	324	306	314
B_g					
$\nu^{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	3005	3352	3362	3216	3234
$\nu_{\text{tw}}\text{CH}_2$	1263	1443	1423	1372	1347
$\nu_{\text{r}}\text{CH}_2$	989	1104	1117	1056	1070
A_u					
$\nu^{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	3005	3376	3384	3237	3253
$\nu_{\text{tw}}\text{CH}_2$	1124	1285	1269	1214	1205
$\nu_{\text{r}}\text{CH}_2$	768	853	840	816	805
τ	125	122	128	122	130
B_u					
$\nu^{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	2957	3302	3309	3164	3175
$\nu_{\text{sc}}\text{CH}_2$	1450	1651	1638	1583	1553
$\nu_{\text{w}}\text{CH}_2$	1230	1411	1400	1330	1322
$\nu(\text{CCl})$	709	731	781	715	783
$\delta(\text{CCCl})$	230	239	236	224	224

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные квантово-механически частоты колебаний *gosh*-1,2-дихлорэтана (см⁻¹)

Отнесение	Опыт [9]	HF/3-21G*	HF/6-31G*	MP2/3-21G*	MP2/6-31G*
A					
$\nu^{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	3005	3373	3347	3200	3220
$\nu^{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	2957	3281	3290	3140	3155
$\nu_{\text{sc}}\text{CH}_2$	1446	1635	1627	1562	1535
$\nu_{\text{w}}\text{CH}_2$	1315	1480	1493	1406	1410
$\nu_{\text{tw}}\text{CH}_2$	1214	1365	1360	1287	1287
$\nu(\text{CC})$	1028	1099	1138	1055	1101
νCH_2	947	1018	1043	980	1009
$\nu(\text{CCl})$	669	677	716	657	711
$\delta(\text{CCCl})$	272	286	281	271	270
τ	125	118	122	118	124
B					
$\nu^{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	3005	3351	3359	3212	3230
$\nu^{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	2957	3272	3279	3135	3149
$\nu_{\text{sc}}\text{CH}_2$	1436	1641	1621	1567	1532
$\nu_{\text{w}}\text{CH}_2$	1292	1473	1467	1401	1391
$\nu_{\text{tw}}\text{CH}_2$	1146	1305	1285	1235	1219
νCH_2	891	987	988	937	943
$\nu(\text{CCl})$	694	704	747	685	740
$\delta(\text{CCCl})$	410	449	443	428	426

(зависимой системе) естественных координат или координат симметрии, что облегчает как проблему переносимости, так и сравнение силовых постоянных разных конформеров. Описание использованного комплекса программ для анализа силовых полей, адаптированного к IBM PC/AT, приведено в [16].

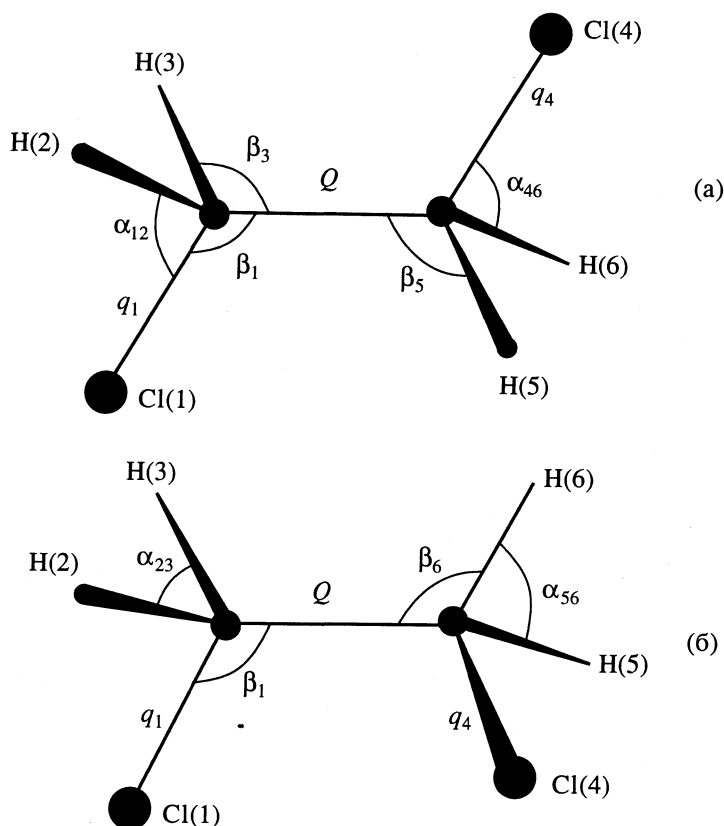
При нахождении параметров силового поля молекул, обладающих поворотной изомерией, возможны разные подходы к моделированию силовых полей конформеров, обсужденные нами в [17, 18]. Модели силовых полей, в которых силовые поля конформеров считаются совершенно одинаковыми или, наоборот, совершенно различными, дают возможность проанализировать степень различия силовых постоянных разных поворотных изомеров молекулы и влияние кинематических и динамических факторов на их спектры.

Другой подход к моделированию силовых полей конформеров основывается на разработанном нами алгоритме для совместного решения обратных колебательных задач для ряда родственных молекул [19, 20], позволяющем проводить специальное моделирование силовых полей разных молекул в предположении, что часть силовых постоянных у разных соединений (в частности, конформеров) совпадает. При этом ограничения могут накладываться на величины силовых постоянных в естественных координатах, а

минимизация вестись в координатах симметрии (для уменьшения размерности задачи), что требует использования специальной техники проектирования ограничений из множества естественных координат на множество координат симметрии.

Очевидно, что во всех трех случаях возможно использование в качестве F° , определяющей стабилизатор Тихонова, матрицы силовых постоянных, получаемой из неэмпирического квантово-механического расчета и содержащей важную физическую информацию о свойствах силового поля молекулы.

Как указывалось выше, наилучшее согласие с экспериментальными данными по структуре и колебательным частотам получается для неэмпирического расчета, выполненного на уровне MP2/6-31G*. Данные этого расчета (геометрия и силовые поля) были использованы при получении регуляризованных силовых полей обоих конформеров 1,2-дихлорэтана. Преобразование неэмпирических силовых полей из декартовых координат в матрицы силовых постоянных во внутренних координатах, проведено аналогично описанному в [19], в результате чего получены матрицы F° в зависимых естественных координатах, имеющие минимальную недиагональную норму. Затем в процессе минимизации функционала Тихонова производился переход к координатам симметрии, в которых и велась минимизация,



Модели молекул и введенные естественные координаты *транс*- (а) и *гаус*-конформеров (б) 1,2-дихлорэтана.

обратный переход к естественным координатам определен однозначно.

Была выбрана следующая система зависимых естественных координат для обоих конформеров: Q – координата растяжения связи С–С, q_1, q_4 – две координаты растяжения связей С–Cl, q_2, q_3, q_5, q_6 – координаты растяжения связей С–Н, β_1 и β_4 – координаты изменения углов CCCl , $\beta_2, \beta_3, \beta_5, \beta_6$ – координаты изменений углов CCH , α_{23}, α_{56} – координаты изменений углов HCH и $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{45}, \alpha_{46}$ – координаты изменений углов HCCl , τ – координата кручения вокруг связи С–С. Нумерация атомов приведена на рисунке. Из введенных таким образом 20 естественных координат 2 (по одной координате изменений углов в метильных группах) являются зависимыми.

При совместной обработке неэмпирических и экспериментальных данных были использованы две из трех описанных выше постановок обратной задачи для соединений с поворотной изомерией. Сначала рассчитывались силовые поля *транс*- и *гаус*-конформеров отдельно по наборам частот одной молекулы, затем по наборам частот легкой и дейтерированной молекулы. Использовалась модель модифицированного валентно-силового поля, когда часть элементов матрицы, соответствующих так называемым далеким взаимодействиям, т.е. взаимодействиям связей, не имеющих общих атомов, углов, не име-

ющих общих вершин или общих связей, а также связей с углами, не имеющими общих атомов, принимались равными нулю (число условий типа $f_{ij} = 0$ для каждого конформера равно 81). При преобразовании квантово-механической матрицы из декартовых координат в естественные получается полная матрица силовых постоянных и считае-мые далее нулевыми неэмпирические силовые постоянные имели значения по абсолютной величине, меньшие 0.1. Погрешности экспериментальных частот принимались равными $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ по каждой частоте.

В неэмпирическом расчете внутри каждого уровня диагональные силовые постоянные обоих конформеров различаются несущественно, чаще во втором знаке после запятой, что, вообще говоря, может входить в интервал погрешности расчета и позволяет в первом приближении считать их близкими друг другу. Аналогичная картина сохраняется для большинства недиагональных силовых постоянных, за исключением силовых постоянных взаимодействий углов CCH и CCCl разных волчков и силовых постоянных кручения вокруг одинарной связи и их взаимодействий с остальными естественными координатами.

Регуляризованные силовые поля, рассчитанные по наборам частот каждого конформера отдельно (эта задача всегда совместна), практически сохраняют картину относительных величин и

Таблица 4. Неэмпирические (MP2/6-31G*) и регуляризованные общие силовые постоянные $f_{\text{транс-}}$ и $g_{\text{гош-}}$ конформеров 1,2-дихлорэтана (мдин/Å, мдин, мдин Å)

f	Ab initio		$T(\text{H, D}) + G(\text{H, D})$	f	Ab initio		$T(\text{H, D}) + G(\text{H, D})$
	транс	гош			транс	гош	
CC	4.936	4.872	4.697	CCl, HCCl	0.224	0.218	0.123
CCl	3.720	3.799	3.156	CCl, HCH	-0.218	-0.220	-0.180
CH	5.651	5.628	4.712	CH, CCH	0.058	0.065	0.134
CCCl	1.030	1.128	1.114	CH, CCH'	-0.059	-0.061	0.021
CCH	0.734	0.723	0.687	CH, HCCl	-0.021	-0.010	-0.317
HCCl	0.811	0.816	0.698	CH, H'CCl	-0.036	-0.012	0.270
HCH	0.621	0.621	0.672	CH, HCH	0.093	0.082	-0.150
CC, Cl	0.193	0.234	0.649	CH, CCCl	-0.037	-0.035	0.069
CC, CH	0.052	0.060	0.171	CCCl, HCCl	0.012	0.029	-0.088
CCl, CH	0.055	0.067	-0.078	CCCl, HCH	-0.026	-0.027	0.239
CH, CH	0.024	0.024	0.089	CCH, CCH'	-0.011	-0.016	-0.020
CC, CCCl	0.061	0.184	0.095	CCH, HCCl	0.038	0.047	0.041
CC, CCH	0.162	0.160	0.190	CCH, H'CCl	-0.038	-0.041	-0.067
CC, HCCl	-0.130	-0.114	-0.022	CCH, HCH	0.009	0.003	0.087
CC, HCH	-0.141	-0.158	-0.070	HCCl, H'CCl	-0.015	-0.027	-0.102
CCl, CCCl	0.246	0.233	0.205	HCCl, HCH	0.003	-0.004	0.006
CCl, CCH	-0.225	-0.232	-0.129	CCCl, CCH	0.002	0.006	-0.062

знаков неэмпирических силовых постоянных, за исключением нескольких малых недиагональных элементов (ряда взаимодействий углов в одном волчке и в блоке взаимодействий углов β разных волчков). При включении в расчет данных по дейтероаналогам возникает несовместность задачи для *транс*-конформера, связанная с отклонением экспериментальных частот от гармонической модели, для *гош*-конформера обратная задача в этом варианте оказывается совместной. Однако, если в неэмпирических силовых постоянных *гош*-конформера наблюдается приблизительное сохранение симметрии C_{2v} для элементов группы CH_2 , то в результате решения обратной задачи в координатах симметрии эта локальная симметрия разрушается. Также наблюдается некоторое “разбегание” относительных величин диагональных силовых постоянных связей CCl и углов HCCl для разных конформеров по сравнению с неэмпирическими данными, в связи с чем возникают сложности в сравнении и в дальнейшем переносе силовых постоянных.

Поскольку, как отмечалось выше, неэмпирические силовые поля *транс*- и *гош*-конформеров близки друг к другу, это дает основание к использованию более жесткой модели, в которой предполагается, что силовые постоянные (назовем их внутренними) волчков CH_2Cl (для координат растяжения связей и изменений углов) являются одинаковыми для разных конформеров. Различия же в спектрах, в соответствии с данными неэмпи-

рического расчета, определяются силовыми постоянными взаимодействиями углов βCCCl и βCCH разных метильных волчков и в блоке силовых постоянных, связанных с крутильной координатой. В этом приближении выполнен расчет (обозначенный в таблицах как $(T(\text{H, D}) + G(\text{H, D}))$) с использованием экспериментальных частот колебаний легких и дейтерированных аналогов конформеров.

Наряду с 81 ограничением вида $f_{ij} = 0$ для каждой из молекул было наложено 97 ограничений вида $f_{ij}(\text{транс}) = f_{kj}(\text{гош})$, включающих в себя равенства диагональных элементов, за исключением крутильной координаты, а также большинства недиагональных элементов матриц силовых постоянных двух конформеров, за исключением вышеупомянутых постоянных взаимодействий углов βCCCl и βCCH разных волчков и недиагональных постоянных взаимодействий крутильной координаты. Часть введенных ограничений является зависимой в силу условий симметрии. Общее число независимых ограничений равно 117.

Таким образом, в зависимых координатах симметрии осуществлялся поиск 65 силовых постоянных для *транс*-конформера и 111 постоянных для *гош*-конформеров с учетом 117 ограничений на вид силовых постоянных в естественных координатах (детали см. в [14]). Обычно при описании поворотной изомерии в рамках самых простых моделей рассматривается зависимость потенциальной функции внутреннего вращения от торсионного

Таблица 5. Неэмпирические (MP2/6-31G*) и регуляризованные различающиеся силовые постоянные $f_{\text{транс}}$ и $f_{\text{гош}}$ -конформеров 1,2-дихлорэтана (мдин/Å, мдин, мдин Å)

f	Ab initio		$T(\text{H}, \text{D}) + G(\text{H}, \text{D})$		f	Ab initio		$T(\text{H}, \text{D}) + G(\text{H}, \text{D})$	
	$f_{\text{транс}}$	$f_{\text{гош}}$	$f_{\text{транс}}$	$f_{\text{гош}}$		$f_{\text{транс}}$	$f_{\text{гош}}$	$f_{\text{транс}}$	$f_{\text{гош}}$
$\beta_1\beta_4$	0.132	-0.007	0.182	0.172	τ	0.173	0.194	0.189	0.281
$\beta_1\beta_5$	-0.053	-0.055	0.183	0.027	τ, CH	-0.005	-0.006	0.026	-0.053
$\beta_1\beta_6$	-0.053	0.100	0.183	-0.114	τ, CH'	0.005	-0.001	-0.026	-0.010
$\beta_2\beta_5$	-0.046	0.111	-0.039	0.032	τ, CCH	0.001	-0.009	0.048	-0.081
$\beta_2\beta_6$	0.110	-0.046	0.073	0.046	τ, CCH'	-0.001	0.039	-0.048	0.044
$\beta_3\beta_6$	-0.046	-0.040	-0.039	-0.031	τ, HCCl	0.024	-0.024	0.054	0.076
					$\tau, \text{H'CCl}$	-0.024	0.036	-0.054	0.015
					τ, CC		-0.006		-0.399
					τ, CCl		0.014		-0.028
					τ, CCCl		-0.044		-0.060
					τ, HCH		-0.005		0.011

угла конформера или от силовой постоянной торсионной координаты. Используемая в данной работе достаточно жесткая модель, включающая в себя большое число линейных ограничений, предполагает также зависимость от угла вращения целого ряда других силовых постоянных и более адекватна изменениям колебательных спектров конформеров.

При использовании 72 экспериментальных частот с погрешностью $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ задача оказывается несовместной (минимум достигается при $\alpha = 10^{-6}$, $\rho^2 = 0.135 \times 10^{-2}$, $\delta^2 = 0.288 \times 10^{-3}$, что соответствует приближению к нормальному псевдорешению задачи [13]), очевидно как из-за существенной жесткости модели, так и из-за отклонения частот колебаний *транс*-конформера от гармонической модели, и вообще от занижения погрешности определения частот. Величина ρ^2 , полученная при устремлении параметра регуляризации α к нулю [20], была использована для оценки меры несовместности и расширения δ^2 до 0.8×10^{-3} . В результате было получено решение обратной задачи при $\alpha = 10^{-7}$, $\rho^2 = 0.85 \times 10^{-3}$, $\delta^2 = 0.8 \times 10^{-3}$, приведенное в табл. 4 и 5. В табл. 6, 7 даны рассчитанные частоты колебаний и распределение потенциальной энергии для обоих конформеров, рассчитанное с квантово-механическими и регуляризованными силовыми полями.

Из табл. 4 - 7 видно, что, в основном, регуляризованное поле воспроизводит важнейшие особенности неэмпирического расчета, т.е. относительные величины диагональных силовых постоянных и распределений потенциальной энергии (РПЭ). Расхождения в знаках и величинах ряда недиагональных элементов объясняются как наложением ограничений в виде равенств нулю на взаимодействия удаленных элементов, так и жесткостью модели, предполагающей линейные равенства между силовыми постоянными разных

конформеров. Использование этой достаточно жесткой модели оправдывается, на наш взгляд, большим удобством, связанным с малым числом различающихся элементов силового поля. Очевидно, можно использовать и менее жесткую модель, включая меньшее число линейных ограничений, что может дать результаты более близкие к неэмпирическим, но при этом расширяется число различающихся силовых постоянных.

Одним из критериев оценки качества рассчитанных силовых полей является расчет средних амплитуд колебаний. В табл. 8 приведены экспериментальные и рассчитанные с силовым полем, полученным по всей совокупности экспериментальных данных, средние амплитуды колебаний в сопоставлении с экспериментальными значениями [4]. Отметим существенное расхождение для одной амплитуды (остальные удовлетворительно согласуются с экспериментом), а именно для амплитуды $\text{Cl} \dots \text{H}$, экспериментальное значение которой 0.080 Å [4], а рассчитанные значения для всех проанализированных в нашей работе моделей силовых полей обоих конформеров 1,2-дихлорэтана лежат в области 0.11 Å . Возможно, полученное в [4] значение является заниженным, так как характеристическое значение для этой средней амплитуды при 298 К, приведенное в [21], равно 0.114 Å и удовлетворительно согласуется с рассчитанными нами величинами.

Таким образом, при совместном использовании эмпирических и неэмпирических данных в регуляризирующих процедурах рассчитаны матрицы силовых постоянных (в рамках гармонической модели эффективного силового поля) *транс*- и *гош*-конформеров 1,2-дихлорэтана, воспроизводящие в пределах заданной погрешности экспериментальные данные и являющиеся ближайшими в евклидовой норме к квантово-механическому расчету, сохраняя важнейшие его особенности, в

Таблица 6. Экспериментальные и рассчитанные с неэмпирическими (MP2/6-31G*, 1 строка) и регуляризованными ($T(\text{H}, \text{D}) + G(\text{H}, \text{D})$, 2 строка) силовыми полями частоты колебаний и распределение потенциальной энергии (%) *транс*-1,2-дихлорэтана (см^{-1})

Отнесение	<i>транс</i> -CH ₂ ClCH ₂ Cl			<i>транс</i> -CH ₂ ClCD ₂ Cl		
	опыт [9]	расчет	РПЭ, %	опыт [9]	расчет	РПЭ, %
A_g						
$\nu^{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	2960	3168	100CH	2179	2310	98CD
		2956	98CH		2179	96CD
$\nu_{\text{sc}}\text{CH}_2$	1431	1552	77HCH, 16CCH, 6HCCI	1160	1231	48CC, 24CCD, 19DCD
		1438	84HCH, 16HCCI		1155	64CC, 16DCCI, 16DCD
$\nu_{\text{w}}\text{CH}_2$	1306	1414	56HCCI, 42CCH	1036	1129	48DCD, 19DCCI, 7CCCI
		1308	48CCH, 36HCCI		1033	78DCD, 22HCCI
$\nu(\text{CC})$	1052	1110	89CC, 6CCCI	909	952	41CC, 18CCD, 12DCD
		1053	70CC, 15CCH		902	41CCD, 15CC, 16CCCI
$\nu(\text{CCl})$	754	828	68CCl, 29CCCI	708	761	66CCl, 18CCCI, 14DCCI
		767	65CCl, 26CCCI		695	52CCl, 16CCCI, 10DCCI
$\delta(\text{CCCl})$	302	314	50CCCI, 33CCl, 8CC	299	310	52CCCI, 30CCl, 8CC
		291	56CCCI, 34CCl		297	58CCCI, 32CCl
B_g						
$\nu^{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	3005	3234	100CH	2264	2411	96CD
		3004	96CH		2267	94CD
$\nu_{\text{tw}}\text{CH}_2$	1263	1347	86CCH, 14HCCI	975	1030	97CCD
		1261	94CCH, 6HCCI		980	100CCD
$\nu_{\text{r}}\text{CH}_2$	989	1070	85HCCI, 14CCH	768	826	99DCCI
		1002	90HCCI, 6CCH		752	94DCCI
A_u						
$\nu^{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	3005	3253	100CH	2271	2420	98CD
		3012	96CH		2261	94CD
$\nu_{\text{tw}}\text{CH}_2$	1124	1205	79HCCI, 20CCH	817	871	82DCCI, 15CCD
		1131	65HCCI, 24CCH		808	68DCCI, 20CCD
$\nu_{\text{r}}\text{CH}_2$	768	805	76CCH, 17HCCI	568	593	82CCD, 13DCCI
		768	80CCH, 20HCCI		569	82CCD, 16DCCI
τ	125	130	92 τ , 6HCCI	128	119	94 τ , 4DCCI
		132	90 τ , 10HCCI		120	92 τ , 8DCCI
B_u						
$\nu^{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	2957	3175	100CH	2179	2307	96CD
		2962	98CH		2174	96CD
$\nu_{\text{sc}}\text{CH}_2$	1450	1553	76HCH, 13CCH, 8HCCI	1077	1144	80DCD, 16CCD
		1459	80HCH, 20HCCI		1069	68DCD, 28DCCI
$\nu_{\text{w}}\text{CH}_2$	1230	1322	60HCCI, 40CCH	941	1013	61DCCI, 34CCD
		1228	40HCCI, 56CCH		941	42DCCI, 48CCD
$\nu(\text{CCl})$	709	783	100CCl	689	751	97CCl
		730	100CCl		684	88CCl
$\delta(\text{CCCl})$	230	224	87CCCI, 9CCH	217	210	87CCCI, 10CCD
		229	77CCCI, 13CCH		218	78CCCI, 16DCD

Таблица 7. Экспериментальные и рассчитанные с неэмпирическими (MP2/6-31G*, 1 строка) и регуляризованными ($T(H, D) + G(H, D)$, 2 строка) силовыми полями частоты колебаний и распределение потенциальной энергии (%) *гош*-1,2-дихлорэтана (см^{-1})

Отнесение	<i>гош</i> -CH ₂ ClCH ₂ Cl			<i>гош</i> -CH ₂ ClCD ₂ Cl		
	опыт [9]	расчет	РПЭ, %	опыт [9]	расчет	РПЭ, %
A						
$\nu^{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	3005	3220	100CH	2265	2397	100CD
		3008	96CH		2264	94CD
$\nu^{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	2957	3155	100CH	2171	2291	100CD
		2954	98CH		2171	96CD
$\nu_{\text{sc}}\text{CH}_2$	1446	1535	80HCH, 11CCH, 8HCCI	1153	1224	52CC, 22CCD, 14DCD
		1451	76HCH, 24HCCI		1149	57CC, 24DCCI, 12CCD
$\nu_{\text{w}}\text{CH}_2$	1315	1410	52CCH, 48HCCI	1052	1127	54DCD, 28DCCI, 12CCD
		1322	58CCH, 28HCCI, 9HCH		1044	80DCD, 12DCCI
$\nu_{\text{tw}}\text{CH}_2$	1214	1287	46CCH, 41HCCI, 7CC	941	991	66CCD, 16CC, 11DCD
		1217	22CCH, 50HCCI, 15CC		934	54CCD, 10DCCI, 18CC
$\nu(\text{CC})$	1028	1101	58CC, 26HCCI, 7CCH	828	873	62DCCI, 20CCD, 11CC
		1031	76CC, 7HCCI, 12CCH		823	64DCCI, 12CCD, 8CC
$\nu_{\text{r}}\text{CH}_2$	947	1009	36HCCI, 28CCH, 19CC	759	818	58DCCI, 20CCI, 13CCD
		949	63CCH, 24HCCI		755	18DCCI, 60CCD
$\nu(\text{CCl})$	669	711	82CCI, 9CC	624	660	66CCI, 15CCD, 13CC
		667	95CCI		621	82CCI, 16CCD
$\delta(\text{CCCl})$	272	270	62CCCl, 24 τ	229	233	66CCCl, 17 τ , 10CCD
		268	63CCCl, 15 τ		235	67CCCl, 9 τ , 9CC
τ	125	124	71 τ , 17CCCl, 6HCCI	120	119	80 τ , 12CCCl
		126	70 τ , 14CCCl, 18HCCI		120	77 τ , 9CCCl, 10HCCI
B						
$\nu^{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	3005	3230	100CH	2265	2402	100CD
		3007	96CH		2259	94CD
$\nu^{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	2957	3149	100CH	2171	2291	98CD
		2961	98CH		2174	96CD
$\nu_{\text{sc}}\text{CH}_2$	1436	1532	80HCH, 11CCH, 8HCCI	1067	1129	76DCD, 14DCCI
		1436	80HCH, 20HCCI		1062	18DCD, 44DCCI, 34CCD
$\nu_{\text{w}}\text{CH}_2$	1292	1391	50CCH, 50HCCI	1022	1096	58CCD, 32DCCI
		1299	62CCH, 30HCCI		1012	23CCD, 70DCD
$\nu_{\text{tw}}\text{CH}_2$	1146	1219	70HCCI, 30CCH	828	878	68DCCI, 27CCD
		1152	45HCCI, 52CCH		823	42DCCI, 55CCD
$\nu_{\text{r}}\text{CH}_2$	891	943	32HCCI, 19CCH, 14CCCl	707	798	41DCCI, 29CCI, 16CCCl
		887	50HCCI, 37CCH		714	50DCCI, 18CCI, 10CCCl
$\nu(\text{CCl})$	694	740	80CCI, 16CCH	643	653	59CCI, 34CCD
		693	85CCI, 6CCH		629	63CCI, 22CCD
$\delta(\text{CCCl})$	410	426	71CCCl, 14CCH, 9CCI	365	376	63CCCl, 24CCD
		403	77CCCl, 5CCH, 8CCI		371	74CCCl, 10CCD

Таблица 8. Экспериментальные и рассчитанные с регуляризованным силовым полем ($T(H, D) + G(H, D)$) средние амплитуды колебаний (Å) *транс*- и *гош*-конформеров 1,2-дихлорэтана

Расстояние	Опыт [4]	Расчет					
	275 К	0 К	275 К	400 К	0 К	275 К	400 К
		<i>транс</i>			<i>гош</i>		
C—C	0.052(6)	0.0503	0.0506	0.0516	0.0509	0.0519	0.0533
C—Cl	0.053(2)	0.0497	0.0514	0.0543	0.0500	0.0514	0.0542
C...Cl	0.080(3)	0.0612	0.0727	0.0821	0.0616	0.0713	0.0801
Cl...H	0.078(9)	0.1118	0.1131	0.1158	0.1111	0.1130	0.1159
(Cl...Cl) _a	0.068(3)	0.0550	0.0676	0.0778			
(Cl...Cl) _g	0.148(30)				0.0779	0.1324	0.1577

том числе и распределение потенциальной энергии по колебаниям. В расчете использован регуляризирующий алгоритм, позволяющий проводить специальное моделирование матриц силовых постоянных конформеров, основанное на виде неэмпирических матриц.

Авторы благодарят университет Висконсин–Мэдисон за предоставленную возможность проведения квантово-механических расчетов.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научного фонда (грант № MJ1000) и программы “Университеты России” (“Химия”, проект № 47).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mizushima S., Morino Y., Shimanouchi T. // Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo). 1942. V. 40. P. 87.
- Mizushima S., Morino Y. // Proc. Ind. Acad. Sci. 1938. V. 8A. P. 315.
- Osora A., Nakagawa T., Ito M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1972. V. 45. P. 95.
- Kweseth K. // Acta. Chem. Scand. 1974. V. A28. P. 482.
- Mizushima S., Morino Y. // Sci. Pap. Inst. Chem. Res. (Tokyo). 1934. V. 26. P. 1.
- Nakagawa I., Mizushima S. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 2195.
- Miyazawa T., Fukushima K. // J. Molec. Spectrosc. 1965. V. 15. P. 308.
- Tanabe K. // Spectrochim. Acta. 1972. V. 28A. P. 407.
- Mizushima S., Shimanouchi T., Harada I. et al. // Can. J. Phys. 1975. V. 53. P. 2085.
- Frisch H.J. et al. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- Кураמיшина Г.М., Вэйнхолд Ф., Кочиков И.В. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 401.
- Кочиков И.В., Кураמיшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 5. С. 1104.
- Кочиков И.В., Кураמיшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 1. С. 69.
- Кочиков И.В., Кураמיшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 850.
- Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. // Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. С. 286.
- Кочиков И.В., Курамишина Г.М., Пентин Ю.А. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 4. № 12. С. 3393.
- Сенявин В.М., Курамишина Г.М., Пентин Ю.А. // Там же. 1992. Т. 66. № 2. С. 367.
- Сенявин В.М., Колесницкая А.Ю., Кочиков И.В. и др. // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 361.
- Доставалова А.С., Кочиков И.В., Курамишина Г.М., Ягола А.Г. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 6. С. 1368.
- Кочиков И.В., Курамишина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. // Обратные задачи колебательной спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1993. С. 240.
- Сивин С. // Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971. С. 488.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ
В КРИСТАЛЛЕ ХЛОРА© 1994 г. С. Ф. Выбойщиков*, А. Э. Масунов*, В. А. Стрельцов**,
П. М. Зоркий*, В. Г. Цирельсон**

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

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 16.12.93 г.

На основе экспериментальных данных Стивенса исследованы критические точки и распределение лапласиана электронной плотности $\rho(r)$ кристалла Cl_2 с использованием аналитического дифференцирования мультипольного разложения в модели Хансена–Коппенса. Найдено, что не всем кратчайшим межмолекулярным атом-атомным контактам отвечают критические точки связевого типа. Показано, что распределение лапласиана $\nabla^2\rho(r)$ в области укороченного (по сравнению с удвоенным ван-дер-ваальсовым радиусом) контакта имеет вид рельефной седловины и существенно отличается от распределения вблизи нормального ван-дер-ваальсова контакта (плато) и ковалентной связи (максимум). Установлено, что во всех критических точках, соответствующих коротким расстояниям между атомами хлора, включая ковалентную связь в молекуле Cl_2 , лапласиан положителен. Топологические особенности экспериментальной электронной плотности сопоставлены с распределением $\rho(r)$ совокупности сферически симметричных атомов.

Достижения современной квантовой химии и прецизионного рентгеноструктурного анализа сделали доступным систематическое исследование распределения электронной плотности $\rho(r)$ в атомно-молекулярных системах как на базе расчетно-теоретических, так и на основе экспериментальных данных. Важную роль в интерпретации распределений ρ играет предложенный Бейдером [1 - 3] топологический подход, включающий выявление так называемых критических точек и изучение лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho$. Несомненно, этот подход дает полезную информацию о химических связях. Возможно, он окажется эффективным и при изучении межмолекулярных взаимодействий.

В данной работе метод Бейдера был использован для исследования особенностей распределения ρ в кристаллическом хлоре: в области внутримолекулярной химической связи $\text{Cl}-\text{Cl}$ и в областях кратчайших межмолекулярных контактов $\text{Cl}\dots\text{Cl}$. Источником экспериментальных данных о функции ρ явилось исследование Стивенса [4], в котором был проведен прецизионный рентгеноструктурный анализ кристалла Cl_2 при 90 К.

Структура кристаллического хлора впервые была правильно определена Коллином [5] и затем уточнена Донохью [6]. Расположение двухатомных молекул в ортогональной ячейке соответствует структурному классу $Cmca$, $Z = 4(2/m)$, оно показано на рис. 1. Центры молекул находятся в вершинах ячейки и в центрах всех граней. Гантели Cl_2 лежат в плоскостях зеркального отражения m , параллельных плоскости YZ , и обра-

зуют угол ω , равный 33.2° , с осью Z . Таким образом, в структуре выделяются паркетные слои $L(YZ)$ (рис. 2); в кристалле они налагаются друг на друга со сдвигом, равным половине периода по оси Y .

Согласно работе [4], при 90 К параметры решетки кристаллического хлора: $a = 6.207$, $b = 4.441$, $c = 8.117$ Å. Кристаллографические координаты единственного независимого атома Cl : 0; 0.1222; 0.1021. Расстояние $\text{Cl}-\text{Cl}$ в молекуле 1.98 Å.

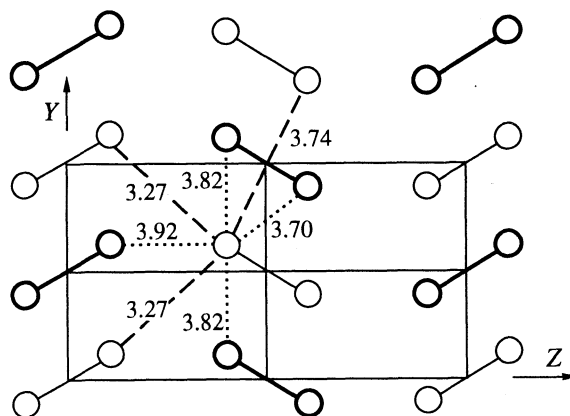


Рис. 1. Проекция YZ кристаллической структуры хлора. Тонкими линиями показаны молекулы, расположенные на высоте $x = 0$, жирными линиями – на высоте $x = 1/2$. Штриховыми линиями изображены атом-атомные межмолекулярные контакты, лежащие в плоскости YZ , пунктирными – контакты, наклонные к плоскости YZ . Цифрами обозначены длины контактов (в Å).

В слое $L(YZ)$ присутствуют межмолекулярные контакты $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ длиной $3.27 \text{ \AA}$ (при 115 K – $3.32 \text{ \AA}$ [6], прочие расстояния $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ тоже увеличены на 1 - 2%). Эти контакты сильно укорочены по сравнению с удвоенным ван-дер-ваальсовым радиусом хлора $2R(\text{Cl}) = 3.80 \text{ \AA}$ [7]. Столь значительное укорочение расстояния, соответствующего невалентному атом-атомному контакту, является достаточным признаком специфического (более сильного, чем обычные ван-дер-ваальсовы) взаимодействия [8, 9]. Этот признак, однако, не является необходимым и существенно более длинные контакты, даже более длинные, чем $2R$, тоже могут оказаться специфическими. Соответственно, при анализе особенностей функции ρ мы принимаем во внимание все расстояния $\text{Cl}\dots\text{Cl}$, не превышающие $4 \text{ \AA}$; они указаны на рис. 1. В паркетных слоях $L(YZ)$ кроме кратчайших контактов длиной $3.27 \text{ \AA}$ присутствуют контакты длиной $3.74 \text{ \AA}$; в совокупности они образуют сетку, по-видимому, обладающую довольно высокой прочностью. Между соседними слоями имеются контакты длиной 3.70 ; 3.82 и $3.92 \text{ \AA}$.

В работе [4], послужившей для нас первоисточником, для аппроксимации распределения $\rho(r)$ использована мультипольная модель Хансена–Коппенса [10], согласно которой $\rho(r)$ представляет собой суперпозицию распределений $\rho_a(r)$ псевдоатомов, разлагаемых в ряд по мультиполям. Предполагается, что в процессе тепловых колебаний псевдоатом жестко связан с ядром. Фиксируя ядра в их средних положениях, получают квазистатистическую функцию $\rho(r)$, которая и подвергалась топологическому анализу. Частные позиции атомов на плоскостях симметрии в кристаллическом Cl_2 упрощают расчеты (многие коэффициенты мультипольного разложения обращаются в нуль); мы предпочли не пользоваться теми данными работы [4], которые получены с учетом некристаллографической цилиндрической симметрии молекулы.

При вычислении распределения $\rho(r)$ суммировались функции $\rho_a(r)$ псевдоатомов, входящих в 14 молекул, центры которых находятся в вершинах и на гранях одной ячейки. Расстояние от любой точки, располагающейся в пределах данной ячейки, до какого-либо атома, не вошедшего в этот кластер, составляет не менее $5 \text{ \AA}$, и следовательно, погрешность вычисления $\rho(r)$, обусловленная ограниченной областью суммирования, не превышает 0.01%.

Чтобы получить наглядное представление о влиянии межатомных взаимодействий на топологические особенности ρ , мы рассчитали и подвергли топологическому исследованию не только распределение ρ , полученное из рентгенодифракционных данных, но и величины ρ прокристалла – совокупности сферически симметричных атомов, расположенных так же, как расположены атомы в кристаллах Cl_2 .

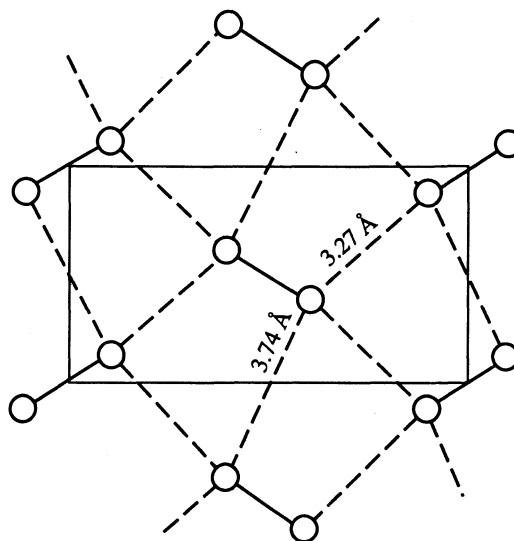


Рис. 2. Слой молекул, параллельный плоскости YZ и обозначаемый $L(YZ)$. Обозначены длины контактов.

Необходимые для топологического анализа первые и вторые производные $\rho(r)$ были получены аналитически, причем для расчета функций, описывающих сферически симметричные основную и валентную части $\rho_a(r)$, использовались атомные орбитали слейтеровского типа, рассчитанные методом Хартри–Фока–Рутана на основе табличных данных [11].

Следует отметить, что произвольный выбор некоторых параметров мультипольного разложения в работе [4] может приводить к появлению в некоторых областях кристалла физически бессмысленных отрицательных значений ρ . (Речь идет о параметре ζ , который не участвует в уточнении методом наименьших квадратов. Принятое Стивенсом значение ζ соответствует медленному убыванию мультипольной части функции $\rho_a(r)$ по сравнению с ее сферически симметричной частью при удалении от ядра. В результате, если знак мультипольного слагаемого отрицателен и не перекрывается положительным вкладом симметричных частей соседних атомов, в некоторых областях кристалла получается $\rho < 0$.) Однако эти области невелики, и абсолютные значения $|\rho|$ в них достаточно малы. Поэтому указанный дефект, по-видимому, не влияет сколько-нибудь существенно на основные результаты нашей работы.

В топологическом подходе Бейдера принято различать критические точки четырех типов [1 - 3]: седловые точки $(3; -1)$, соответствующие химическим связям; седловые точки $(3; +1)$, являющиеся центрами циклов; минимумы $(3; +3)$, являющиеся центрами клеток, и максимумы $(3; -3)$, ассоциированные с атомными ядрами. Из точки типа $(3; -1)$ выходят две градиентные линии, заканчивающиеся в ближайших ядрах и образующие

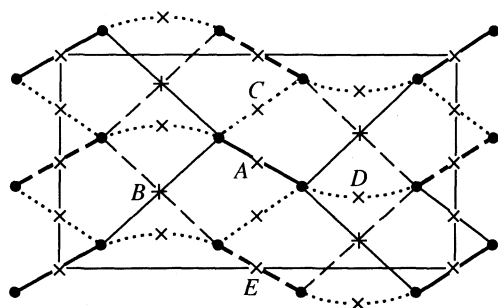


Рис. 3. Проекция критических точек типа $(3; -1)$ и связевых путей в кристаллическом хлоре. Сплошные линии – связевые пути, лежащие в плоскости чертежа, штриховые линии – связевые пути, расположенные параллельно этой плоскости, пунктирные линии – наклонные связевые пути. Критические точки обозначены крестиками.

связевый путь – аналог валентного штриха в структурной формуле.

Поиск критических точек и построение связевых путей в настоящей работе осуществлялось с помощью программы EXTREM, любезно предоставленной Бейдером и адаптированной нами для IBM PC. Результаты расчетов представлены в таблице (точки типа $(3; -3)$ опущены). В таблице указаны координаты критических точек x , y , z , соответствующие им значения ρ и $\nabla^2\rho$, тип точки. В тех случаях, когда точка ассоциирована с коротким контактом Cl...Cl (или связью Cl–Cl) приведено соответствующее расстояние d , а также значение эллиптичности ϵ , которое выражает отклонение ρ от цилиндрической симметрии [1 - 3, 12].

Примечательный результат состоит в том, что лишь некоторым коротким контактам Cl...Cl соответствуют седловые точки типа $(3; -1)$, интерпретируемые как признак связи. Из 12 контактов, образуемых каждым атомом хлора (включая ковалентную связь), лишь 7 оказываются носителями точки $(3; -1)$. Помимо ковалентной связи (точка A) и двух сокращенных контактов в слое $L(YZ)$ (точки B) признаки “ван-дер-ваальсовой связи” обнаруживают наклонные контакты длиной 3.70 и 3.92 Å (точки C и D); кратность каждого из них благодаря плоскости симметрии, в которой располагается слой $L(YZ)$, равна 2. При этом контакт длиной 3.74 Å, лежащий в плоскости YZ , и наклонные контакты длиной 3.82 Å не содержат в себе точки $(3; -1)$. На отрезке, соответствующем контакту длиной 3.74 Å, располагается седловая точка $(3; +1)$ (точка E), т.е. центр цикла. Такой центр имеется и между слоями (точка F), а в слое $L(YZ)$ обнаруживается центр клетки $(3; +3)$ (точка G).

На рис. 3 показано расположение критических точек и связевые пути в кристалле хлора по данным проведенного расчета. Из рисунка видно, что связевые пути, соответствующие наиболее длинным ван-дер-ваальсовым связям (3.92 Å), в отличие от прочих, значительно искривлены. Такое искривление характерно для пространственно напряженных молекулярных систем [10]. Повидимому, в этом случае мы имеем дело с пространственно напряженными ван-дер-ваальсовыми связями (что возможно лишь при направленном характере этих связей). Обращает также на себя внимание значительная эллиптичность рассматриваемых контактов (точки B, C, D).

Критические точки в кристалле хлора

Точки	x	y	z	ρ , $\text{e}/\text{\AA}^3$	$\nabla^2\rho$, $\text{e}/\text{\AA}^5$	ϵ	Тип	d , Å
мультипольная схема								
E	0.500	0.500	0.500	0.004	0.323	–	3, +1	3.74
A	0.500	0.500	0.000	1.008	7.748	0.047	3, –1	1.98
B	0.500	0.645	0.763	0.040	0.994	6.652	3, –1	3.27
C	0.751	0.746	0.503	0.046	0.391	2.866	3, –1	3.70
D	0.240	0.690	0.241	0.044	0.133	3.360	3, –1	3.92
F	0.755	0.611	0.711	0.035	0.077	–	3, +1	–
G	0.500	0.630	0.351	–0.028	0.305	–	3, +3	–
сферические атомы								
E	0.500	0.500	0.500	0.030	0.367	0.043	3, –1	3.74
A	0.500	0.500	0.000	1.048	5.519	0.000	3, –1	1.98
B	0.500	0.628	0.750	0.077	0.908	0.010	3, –1	3.27
C	0.750	0.750	0.500	0.035	0.434	0.916	3, –1	3.70
D	0.250	0.622	0.250	0.207	0.261	0.340	3, –1	3.92
F	0.750	0.628	0.750	0.012	0.161	–	3, +3	–
G	0.500	0.605	0.374	0.015	0.189	–	3, +1	–
H	0.668	0.500	0.500	0.015	0.197	–	3, +1	–

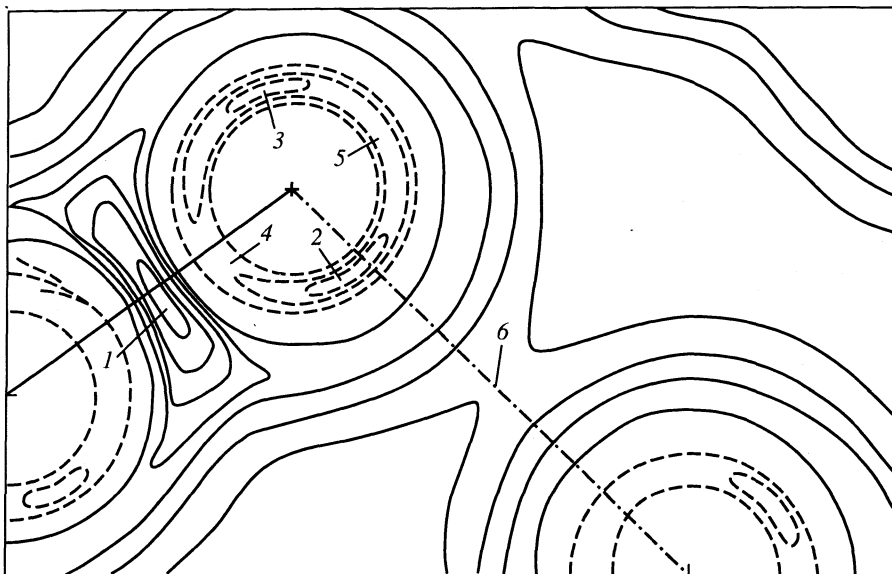


Рис. 4. Сечение лапласиана, совпадающее с плоскостью слоя $L(YZ)$. Сплошная линия – ковалентная связь, штрихпунктирная линия – укороченный межмолекулярный контакт длиной 3.27 Å; 1 – максимум в центре ковалентной связи, 2, 3 – минимумы, 4, 5 – перегибы в валентной оболочке атома. Штриховые изолинии $-1, -0.5, 0 \text{ e}/\text{Å}^5$; сплошные изолинии 1, 1.25, 1.5, 1.75, $2 \text{ e}/\text{Å}^5$.

В методическом плане интересно проследить, как меняется картина критических точек при переходе от ρ к ρ_a , т.е. в гипотетической модели, образованной сферическими атомами и часто называемой прокристаллом. В этой модели контакту длиной 3.74 Å также соответствует ван-дер-ваальсова связь: точка E становится седловой точкой типа (3; -1), что приводит к образованию в слое $L(YZ)$ системы сопряженных четырехчленных циклов вместо графитоподобной системы восьмичленных сопряженных циклов (рис. 2 и 3). В остальном система связей сохраняется качественно неизменной. Примечательно, что точки G и F , оставаясь приблизительно на прежних местах, меняют свой тип ((3; $+1$) на (3; $+3$) и наоборот). Между слоями появляется также дополнительная седловая точка цикла (3; $+1$) – точка H .

В принципе, и картина критических точек, полученная с помощью мультипольной схемы, и картина, полученная для прокристалла, а также соотношение между ними, требуют более детального кристаллохимического анализа. Однако это выходит за рамки настоящей работы.

На рис. 4 и 5 представлены изолинии лапласиана $\nabla^2\rho$ в кристалле хлора (по данным расчета в мультипольной модели псевдоатомов). Эти рисунки позволяют увидеть следующие особенности распределения $\nabla^2\rho$.

1. Во всех критических точках, соответствующих коротким расстояниям между атомами хлора, включая ковалентную связь в молекуле Cl_2 , лапласиан положителен.

2. В центре молекулы Cl_2 имеется максимум лапласиана.

3. В области укороченного межмолекулярного контакта $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ наблюдается рельефная седловина, в области прочих ван-дер-ваальсовых связей $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ распределение лапласиана имеет вид плато.

4. В сечении атома, проходящем через ядро перпендикулярно ковалентной связи, обнаруживаются максимумы, которые лежат в плоскости слоя $L(YZ)$.

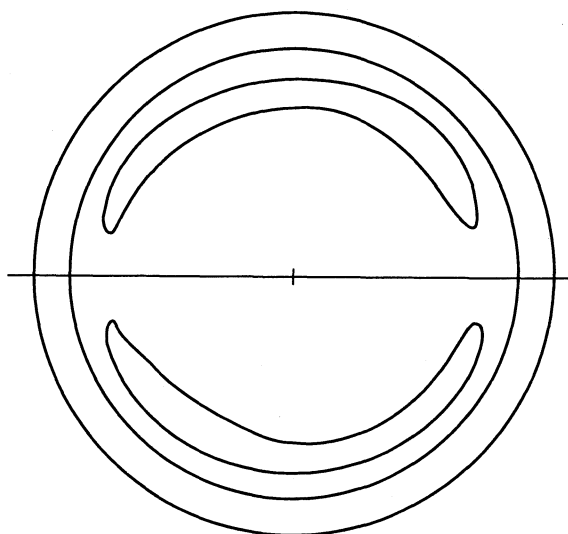


Рис. 5. Сечение лапласиана, совпадающее с экваториальной плоскостью атома, т.е. перпендикулярное ковалентной связи (изолинии $0, 9, 18 \text{ e}/\text{Å}^5$). Показана линия пересечения с плоскостью $L(YZ)$.

Положительное значение лапласиана в центре связи наблюдалось также в расчете, проведенном для изолированной молекулы F_2 [13]. Это обстоятельство было отмечено как исключение, нарушающее универсальный характер критерия ковалентной связи ($\nabla^2\rho < 0$) [13]. В цитируемой работе особенности молекулы F_2 были объяснены сильной внутриатомной корреляцией электронов; по-видимому, большое число валентных электронов вызывает их сильное обменное отталкивание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bader R.F.W., Nguyen-Dang T.T., Tal Y. // Rep. Prog. Phys. 1981. V. 44. P. 893.
2. Bader R.F.W., Nguyen-Dang T.T. // Adv. Quant. Chem. 1981. V. 13. P. 63.
3. Bader R.F.W. The atoms in molecules. Oxford: Oxford Univ. Press, 1990.
4. Stevens E.D. // Mol. Phys. 1979. V. 37. № 1. P. 27.
5. Collin R.L. // Acta Cryst. 1952. V. 5. P. 431.
6. Donohue J., Goodman S.H. // J. Phys. Chem. 1965. V. 68. P. 2363.
7. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 5. С. 713.
8. Масунов А.Э., Зоркий П.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 60.
9. Масунов А.Э., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 3. С. 105.
10. Hansen N.K., Coppens P. // Acta Cryst. 1978. V. 35A. № 4. P. 909.
11. Clementi E., Roetti C. // Atomic Data Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. № 13/14. P. 190.
12. Зоркий П.М., Масунов А.Э. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 7. С. 1027.
13. Bader R.F.W., Essén H. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 5. P. 1943.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 538.541.51

РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИКАЛОВ КАК СПИНОВЫЙ ОБМЕН С КОМПЛЕКСНЫМ ОБМЕННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

© 1994 г. В. Л. Бердинский

Российская академия наук, Институт химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 24.01.94 г.

Доказано, что необратимый процесс спинзависимой рекомбинации радикалов всегда вызывает спиновый обмен неспаренных электронов в радикалах, избежавших рекомбинации, и такой обмен определяется вероятностью рекомбинации w , а не величиной интеграла обычного обменного взаимодействия J . Показано, что рекомбинация и обменные процессы в радикальных парах могут быть описаны единым образом как спиновый обмен с комплексным обменным взаимодействием, мнимая величина которого определяется вероятностью геминальной рекомбинации.

В теории магнитных и спиновых эффектов, наблюдаемых в химических реакциях, центральное место занимает идея о синглет-триплетной эволюции радикальных пар (РП), которые могут рекомбинировать (или диспропорционировать), только находясь в синглетном спиновом состоянии [1, 2]. Начальное спиновое состояние РП определяется спиновым состоянием молекул – предшественников РП, которое не изменяется, например, при гомолитическом разрыве химических связей, и в этом смысле такой разрыв может считаться мгновенным процессом [3]. Полагают [1, 2], что синглет-триплетная эволюция РП (аналог пролонгированных переходов Ландау–Зинера в области пересечения термов) определяется хорошо известными магнитными взаимодействиями в радикалах (зеэмановскими, сверхтонкими и обменными) и иногда осложняется процессами магнитной релаксации, которую чаще всего учитывают феноменологически. (В настоящее время отсутствует строгая микроскопическая теория магнитной релаксации в РП.) Общепринято, что так же просто может быть описана и следующая важная стадия – рекомбинация радикалов с образованием диамагнитных молекул. В работе [4] для этой стадии доказано выполнение правил проективирования, означающих, что вероятность рекомбинации пропорциональна вероятности обнаружить РП в синглетном состоянии, что согласуется и с интуитивными представлениями о сохранении углового момента в быстрых элементарных актах химических реакций, и с многочисленными экспериментальными данными. Но в настоящее время недостаточно хорошо осознана идея о влиянии спинзависимой рекомбинации (удачной или неудачной) на предшествующий процесс синглет-триплетной эволюции, несмотря на то, что такое влияние уже предполагалось в работах [5 - 7] для объяснения необычных спектров магнитного резонанса РП.

Цель данной работы – показать, что геминальная рекомбинация радикалов, точнее, “неудачные” попытки такой рекомбинации, всегда сопровождающиеся спиновым обменом неспаренных электронов в РП, необычным образом влияют и на скорость синглет-триплетной эволюции РП. Существование такого рекомбинационного спинового обмена уже содержится в общепринятом формализме теории магнитных и спиновых эффектов, и его скорость определяется вероятностью рекомбинации w , а не величиной обычного интеграла обменного взаимодействия J , и, по крайней мере, теоретически, такой обмен может происходить даже при $J = 0$.

Возможность рекомбинационного спинового обмена сразу следует из анализа простых модельных ситуаций. Предположим, что в отсутствие магнитного поля и любых магнитных взаимодействий (в том числе и обменного) в растворе встречаются и могут рекомбинировать два радикала R_1 и R_2 с противоположно ориентированными и полностью поляризованными электронными спинами, например, $|\alpha_1\rangle$ и $|\beta_2\rangle$. Спиновое состояние такой РП может быть описано вектором состояния

$$|\Psi\rangle = |\alpha_1\beta_2\rangle = 2^{-1/2}(|S\rangle + |T_0\rangle)$$

или матрицей плотности

$$\begin{aligned}\rho_a &= |\Psi\rangle\langle\Psi| = \\ &= (1/2)(|S\rangle\langle S| + |S\rangle\langle T_0| + |T_0\rangle\langle S| + |T_0\rangle\langle T_0|).\end{aligned}$$

Поскольку в системе нет ни релаксации, ни магнитных взаимодействий, отсутствует и синглет-триплетная эволюция, описываемая коммутатором $[\mathcal{H}, \rho] = 0$. Как обычно предполагается в теории магнитных и спиновых эффектов, далее будем считать, что рекомбинировать могут только РП в синглетном состоянии $|S\rangle$, а остальные РП, находящиеся в триплетном состоянии $|T_0\rangle$, на это не способны и спустя некоторое время распадутся на

отдельные радикалы. Данные радикалы “помнят” свою предысторию и их суммарное спиновое состояние

$$|\Phi\rangle = P_t |\Psi\rangle = 2^{-1/2} |T_0\rangle$$

или, на языке спиновых матриц плотности,

$$\rho_b = P_t \rho_a P_t = (1/2) |T_0\rangle \langle T_0|,$$

где P_t – оператор проектирования в триплетное состояние

$$P_t = (1 - P_s) = (|T_+\rangle \langle T_+| + |T_0\rangle \langle T_0| + |T_-\rangle \langle T_-|).$$

Теперь определим спиновое состояние какого-либо из радикалов, действуя по обычным правилам, т.е. взяв шпур по спиновым переменным другого радикала, например,

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \text{Sp}_2 \rho_b = \langle \alpha_2 | \rho_b | \alpha_2 \rangle + \langle \beta_2 | \rho_b | \beta_2 \rangle = \\ &= (1/4) (|\alpha_1\rangle \langle \alpha_1| + |\beta_1\rangle \langle \beta_1|), \end{aligned}$$

и аналогично

$$\begin{aligned} \rho_2 &= \text{Sp}_1 \rho_b = \langle \alpha_1 | \rho_b | \alpha_1 \rangle + \langle \beta_1 | \rho_b | \beta_1 \rangle = \\ &= (1/4) (|\alpha_2\rangle \langle \alpha_2| + |\beta_2\rangle \langle \beta_2|). \end{aligned}$$

Эти результаты означают, что каждый из радикалов, избежавших рекомбинации, после окончания реакции оказывается полностью деполяризованным и с одинаковой вероятностью может иметь любую пространственную ориентацию электронного спина. Единственным объяснением такой деполяризации может быть спиновый обмен, который происходит в неудачных актах рекомбинации (рекомбинационный спиновый обмен).

Более убедительные аргументы существования такого обмена можно получить, проанализировав изменения спиновых поляризаций в другой модельной ситуации. Пусть первоначальную РП образуют два радикала $R_1^{\cdot}$ и $R_2^{\cdot}$, один из которых вначале полностью поляризован, и его спиновая матрица плотности

$$\rho_{1a} = |\alpha_1\rangle \langle \alpha_1|,$$

а второй – полностью деполяризован и описывается матрицей плотности

$$\rho_{2a} = (1/2) (|\alpha_2\rangle \langle \alpha_2| + |\beta_2\rangle \langle \beta_2|).$$

Матрица плотности таких РП

$$\begin{aligned} \rho_a &= \rho_{a1} \otimes \rho_{2a} = \\ &= (1/2) (|\alpha_1 \alpha_2\rangle \langle \alpha_1 \alpha_2| + |\alpha_1 \beta_2\rangle \langle \alpha_1 \beta_2|) = \\ &= (1/2) (|T_+\rangle \langle T_+| + \\ &+ (1/2) (|S\rangle \langle S| + |S\rangle \langle T_0| + |T_0\rangle \langle S| + |T_0\rangle \langle T_0|)). \end{aligned}$$

Здесь в синглетном состоянии находится и может рекомбинировать 1/4 часть всех РП. После окончания рекомбинаций состояние РП является некогерентной смесью только триплетных состояний, полностью симметричных по отношению к перестановкам электронных спинов

$$\rho_b = P_t \rho_a P_t = (1/2) |T_+\rangle \langle T_+| + (1/4) |T_0\rangle \langle T_0|.$$

Состояние каждого из оставшихся радикалов в таком ансамбле

$$\rho_{1b} = \text{Sp}_2 \rho_b = (5/8) |\alpha_1\rangle \langle \alpha_1| + (1/8) |\beta_1\rangle \langle \beta_1|$$

и

$$\rho_{2b} = \text{Sp}_1 \rho_b = (5/8) |\alpha_2\rangle \langle \alpha_2| + (1/8) |\beta_2\rangle \langle \beta_2|.$$

Это означает, что каждый из радикалов в таком ансамбле после реакции оказывается частично поляризован, а степень поляризации

$$P = (n_\alpha - n_\beta)/(n_\alpha + n_\beta) = 2/3$$

($n_{\alpha\beta}$ – населенности соответствующих спиновых состояний в радикалах $R_1^{\cdot}$ и $R_2^{\cdot}$ после рекомбинации синглетных РП). Если в предыдущем случае (рекомбинация полностью поляризованных радикалов) после реакции оба радикала оказались полностью деполяризованными, то в этом случае в результате рекомбинации один из радикалов частично деполяризован, зато второй радикал, вначале неполяризованный, после реакции оказывается частично поляризованным. Очевидно, что такая поляризация могла появиться только в результате переноса (спинового обмена) от первого радикала.

Теперь необходимо обсудить физические причины такого рекомбинационного спинового обмена. Как известно [8, 9], необходимость антисимметризации волновой функции электронов (в том числе, и по спиновым переменным) возникает в тех случаях, когда в системе предполагается их пространственное перекрывание и возникают проблемы, связанные с квантово-механической неразличимостью частиц. Поэтому можно считать, что представление вектора состояния электронов в виде комбинации антисимметричной и симметричной частей (как при описании процессов рекомбинации) однозначно предполагает попадание двух электронов в одну область пространства и, как следствие, их квантово-механическую неразличимость и спиновый обмен. Это справедливо даже в том случае, если (как в данной работе до сих пор) при теоретическом анализе ситуации не учитывался обычный спиновый обмен, описываемый в общем случае гамильтонианом $\hbar J(1/2 + 2S_1 S_2)$. Возможность спинового обмена в элементарных актах спинселективных процессов была отмечена при исследовании спиновых эффектов в неорганических полупроводниках [10].

Формальную эквивалентность процессов спинового обмена и спинзависимой рекомбинации можно легко показать, исходя из основного уравнения эволюции матрицы плотности РП

$$\frac{d\rho}{dt} = -i\hbar^{-1} [\mathcal{H}, \rho] - \frac{w}{2} [P_s \rho + \rho P_s] - k\rho.$$

Здесь, как обычно, первое слагаемое в правой части описывает синглет-триплетную эволюцию

РП с гамильтонианом $\mathcal{H}$, второе – спинзависимую рекомбинацию РП с вероятностью w (P_s – оператор проектирования в синглетное состояние), а последнее – распад РП с константой скорости k и гибель радикалов во внеклеточных процессах. В гамильтониане $\mathcal{H}$ учитываются изотропные магнитные взаимодействия (сверхтонкие и зеемановские) в отдельных радикалах и обменное взаимодействие между неспаренными электронами, т.е.

$$\mathcal{H}_n = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 - \hbar J(1/2 + 2\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2),$$

$\mathcal{H}_1$ и $\mathcal{H}_2$ – спиновые гамильтонианы отдельных радикалов. Далее воспользуемся известным представлением оператора проектирования в синглетное спиновое состояние [1, 11]

$$P_s = 1/4 - \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2.$$

Видно, что и оператор обменного взаимодействия, и оператор проектирования P_s одинаково зависят от скалярного произведения операторов $\mathbf{S}_1$ и $\mathbf{S}_2$ электронных спинов первого и второго радикалов. Объединяя одинаковые члены, получаем уравнение эволюции

$$\begin{aligned} d\rho/dt = & -i\hbar^{-1} [(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2), \rho] + \\ & + i((2J - iw/2) \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2\rho - \rho\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2(2J + iw/2)) - \\ & - (k + w/4) \rho, \end{aligned}$$

позволяющее формально ввести понятие комплексного “обменного” взаимодействия $(2J \pm iw/2)\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$, действительная часть которого описывает обычный спиновый обмен, а мнимая – спинзависимую рекомбинацию синглетных РП (вместе с членом $-w/4\rho$, не зависящим от спиновых переменных). Теперь эволюцию матрицы плотности ρ удобно описать с помощью неэрмитовых гамильтонианов, представляемых как сумма и разность эрмитова оператора $\mathcal{H}_n$ и антиэрмитова оператора рекомбинационного обмена

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} &= \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 - \hbar(2J - iw/2) \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 = \\ &= \mathcal{H}_n + \frac{i\hbar w}{2} \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}^* &= \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 - \hbar(2J + iw/2) \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 = \\ &= \mathcal{H}_n - \frac{i\hbar w}{2} \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 \end{aligned}$$

в следующем виде:

$$d\rho/dt = -i\hbar^{-1} [\tilde{\mathcal{H}}\rho - \rho\tilde{\mathcal{H}}^*] - (k + w/4) \rho.$$

Это уравнение очевидным образом легко упрощается, если воспользоваться заменой

$$\bar{\rho} = \rho \exp(-(k + w/4)t),$$

что сразу же приводит к простому уравнению

$$d\bar{\rho}/dt = -i\hbar^{-1} [\tilde{\mathcal{H}}\bar{\rho} - \bar{\rho}\tilde{\mathcal{H}}^*],$$

в котором эволюция матрицы плотности $\bar{\rho}(t)$ рекомбинирующих радикальных пар описывается

неэрмитовыми гамильтонианами $\tilde{\mathcal{H}}$ и $\tilde{\mathcal{H}}^*$ с комплексным “обменным” взаимодействием.

Автор благодарен Международному фонду Сороса (International Science Foundation) за моральную и материальную поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
2. Steiner U.E., Ulrich T. // Chem. Rev. 1989. V. 89. № 1. P. 51.
3. Бердинский В.Л. Поведение ядерно-спиновой когерентности в элементарных актах радикальных жидкофазных реакций. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1990. 28 с.
4. Кубарев С.И., Пишеничнов Е.А., Шустов А.С. // Теорет. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. № 4. С. 443.
5. Koptuyg I.V., Luksen N.N., Bagryanskaya E.G., Doctorov A.B. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 175. № 4. P. 467.
6. Avdievich N.I., Bagryanskaya E.G., Sagdeev R.Z. // Ibid. 1989. V. 155. № 5. P. 503.
7. Shushin A.I. // Ibid. 1991. V. 181. № 2, 3. P. 274.
8. Паули В. Труды по квантовой теории. Общие принципы волновой механики. М.: Наука, 1975. 687 с.
9. Мессиа А. Квантовая механика. Т. 2. М.: Наука, 1979. 583 с.
10. Бердинский В.Л. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 6. С. 2120.
11. Мак-Вини Р. Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. 380 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.128

ИЗОТОПНЫЙ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН В АДСОРБИРОВАННЫХ НА ТЕФЛОНЕ МОЛЕКУЛАХ ВОДЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ ВОДОРОДА

© 1994 г. В. П. Гранкин*, Н. А. Савинков*, В. В. Стыров*, Ю. И. Тюрин**

* Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

** Томский политехнический университет

Поступила в редакцию 11.06.91 г., после переработки 12.01.94 г.

Изучены процессы дейтеро-водородного обмена при взаимодействии молекулярного пучка H_2 и атомно-молекулярного пучка $H + H_2$ с адсорбированными молекулами воды D_2O , HDO , H_2O на тефлоне. Экспериментально исследованы десорбция молекул D_2O , HDO , H_2O в вакуум, а также десорбция этих молекул в условиях воздействия на поверхность тефлона пучков частиц H_2 и $H + H_2$. Определены относительные вероятности десорбции изотопов воды с поверхности тефлона, найдены относительные вероятности и сечения различных реакций изотопного обмена.

Целью данной работы является изучение процессов дейтеро-водородного обмена в адсорбированных на тефлоне молекулах воды под влиянием бомбардировки тефлона пучками H_2 и $H + H_2$. Экспериментально были записаны кинетические кривые как обычной десорбции предварительно адсорбированных изотопозамещенных молекул воды D_2O , HDO , H_2O с поверхности тефлона, так и при воздействии на тефлон указанных пучков H_2 и $H + H_2$. Обнаружено изменение соотношения интенсивностей линий D_2O , HDO и H_2O в масс-спектре десорбции с течением времени в условиях воздействия на поверхность тефлона пучка H_2 , либо пучка $H + H_2$. Из экспериментальных данных и предложенного нами кинетического механизма процессов на поверхности тефлона найдены относительные вероятности и сечения реакций изотопного обмена $H_2 + D_2O-L \rightarrow HD + HDO-L$, $H + D_2O \rightarrow D + HDO-L$, $H_2 + HDO-L \rightarrow HD + H_2O-L$, $H + HDO-L \rightarrow D + H_2O-L$ (L – символ поверхности адсорбента, черта – символ адсорбционной связи).

Применение молекулярных пучков позволило исключить канал изотопного обмена в газовой фазе, который присутствует (и в ряде случаев является определяющим) при диффузионном подводе газа к поверхности.

В опытах с молекулярными пучками давление в колбе с тефлоном составляло $(1 - 5) \times 10^{-5}$ Торр. При таком давлении средняя длина свободного пробега водорода равна 2 - 10 м, тогда как диаметр колбы – 15 см, это обеспечивает бесстолкновительный (в газовой фазе) режим подвода газа к образцу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высоковакуумная установка (рис. 1) предназначена для комплексных исследований поверхности тефлона, нанесенного тонким слоем на внутреннюю поверхность кварцевой сферической колбы, после воздействия на тефлон диссоциированными и другими активными газами, а также для изучения неравновесных реакций на поверхности с участием простых молекул, теплота адсорбции которых на тефлоне имеет малые значения (~ 0.1 эВ).

Комплексные исследования, выполненные в данной работе, включают в себя: 1) определение продуктов десорбции с поверхности тефлона с помощью масс-спектрометра; 2) изучение кинетики десорбции молекул с поверхности после предварительной обработки тефлона каким-либо газом; 3) исследование кинетики десорбции с тефлона в условиях одновременного воздействия на поверхность пучком молекулярного или атомарного газа; 4) определение коэффициента рекомбинации атомов водорода на поверхности тефлона. Коэффициент рекомбинации служит мерой физико-химических свойств поверхности тефлона и определяется по времени спада интенсивности свечения помещенного в центр колбы люминофора (12) (радикалорекомбинационной люминесценции) после “выключения” атомов водорода (путем перекрытия пучка модулятором). В соответствии с этим установка состоит из высоковакуумной части, системы напуска и очистки газа, канала регистрации люминесценции и масс-спектрометрического канала.

Основным элементом высоковакуумной части (рис. 1) является кварцевая колба (1) с нанесенным на ее внутреннюю поверхность тонким слоем тефлона (объект исследования). Колба через вакуумное разъемное соединение крепится к вакуумной

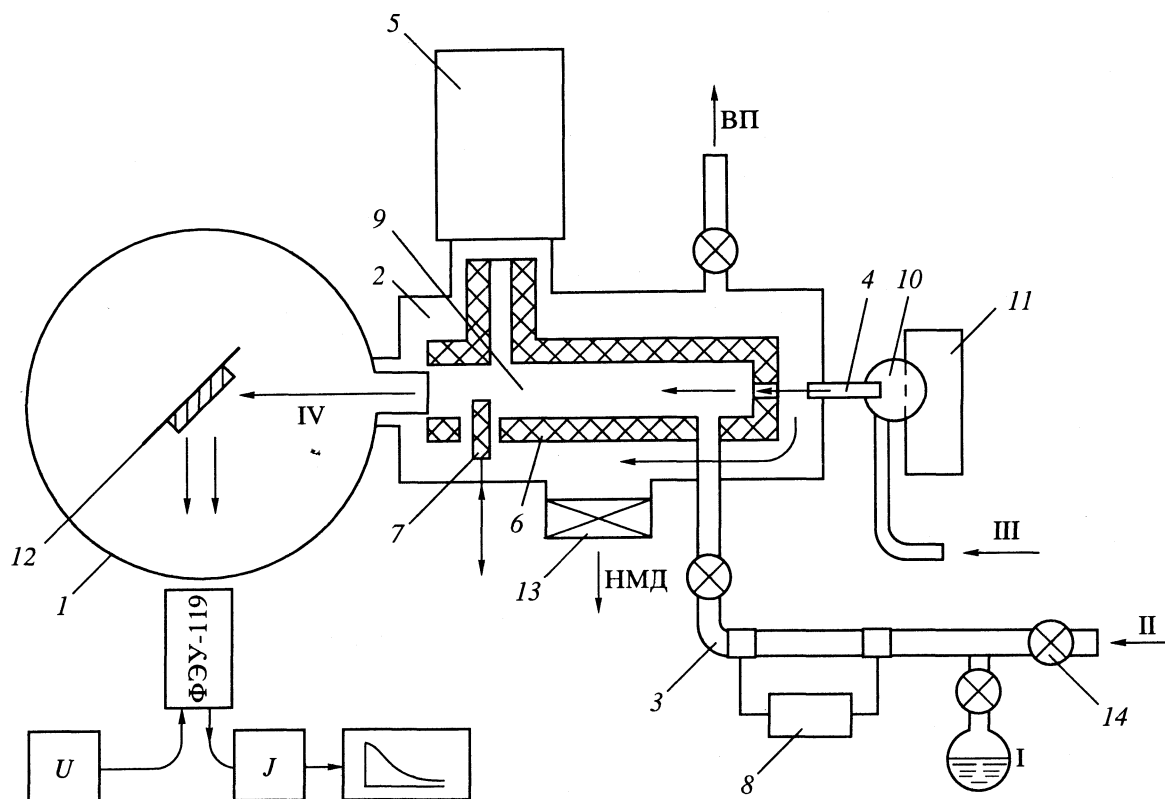


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (обозначения в тексте): I – $D_2O + HDO + H_2O$, II – H_2, N_2, CO, O_2, CO_2 , III – H_2 , IV – $H + H_2$.

коммутационной ячейке (2). Предусмотрена возможность смены колбы. Ячейка позволяет откачивать колбу в двух режимах: 1) форвакуумным и диффузионным, с азотной ловушкой, насосами (вакуумный пост (ВП) на рис. 1); 2) магнито-разрядным высоковакуумным насосом НМД-0.16 до давления $\sim 10^{-7}$ Торр (без прогрева ячейки); напускать в колбу нужный газ или смесь газов в диффузионном режиме через трубку (3) и в режиме пучка, формируемого многоканальным источником (4); осуществлять масс-спектрометрию остаточной атмосферы в ячейке и колбе, газового состава при напуске газа и десорбирующихся со стенок колбы молекул (масс-спектрометр МХ-7304 (5) на рис. 1).

Для исключения гибели атомов (при работе с атомами) на стенках коммутационной ячейки, а также для собственно коммутации процессов “напуска–откачки” газов из колбы, внутрь ячейки введена тefлоновая вставка (6). Она является атомопроводом из трубки (3) в колбу (1), участвует в формировании пучка. Одновременно геометрия вставки способствует направленному проводу продуктов десорбции из колбы к камере масс-спектрометра, что увеличивает чувствительность масс-спектрометра по отношению к тем молекулам, которые поступают из колбы. Механический модулятор (7) служил для прерывания во время работы молекулярного или атомарного пучка, формируемого многоканальным источником (4).

Для обработки поверхности тefлона большими потоками атомов или радикалов, рабочий газ напускается в стеклянную трубку (3), где в высокочастотном разряде (генератор УВЧ-66 (8), $f \sim 40$ МГц, $P = 20 - 70$ Вт) происходит диссоциация молекул и атомарно-молекулярная смесь диффузно поступает через канал (9) в колбу.

Для исследования поверхностных свойств тefлона, а также реакции на тefлоне с участием атомов в условиях применения масс-спектрометра (давление в ячейке $\sim 10^{-5}$ Торр) применяется пучковая методика. В этом случае водород напускается в диссоциатор (10) с помощью палладиевого натекаль водорода. В диссоциаторе (10) инициируется высокочастотный разряд (полупроводниковый ВЧ-генератор (11)). Из (10) многоканальным источником (роль промежуточной камеры здесь выполняет коммутационная ячейка) формируется пучок атомов водорода. При давлении водорода в диссоциаторе (10), равном 5×10^{-3} Торр, плотность потока атомов водорода на стенку колбы (1) с тefлоном $j = 2.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, а общее давление водорода ($H + H_2$) в ячейке при этом $\sim 5 \times 10^{-5}$ Торр. Чистый молекулярный водород получается прохождением через подогреваемый палладиевый очиститель-натекаль.

В установке использован диссоциатор резонансного типа от водородного лазера, со степенью

диссоциации молекул H_2 до 20%. Помимо атомов водорода в диссоциаторе образуются колебательно-возбужденные молекулы водорода, которые присутствуют в пучке. Особенность установки в том, что тефлоновая вставка и колба работают в накопительном режиме. Не уменьшая интенсивности осевой компоненты пучка, попадающего в колбу, вставка выступает в качестве атомопровода и термализатора для неосевой компоненты пучка, что увеличивало концентрацию атомов в колбе в 2 раза, по сравнению с режимом работы без вставки. Кроме того, столкновения колебательно-возбужденных молекул водорода из неосевой компоненты пучка со стенками вставки приводят к релаксации их до первого колебательного уровня.

В свою очередь, геометрия колбы и входного канала колбы такова, что попадающие в колбу частицы испытывают более 10^5 столкновений со стенкой, прежде чем вылетят из колбы. Время пребывания атомов водорода в колбе τ_r (время, за которое атом, влетевший в колбу, вылетит из нее через входной канал, при этом атомы не рекомбинируют на поверхности) составляло 10 с. Реально это время τ_p (реакционное время жизни) ~ 3 с. Таким образом, для атомарной компоненты пучка время жизни в колбе определяется скоростью реакции рекомбинации H-атомов на фторопластовом покрытии колбы. Измеренный коэффициент рекомбинации атомов водорода на фторопластовом покрытии составлял величину $\sim 10^{-5}$. Вследствие того, что $\tau_p < \tau_r$ с большой точностью можно считать, что все атомы, влетающие в колбу, рекомбинируют на стенке колбы. Другими словами, число рекомбинирующих в единицу времени атомов в реакционном объеме можно считать равным числу атомов, влетающих в колбу в единицу времени. Первые из 10^5 столкновений частиц со стенкой колбы приводят к полной термализации (в том числе релаксации $H_2^{v=1}$ из осевой компоненты пучка до $H_2^{v=1}$) частиц из пучка. Это подтверждается измерениями доплеровского сдвига в водородном лазере с колбой, используемой в наших опытах.

Коэффициент аккомодации колебательной энергии $H_2^{v=1}$ на тефлоне составляет 10^{-5} [1]. По аналогии с атомами, можно считать, что число актов диссипации колебательной энергии $H_2^{v=1}$ из пучка на стенке колбы в единицу времени равно числу колебательно-возбужденных молекул, влетающих в колбу за тот же промежуток времени. Концентрация колебательно-возбужденных молекул в пучке достаточно велика (лишь в несколько раз меньше атомарной компоненты), однако число актов рекомбинации атомов на стенке колбы, приводящих к образованию молекул H_2-L , превосходит число столкновений

со стенкой молекул $H_2^{v=1}$, поступающих в колбу из пучка. Более того, если предположить, что колебательно-возбужденные молекулы водорода определяют изотопный обмен на поверхности, то необходимо учесть, что вероятность реакционного изотопного обмена сверхлинейно растет с увеличением колебательного квантового числа [2].

Молекулы H_2-L , образующиеся при рекомбинации атомов, в начальный момент времени находятся в высоковозбужденном колебательном состоянии ($E_v \sim 4$ эВ) и более вероятна реакция изотопного обмена между этими молекулами и изотопозамещенными молекулами воды на поверхности. Кроме этого, возможно резонансное колебательное возбуждение нескольких соседних молекул водорода на поверхности, приводящее к увеличению концентрации молекул $H_2^{v=1}$ по механизму: $H_2^v-L + nH_2-L \rightarrow H_2^{v-n}-L + nH_2^{v=1}-L$. Все это позволило не учитывать влияние молекул $H_2^{v=1}$ из пучка на результаты опытов, по сравнению с вкладом атомарной компоненты пучка в изотопный обмен на поверхности.

Для исследования процессов десорбции с поверхности тефлона и изучения реакций на поверхности в различных температурных режимах предусмотрен подогрев колбы внешним нагревателем и охлаждение ее поверхности продувкой паров жидкого азота внутри кожуха колбы (на рисунке не показано). Перед каждым опытом поверхность тефлона подвергалась обработке по одной и той же методике, что обеспечивало идентичность поверхности от опыта к опыту.

Колба откачивалась магниторазрядным насосом до давления 10^{-7} Торр, затем закрывался затвор (13) и краном (14) в трубку (3) напускался водород до давления $(1.5 - 2.3) \times 10^{-2}$ Торр. Включался разряд в трубке, и поступающая из трубки в колбу атомно-молекулярная смесь производила бомбардировку в течение одного часа поверхности тефлона с целью очистки от адсорбированных примесей остаточной атмосферы. Эффект очистки можно было фиксировать экспериментально с помощью масс-спектрометра. Коэффициент рекомбинации атомов водорода γ на поверхности тефлона после обработки атомами H уменьшался; кроме того, в ряде последовательных измерений γ значения коэффициента рекомбинации приобретали меньший разброс, что свидетельствует о стабилизации поверхности тефлона. После обработки водород из колбы откачивался до исходного значения давления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В серии опытов были получены кинетические кривые интенсивностей десорбции молекул с поверхности тефлонового покрытия колбы после

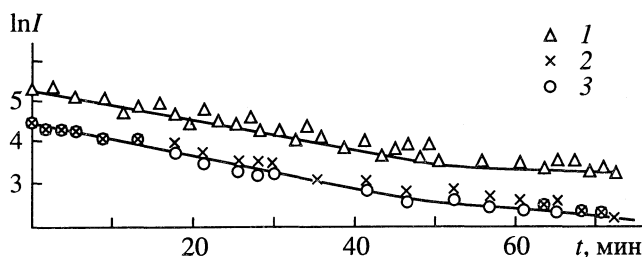


Рис. 2. Зависимости логарифма интенсивности равновесной термической десорбции в вакуум молекул D_2O (1), HDO (2), H_2O (3) с поверхности тефлонового покрытия от времени. Предварительная обработка тефлона в парах воды в течение 7 мин при давлении 18 Торр и температуре колбы 298 К.

предварительной обработки тефлона парами тяжелой воды D_2O (рис. 2). Тяжелая вода содержала примеси H_2O и HDO . Все три компонента фиксировались масс-спектрометром при пробном напуске паров воды в коммутационную ячейку до малого давления ($\sim (1-5) \times 10^{-5}$ Торр). Для обработки колбы молекулярной смесью $D_2O + HDO + H_2O$ переключалась откачка вакуумной системы, и через соответствующие краны открывалась на систему колба с тяжелой водой. При этом во всей вакуумной системе устанавливалось равновесное давление паров воды, равное ~ 18 Торр.

Время адсорбции (которое определяло степень заполнения поверхности тефлона молекулами) в двух сериях опытов составляло 1 и 7 мин. Затем система (колба и коммутационная ячейка) откачивалась до давления $\approx 10^5$ Торр в коммутационной ячейке (давление в колбе не контролировалось) при закрытом модуляторе (7). В силу рас-

смотренной конструкции тефлоновой вставки (6) давление в колбе (1) было выше, что уменьшало влияние на интенсивность линий в масс-спектре десорбирующихся со стенок ячейки молекул. Затем производился запуск масс-спектрометра и велась запись через выбранные интервалы времени интенсивностей линий D_2O , HDO , H_2O . В каждом опыте были сняты кинетические кривые десорбции молекул D_2O , HDO и H_2O в следующих условиях: 1) в вакууме равновесная термическая десорбция (изменение полного давления в системе за время измерений составило $2 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-6}$ Торр (рис. 2)); 2) при воздействии на поверхность тефлона пучка H_2 (после той же описанной выше последовательности подготовительных операций) при давлении водорода в ячейке 5×10^{-5} Торр (рис. 3а); 3) аналогично при воздействии на поверхность тефлона атомов и молекул водорода ($H + H_2$) из пучка (рис. 3б).

Масс-спектрометрическое изучение дейтеро-водородного обмена в пучках $H + H_2$, H_2 на поверхности тефлона, покрытой D_2O , HDO , H_2O , выполнено в режиме постоянной откачки продуктов реакции обмена из колбы. В этом случае изменение концентрации молекул D_2O , HDO , H_2O в объеме ячейки, регистрируемое масс-спектрометром, определяется скоростью десорбции D_2O , HDO , H_2O и других продуктов с поверхности тефлона. Действительно, изменение концентраций изотопов воды в колбе

$$[D_2O] \rightarrow n_{11}(t), \quad [HDO] \rightarrow n_{12}(t),$$

$$H_2O \rightarrow n_{13}(t)$$

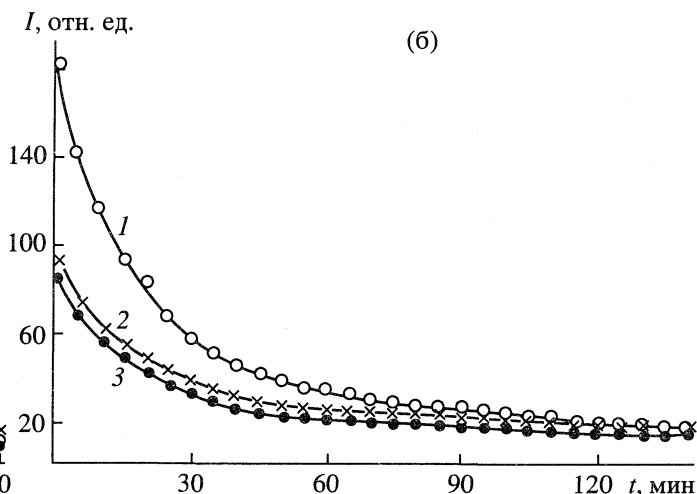
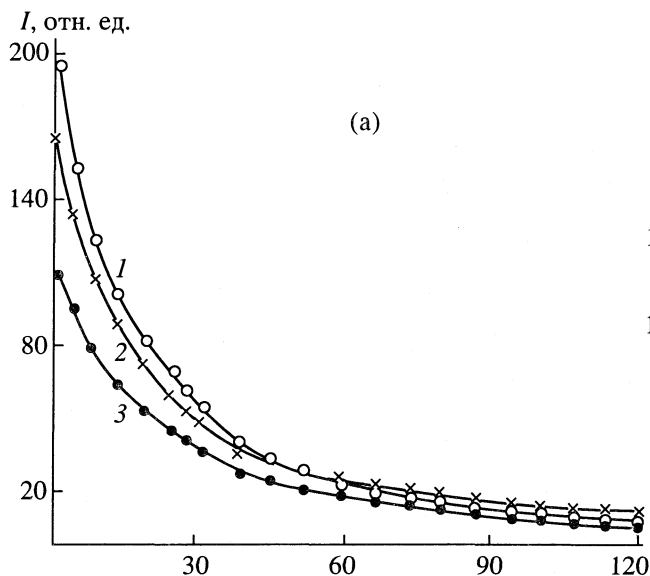


Рис. 3. Зависимости относительной интенсивности десорбции молекул D_2O (1), HDO (2), H_2O (3) с тефлонового покрытия при воздействии на поверхность пучков H_2 (а) и $H_2 + H$ (б) от времени. Предварительная обработка тефлона в парах воды в течение 7 мин при давлении 18 Торр и температуре колбы 298 К.

описывается уравнениями (кинетический режим)

$$\frac{d}{dt} [Vn_{1i}(t)] = Sv'_{1i}N_{1i}(t) - Sv_{1i}(N_0 - N_{1i}) - v_0n_{1i}.$$

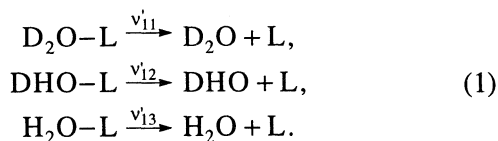
Здесь v_{1i} , v'_{1i} – отнесенные к единице времени вероятности адсорбции и десорбции D_2O , HDO , H_2O ($i = 1, 2, 3$), N_{1i} – концентрации адсорбированных молекул D_2O-L , $HDO-L$, H_2O-L на поверхности тефлона, V , S – объем и площадь поверхности сосуда, $v_{1i} = (v/4)\sigma_{1i}n_{1i}$, v – тепловая скорость молекул, N_0 – концентрация центров адсорбции, σ_{1i} – сечение адсорбции молекул воды, v_0 – скорость откачки молекул воды (постоянная времени откачки ~ 0.6 мин, постоянная времени десорбции ~ 30 мин). В этом случае справедливо условие квазиравновесия $d/dt[Vn_{1i}(t)] = 0$,

$$n_{1i} = \frac{Sv'_{1i}N_{1i}(t)}{S(v/4)\sigma_{1i}(N_0 - N_{1i}) + v_0}.$$

В последнем выражении можно пренебречь повторной адсорбцией молекул воды, если сечение адсорбции σ_{1i} меньше 10^{-20} см², что выполняется в наших экспериментах. Кроме того, при $t \leq 300$ мин также можно не учитывать повторной адсорбции молекул воды, поскольку измерения интенсивностей линий масс-спектров ведутся в условиях сильно нарушенного равновесия: заполнение поверхности молекулами воды проведено при $p = 18$ Торр, а измерения после откачки колбы ведутся при $p = 10^{-5}$ Торр. В этих условиях десорбция заметно преобладает над адсорбцией, по крайней мере, первые 300 мин. В этом случае интенсивность пиков масс-спектров пропорциональна потокам десорбирующихся частиц (a – коэффициент пропорциональности)

$$I_{1i}(t) = \alpha n_{1i} = (\alpha S/v_0)v'_{1i}N_{1i}(t) = av'_{1i}N_{1i}(t).$$

Десорбция молекул воды с поверхности тефлона в вакуум. Найдем изменение величин интенсивностей линий масс-спектров при десорбции молекул D_2O , HDO и H_2O с поверхности тефлона при непрерывной откачке продуктов десорбции



Изменение заполнения поверхности со временем описывается уравнениями

$$\dot{N}_{1i} = -v'_{1i}N_{1i}.$$

Откуда получаем выражение для интенсивностей

$$I_{1i}(t) = I_{1i}(0)\exp(-v'_{1i}t).$$

Эксперименту соответствует (рис. 2, кривые 1–3)

$$v'_{11} \approx v'_{12} \approx v'_{13} = (3.4 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad t \leq 35 \text{ мин};$$

$$v'_{1i} = (1.25 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad t > 45 \text{ мин}.$$

Отличие показателей экспонент на различных временных интервалах может быть связано с различными центрами адсорбции воды на тефлоне. При этом скорости десорбции всех изотопных соединений на этих участках примерно совпадают. Полученные соотношения позволяют определить скорости десорбции и на любом участке экспериментальной кинетической кривой:

$$v'_{1i} = d \ln I(t) / dt.$$

Для определения энергии активации десорбции изотопозамещенных молекул воды с поверхности тефлона использовался следующий способ. Он связан с достижением больших заполнений поверхности водой при низких (ниже комнатной) температурах тефлона. Далее мы ступенчато повышали температуру и выдерживали равной T_k , в этом случае интенсивность линии равна

$$I_k(T_k) = av'_{1i}(T_k)N_{1i}.$$

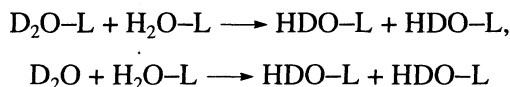
В силу больших заполнений и низких температур T_k поверхности величина N_{1i} остается практически постоянной. В этом случае

$$E_i = [\ln v'_{0i} + \ln(av'_{1i}) - \ln I_k(T_k)]kT.$$

Соответственно для D_2O-L , $HDO-L$ и H_2O-L имеем из опыта

$$E_{11} = 0.110; \quad E_{12} = 0.106; \quad E_{13} = 0.102 \text{ эВ}.$$

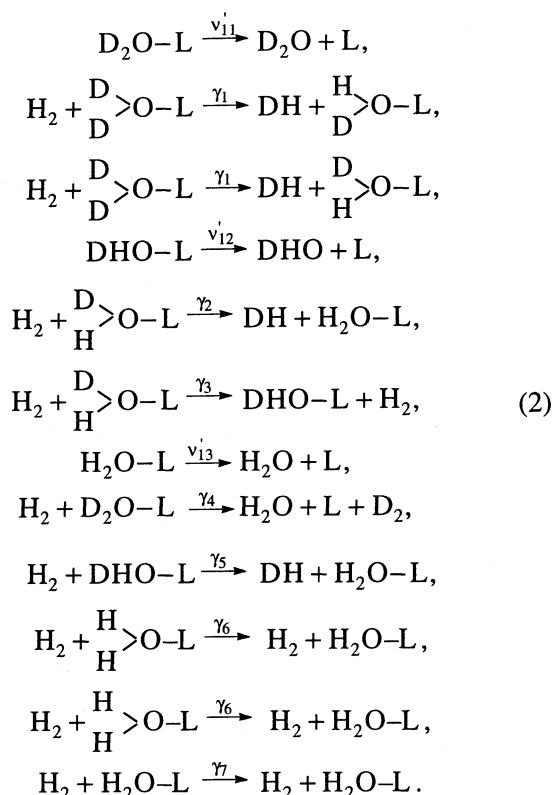
Отметим, что реакции обмена



в процессе десорбции не наблюдались, так как нет инверсии интенсивностей линий D_2O , H_2O и HDO при десорбции продуктов с поверхности в вакуум. Соотношение интенсивностей определяется только начальными заполнениями.

Десорбция молекул воды с поверхности тефлона при экспозиции ее в пучке молекул H_2 . Экспозиция адсорбционного слоя D_2O-L , $HDO-L$, H_2O-L в пучке молекул H_2 сопровождается дейтеро-водородным обменом. Это изменяет соотношение заполнений поверхности молекулами D_2O , HDO , H_2O , что проявляется в изменении соотношений между интенсивностями линий D_2O , HDO , H_2O , фиксируемых масс-спектрометром, по мере десорбции, в частности, наблюдается инверсия интенсивностей линий D_2O и HDO (рис. 3а, кривые 1, 2).

Кинетический механизм десорбции с учетом D–H-обмена включает следующие стадии:



Стадии двойного $\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{D}_2$, $\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{DH}$, $\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{H}_2$ молекулярного обмена маловероятны ($\gamma_4, \gamma_5, \gamma_7 \ll \gamma_1, \gamma_2, \gamma_6$), стадия $\text{H} \longleftrightarrow \text{H}$ -обмена (γ_3, γ_6) не приводит к изменению концентрации молекул $\text{DHO}-\text{L}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$ на поверхности. Система уравнений, описывающая в этих условиях изменение интенсивностей линий D_2O , HDO , H_2O имеет вид

$$\begin{aligned}
 \dot{N}_{11} &= -v'_{11}N_{11} - 2\gamma_1N_{11}, \\
 \dot{N}_{12} &= 2\gamma_1N_{11} - v'_{12}N_{12} - \gamma_2N_{12}, \\
 \dot{N}_{13} &= -v'_{13}N_{13} + \gamma_2N_{12}.
 \end{aligned} \quad (3)$$

Поскольку $v'_{11} \approx v'_{12} \approx v'_{13} \equiv v'$, имеем

$$\begin{aligned}
 I_{11}(t) &= I_{11}(0)\exp[-(v' + 2\gamma_1)t], \\
 I_{12}(t) &= \left[I_{11}(0)\frac{2\gamma_1}{2\gamma_1 - \gamma_2} (1 - \exp[(\gamma_2 - 2\gamma_1)t]) + \right. \\
 & \quad \left. + I_{12}(0) \right] \exp[-(v' + \gamma_2)t], \\
 I_{13}(t) &= [I_{11}(0)\frac{1}{2\gamma_1 - \gamma_2} (\gamma_2\exp(-2\gamma_1t) - 2\gamma_1\exp(-\gamma_2t)) - \\
 & \quad - I_{12}(0)\exp(-\gamma_2t) + I_{11}(0) + I_{12}(0) + I_{13}(0)] \exp(-v't).
 \end{aligned}$$

Здесь $I_{11}(0)$, $I_{12}(0)$, $I_{13}(0)$ – интенсивности линий D_2O , HDO , H_2O при $t = 0$. Скорости спада $\dot{I}_{11}$, $\dot{I}_{12}$,

$\dot{I}_{13}$ различны, точки пересечения линий I_{12} и I_{11} (точка t_1), I_{13} и I_{11} (точка t_2) позволяют определить величины γ_1 и γ_2 ($\gamma_1 t_1 \ll 1$, $\gamma_2 t_2 \ll 1$)

$$\begin{aligned}
 4\gamma_1 - \gamma_2 &= \frac{I_{11}(0) - I_{12}(0)}{I_{11}(0)t_1}, \\
 2\gamma_1 \frac{I_{11}(0)}{I_{12}(0)} + \gamma_2 &= \frac{I_{11}(0) - I_{13}(0)}{I_{12}(0)t_2}.
 \end{aligned}$$

Эксперименту (рис. 3а, кривые 1–3) соответствуют условия: $I_{11}(0) = 196$, $I_{12}(0) = 166$, $I_{13}(0) = 110$, $t_1 = 52$ мин, $t_2 = 160$ мин (получено аппроксимацией). Откуда получаем $\gamma_1 \approx (0.9 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $\gamma_2 \approx (0.9 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ – величины γ_1 и γ_2 примерно совпадают, что соответствует физическому смыслу этих величин – обмен $\text{H} \longleftrightarrow \text{D}$ в $\text{D} > \text{O}$ и $\text{H} > \text{O}$.

Из сравнения экспериментальных кривых с расчетными значениями γ_i следует

$$v'_{11} + 2\gamma_1 = (3.8 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

$$v'_{12} + \gamma_2 = (3.5 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad (t \leq 40 \text{ мин}),$$

$$v'_{13} = (3.4 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}.$$

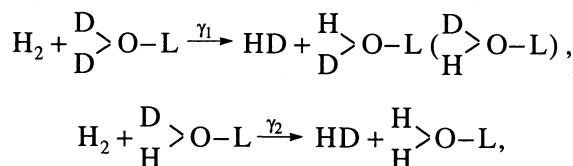
При $t > 50$ мин имеем

$$v'_{11} + 2\gamma_1 = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

$$v'_{12} + \gamma_2 = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

$$v'_{13} = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}.$$

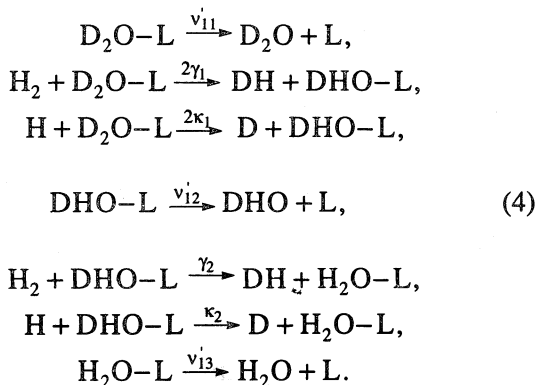
Полученные результаты показывают, что скорость дейтеро-водородного обмена (γ_i) примерно в тридцать раз меньше скорости десорбции молекул воды (v'). Сечение процессов



при $T = 300 \text{ К}$ равно $\sigma_1 = (4.0 \pm 0.2) \times 10^{-21} \text{ см}^2$ ($j(\text{H}_2) = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$).

Десорбция молекул воды с поверхности тефлона при экспозиции в пучке $\text{H} + \text{H}_2$. Скорость дейтеро-водородного обмена можно увеличить, применив атомно-молекулярный пучок $\text{H} + \text{H}_2$. С учетом накопления атомов H в колбе, покрытой тефлоном, плотность потока атомов H на

поверхность тефлона в колбе составляет величину $2.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. При наличии атомов Н в пучке кинетический механизм дейтеро-водородного обмена и десорбции D_2O , HDO , H_2O будет включать следующие основные стадии:



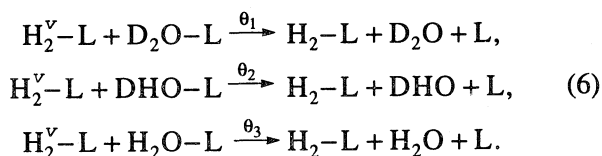
Помимо этих реакций на поверхности тефлона при рекомбинации атомов Н идет накопление молекул H_2 , образование групп OH , стимуляция неравновесных процессов десорбции молекул, но данными эффектами можно пренебречь по сравнению с реакцией обмена, поскольку сравнение рис. 3а и 3б, соответствующих экспозиции поверхностей тефлона с адсорбированной водой в пучках $\text{H} + \text{H}_2$ и H_2 , демонстрирует их сходство.

Система уравнений, описывающая приведенный выше кинетический механизм, имеет вид

$$\begin{cases} \dot{N}_{11} = -(\nu'_{11} + \theta_1) N_{11} - 2(\gamma_1 + \kappa_1) N_{11}, \\ \dot{N}_{12} = -(\nu'_{12} + \theta_2) N_{12} - (\gamma_2 + \kappa_2) N_{12} + 2(\gamma_1 + \kappa_1) N_{11}, \\ \dot{N}_{13} = -(\nu'_{13} + \theta_3) N_{13} + (\gamma_2 + \kappa_2) N_{12}. \end{cases} \quad (5)$$

Система уравнений аналогична полученной в предыдущем разделе с заменой $\gamma_1 \rightarrow \gamma_1 + \kappa_1$, $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2 + \kappa_2$.

Помимо этого в системе кинетических уравнений учтены процессы неравновесной десорбции $\text{D}_2\text{O}-\text{L}$, $\text{DHO}-\text{L}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$ за счет передачи молекулам воды энергии от колебательно-возбужденных молекул H_2^v-L , образующихся при рекомбинации атомов Н на поверхности



Решая систему уравнений и учитывая, что $\nu'_{11} \approx \nu'_{12} \approx \nu'_{13} \equiv \nu'$, получаем для интенсивностей ли-

ний D_2O , DHO , H_2O в момент времени t следующие выражения:

$$\begin{aligned} I_{11}(t) &= I_{11}(0) \exp [-(\nu' + \theta_1 + 2\gamma_1 + 2\kappa_1) t], \\ I_{12}(t) &= [I_{12}(0) + \frac{2(\gamma_1 + \kappa_1) I_{11}(0)}{2(\gamma_1 + \kappa_1) - (\gamma_2 + \kappa_2) + \theta_1 - \theta_2} (1 - \\ &\quad - \exp [(\theta_2 - \theta_1 + \gamma_2 + \kappa_2 - 2\gamma_1 - 2\kappa_1) t]) \times \\ &\quad \times \exp [-(\nu' + \theta_2 + \gamma_2 + \kappa_2) t], \\ I_{13}(t) &= \left\{ I_{11}(0) + I_{12}(0) + I_{13}(0) + \frac{I_{12}(0)(\theta_3 - \theta_2)}{\gamma_2 + \kappa_2 + \theta_2 - \theta_3} - \right. \\ &\quad - (I_{11}(0) [(\gamma_2 + \kappa_2)(\theta_1 - \theta_3) + \\ &\quad + 2(\gamma_1 + \kappa_2)(\theta_2 - \theta_3) + (\theta_2 - \theta_3)(\theta_1 - \theta_3)]) \times \\ &\quad \times ((\theta_2 - \theta_3 + \gamma_2 + \kappa_2)(\theta_1 - \theta_3 + 2\gamma_1 + 2\kappa_2))^{-1} \Big\} + \\ &\quad + \frac{I_{11}(0) 2(\gamma_1 + \kappa_1)(\gamma_2 + \kappa_2)}{\theta_1 - \theta_2 + 2(\gamma_1 + \kappa_1) - (\gamma_2 + \kappa_2)} \times \\ &\quad \times \left[\frac{\exp [-(\theta_1 - \theta_3 + 2\kappa_1 + 2\gamma_1) t]}{\theta_1 - \theta_3 + 2(\gamma_1 + \kappa_1)} - \right. \\ &\quad - \frac{\exp [-(\theta_2 - \theta_3 + \gamma_2 + \kappa_2) t]}{\theta_2 - \theta_3 + \gamma_2 + \kappa_2} \Big] - \frac{I_{12}(0)(\gamma_2 + \kappa_2)}{\theta_2 - \theta_3 + (\gamma_2 + \kappa_2)} \times \\ &\quad \times \exp [-(\theta_2 - \theta_3 + \gamma_2 + \kappa_2) t] \Big\} \exp [-(\nu' + \theta_3) t]. \end{aligned}$$

Из экспериментальных кинетических кривых по величине начальных интенсивностей линий $I_{11}(0)$, $I_{12}(0)$, $I_{13}(0)$ и точкам пересечения линий $I_{11}(t)$ с $I_{12}(t)$ — точка t_1 ; $I_{11}(t)$ с $I_{13}(t)$ — точка t_2 можно рассчитать вероятность изотопного замещения $\text{H} \rightarrow \text{D}$ в D_2O и DHO при участии не только молекул, но и атомов Н

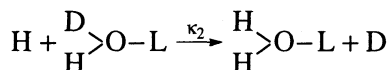
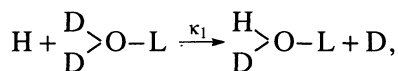
$$\begin{aligned} (\gamma_1 + \kappa_1) \left(4 + \frac{I_{11}(0)}{I_{12}(0)} \right) &= \frac{I_{11}(0) - I_{12}(0)}{I_{11}(0)t_1} + \\ &+ \frac{I_{11}(0) - I_{13}(0)}{I_{12}(0)t_2} + (\theta_2 - \theta_1) + (\theta_3 - \theta_1) \frac{I_{11}(0)}{I_{12}(0)}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\gamma_2 + \kappa_2 = 4(\gamma_1 + \kappa_1) + \frac{I_{12}(0) - I_{11}(0)}{I_{11}(0)t_1} + \theta_1 - \theta_2. \quad (8)$$

Оценить параметры θ_1 , θ_2 , θ_3 можно следующим образом. Неравновесная составляющая десорбции молекул воды с поверхности тефлона при рекомбинации атомов Н ($j_{\text{H}} = 2.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) равна при малых временах 20 - 30% от тепловой составляющей. Из эксперимента следует, что $\theta_1 : \theta_2 : \theta_3 = 1.6 : 1.8 : 2.0$. Молекулы H_2O неравновесно десорбируются быстрее всего, так как обладают самыми большими, по сравнению с HDO и D_2O , колебательными квантами. Скорость

десорбции воды $v' \approx 3 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, отсюда получаем: $\theta_2 - \theta_1 = 6 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, $\theta_3 - \theta_1 = 12 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Из экспериментальных зависимостей (рис. 3б, кривые 1, 2, 3) и уравнений (7) и (8) получаем: $\gamma_1 + \kappa_1 \approx (1.5 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $\gamma_2 + \kappa_2 \approx (1.5 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Скорости реакций изотопного замещения дейтерия водородом при участии атомов H равны: $\kappa_1 \approx (6 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, $\kappa_2 \approx (6 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Соответственно сечения реакций



равны $\sigma_2 = (4 \pm 2) \times 10^{-20} \text{ см}^2$ ($j(\text{H}) = 2.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$).

Из сопоставления экспериментальных кривых с расчетными получаем для случая пучка $\text{H} + \text{H}_2$ ($t \leq 40 \text{ мин}$)

$$v' + 2(\gamma_1 + \kappa_1 + \theta_1) = (3.7 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}.$$

При $t > 50 \text{ мин}$ имеем

$$v' + 2(\gamma_1 + \kappa_1 + \theta_1) = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гершензон Ю.М., Иванов А.В., Кучерявый С.И. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 6. С. 1075.
2. Гершензон Ю.М., Никитин Е.Е., Розентейн В.С., Уманский С.Я. // Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1978. Вып. 5. С. 3.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.24

ИЗОТЕРМЫ СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНОГО ИОННОГО ОБМЕНА В СИСТЕМАХ Ca^{2+} – Na^+ – Cl^- – H_2O –СУЛЬФОКАТИОНИТЫ

© 1994 г. Ю. А. Кокотов, А. В. Старцева

Российская академия сельскохозяйственных наук, Агрофизический институт, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 27.07.93 г.

Экспериментально изучены изотермы сверхэквивалентного обмена противоионов кальция и натрия с участием коионов хлора на сульфокатионитах типа Дауэкс 50 × 8 и 50 × 2, КУ-2 × 8 в широком диапазоне составов систем. Изотермы представлены в различных формах: в виде абсолютных сорбций (полных содержаний) и в виде гиббсовских избытков по воде и по коиону; проанализированы особенности этих изотерм.

Сверхэквивалентный обмен (наиболее общий случай обмена ионов) рассматривает перераспределение всех подвижных ионов (противоионов и коионов) и растворителя между фазами системы ионит–раствор. Термодинамическая теория его изотермы и сам термин “сверхэквивалентный обмен” предложены одним из авторов данной статьи [1, 2]. Термодинамические исследования ионного обмена чаще всего проводились в разбавленных растворах, где он практически эквивалентен. Исследования же в более концентрированных растворах обычно игнорировали сорбцию коионов, а часто и растворителя.

Задача данной работы – экспериментальное получение многомерных изотерм обмена в виде их отдельных сечений, представление изотерм через абсолютные адсорбции (“полные содержания”) и относительные адсорбции (гиббсовские избытки), а также проверка возможности их описания полуэмпирическими уравнениями “идеализированного” ионного обмена, учитывающими лишь неидеальность внешнего раствора.

Представление изотерм в разных формах обусловлено тем, что ионный обмен на крупнодисперсных ионитах (где может быть проведено достаточно точно и полное разделение фаз) всегда описывается через абсолютные адсорбции, тогда как на мелкодисперсных и на сильно набухающих ионитах (где такое разделение неосуществимо) используются (не всегда осознанно) гиббсовские избытки. Поэтому полезно сопоставление представления одних и тех же данных на этих различных языках. Выбор конкретных исследуемых систем обусловлен желанием рассмотреть более сложный случай обмена разнозарядных ионов, влияние на изотерму степени сшивки ионита, практическим значением изучаемых систем и возможностью сопоставления с данными других авторов.

Исследованные смолы кондиционировали обычным путем, их емкости обмена определяли

титрованием Н-форм растворами NaOH, они оказались равными 4.1 мг-экв/г сухого ионита для Дауэкс 50 × 2 и Дауэкс 50 × 8 и 4.3 мг-экв/г для КУ-2 × 8. Равновесия обмена изучали при 25°C статическим методом путем приведения в равновесие Са- и Na-мономерных форм ионита и их смесей со смешанными растворами ($\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$) разных составов и концентраций. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1 : 2 для ионитов с 8% дивинилбензола (ДВБ) и 1 : 8 – для смолы с 2% ДВБ. Разделение фаз проводили для смол с 8% ДВБ – центрифугированием при 800g, а для смолы с 2% ДВБ – отсосом равновесного раствора на специальном фильтре с дырчатым дном. При этом разделение фаз считалось полным.

Опыты проводили в специальных центрифужных пробирках, обеспечивающих возможность разделения фаз после установления равновесия, взвешивания отделенного раствора и последующего анализа составов ионита и раствора. Отделенную жидкую фазу взвешивали и анализировали на ионы Ca^{2+} , Na^+ и Cl^- (комплексометрия, пламенная фотометрия, аргентометрия по Мору). Состав ионита определяли как по разности составов раствора и ионита, так и с помощью анализа собственно ионита (вытеснением ионов 0.1 н. раствором уксуснокислого аммония). Результаты двух методов практически совпадали. Вследствие естественных неточностей, концентрации в равновесном растворе подчинялись условию электронейтральности лишь с погрешностью $\pm 3\%$.

Сечения изотерм получали при разных постоянных величинах отношений общего числа эквивалентов противоионов (M), коиона (X) и молей воды (n) в системе в целом к общему числу эквивалентов функциональных групп ионита (R) (таблица). При этом обычно фиксируемые в опытах по ионному обмену общие концентрации противоионов или ионные силы в пределах одного сечения изменялись в относительно узких границах.

Экспериментальные данные для всех сечений изотерм первоначально представляли в виде "брутто-изотерм" сорбции (зависимостей равновесных концентраций ионов от брутто-содержания иона кальция в системе), непосредственно отражающих результаты опытов. Представленные таким образом скорректированные на электро-нейтральность зависимости с высокой точностью аппроксимировались на ЭВМ рациональными функциями (нелинейная по параметрам регрессия) с помощью известного метода Марквардта. Эти аппроксимации в дальнейшем использовались для термодинамических расчетов с помощью ЭВМ [4]. Пример выравненных таким образом экспериментальных брутто-изотерм представлен на рис. 1.

По объемным концентрациям равновесных растворов рассчитывалась их плотность (с помощью известной формулы Микулина [3]). По плотности рассчитывались молярности растворов, используемые в моделях теории растворов электролитов. По плотности и массе внешнего раствора рассчитывались содержания воды в равновесной с ними фазе ионита.

По полученным зависимостям рассчитывались изотермы обмена в абсолютных сорбциях, а также в гиббсовских избытках "по воде", по хлору (см. [4]). Расчет избытков проводился по формуле

$$n_i^{(k)} = n_i^* - n_k^* c_i / c_k,$$

где k — контрольный компонент системы, по отношению к которому установлена конвенция о его несорбируемости, i — один из остальных компонентов системы, n_i^* и n_k^* — брутто-содержания компонентов в молях, c_i и c_k — концентрации компонентов в равновесном растворе, $n_i^{(k)}$ — гиббсов-

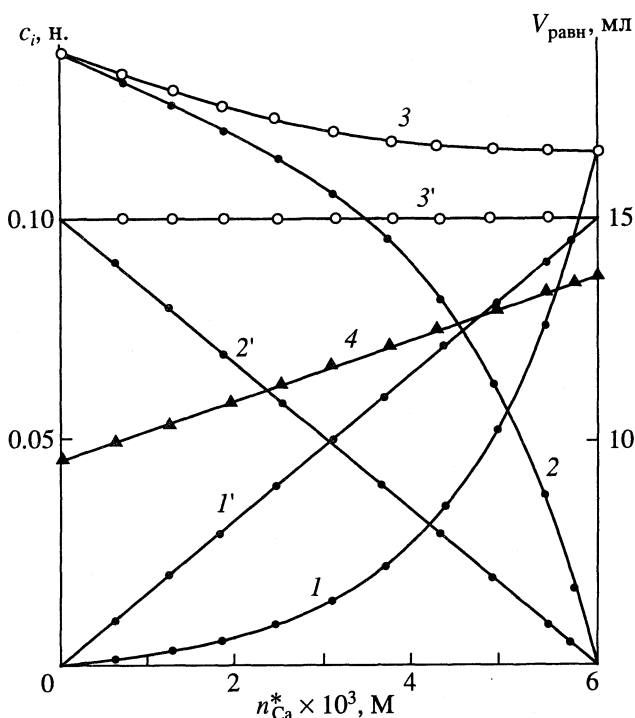


Рис. 1. Экспериментальная брутто-изотерма обмена для системы $\text{CaCl}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O}$ (сечение 1'', таблица). Зависимости равновесных концентраций Ca, Na и Cl в нормальностях (кривые 1, 2, 3), объема равновесного раствора (4), концентраций Ca, Na и Cl в исходных растворах (1', 2', 3') от брутто-содержания кальция в системе n_{Ca}^* . Содержание функциональных групп в системе $R = 1.025 \times 10^{-2}$ г-экв.

ский избыток по данному контрольному компоненту (воде или коиону хлора).

Изотермы обмена представлялись в виде зависимостей эквивалентных долей $\theta_i^{(a)}$ (для абсолютных сорбций), $\theta_i^{(s)}$ (для избытков по воде),

Таблица

Вариант	R , мг-экв	M	X	n	Δc°
КУ-2 $\times$ 8					
1	43	1.0465	0.0465	25.84	0.146 - 0.156
2	43	1.465	0.465	25.38	1.24 - 1.31
3	43	3.09	2.09	23.86	5
Дауэкс 50 $\times$ 8					
1'	20.5	1.098	0.098	55.54	0.115 - 0.116
2'	20.5	1.976	0.976	54.72	1.154 - 1.156
3'	20.5	3.927	2.927	53.66	3.3
4'	20.5	3.439	2.439	25.0	5.25
Дауэкс 50 $\times$ 2					
1''	10.25	1.195	0.195	113.17	0.12 - 0.136
2''	8.2	2.829	1.829	103.66	1.09 - 1.12
3''	10.25	3.927	2.927	53.76	3.32

Примечание. Приведены пределы изменения общей концентрации равновесного раствора Δc° (выражена в н.).

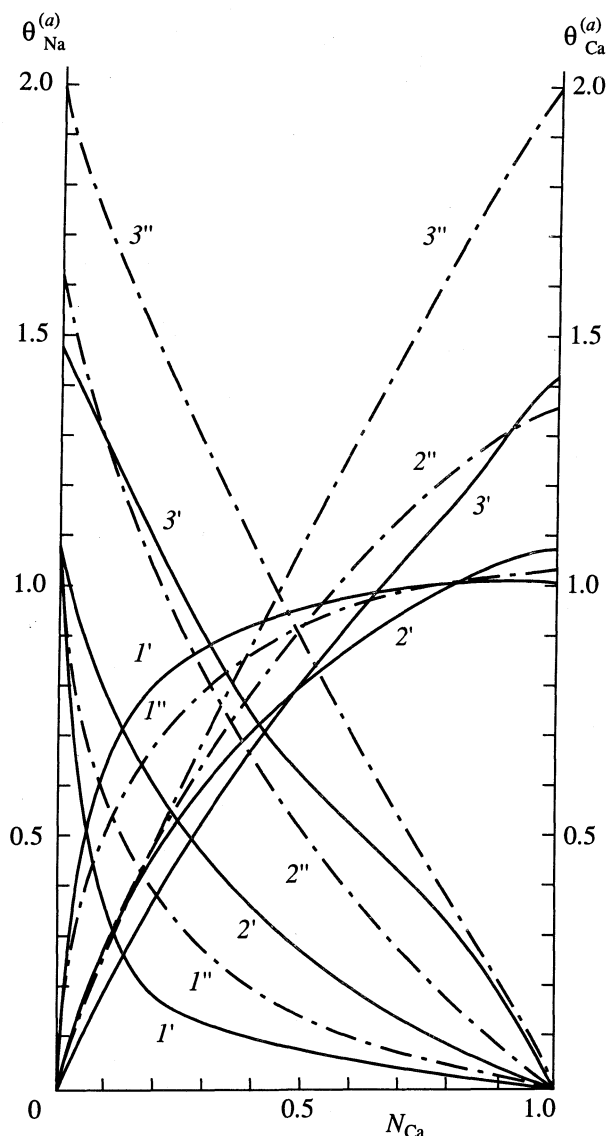


Рис. 2. Изотермы сверхэквивалентного обмена в абсолютных адсорбциях, представленные в безразмерной форме для ионитов Дауэкс 50×8 (сечения $1'$, $2'$, $3'$, таблица, сплошные линии) и Дауэкс 50×2 ($1''$, $2''$, $3''$, таблица, штрихпунктирные линии). Зависимости эквивалентных долей ионов кальция θ_{Ca} (выпуклые кривые) и натрия θ_{Na} (вогнутые кривые) от ионной доли кальция N_{Ca} в равновесном растворе.

$\theta_i^{(x)}$ (для избытков по хлору) от эквивалентной доли в растворе N_i

$$\theta_i^{(a)} = \frac{z_i n_i^{(a)}}{z_R n_R}, \quad \theta_i^{(s)} = \frac{z_i n_i^{(s)}}{z_R n_R},$$

$$\theta_i^{(x)} = \frac{z_i n_i^{(x)}}{z_R n_R}, \quad N_i = \frac{z_i c_i}{z_x c_x},$$

где $n_i^{(a)}$ – абсолютные содержания (в молях) иона i в фазе ионита, $n_i^{(s)}$ и $n_i^{(x)}$ – избытки по воде и хлору, n_R – содержание функциональных групп в

ионите, c_i и c_x – концентрации противоионов и коиона в растворе, z_i – числа зарядов ионов.

На рис. 2 представлены изотермы для сульфокатионитов Дауэкс 50×8 и Дауэкс 50×2 в абсолютных сорбциях (изотермы для КУ-2 $\times 8$ не приводятся, так как они мало отличаются от изотерм для Дауэкс 50×8). По ним легко проследить влияние степени сшивки, ионного состава ионита и содержания в нем растворителя (концентрационно-валентный эффект) на распределение между фазами противоионов, коиона и растворителя. Важной особенностью изотерм на данных ионитах с 8% ДВБ является постоянство влагосодержания (рис. 3) и содержания коиона (это легко рассчитываемая величина не представлена на рисунках) при изменении ионного состава ионита для каждого из сечений. Эти особенности обнаружены также и авторами работы [5]. Аналогично ведет себя и смола Дауэкс 50×2 в концентрированном растворе, тогда как в более разбавленных растворах наблюдается монотонное уменьшение содержания коиона и влагосодержания по мере перехода от Na- к Ca-мономере.

Поведение Ca- и Na-ветвей сечений изотерм более сложно. Хотя отдельные ветви всегда монотонно растут или убывают, однако некоторые из них имеют S-образную форму. При этом Ca-ветви пересекаются друг с другом в различных точках. Проявления концентрационно-валентного эффекта в целом оказываются более сложными, чем в обычно исследуемых случаях обмена в относительно разбавленных растворах, поскольку части Ca-ветвей изотерм, находящиеся правее точек пересечения ведут себя не в соответствии с обычными представлениями. На рис. 4 и 5 представлены те же экспериментальные данные в “избытках по воде” и “по хлору”. Очевидно существенное формальное и смысловое различие всех трех разновидностей изотерм.

Изотермы в абсолютных сорбциях являются естественным представлением результатов через обычные концентрации в фазе ионита. Изотермы в избытках по воде (трактуемые в теории адсорбции на основе принятия явно нереалистичной для ионитов конвенции о несорбируемости воды ионитом) характеризуются “отрицательными” сорбциями (относительными!) коиона Cl^- . (Эти легко рассчитываемые по уравнению электронейтральности величины на графике не приведены.) Естественно, что и кривые для воды на рис. 4 отсутствуют.

Изотермы в избытках по хлору характеризуются положительной сорбцией воды. Сорбция воды фактически характеризует здесь “нерастворяющую” влагу или “нерастворяющий объем”.

Существенная условность этих понятий, широко используемых в коллоидной химии и в почвоведении, становится очевидной. Естественно, что кривые для коиона на рис. 5 отсутствуют.

Отрицательная сорбция и нерастворяющийся объем разным образом и в искаженной форме отражают факт реального обеднения ионита коионом по сравнению с внешним раствором, объективно отражаемый абсолютными сорбциями. Наименьшее искажение наблюдается при обмене в наиболее разбавленных растворах, где он практически эквивалентен и абсолютные и относительные сорбции достаточно близки. Заметим, что концепция сверхэквивалентного обмена чисто формально может быть применена и к любым гиббсовским избыткам, за исключением избытков "по коиону" для случая обмена с участием *только одного коиона*, с которым мы здесь и имеем дело.

В практических задачах расчета ионообменных равновесий и динамики ионного обмена вынужденно используются некоторые идеализированные уравнения изотерм, не учитывающие неидеальность фазы ионита, а иногда и внешнего раствора. Для эквивалентного обмена эти уравнения являются одноконстантными аппроксимациями реальных изотерм с некоторым усредненным значением кажущейся константы обмена ("скорректированного" коэффициента равновесия). В случае сверхэквивалентного обмена такие уравнения более сложны и содержат уже две кажущиеся константы [1, 2]:

$$\theta_B^{(z_A+z_X)/z_B} + \bar{K}_{A,B,\theta} \left[\theta_B^{(z_B+z_X)/z_B} - \theta_B^{z_X/z_B} - \bar{K}_{B,X,\theta}^{1/z_B} (a_{\pm})_{B,X}^{(z_B+z_X)/z_X} \right] \times \\ \times (a_{\pm})_{B,X}^{z_A(z_B+z_X)/z_X} / (a_{\pm})_{A,X}^{z_B(z_A+z_X)/z_X} = 0.$$

Здесь $\bar{K}_{A,B,\theta} = \bar{K}_{A,B,c} \bar{c}_R$ и $\bar{K}_{B,X,\theta} = \bar{K}_{B,X,c} \bar{c}_R$; $\theta_i, z_i, a_{\pm}$ — степени заполнения ионита и числа зарядов ионов, среднеионные активности ионов в растворе; $\bar{c}_R$ — концентрация функциональных групп в ионите (см. также [1, 2, 4]).

Для рассматриваемого нами примера (2 : 1 : 1)-валентного обмена такие уравнения (для θ_{Na} и θ_{Ca}) сводятся к кубическим. Их аналитические решения "в радикалах" использованы нами для поиска параметров $\bar{K}_{A,B,c}$ и $\bar{K}_{B,X,c}$ наилучших аппроксимаций различных ветвей экспериментальных изотерм обмена (отдельно и совместно для ветвей ионов кальция и натрия) также методом Марквардта. В целом такие аппроксимации оказываются достаточно грубыми и могут использовать-

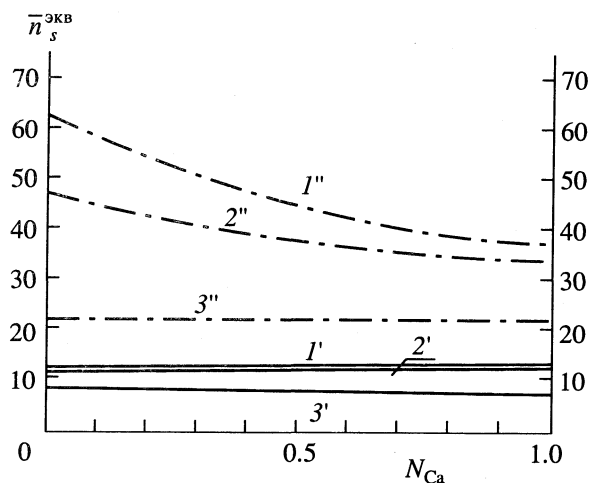


Рис. 3. Зависимости эквивалентного влагосодержания ионита ($n_s^{\text{экв}}$, моль/г-экв) (вариант абсолютных адсорбций) от ионной доли кальция в растворе N_{Ca} . Номера сечений те же, что и на рис. 2.

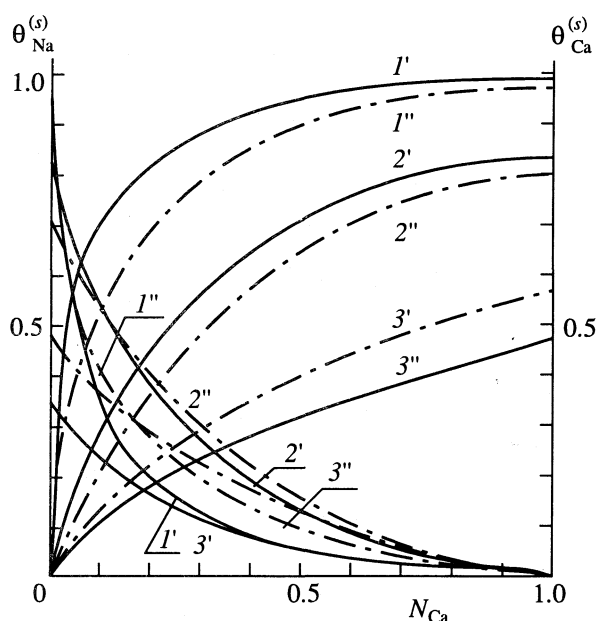


Рис. 4. Изотермы сверхэквивалентного обмена в гиббсовских избытках "по воде" в безразмерной форме. Зависимости эквивалентных долей $\theta_{Ca}^{(s)}$ (выпуклые кривые) и $\theta_{Na}^{(s)}$ (вогнутые кривые) от ионной доли кальция в растворе. Номера сечений те же, что и на рис. 2.

ся в практических целях (например, в хроматографии) только для областей составов внешнего раствора, близких к тем сечениям, для которых они получены.

Интересно, что константы $\bar{K}_{A,B,c}$ для разных сечений изотерм различаются значительно слабее, чем константы $\bar{K}_{B,X,c}$, причем численное значение и роль последних существенно возрастает

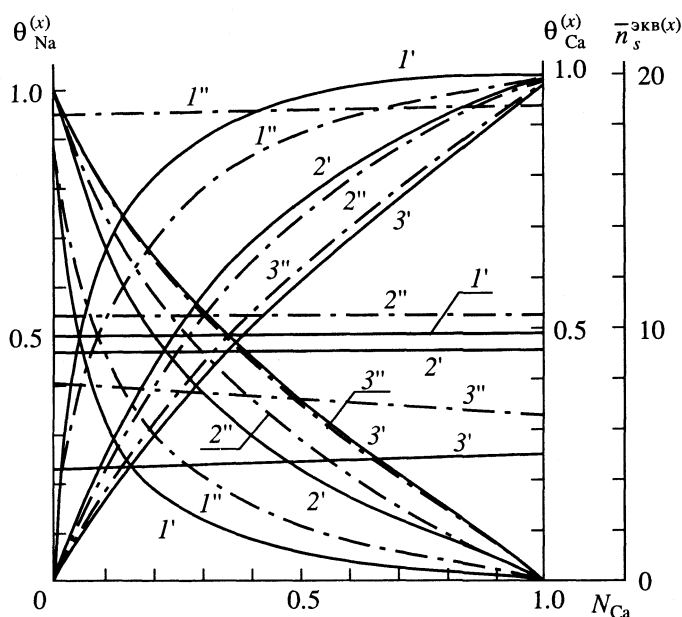


Рис. 5. Изотермы сверхэквивалентного обмена в гиббсовских избытках "по коиону" (по "хлору") в безразмерной форме. Зависимости эквивалентных долей $\theta_{Ca}^{(x)}$ (выпуклые кривые) и $\theta_{Na}^{(x)}$ (вогнутые кривые), а также эквивалентных влагосодержаний (прямые линии) от ионной доли кальция в растворе. Номера сечений и рисунок линий те же, что и на рис. 2.

при переходе от более разбавленных к более концентрированным растворам.

Поскольку уравнения (1) учитывают неидеальность фазы внешнего раствора, отклонения реальных систем от описываемых этими уравнениями идеальных изотерм объясняется исключительно неидеальностью фазы ионита, рассматриваемой нами в следующих работах. Значительное изменение константы $\bar{K}_{B, X_c}$ связано с сильным изменением среднего коэффициента активности подвижных ионов В и Х.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокотов Ю.А. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 1. С. 173; № 3. С. 672.
2. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена (сложные ионообменные системы). Л.: Химия, 1986. 281 с.
3. Вопросы физической химии электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 420 с.
4. Кокотов Ю.А., Старцева А.В. // Журн. физ. химии. В печати.
5. Гребенюк В.Д., Вейсов Б.К. // Химия и технология воды. 1985. Т. 7. № 2. С. 12.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕДИ В Cu/SiO_2 ПО ИК-СПЕКТРАМ АДСОРБИРОВАННОГО МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 1994 г. А. А. Давыдов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Поступила в редакцию 26.08.93 г.

Методом ИК-спектроскопии с помощью адсорбированной молекулы-зонда CO изучены состояния (степень окисления) меди в образцах Cu/SiO_2 , подвергнутых различным восстановительным обработкам. Идентифицированы состояния Cu^{2+} , Cu^+ и Cu^0 , распределение которых зависит от степени восстановленности системы. Обсужден вопрос идентификации состояний меди Cu^0 в зависимости от степени ее кластерирования.

В работах [1, 2] показана возможность тестирования состояний ионов меди на поверхности различных носителей по адсорбции CO и указаны ориентировочные границы νCO для комплексов CO с катионами в различных валентных состояниях, причем для кислотных носителей типа Al_2O_3 и HY не наблюдалось аномалий в спектральных проявлениях комплексов Cu^{n+}CO , т.е. спектральная граница, например, комплексов Cu^+CO – Cu^0CO , как и для других катионов, лежит в области $\sim 2100\text{ см}^{-1}$. Термостабильность комплексов Cu^0CO ниже таковой для Cu^+CO , что позволяет их различать не только по значению νCO . Следует заметить, что такое отнесение достаточно распространено.

Однако в работах [3, 4] по исследованию ИК-спектров CO , адсорбированного на Cu/SiO_2 , полосы поглощения (п. п.), появляющиеся при адсорбции CO в области выше 2120 см^{-1} , отнесены к νCO в комплексах Cu^0CO . Ранее [2] указывалось на возможность перекрывания диапазонов νCO для комплексов CO с катионами в различных валентных состояниях в зависимости от типа носителя. Однако, для SiO_2 в случае других металлов, нанесенных на SiO_2 (не медьсодержащих катализаторов), каких-либо аномалий в спектральных проявлениях комплексов не наблюдалось [5], и спектральные диапазоны мало отличались от полученных для $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Вопрос о спектральных проявлениях CO в комплексах Cu^{n+}CO при использовании в качестве носителя SiO_2 актуален также с учетом и того факта, что использование одного из прямых методов изучения состояния ионов на поверхности оксидных катализаторов – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ЭСХА) – встречает трудности при установлении различий в состояниях Cu^+ и Cu^0 [6].

Данная работа посвящена обсуждению полученных нами данных по ИК-спектроскопическому изучению адсорбции CO на окисленном и восстановленном образцах Cu/SiO_2 (5 мас. % Cu).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисленный образец получали прогревом исходного образца в кислороде при 673 К с последующей откачкой кислорода при 300 К в течение 5 мин, восстановленный – прогревом в атмосфере H_2 при 673 К в течение 1 - 1.5 ч с последующей откачкой H_2 при 673 К .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция CO на окисленном образце приводит к появлению в спектре п. п. 2128 и 2155 см^{-1} (рис. 1, спектр 1), относящихся к νCO в карбонильном комплексе. Интенсивность этих полос увеличивается в случае адсорбции на образце, восстановленном откачкой в вакууме при 673 К (рис. 1, спектр 2). Кроме того, в спектре адсорбированного CO проявляются полосы малой интенсивности 2180 и $\sim 2220\text{ см}^{-1}$.

В спектре CO , адсорбированного на восстановленном образце, наблюдается новая полоса с максимумом при 2102 см^{-1} (рис. 2, спектр 1). Кратковременная откачка CO при 300 К приводит к ее исчезновению. Согласно [5], п. п. в области $2110 - 2160\text{ см}^{-1}$ в спектре адсорбированного CO обусловлены поверхностными комплексами Cu^+CO , а полосы в области $2080 - 2105\text{ см}^{-1}$ – комплексами Cu^0CO . Следовательно, наблюдающиеся в случае Cu/SiO_2 п. п. 2128 и 2155 см^{-1} должны характеризовать комплексы CO с восстановленными ионами меди Cu^+CO . Подтверждением такого отнесения служит увеличение интенсивности этих п. п. в спектре вакуумированного

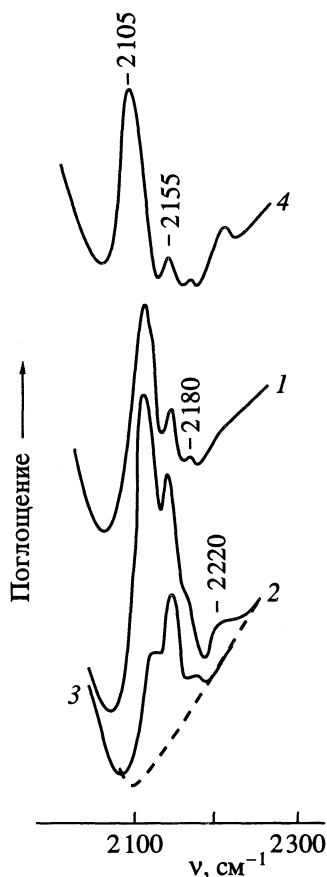


Рис. 1. ИК-спектры CO (30 Торр), адсорбированного на образцах Cu/SiO₂ (5% ат. Cu), обработанных различным образом: 1 – окисленный образец; 2 – вакуумированный при 673 К; 3 – последующая десорбция, 20 мин, 298 К; 4 – восстановленный в H₂, 673 К, 1.5 ч и последующая откачка при 298 К.

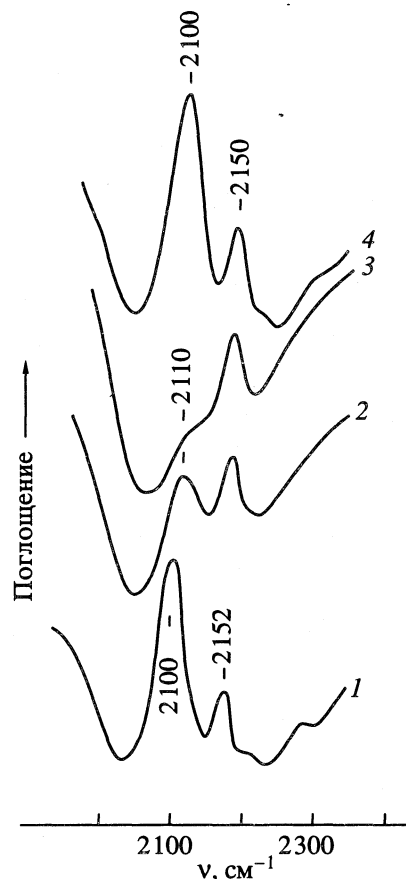


Рис. 2. ИК-спектры CO, адсорбированного при различных давлениях на восстановленных при 673 К образцах Cu/SiO₂: 1 – 40 Торр CO, 2 – 0.005 Торр CO, 3 – откачка при 293 К в течение 1 мин, 4 – повторный напуск CO, 40 Торр.

при 673 К образца (рис. 1, спектры 1, 2). Существование восстановленных ионов Cu⁺ на окисленной поверхности можно объяснить протеканием процесса восстановления поверхности молекулами CO при низких температурах или образовании таких центров в результате вакуумирования образца. Присутствие двух п. п. в области ν CO указывает на существование двух типов комплексов Cu⁺CO, различающихся состоянием ионов Cu⁺. Полоса в области 2130 см⁻¹, также наблюдающаяся при адсорбции CO на Cu/Al₂O₃, характеризует, наиболее вероятно, Cu⁺ в кластерах, близких по строению к CuO [2, 4, 7]. Такое состояние, судя по спектрам, является преимущественным на поверхности исследованного образца.

При адсорбции CO на цеолитах CuY-A, CuY-II, CuNaY, CuCr₂O₄ и образце на CuO/Al₂O₃ [7, 8], прокаленном в вакууме при 973 К, наблюдалась п. п. в области ~2160 см⁻¹. Следовательно, наличие п. п. ~2155 см⁻¹ в нашем случае указывает на присутствие состояний ионов меди, близких к их состоянию в цеолитах, либо в шпинелях. Ими мо-

гут быть ионы меди, внедренные в решетку SiO₂ и имеющие больший эффективный заряд на катионе по сравнению с ионом в фазе CuO. Отметим, что при десорбции скорость разрушения комплексов с ν CO = 2128 см⁻¹ выше, чем комплексов с ν CO = 2155 см⁻¹ (рис. 1, спектр 3), в хорошем согласии с предложенным отнесением п. п.

Полоса поглощения ~2105 см⁻¹, наблюдающаяся в спектре CO, адсорбированного на восстановленных образцах, в соответствии с приведенными выше данными, характеризует комплекс Cu⁰CO. Такие комплексы реализуются как на восстановленных образцах, так и на подвергнутых промежуточному окислению при 673 К. Из рис. 2 (спектры 2, 3) видно, что при уменьшении давления газовой фазы до 10⁻² Торр происходит смещение полосы поглощения для комплексов Cu⁰CO в длинноволновую область, т.е. наблюдается зависимость положения п. п. от заполнения, что обычно характерно для CO, адсорбированного на металлах [5, 8]. Это может быть дополнительным подтверждением предложенного отнесения.

Откачка газовой фазы при давлении $<10^{-3}$ Торр в течение 1 мин приводит к полному удалению указанного комплекса. Повторный напуск CO (40 Торр) восстанавливает первоначальный спектр (рис. 2, спектр 4), т.е. металлическая медь не реокисляется во времени или в результате адсорбции–десорбции CO с частиц Cu^0 . Малая стабильность комплекса Cu^0CO (меньшая чем у Cu^+CO) находится в хорошем соответствии с представлениями о природе связи CO в комплексах с Cu^0 и Cu^+ , предложенными в [7, 8], и указывает на принадлежность п. п. ~ 2105 к νCO в комплексе Cu^0CO . При добавлении кислорода наблюдается сдвиг п. п. νCO до 2120 см^{-1} (рис. 3, спектр 1), что свидетельствует об окислении меди до Cu^+ . В этом случае даже длительная откачка при 300 К не приводит к полному удалению полосы 2120 см^{-1} (рис. 3, спектр 3).

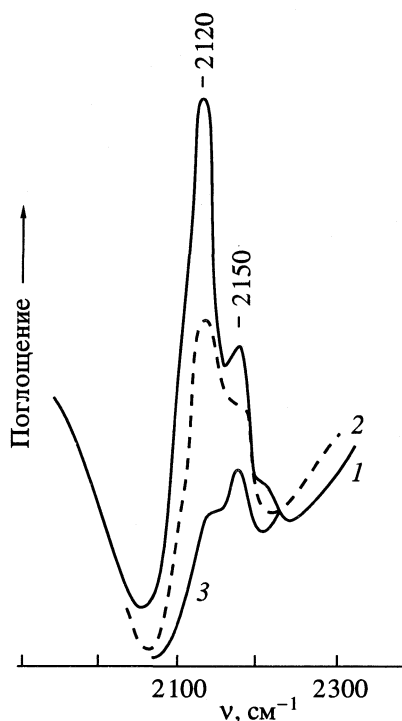


Рис. 3. Изменения ИК-спектров CO (40 Торр), адсорбированного на восстановленном Cu/SiO_2 (рис. 2, спектры 1, 4) после напуска 40 Торр O_2 (1), последующей откачки в течение 1 мин (2) и 1 ч (3).

Появление п. п. 2180 и 2220 см^{-1} с учетом приведенных выше данных работ [2, 5, 6] обусловлено стабилизацией CO на ионах Me^{n+} ($n > 2$). Следует отметить, что такое состояние может быть обусловлено катионами носителя (особенно учитывая низкую интенсивность указанных максимумов), координационная сфера которых может нарушаться вследствие взаимодействия с активным компонентом (ионами меди), либо ионами Cu^{2+} , состояние которых существенно отличается от таковых в фазе CuO . Такими катионами могут быть, например, Cu^{2+} , находящиеся под воздействием матрицы SiO_2 (изолированные в SiO_2), восстановление которых при 300 К не должно происходить. Ранее нами было показано [1, 6], что ионы Cu^{2+} в плоскоквадратном окружении, характерном для CuO , при комнатной температуре не стабилизируют CO вследствие легкого протекания реакции восстановления $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, и комплексы Cu^{2+}CO удалось зафиксировать лишь при отрицательных температурах. Данные, полученные для CuCl_2 , указывали на слабую акцепторную способность катионов Cu^{2+} . Возможно, вследствие нахождения части ионов меди в SiO_2 в тетраэдрической координации [1, 8 - 10], акцепторная способность катионов Cu^{2+} возрастает и они становятся способными к стабилизации CO без изменения степени окисления.

В связи с изложенным выше следует отметить, что в [11] п. п. 2180 см^{-1} , наблюдаемая в спектрах образцов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, на наш взгляд, ошибочно отнесена к комплексу Cu^+CO . Наиболее вероятно, что для $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ максимумы в этой области, так же как и для Cu/SiO_2 , характеризуют адсорбцию CO либо на ионах Al^{3+} [5], либо на ионах Cu^{2+} , стабилизированных в матрице Al_2O_3 .

Таким образом, полученные результаты указывают на ошибочность выводов работ [3, 4], авторы которых п. п. в области $2120 - 2140\text{ см}^{-1}$

после адсорбции CO на Cu/SiO_2 связывают со стабилизацией CO на металлической меди. На наш взгляд, эти максимумы обусловлены стабилизацией CO на ионах Cu^+ , остающихся в образцах вследствие неполного восстановления. При этом следует иметь в виду, что коэффициент экстинкции для полос νCO в комплексах Cu^+CO выше (приблизительно на порядок или больше) [5], чем для Cu^0CO , вследствие малого вклада в связь в последнем случае как σ -, так и π -дативных компонент [5]. Кроме того, следует учитывать, что на массивной меди (больших кластерах металла, испытывающих малое влияние носителя) вследствие слабых акцепторных (и особенно донорных) свойств, стабилизации CO вообще может не быть при 300 К, и соответствующие п. п. в спектре не будут наблюдаться. По крайней мере, для образцов как Cu/SiO_2 , так и $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, восстановленных в жестких условиях (773 К в H_2), в спектрах адсорбированного CO не наблюдается указанных п. п., несмотря на то, что фаза металла, так же как в [3, 4], фиксировалась рентгенографически. Это может быть связано как с отмеченной выше причиной, так и с возможным образованием кластеров металла и недостаточной чувствительностью метода (малым числом центров) для

адсорбции СО. Однако и в том, и в другом случаях причина одна, и она связана со специфическими свойствами металлической меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лохов Ю.А., Давыдов А.А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 6. С. 1498.
2. Давыдов А.А. // Там же. 1985. Т. 26. № 1. С. 157.
3. Jong K.P., Geus J.W., Joziassse // J. Catal. 1980. V. 65. № 2. P. 437.
4. Jong K.P., Geus J.W., Joziassse // Appl. Surf. Sci. 1980. V. 6. № 3/4. P. 273.
5. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.
6. Лохов Ю.А., Давыдов А.А. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 6. С. 1523.
7. Ghiotti G., Bocuzzi F. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1987. V. 29. № 2/3. P. 151.
8. Sheppard N., Ngyen T.T. // Advances in Infrared and Raman Spectroscopy. V. 5. L., 1978. P. 67 - 148.
9. Богданов В.А., Швец В.А., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 1. С. 176.
10. Швец В.А. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 3. С. 427.
11. Соломатин Г.И., Лафер Л.И., Якерсон В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. Т. 7. С. 1445.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРОПИЛЕНА НА Bi-Mo-ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 1994 г. А. А. Давыдов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск
Поступила в редакцию 26.08.93 г.

С применением ИК-фурье-спектроскопии изучена адсорбция пропилена на стехиометрическом молибдате висмута. Показано, что в интервале температур каталитического окисления пропилена в акролеин наблюдается образование слабосвязанного комплекса углеводорода с участием основного кислорода поверхности катализатора и CH_3 -групп пропилена с сильно разрыхленной C-H-связью. Прослежено превращение этого комплекса в акролеин.

К настоящему времени изучению механизма парциального окисления олефинов с применением физических методов исследования и, в особенности ИК-спектроскопии, посвящено значительное количество работ [1 - 5]. Установлена определяющая роль активных центров поверхности оксидов в характере активации олефинов и направлении превращений образующихся поверхностных соединений [3], в том числе показана возможность образования и спектральной идентификации аллильных поверхностных соединений. Прослежена и возможность превращения последних в продукт парциального окисления (например, в случае окисления пропилена в акролеин). Следует, однако, отметить, что большинство имеющихся данных получено на модельных системах, практически отсутствуют результаты по ИК-спектроскопическому изучению комплексобразования, особенно о превращениях поверхностных соединений на высокоселективных реальных катализаторах парциального окисления олефинов. В первую очередь, это связано с низкой удельной поверхностью таких катализаторов, что существенно ограничивает применение спектроскопических методик, особенно ИК-спектроскопии (пропускания), чувствительность которой определяется числом активных центров, находящихся в пучке ИК-радиации (для такого типа катализаторов оно мало). Если работы такого плана и встречаются [6, 7], то они, как правило, выполнены на нанесенных системах, которые обычно не проявляют высокой селективности.

В данной работе рассмотрены результаты применения более высокочувствительной методики ИК-фурье-спектроскопии для исследования Bi-Mo-оксидного катализатора без носителя – одного из наиболее активных и высокоселективных катализаторов парциального окисления пропилена в акролеин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-фурье-спектрометре "Bruker FTS-113v", число сканов ~600.

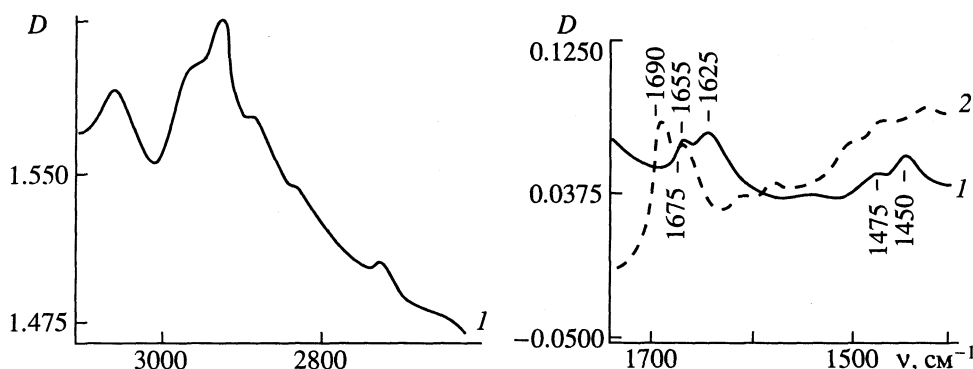
Образцы катализатора после прессования в таблетки ($15 - 20 \text{ мг/см}^2$) помещали в специальную вакуумную кювету, которая позволяла проводить обработку образца катализатора в вакууме, кислороде, олефине, смесях кислород-олефин при различных температурах и достаточно точно фиксировать положение образца в пучке ИК-радиации (не хуже 1% пропускания). Регистрацию спектров проводили при комнатной температуре. Катализатор готовили по методике, описанной в [8], он представлял собой стехиометрический молибдат висмута – $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ с удельной поверхностью $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$.

За стандартное принимали состояние окисленного катализатора, подвергнутого тренировке последовательно в кислороде и вакууме при 723 К до полного удаления примесей с удалением последней порции кислорода при комнатной температуре. Газы хроматографической чистоты перед адсорбцией подвергали дополнительной очистке фракционированной дистилляцией в вакууме.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК-спектре пропилена, адсорбированного в интервале 293 - 423 К на окисленной поверхности катализатора, наблюдали появление полос поглощения (п. п.) 1625^1 , 1475 , 1450 см^{-1} , наряду с п. п. в области $\nu \text{ CH}$ 2740 , ~ 2950 , $3050 - 3070 \text{ см}^{-1}$ (рисунок, спектр 1). Все наблюдаемые п. п. характеризуют слабо связанный комплекс, разрушающийся

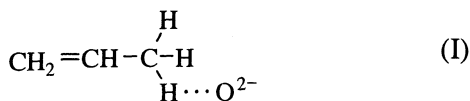
¹ Наблюдаемая в спектре адсорбированного пропилена п. п. $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ характерна для $\nu \text{C}=\text{C}$ газообразного пропилена, а ее проявление в данном случае обусловлено, возможно, неполной компенсацией газовой фазы пропилена.



ИК-спектры пропилена, адсорбированного при 293 (1) и 593 К (2) на Bi-Mo-оксидном катализаторе.

при десорбции до 323 К. Отнесение большинства из наблюдаемых п. п. не вызывает сомнений и может быть проведено с учетом отнесения п. п. в спектре индивидуального пропилена и его комплексов: 1625 см^{-1} – $\nu\text{ C}=\text{C}$; 1475 и 1450 см^{-1} – $\delta\text{ CH}$; 2950, 2970 – $\nu\text{ CH}$ в насыщенных CH -группах и $3050\text{--}3070\text{ см}^{-1}$ – $\nu\text{ CH}$ при двойной связи. Обращает на себя внимание понижение $\nu\text{ C}=\text{C}$ (в газообразном пропилене 1650 см^{-1} [9]), указывающее на некоторое разрыхление $\text{C}=\text{C}$ -связи, обычно характерное для σ -комплексов пропилена, либо его π -комплексов с катионами в высоких степенях окисления [3] (малоустойчивых и разрушающихся при откачке при комнатной температуре). В спектрах адсорбированного комплекса присутствует п. п. $\sim 2740\text{ см}^{-1}$. Согласно [10–12], с очень высокой степенью вероятности эта п. п. может характеризовать $\nu\text{ CH}$ в соединении, где такая связь подвергается сильному разрыхлению. Аналогичные комплексы были описаны в работах [13, 14].

Рассматривая спектральные проявления данного комплекса, можно полагать, что на поверхности Bi-Mo-оксидного катализатора в области предкаталитических температур взаимодействия образуется один комплекс типа:



($\nu\text{ C}=\text{C} - 1625\text{ см}^{-1}$, $\nu\text{ C}\cdots\text{H} - 2740\text{ см}^{-1}$).

После прогрева образца с адсорбированным пропиленом при 573 К (в присутствии газовой фазы пропилена) происходит окисление данного поверхностного комплекса и образуются соединения, содержащие $\text{C}=\text{O}$ -связи. Отнесение вновь появляющихся в спектре п. п. ~ 1690 и 1675 см^{-1} (спектр 2)², в соответствии с данными [3, 15], к $\nu\text{ C}=\text{O}$ не вызывает сомнений и подтверждается

спектром акролеина, адсорбированного на исследуемом катализаторе, который качественно полностью идентичен наблюдаемому (интенсивности п. п. в случае адсорбции акролеина выше).

Наблюдаемые п. п. $\nu\text{ C}=\text{O}$, в соответствии с [13], могут быть отнесены к двум, несколько отличающимся по энергии адсорбции, поверхностным соединениям акролеина, связанным с поверхностью за счет электронной пары у атома кислорода.

Полученные данные определенно показывают, что соединения, подобные акролеину, образовавшиеся в результате окисления соединений типа I, стабилизируются на тех же местах (вблизи), что и пропилен, так как несмотря на присутствие пропилен в газовой фазе, после образования таких акролеинподобных соединений в спектрах не наблюдается полос, характеризующих комплекс пропилен типа I.

Таким образом, на Bi-Mo-оксидном катализаторе прослежено превращение поверхностного комплекса пропилен, образующегося с участием кислорода поверхности контакта в продукт реакции – акролеин. Следует отметить, что для высокоселективного катализатора, каковым является Bi-Mo-оксидный катализатор, не выявлено образования поверхностных соединений деструктивной адсорбции пропилен – ацетатов и формиатов, которые непременно наблюдались на менее селективных катализаторах [3]. Очевидно, концентрация таких комплексов в случае высокоселективных катализаторов мала.

Обращает на себя внимание еще одна особенность изученной системы. Так же как для Sb_6O_{13} [13], Fe-Sb- [14] и Ti-Sb- [11] оксидных катализаторов, для Bi-Mo-оксидного катализатора обнаружена только одна форма адсорбции, представляющая собой олефин, взаимодействующий за счет CH_3 -группы с кислородным центром поверхности и не образующий связи с поверхностными катионами за счет π -электронов двойной связи. Следует отметить, что для превращения пропилен в акролеин нет необходимости активировать двойную связь. Превращение в продукт реакции может происходить непосредственно вслед за

² После высокотемпературного взаимодействия с пропиленом наблюдать спектр в области CH не удается из-за ухудшения пропускания, очевидно, вследствие восстановления катализатора.

разрывом С–Н-связи. Кроме того, преобладание такого типа активации именно на высокоселективных катализаторах находится в хорошем согласии и с многочисленными данными о роли льюисовских кислотных центров (координационно-ненасыщенных катионов поверхности), как центров, приводящих к образованию продуктов полного окисления (например, [3, 15]), а также с данными о том, что лимитирующим этапом реакции парциального окисления является разрыв С–Н-связи. Очевидно, что образующиеся в результате этого аллильные комплексы должны быстро превращаться в продукт реакции, и их наблюдение (по крайней мере, спектральными методами) возможно лишь в некоторых уникальных ситуациях, в которых разрыв С–Н-связи не является лимитирующим этапом.

Понятно, что такими свойствами будут обладать, в первую очередь, системы, на поверхности которых присутствуют сильные кислотно-основные пары, например, основные оксиды типа MgO, оксиды цинка, алюминия, в случае которых [16 - 19] и были зафиксированы спектрально такие соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кадушин А.А. // Проблемы кинетики и катализа. Т. 16. М.: Наука, 1975. С. 67 - 78.
2. Давыдов А.А., Буднева А.А. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 6. С. 1557.
3. Давыдов А.А. // ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.
4. Куглий С.Я., Герей С.В., Гороховатский Я.Б. // Сообщения по кинетике и катализу. 1974. Т. 1. № 2. С. 195 - 201.
5. Kugler B.L., Kokes R.J. // J. Catal. 1974. V. 32. № 1. P. 170.
6. Морозова О.С., Ухарский А.А., Кадушин А.А., Крылов О.В. // Тр. III Междунар. симп. по гетерогенному катализу. Варна, 1975. С. 379 - 387.
7. Pirces M.J., Do N.T., Baerns M., Portela M.F. // New Developments in Selective Oxidation / Ed. by G. Centi, F. Trifiro. Univ. Bologna. Italy, 1989. Prepr. F-26.
8. Боресков Г.К., Кулиев А.Р., Соколовский В.Д. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 1. С. 121.
9. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. // Колебательные спектры молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
10. Музыка И.С., Зубков С.А., Боровков В.Ю., Казанский В.Б. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. С. 391.
11. Ovsitser O.Yu., Davydov A.A., Osipova Z.G., Sokolovskii V.D. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. № 2. P. 307.
12. Боровков В.Ю. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1988.
13. Gordymova T.A., Davydov A.A., Efremov A.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 22. № 1/2. P. 143.
14. Давыдов А.А., Гордымова Т.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 2025.
15. Попова Г.Я., Давыдов А.А., Андрушкевич Т.В. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 3. С. 692.
16. Кузнецов В.А., Герей С.В., Гороховатский Я.Б. // Там же. 1977. Т. 18. № 3. С. 710.
17. Garrone E., Zecchina A., Stone F. // J. Catal. 1980. V. 62. № 2. P. 396.
18. Dent A.L., Kokes R.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 23. P. 6709.
19. Гордымова Т.А., Давыдов А.А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 3. С. 733.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.124

АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

© 1994 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 22.12.93 г.

Для описания экспериментальных изотерм адсорбции бензола микропористыми активированными углями применены уравнения теории объемного заполнения микропор. Показана удовлетворительная применимость модифицированного уравнения Дубинина–Радушкевича и Дубинина–Стекля в описании процесса адсорбции бензола из водных растворов. Сопоставлены параметры уравнения Дубинина–Радушкевича для адсорбции бензола из паровой фазы и водных растворов, обсуждено влияние воды на адсорбционное взаимодействие молекул углеводородов с углем.

Активированные угли широко используются как для поглощения паров органических веществ из воздуха и газов, так и для удаления вредных органических загрязнений из водных сред. Первые публикации М.М. Дубинина были посвящены результатам экспериментального изучения адсорбции растворенных веществ активными углями [1, 2]. В этих работах подчеркнуто основное отличие адсорбции из растворов от адсорбции газов и паров, заключающееся в том, что при адсорбции из растворов имеет место конкуренция между молекулами адсорбтива и растворителя за обладание активными адсорбционными центрами адсорбента, что весьма усложняет процесс, а также замедляет диффузию молекул в объемной и адсорбционной фазах.

Исследование адсорбции ароматических соединений из водных растворов, помимо большого практического значения, представляет существенный теоретический интерес, в частности, для развития теории физической адсорбции пористыми телами. Активированные угли характеризуются весьма развитой структурой пор, образующейся в процессе обгара исходного материала. Наибольшей адсорбционной энергией (адсорбционным потенциалом) обладают щелевидные микропоры, имеющие полуширину менее 6 Å, т.е. размер, соизмеримый с размерами адсорбирующихся молекул.

Для описания процессов поглощения органических веществ микропористыми адсорбентами были применены различные эмпирические и полуэмпирические уравнения. В настоящее время общепринятой считается теория физической адсорбции в микропорах, развитая в работах М.М. Дубинина [3, 4] и известная как теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

В данной работе проведена проверка применимости уравнений ТОЗМ для описания процессов адсорбции бензола из водных растворов активированными углями.

ТЕОРИЯ

Как известно, предложенное еще в 1947 г. уравнение Дубинина–Радушкевича (ДР), удовлетворительно описывает адсорбцию паров органических веществ микропористыми активными углями [5, 6]. В уравнении ДР для изотермы адсорбции паров микропористыми материалами

$$a = \frac{W_0}{V} \exp \left[- \frac{BT^2}{\beta^2} (\lg(p_s/p))^2 \right], \quad (1)$$

a – величина адсорбции, W_0 – предельный объем адсорбционного пространства, V – мольный объем сжиженного пара, B – энергетическая константа адсорбции стандартного пара (обычно бензола), β – коэффициент аффинности (традиционно, это отношение парадоров), T – температура, p – равновесное давление и p_s – давление насыщенного пара. Константы W_0 и B зависят от структуры микропор адсорбента и определяются экспериментально из изотермы адсорбции пара бензола.

Ранее были предприняты попытки применить уравнение ДР для описания адсорбции ограниченно-растворимых в воде органических веществ микропористыми углеродными адсорбентами [7, 8]. Для адсорбции бинарного раствора микропористым адсорбентом уравнение ДР принимает следующий вид:

$$n_1^s = \frac{W_0}{V} \exp \left[- \frac{BT^2}{\beta^2} (\lg(c_s/c_1))^2 \right], \quad (2)$$

где n_1^s и c_1 – полное содержание в объеме W_0 и равновесная концентрация преимущественно адсорбируемого компонента 1 бинарного раствора, c_s – концентрация насыщенного раствора компонента 1.

Растворимость многих органических веществ в воде (таких, как ароматические углеводороды, эфиры, спирты) весьма ограничена, поэтому рас-

Таблица 1. Параметры уравнения ДР (6) для активированных углей АГ-3 и БАУ

Образец	W_{01}	W_{02}	$B_1 \times 10^6$	$B_2 \times 10^6$	E_1	E_2
	см ³ /г				кДж/моль	
АГ-3	0.16 - 0.24	0.12 - 0.14	0.84 - 0.98	3.8 - 3.9	20.9 - 19.2	9.8 - 9.6
БАУ	0.21 - 0.24	—	0.56 - 0.60	—	24.9 - 25.1	—

творы этих веществ можно отнести к классу сильно разбавленных растворов и применить для описания их свойств положения термодинамики предельно разбавленных растворов. Это означает, что в уравнении (2) вполне строго записаны концентрации, а не активности компонента 1.

Экспериментально обычно определяют избыточную величину адсорбции n_1^σ как

$$n_1^\sigma = \frac{(c_{01} - c_1) v}{m_a}, \quad (3)$$

где c_{01} — начальная концентрация компонента 1 (моль/л), v — объем раствора (л) и m_a — количество адсорбента (г). Полное содержание n_1^s связано с избыточной величиной как

$$n_1^s = n_1^\sigma + W_{01}c_1. \quad (4)$$

Поскольку растворимость углеводородов в воде мала, то для этого случая произведение $W_{01}c_1 \ll n_1^\sigma$ и следовательно с большой степенью точности можно принять

$$n_1^s = n_1^\sigma. \quad (5)$$

В дальнейшем теория объемного заполнения микропор была развита М.М. Дубининым и привела к двучленному уравнению ДР для описания адсорбции микропористыми адсорбентами, содержащими также и супермикропоры [4, 9], следующего вида:

$$aV = W_{01} \exp[-mx_{01}^2 A^2] + W_{02} \exp[-mx_{02}^2 A^2], \quad (6)$$

где $A = RT \ln p_s / p$ — дифференциальная мольная работа адсорбции, x_{01} и x_{02} — полуширины микропор (менее 6 Å) и супермикропор (более 6 и менее 16 Å), W_{01} и W_{02} — объем микропор и супермикропор, $m = (1/\beta k)^2 = B/(\beta^2 x_0^2 R^2)$, где k определяется выражением $k = E_0 x_0 = 12.0 \pm 1.4$ нм кДж/моль [10]. Параметр E_0 принят за характеристическую энергию адсорбции, которая определяется размером полуширин щелевидных микропор в активированных углях. Как было показано М.М. Дубининым,

уравнение (6) тождественно уравнению Дубинина–Стекли (ДС) вида [9]

$$aV = \frac{W_0}{2(1 + 2m\delta^2 A^2)^{1/2}} \exp\left[-\frac{mx_0^2 A^2}{1 + 2m\delta^2 A^2}\right] \times \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{\delta\sqrt{2}(1 + 2m\delta^2 A^2)^{1/2}}\right)\right], \quad (7)$$

где δ — стандартное отклонение, характеризующее ширину распределения микропор,

$$\delta = (W_{01} + W_{02})^{-1/2}[(x_{01} - x_0)^2 W_{01} + (x_{02} - x_0)^2 W_{02}]^{1/2}, \quad (8)$$

$$W_0 = W_{01} + W_{02}, \quad (9)$$

$$x_0 = (W_{01} + W_{02})^{-1}(x_{01}W_{01} + x_{02}W_{02}). \quad (10)$$

Для описания адсорбции ароматических углеводородов из водных растворов активными углями уравнение (7) было преобразовано в следующее уравнение:

$$n_1^\sigma = \frac{W_0 V^{-1}}{2(1 + 2m\delta^2 A_1^2)^{1/2}} \exp\left[-\frac{mx_0^2 A_1^2}{1 + 2m\delta^2 A_1^2}\right] \times \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{\delta\sqrt{2}(1 + 2m\delta^2 A_1^2)^{1/2}}\right)\right], \quad (11)$$

где $A_1 = RT \ln(c_s/c_1)$. При расчете параметров уравнений (2) и (11) была использована программа, аналогичная описанной в [11]. Уравнения ДР (2) и ДС (11) были применены для описания изотерм адсорбции бензола из водных растворов на двух активированных углях, различающихся характером микропористой структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были взяты два образца коммерческих активированных углей — АГ-3 с размером гранул 2 ± 0.5 мм, насыпным весом 0.45 г/см³ и объемом микропор 0.26 см³/г,

Таблица 2. Химический состав образцов (мас. %) активированных углей АГ-3 и БАУ [12]

Образец	С	Н	N	S	O
АГ-3	97.0	1.2	1.0	0.3	0.5
БАУ	92.6	1.2	0.2	нет	6.0

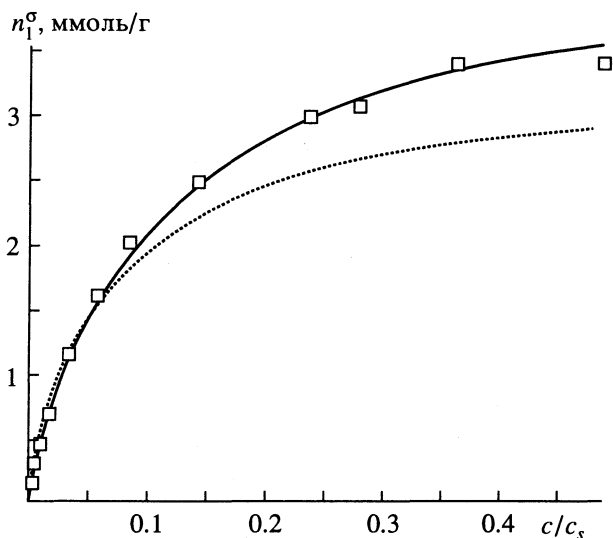


Рис. 1. Изотермы адсорбции бензола из водных растворов активированным углем АГ-3. Точки – эксперимент, кривые – применимость уравнения ДР (пунктирная линия) и уравнения ДС (сплошная линия).

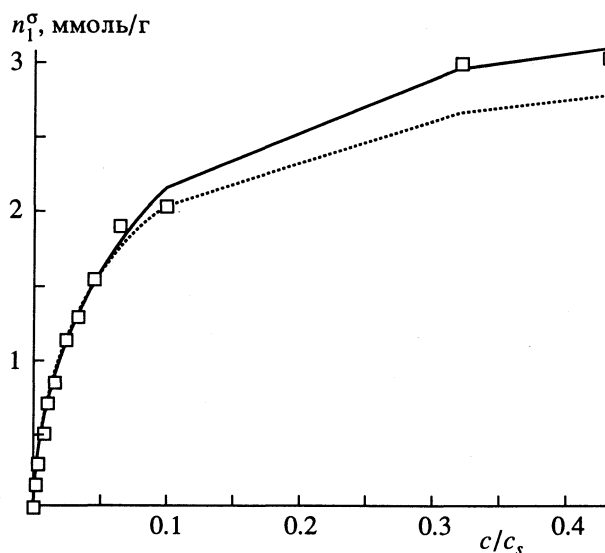


Рис. 2. Изотермы адсорбции бензола из водных растворов активированным углем БАУ. Точки – эксперимент, кривые – применимость уравнения ДР (пунктирная линия) и уравнения ДС (сплошная линия).

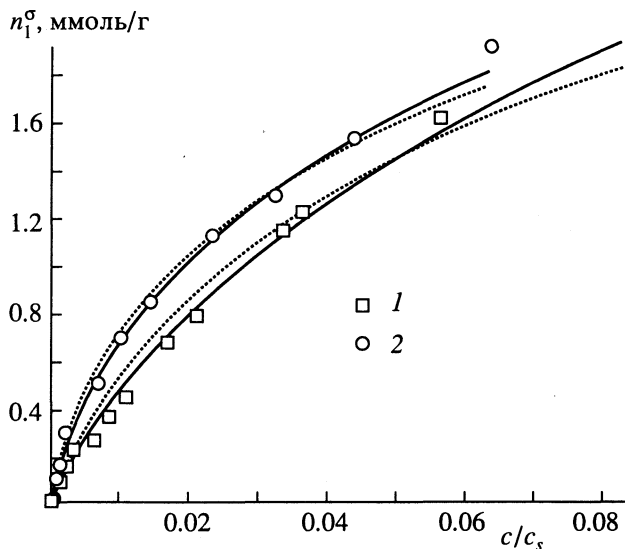


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола из водных растворов активированными углями АГ-3 (1) и БАУ (2). Кривые – применимость уравнения ДР (пунктирные линии) и уравнения ДС (сплошные линии).

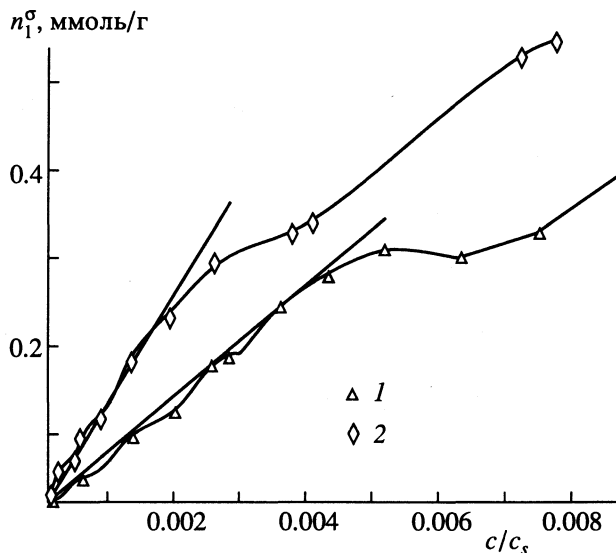


Рис. 4. Изотермы адсорбции бензола из растворов в воде в области малых концентраций (область Генри) активированными углями АГ-3 (1) и БАУ (2).

объемом мезопор $0.09 \text{ см}^3/\text{г}$, объемом макропор $0.55 \text{ см}^3/\text{г}$, а также БАУ с размером гранул $1.5 \pm 0.5 \text{ мм}$, насыпным весом $0.26 \text{ г}/\text{см}^3$ и объемом микропор $0.23 \text{ см}^3/\text{г}$, объемом мезопор $0.09 \text{ см}^3/\text{г}$ и объемом макропор $1.4 \text{ см}^3/\text{г}$ [12]. Параметры уравнения ДР (6) для этих активированных углей приведены в табл. 1. Результаты химического анализа активированных углей АГ-3 и БАУ приведены в табл. 2. Перед адсорбционными опытами образцы углей промывали последовательно бензолом, ацетоном, этанолом и дистиллированной водой, а затем сушили в вакуумном шкафу при 150°C в течение 4 ч и давления $10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$

Адсорбтивом служил свежеперегнанный бензол марки “х. ч.”. В качестве растворителя была использована дважды перегнанная вода. Шестикратное определение растворимости бензола в воде при 20°C с помощью интерферометра привело к величине $1750 \text{ мг}/\text{л}$ ($\pm 40 \text{ мг}/\text{л}$). Методика измерения изотерм адсорбции и оценка погрешностей подробно описаны в [8, 13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 - 4 и в табл. 3 и 4 представлены экспериментальные результаты и данные применения уравнений ДР и ДС к адсорбционным равновесиям

Таблица 3. Сопоставление (Δ – отклонение, %) экспериментальных и теоретических (уравнения ДР и ДС) изотерм адсорбции бензола из водных растворов активированным углем АГ-3 при 25°C (n_1^σ , ммоль/г)

c/c_s	Опыт	ДР	Δ	ДС	Δ	c/c_s	Опыт	ДР	Δ	ДС	Δ
0.0003940	0.0240	0.0186	22.4	0.0285	-18.8	0.0090280	0.4030	0.4839	-20.1	0.4305	-6.8
0.0007880	0.0520	0.0441	15.2	0.0527	-1.3	0.0093690	0.4030	0.4980	-23.6	0.4435	-10.0
0.0009400	0.0540	0.0542	-0.3	0.0616	-14.1	0.0109270	0.4680	0.5599	-19.6	0.5008	-7.0
0.0015350	0.0990	0.0936	5.5	0.0952	3.8	0.0125200	0.5050	0.6190	-22.6	0.5567	-10.2
0.0021690	0.1280	0.1343	-5.0	0.1291	-0.9	0.0171900	0.6930	0.7728	-11.5	0.7073	-2.1
0.0026870	0.1790	0.1664	7.0	0.1556	13.0	0.0210950	0.8080	0.8840	-9.4	0.8208	-1.6
0.0029390	0.1890	0.1816	3.9	0.1682	11.0	0.0338270	1.1540	1.1738	-1.7	1.1350	1.6
0.0031400	0.1920	0.1935	-0.8	0.1782	7.2	0.0365470	1.2450	1.2253	1.6	1.1935	4.1
0.0037040	0.2450	0.2261	7.7	0.2054	16.2	0.0567040	1.6250	1.5344	5.6	1.5616	3.9
0.0044250	0.2760	0.2659	3.7	0.2390	13.4	0.0834640	2.0330	1.8216	10.4	1.9292	5.1
0.0044920	0.2830	0.2695	4.8	0.2420	14.5	0.1420110	2.5010	2.2146	11.5	2.4718	1.2
0.0052740	0.3080	0.3106	-0.8	0.2771	10.0	0.2369830	3.0080	2.5575	15.0	2.9818	0.9
0.0063850	0.2970	0.3656	-23.1	0.3248	-9.4	0.2779890	3.0780	2.6512	13.9	3.1271	-1.6
0.0075420	0.3240	0.4194	-29.4	0.3724	-14.9	0.3613970	3.4020	2.7871	18.1	3.3422	1.8
0.0087880	0.3880	0.4738	-22.1	0.4213	-8.6	0.4868720	3.4030	2.9093	14.5	3.5403	-4.0

Таблица 4. Сопоставление (Δ – отклонение, %) экспериментальных и теоретических (уравнения ДР и ДС) изотерм адсорбции бензола из водных растворов активированным углем БАУ при 25°C (n_1^σ , ммоль/г)

c/c_s	Опыт	ДР	Δ	ДС	Δ	c/c_s	Опыт	ДР	Δ	ДС	Δ
0.0002910	0.0349	0.0363	-3.9	0.0419	-20.1	0.0072790	0.5230	0.5826	-11.4	0.5466	-4.5
0.0003970	0.0603	0.0503	16.6	0.0551	8.6	0.0078160	0.5410	0.6100	-12.7	0.5733	-6.0
0.0005700	0.0762	0.0725	4.9	0.0754	1.0	0.0103240	0.7170	0.7253	-1.2	0.6875	4.1
0.0006650	0.0790	0.0843	-6.7	0.0861	-9.0	0.0146700	0.8570	0.8894	-3.8	0.8545	0.3
0.0007370	0.0982	0.0930	5.3	0.0939	4.4	0.0235310	1.1360	1.1405	-0.4	1.1200	1.4
0.0009610	0.1200	0.1192	0.7	0.1174	2.2	0.0246540	1.1970	1.1670	2.5	1.1486	4.0
0.0014800	0.1830	0.1750	4.4	0.1672	8.7	0.0325700	1.3040	1.3303	-2.0	1.3282	-1.9
0.0020890	0.2200	0.2335	6.6	0.2197	12.1	0.0442400	1.5420	1.5185	1.5	1.5407	0.1
0.0027820	0.2970	0.2933	10.3	0.2740	16.2	0.0640840	1.9110	1.7528	8.3	1.8135	5.1
0.0038770	0.3260	0.3768	-15.6	0.3509	-7.7	0.0981680	2.0380	2.0216	0.8	2.1372	-4.9
0.0039660	0.3290	0.3832	-16.5	0.3568	-8.5	0.3204470	2.9920	2.6487	11.5	2.9343	1.9
0.0041960	0.3380	0.3992	-18.1	0.3718	-10.0	0.4319550	3.0310	2.7540	9.1	3.0737	-1.4

Таблица 5. Параметры уравнений ДР и ДС для изотермы адсорбции бензола из водных растворов углями АГ-3 и БАУ

Образец	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$B \times 10^6$	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$B \times 10^6$	δ , нм
АГ-3	0.270	8.61	1.39	0.93	0.334	7.51	1.60	1.23	0.28
БАУ	0.256	9.64	1.24	0.74	0.289	8.90	1.35	0.87	0.19

в системах, содержащих бензол, воду и активированный уголь. Как видно из табл. 3 и 4, уравнение ДС (8) значительно лучше описывает процесс адсорбции бензола из водных растворов, чем уравнение ДР (2).

Начальные участки изотерм адсорбции бензола линейны (рис. 4) и уравнения (2) и (7) не описывают эту область. На рис. 5 приведены изотермы адсорбции в координатах уравнения

$$n_1^\sigma = k_f c_1^{1/n}, \quad (12)$$

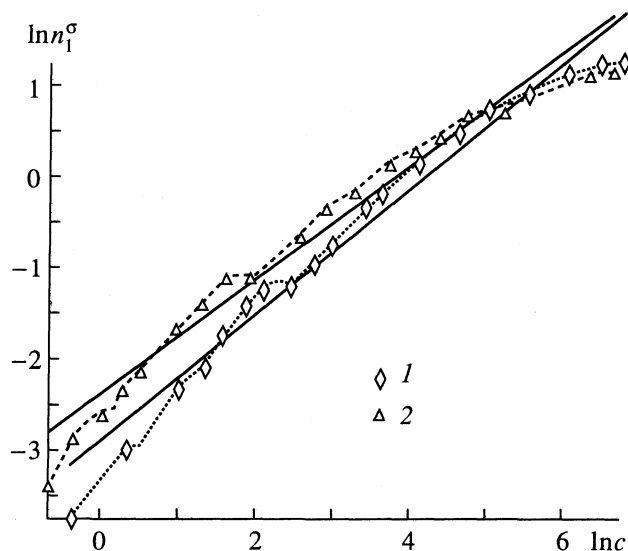


Рис. 5. Применимость уравнения Фрейндлиха к адсорбции бензола из водных растворов активированными углями АГ-3 (1) и БАУ (2).

которое ошибочно именуется уравнением Фрейндлиха. Как и ожидалось, уравнение (12) не описывает экспериментальную изотерму адсорбции в области, близкой к полному заполнению объема микропор, и область малых равновесных концентраций (область Генри).

Сопоставление значений параметров W_0 и B , представленных в табл. 1 и 5, показывает, что адсорбция бензола из водных растворов протекает не только в микропорах, но, вероятно, частично, и в мезопорах, а суммарная энергия адсорбционного взаимодействия бензола с активированным углем в присутствии воды ослаблена вследствие того, что молекулярное поле раствора хотя и благоприятствует "высаливанию" бензола на гидрофобную поверхность пор активированного угля, тем не менее оказывает притягивающее действие на сорбированные в порах молекулы

бензола. При этом динамическое равновесие обусловлено конкуренцией за обладание бензолом между активным углем (адсорбентом) и водным раствором и суммарная энергия адсорбции бензола из водного раствора представляет собой в данном случае разность энергии адсорбции паров бензола и энергии растворения бензола в воде.

Таким образом, уравнения ДР и ДС описывают изотермы адсорбции в широком интервале равновесных концентраций и могут быть использованы в расчетах при проектировании очистных сооружений, а также при выработке режимов работы адсорберов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М. // ЖРФХО ч. хим. 1926. Т. 58. С. 623; 1927. Т. 59. С. 1043.
2. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. // Журн. физ. химии. 1933. Т. 4. С. 308.
3. Dubinin M.M. // Carbon. 1983. V. 21. P. 359.
4. Dubinin M.M. // Pure & Appl. Chem. 1989. V. 61. P. 1841.
5. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 55. С. 331.
6. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радушкевич Л.В. // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. С. 1351.
7. Когановский А.М., Левченко Т.М. // Там же. 1972. Т. 46. С. 1789.
8. Стадник А.М., Эльтеков Ю.А. // Там же. 1975. Т. 49. С. 711.
9. Dubinin M.M., Stoeckli H.F. // J. Coll. Interface Sci. 1980. V. 75. P. 34.
10. McEnaney B. // Carbon. 1987. V. 25. P. 69.
11. Dubinin M.M. Characterization of Porous Solids / Ed. by S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli. L.: Soc. Chem. Ind., 1979. P. 1.
12. Активные угли. Каталог. Черкассы: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1985. С. 7.
13. Эльтекова Н.А., Назанский С.А., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2112.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**РАСЧЕТ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ
ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ НИЗКОКИПЯЩИХ
ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ПОМОЩЬЮ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ**

© 1994 г. Б. М. Кац, В. В. Кутаров

*Научно-исследовательский институт физики при Одесском государственном университете
им. И.И. Мечникова*

Поступила в редакцию 03.11.93 г.

Для 53 низкокипящих галогенсодержащих органических соединений исследована зависимость газохроматографического индекса удерживания на силипоре 600 от топологических индексов различного способа конструирования. Для галогенметанов найдено уравнение, линейно связывающее индекс удерживания с индексом Руврэ. Аналогичная линейная зависимость обнаружена для ряда двух- и трехатомных галогенсодержащих органических соединений, в то время как для гомологических рядов *n*-перфторалканов и *n*-галогеналканов получены зависимости, линейно связывающие индекс удерживания с индексом информационного содержания графа. Показана применимость указанных уравнений для расчета индексов удерживания различных соединений, относящихся к указанным гомологическим рядам.

Газохроматографические характеристики удерживания являются важнейшими параметрами хроматографического процесса разделения. Учитывая широкое многообразие разделяемых веществ, весьма актуальным является отыскание эмпирических корреляций между указанными характеристиками и отдельными инкрементами органических молекул [1 - 7]. Как правило, эти инкременты определяются путем анализа большого числа экспериментальных данных, полученных при исследовании определенной системы, что ограничивает их применимость для изучения различных систем. Более целесообразным, на наш взгляд, является использование для характеристики отдельных молекул топологических индексов различного способа конструирования, которые с успехом применяются для описания количественных корреляций состав-свойство в различных физико-химических процессах [8 - 11], включая адсорбцию [12] и хроматографию [13 - 15].

В данной работе была рассмотрена возможность использования топологических индексов различного способа конструирования для нахождения взаимно-однозначного соответствия газохроматографических индексов удерживания низкокипящих галогенсодержащих соединений на силипоре 600 с их топологическими индексами. Величины газохроматографических индексов удерживания указанных соединений на силипоре 600 были заимствованы из работы [4] или вычислены с помощью предложенного в цитированной работе метода инкрементов.

Всего нами было рассмотрено 53 соединения, относящихся к галогенметанам (табл. 1), *n*-перфторалканам (табл. 2), *n*-галогенметанам (табл. 3) и двух- и трехатомным галогенсодержащим органическим соединениям (табл. 4).

Указанные соединения образуют единое множество, которое с топологической точки зрения удобно разделить на четыре отдельных подмножества.

1. Подмножество, молекулы которого состоят из небольшого числа атомов – всего пять атомов, но содержат большое число гетероатомов – от трех до пяти (табл. 1).

2. Подмножество, молекулы которого состоят из атомов одинакового вида, причем число различных видов атомов значительно меньше общего числа атомов в молекуле. К тому же эти молекулы объединены общей брутто-формулой – C_nF_{2n+2} (табл. 2).

3. Подмножество, молекулы которого содержат большое число атомов разного вида, однако доля видов атомов во всех молекулах не превышает 30% от общего числа атомов в молекуле (табл. 3).

4. Подмножество, молекулы которого содержат большое число атомов разного вида, но их доля превышает 30% от общего числа атомов в молекуле (табл. 4).

При рассмотрении столь разнообразного множества молекулярных графов возникает задача рационального выбора возможных теоретико-информационных индексов, число которых в настоящее время превышает 20 [8, 9]. В качестве теоретико-информационных индексов нами были

Таблица 1. Индексы Руврэ R и индексы удерживания I галогенметанов на силипоре 600

№	Соединение	Брутто-формула	R	I	
				[4]	(3)
1	фторметан*	CH_3F	2.24	440	470
2	хлорметан	CH_3Cl	2.28	513	535
3	бромметан*	CH_3Br	2.31	598	584
4	иодметан	CH_3I	2.35	650	648
5	дифторметан*	CH_2F_2	3.00	499	470
6	дихлорметан	CH_2Cl_2	3.05	584	551
7	фторхлорметан*	CH_2FCl	3.02	520	503
8	фторбромметан*	CH_2FBr	3.05	580	551
9	фториодметан*	CH_2FI	3.06	600	568
10	дихлорфторметан	CHFCl_2	3.83	559	567
11	хлороформ	CHCl_3	3.86	699	633
12	бромформ	CHBr_3	3.94	951	860
13	дифторхлорметан	CHF_2Cl	3.77	418	455
14	дибромфторметан*	CHFBr_2	3.86	670	633
15	трифториодметан	CF_3I	4.56	452	536
16	дифтордибромметан	CF_2Br_2	4.60	549	598
17	тетрахлорметан	CCl_4	4.63	650	648
18	дифтордихлорметан	CF_2Cl_2	4.52	350	438
19	триодфторметан*	CFI_3	4.68	710	730

* Для указанных соединений величина индекса удерживания рассчитывалась методом инкрементов [4].

Таблица 2. Индексы информационного содержания IC_1 и индексы удерживания I n -перфторалканов на силипоре 600

№	Соединение	Брутто-формула	IC_1	I	
				[4]	(6)
1	перфторпропан	C_3F_8	2.74	250	235
2	перфторбутан	C_4F_{10}	2.69	347	358
3	перфторизопентан	C_5F_{12}	2.66	410	423
4	перфторпентан	C_5F_{12}	2.65	426	431
5	перфторгексан	C_6F_{14}	2.64	510	470
6	перфторгептан	C_7F_{16}	2.59	594	586
7	перфтороктан	C_8F_{18}	2.54	677	703
8	перфторнонан*	C_9F_{20}	2.49	766	820
9	перфтордекан*	$\text{C}_{10}\text{F}_{22}$	2.45	867	941
10	перфторундекан*	$\text{C}_{11}\text{F}_{24}$	2.40	968	1008
11	перфтордодекан*	$\text{C}_{12}\text{F}_{26}$	2.37	1069	1101

* Для указанных соединений величина индекса удерживания рассчитывалась методом инкрементов [4].

рассмотрены как чисто топологические индексы, так и индексы, применяемые для описания гетероатомных молекул.

Ранее [13] нами было показано, что для множества молекулярных графов, рассматриваемых в п. 1, применение чисто топологических индексов, таких, как индекс Винера (число цепей), ин-

декс Рандича (число связности) или индекс информационного содержания графа, основанного на симметрии окрестностей, теряет смысл. В этом случае необходимо использовать вершинно- и реберно-взвешенные графы. В принципе, такого рода графы сводятся к обычным топологическим, когда отсутствуют весовые коэффициенты

Таблица 3. Индексы информационного содержания IC_1 , индексы Руврэ R и индексы удерживания I n -галоген-алканов на силипоре 600

№	Соединение	Брутто-формула	IC_1	R	I		
					[4]	(7)	(8)
1	1-иодперфторпропан	C_3F_7I	2.98	9.81	559	531	542
2	1,4-дихлорперфторбутан	$C_4F_8Cl_2$	2.85	12.48	624	629	654
3	2-гидро-4-хлорперфторбутан	C_4HF_8Cl	2.81	11.68	676	659	620
4	1-иодперфторбутан	C_4F_9I	2.72	11.65	708	727	619
5	1-гидро-5-хлорперфторпентан	$C_5HF_{10}Cl$	2.65	14.35	763	779	732
6	1,6-дихлорперфторгексан	$C_6F_{12}Cl_2$	2.60	17.78	800	817	875
7	1-гидро-6-хлорперфторгексан	$C_6HF_{12}Cl$	2.52	16.99	866	878	841
8	1-гидро-7-хлорперфторгептан	$C_7HF_{14}Cl$	2.42	19.64	961	952	952
9	1-гидро-8-хлорперфтороктан	$C_8HF_{16}Cl$	2.32	22.28	1061	1028	1062

Примечание. Для 1-иодперфторпропана величина индекса удерживания рассчитывалась методом инкрементов [4].

Таблица 4. Индексы Руврэ R и индексы удерживания I низкокипящих галогенсодержащих соединений на силипоре 600

№	Соединение	Брутто-формула	M	R	I	
					[4]	(9)
1	перфтор-1-хлор-2-пропен	C_3F_5Cl	166	7.75	460	414
2	1,1,2,2-тетрафтор-1,2-дихлорэтан	$C_2F_4Cl_2$	171	7.20	479	507
3	1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан	$C_2F_3Cl_3$	186	7.04	580	574
4	1,1,1-трифтор-2-хлор-2-бромэтан	C_2HF_3ClBr	196	6.52	698	696
5	1,1,2,2-тетрафторхлорэтан	C_2HF_4Cl	136	6.40	485	497
6	1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтан	$C_2HF_3Cl_2$	152	6.28	629	571
7	1,2-дифтор-1,1,2,2-тетрахлорэтан	$C_2F_2Cl_4$	204	7.20	729	605
8	тетрахлорэтилен	C_2Cl_4	164	5.46	759	792
9	1,1,1-трифторпропин	C_3HF_3	94	5.45	398	420
10	1,1-дифтор-1-хлорэтан	$C_2H_3F_2Cl$	100	4.88	501	496
11	1,1,1-трифтор-2-пропен	$C_3H_3F_3$	96	4.86	452	478
12	1,1,1-трифторэтан	$C_2H_3F_3$	84	4.86	420	418
13	1-фтор-1-хлорэтилен	C_2H_2FCl	80	3.75	482	475
14	бромэтан	C_2H_5Br	108	3.47	703	667

Примечание. Для соединения № 2 величина индекса удерживания рассчитывалась методом инкрементов [4].

вершин и ребер. В данном случае в качестве определяющего нами был выбран индекс Руврэ [8, 9]:

$$R = \sum_i d_{ii} + \sum_{i>j} d_{ij}, \quad (1)$$

где d_{ii} и d_{ij} – диагональные и недиагональные элементы матрицы расстояний для вершинно-реберно-взвешенных графов.

Величины d_{ii} и d_{ij} рассчитываются следующим образом:

$$d_{ii} = 1 - \frac{z_{\min}}{z_i}, \quad d_{ij} = \sum_n \frac{1}{b_n} \frac{(z_{\min})^2}{z_i z_j}, \quad (2)$$

где $z_{\min}$, z_i , z_j – число всех электронов (валентных и внутренних оболочек) для атома с их минимальным числом в данном множестве атома i и атома, соединенного данной связью, соответственно; $b_n = 1$ (простая связь), $b_n = 2$ (двойная связь), $b_n = 3$ (тройная связь). Расчет значений d_{ii} и d_{ij} для атомов и разных типов связей различных галогенметанов проведен нами ранее [13].

На рис. 1 представлена зависимость хроматографического индекса удерживания I от величины индекса Руврэ R для галогенметанов. Четко видно, что все множество (по величинам индекса Руврэ) разбивается на четыре непересекающихся подмножества, состоящих из молекулярных

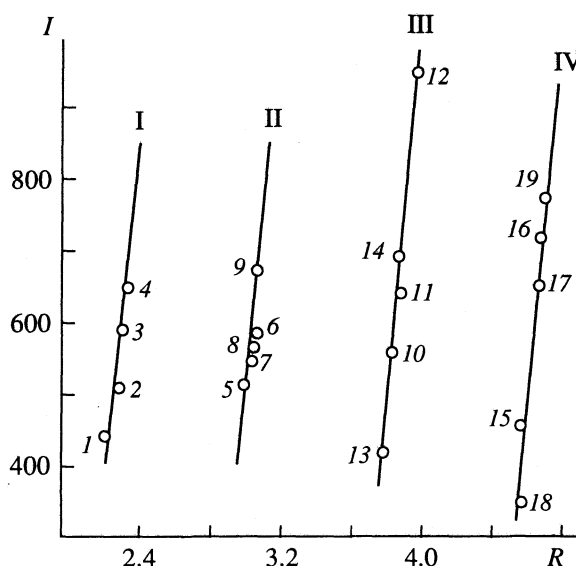


Рис. 1. Зависимости индекса удерживания I галогенметанов на силипоре 600 от индекса Руврэ R : I – тригалоген-, II – дигалоген-, III – моногалоген-, IV – тетрагалогенметаны. Цифры у линий соответствуют табл. 1.

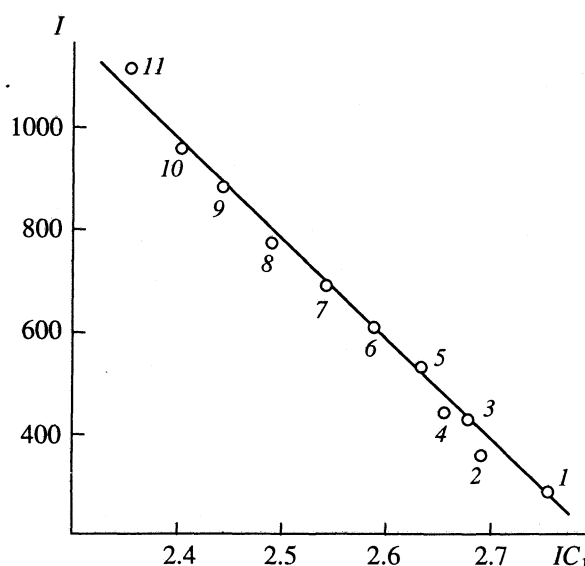


Рис. 2. Зависимость индекса удерживания I n -перфторалканов на силипоре 600 от индексов информационного содержания графа IC_1 . Цифры на рисунке соответствуют табл. 2.

графов одинаковой химической природы: тригалоген- (I), дигалоген- (II), моногалоген- (III) и тетрагалогенметаны (IV). Таким образом, для описания газохроматографического индекса удерживания I галогенметанов можно использовать следующее соотношение:

$$I = 1625[R - \Delta R(3 - m)] - 3170, \quad (3)$$

где $\Delta R = 0.76$ – расстояние между средними значениями индекса Руврэ каждого из подмножеств; m – число атомов водорода в молекуле.

Значения величин I , рассчитанных по формуле (1), приведены в табл. 1. Сравнение этих значений с соответствующими величинами, полученными в [4], показывают хорошее совпадение ($\sigma = \pm 5.4\%$; при этом из расчета погрешности исключены соединения 15 и 18). Интересно отметить, что аналогичная по структуре и смыслу входящих в нее величин формула получена для расчета теплот адсорбции галогенметанов на графитированной термической саже [13].

Перейдем к рассмотрению подмножества, представленного в п. 2. Молекулы этого подмножества можно характеризовать как линейные, слабо разветвленные. Ранее было показано, что для описания топологических графов молекул такого типа целесообразно использовать индекс информационного содержания графа IC_k , основанный на симметрии окрестностей, которые служат мерой структурной однородности и разнообразия графов. Поэтому для графов молекул исследуемых соединений рассчитывали индексы информационного содержания по формуле

$$IC_k = -\sum_i P_i \log_2 P_i, \quad (4)$$

где P_i – вероятность того, что выбранный случайно элемент множества A (множество атомов молекулярного графа) окажется в i -подмножестве, а k – порядок эквивалентности окрестности [8, 9].

Для расчета величины индекса информационного содержания графа относительно окрестности первого порядка молекул гомологического ряда получена следующая формула:

$$IC_1 = 2 \frac{3}{3n+2} \log_2 \frac{3}{3n+2} + 3 \frac{n-2}{3n+2} \log_2 \frac{n-2}{3n+2} + 2 \frac{1}{3n+2} \log_2 \frac{1}{3n+2}. \quad (5)$$

На рис. 2 представлена зависимость индекса удерживания I от топологического индекса IC_1 . Для расчета величины I получено следующее соотношение:

$$I = 6634.4 - 2338.4 IC_1. \quad (6)$$

Результаты расчетов по формуле (6) представлены в табл. 2. Максимальное относительное отклонение при расчете по формуле (6) не превышает $\pm 7.9\%$.

Рассмотрим соединения, представленные в табл. 3. В общем, это гетероатомные молекулы, и для оценки их свойств целесообразно было бы также использовать индекс Руврэ. Однако, как показали сравнительные расчеты, для гетероатомных молекул, в которых число различных видов атомов составляет менее 30% от общего числа атомов, определяющим является структура молекулы, т.е. топология молекулярного графа. На рис. 3 приведены зависимости индекса удерживания I от индекса информационного содержания графа окрестности первого порядка и от

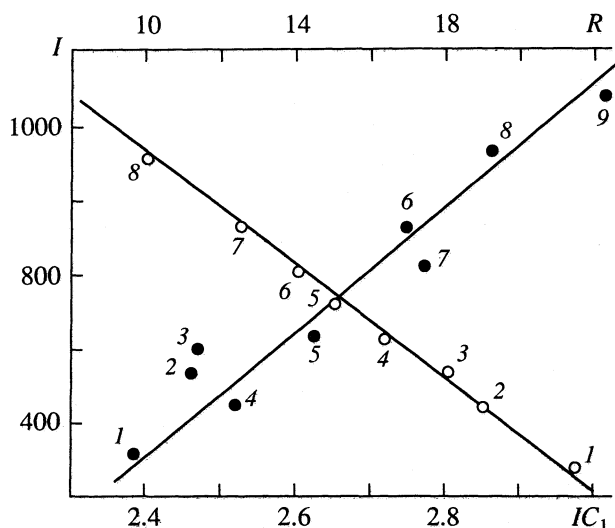


Рис. 3. Зависимости индекса удерживания I n -галогеналканов на силипоре 600 от индекса информационного содержания графа IC_1 и индекса Руврэ R . Цифры на рисунке соответствуют табл. 3.

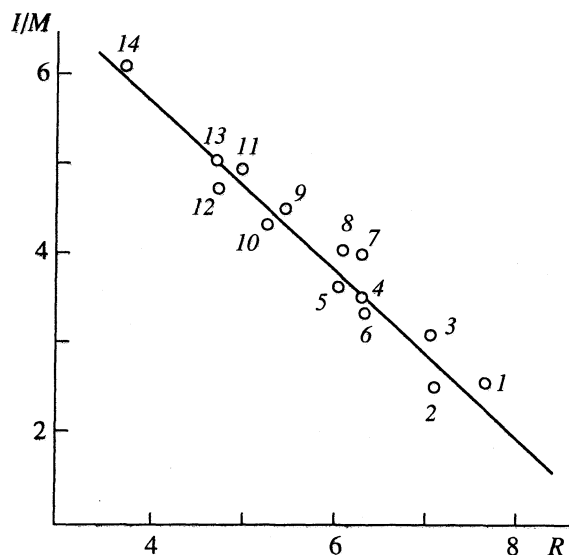


Рис. 4. Зависимость величины отношения индекса удерживания I на силипоре 600 галогенсодержащих соединений органических соединений к их молекулярной массе M от индекса Руврэ R . Цифры на рисунке соответствуют табл. 4.

индекса Руврэ. Для расчета величины I от индексов IC_1 и R получены следующие соотношения:

$$I = 2774.1 - 752.6IC_1, \quad (7)$$

$$I = 133.3 + 41.7R. \quad (8)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 3. Сравнение результатов расчетов по уравнениям (7) и (8) показывает, что в этом случае чисто топологический индекс IC_1 предпочтителен.

В табл. 4 представлены галогенсодержащие соединения, состоящие из явно гетероатомных молекул, в которых число атомов разного вида

составляет больше, чем 30% от общего числа атомов. В этом случае чисто топологические модели теряют смысл и определяющими являются вершинно- и реберно-взвешенные графы.

На рис. 4 представлена зависимость отношения индекса удерживания данного соединения к его молекулярной массе M от индекса Руврэ. Для расчета величины I было получено следующее соотношение:

$$I = M(9.16 - 0.86R). \quad (9)$$

Результаты расчетов по уравнению (9) приведены в табл. 4. Как видно из сравнения рассчитанных по уравнению (9) и экспериментальных [4] данных, они хорошо совпадают друг с другом. Максимальное относительное отклонение не превышает $\pm 10\%$.

Таким образом, топологические индексы различного способа конструирования можно использовать для расчета и прогнозирования газохроматографических индексов удерживания различных галогенсодержащих органических соединений, используя одно - два экспериментально определенных значения I для каждого гомологического ряда. Полученные уравнения (3), (6), (7) и (9) позволяют также прогнозировать порядок и вероятную степень разделения низкокипящих галогенсодержащих органических соединений и могут быть полезны при идентификации неизвестных соединений этого ряда в технологических смесях и в объектах окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Муляшов С.А., Сировский Ф.С., Гречишкина О.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 10. С. 2635.
- Азаров М.В., Сухоруков О.А. // Там же. 1990. Т. 64. № 6. С. 1646.
- Агеев А.Н., Яшин Я.И. // Там же. 1991. Т. 65. № 10. С. 2631.
- Зенкевич И.Г., Цибульская И.А., Родин А.А. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 1. С. 101.
- Takacs T., Czentirmai Z., Malin D. // J. Chromatogr. 1971. V. 65. № 1. P. 121.
- Kaplar L., Szita C., Takacs J. // Ibid. 1971. V. 60. № 1. P. 115.
- Takacs J.M. // J. Chromatogr. Sci. 1973. V. 11. № 4. P. 210.
- Мугнусон В., Харрис Д., Бейсан С. // Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. С. 206.
- Барии М., Яшари Дж., Лалл Р. // Там же. С. 259.
- Витюк Н.В. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2665.
- Витюк Н.В., Кузьмин В.Е. // Там же. 1993. Т. 67. № 6. С. 1164.
- Кутаров В.В., Кац Б.М. // Химия и технология воды. 1993. Т. 15. № 1. С. 29.
- Кутаров В.В., Кац Б.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1199.
- Береснев А.Н., Кириевская М.М., Станьков И.Н. и др. // Там же. 1991. Т. 65. № 3. С. 747.
- Papazova D., Dimov N., Bonchev D. // J. Chromatogr. 1979. V. 188. № 1/2. P. 297.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**СОПОСТАВЛЕНИЕ ПОЛУНЕПРЕРЫВНЫХ ВАРИАНТОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ
ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ**

© 1994 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 31.01.94 г.

Проведено теоретическое сопоставление циркуляционной системы разделения бинарных смесей с системой последовательно соединенных колонок эквивалентной длины и эффективности в условиях одинаковой производительности сравниваемых систем. Показано, что применение проявительной циркуляционной хроматографии для организации процессов тонкого разделения веществ с периодической подпиткой хроматографической полосы и отбором ее обогащенных концевых частей обеспечит в химических исследованиях получение высокочистых фракций и экономию растворителя.

В жидкостной хроматографии (ионообменной и молекулярной) с задачей тонкого разделения исследователь встречается при разделении веществ, близких по своим физико-химическим свойствам [1 - 4]. Авторы [5] впервые разработали полунепрерывное производство азота [1], обогащенного изотопом ^{15}N на ионообменных колонках. В последующие годы метод [5] нашел применение в изотопной технологии [1, 6, 7]. Различия между методом "стационарной зоны" (зоны Спеддинга) [6] и проявительной (элюентной) хроматографией подробно обсуждаются в [1]. Полунепрерывный вариант проявительной циркуляционной жидкостной хроматографии предложен и обоснован в [8, 9].

В работе [9] принцип проявительной циркуляционной хроматографии с периодической подпиткой хроматографической полосы и отбором ее обогащенных концевых частей проиллюстрирован примером разделения бинарной смеси и представлен в сравнении со способом автоматического периодически повторяющегося разделения веществ жидкостной хроматографией лабораторного масштаба [4]. Однако данные, приведенные в [9], не позволяют получить полное представление о сравниваемых [9] процессах разделения веществ. Данная работа является попыткой решения этой проблемы в теоретическом плане на примере тонкого разделения веществ, для которых значения коэффициента обогащения $\varepsilon = \alpha - 1 \ll 1$, где α – коэффициент разделения [4].

Принцип работы системы тонкого разделения, состоящей из ряда последовательно соединенных колонок, каждая из которых имеет длину L_0 и одинаковую эффективность n_0 , выраженную в числах теоретических тарелок [4], аналогичен принципу автоматического периодически повторяющегося разделения веществ, описанному в [4].

Порции разделяемой бинарной смеси одинаковой величины q через равные промежутки времени Δt вводят в систему. Хроматограмма разделения порций смеси, фиксируемая на выходе из системы, изображена на рис. 1. На этом же рисунке показаны точки деления фракций [4, 9]. В рассматриваемом примере разделения эквимольной смеси значению критерия разделения $R = 1.0$ соответствует чистота фракций $\eta = 98\%$ [4, 9]. Чистоту фракций, получаемую при других значениях R , можно определить по данным [4].

Производительность системы следует из уравнения

$$W = q/\Delta t,$$

где

$$\Delta t = t_R/m.$$

Здесь t_R – время тонкого разделения одной порции смеси и m – число последовательно соединенных

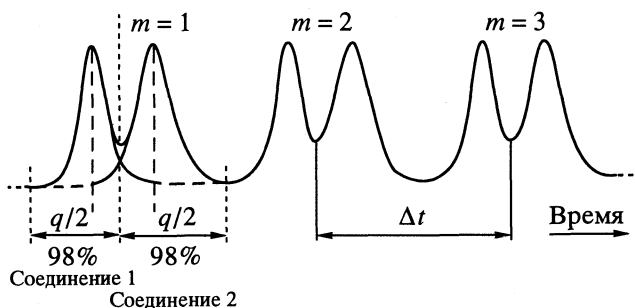


Рис. 1. Хроматограмма периодически повторяющегося разделения бинарной смеси: m – число порций разделяемой смеси, q – количество смеси в одной порции, Δt – промежуток времени между вводом двух порций смеси в колонку.

ных колонок или число порций разделяемой смеси, введенных в систему в течение времени t_R .

Для определения параметров t_R и m рассмотрим приближенную картину расположения зон разделяемых соединений на слое сорбента последней колонки системы к моменту завершения процесса разделения первой порции смеси (рис. 2). На рис. 2 величина Δn – выраженное в числах теоретических тарелок расстояние между максимумами концентрационных профилей двух компонентов, определяемое [10] из уравнения

$$\Delta n = \epsilon n k / (1 + k), \quad (1)$$

где $n = n_0 m$ – общее число теоретических тарелок в рассматриваемой системе длиной $L = L_0 m$, k – коэффициент массового распределения или коэффициент емкости [4, 10].

Ширина v_B , также выраженная в числах теоретических тарелок, определена [10] уравнением

$$v_B = 4(n)^{1/2}.$$

Учитывая

$$\Delta n = R v_B, \quad (2)$$

на основе приведенных равенств, найдем модифицированное для тонкого разделения известное [4] уравнение

$$n = L/H = [4R(k+1)/\epsilon k]^2,$$

где H – высота, эквивалентная теоретической тарелке [4].

Выражение для скорости v движения максимума концентрационного профиля вещества в хроматографической системе имеет вид

$$v = L/t_R = u/(1+k),$$

где u – линейная скорость проявителя. Следовательно,

$$t_R = 32R^2 h (1+k)^2 / \epsilon^2 u k,$$

где h – высота, эквивалентная теоретической ступени разделения каскада [11], определяемая [11] из уравнения

$$h = H(1+k)/2k.$$

Принимая $h = \text{const}$ [11] и дифференцируя t_R по k , найдем $k_{\text{опт}} = 1$, при котором значение t_R становится минимальным, что согласуется с представлениями об идеальном (рациональном) хроматографическом каскаде [11].

Для определения числа m введем дополнительное условие

$$(\Delta n + v_B) \gamma_0 = n_0. \quad (3)$$

Необходимость введения этого соотношения обусловлена тем, что зоны разделяемых соединений первой и последующей порций смеси (рис. 1) не должны существенно загрязнять друг друга. С учетом этого обстоятельства, рис. 2 и введенного условия, получим $\Delta n(1 + 1/R) \gamma_0 = 3 \Delta n$ и значение по-

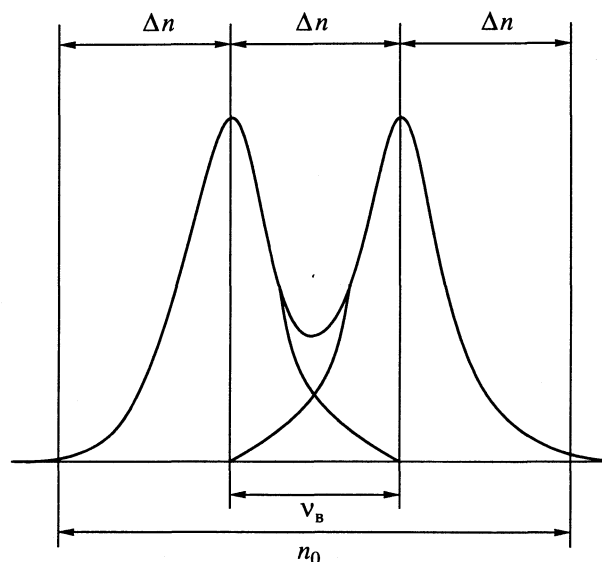


Рис. 2. Концентрационные профили компонентов бинарной смеси при значении критерия $R = 1$.

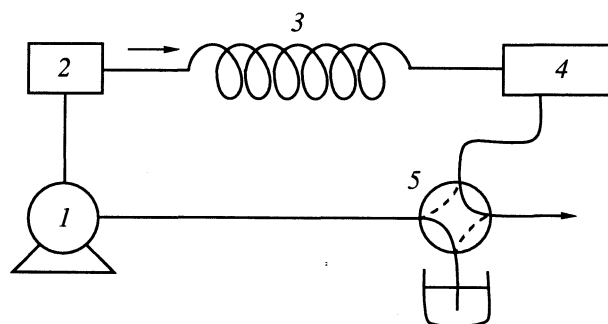


Рис. 3. Схема циркуляционной системы: 1 – насос, 2 – дозатор, 3 – колонка, 4 – ячейка детектора, 5 – кран.

правочного коэффициента $\gamma_0 = 1.5$, а используя (1), (2) и (3), будем иметь

$$n_0 = L_0/H = 16 \gamma_0 R (R+1) (1+k) / \epsilon k, \quad (4)$$

$$m = R(1+k) / \gamma_0 (R+1) \epsilon k = L/L_0. \quad (5)$$

Следовательно,

$$\Delta t = 16R(R+1) \gamma_0 H (1+k)^2 / \epsilon k u.$$

По данным [12] концентрация в максимуме хроматографической зоны

$$c_m \sim q/(LH)^{1/2}$$

или

$$q/H \sim c_m(n)^{1/2} = c_0 = \text{const},$$

где c_0 – начальная концентрация. Таким образом, производительность рассматриваемой системы при разделении эквимольной бинарной смеси следует из уравнения

$$W = S c_0 \epsilon u k / 8R(R+1) \gamma_0 (1+k)^2, \quad (6)$$

где S – сечение колонки.

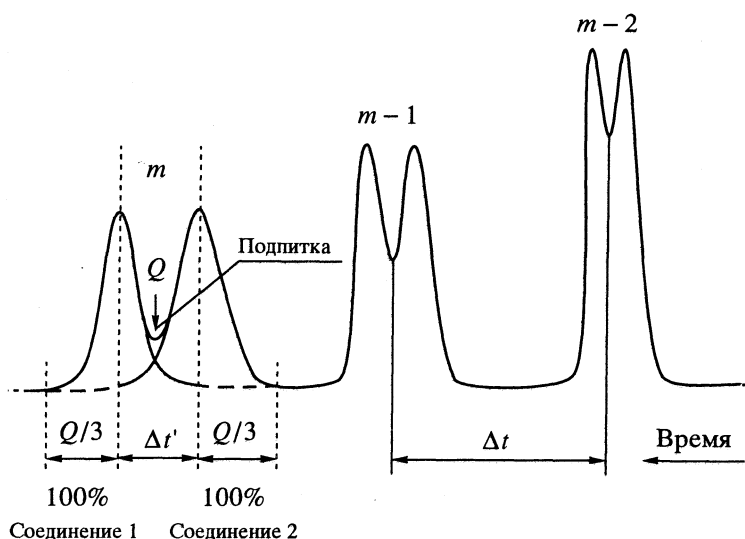


Рис. 4. Циркуляционная хроматограмма разделения одной порции бинарной смеси в количестве $Q = mq$; m – число циклов; Δt – длительность цикла ($\Delta t = 3\Delta t'$).

Схематическое изображение элементов наиболее простой циркуляционной системы для препаративной жидкостной хроматографии показано на рис. 3 [13]. Наряду с известными вариантами работ [10, 13] она может быть эффективно использована для разделения бинарных смесей с периодической подпиткой исходной смесью и отбором обогащенных концевых частей хроматографической полосы. В отличие от системы, описанной в [4] и использованной в [9], схема, изображенная на рис. 3, не является источником нежелательного загрязнения фракций, так как перевод переключающего крана в положение, указанное сплошными линиями, не сопровождается в этом положении остановкой потока в линии, соединяющей кран с насосом.

При описании работы выбранной циркуляционной системы (индекс "ц") и ее сравнении с системой последовательно соединенных колонок (индекс "н") будем исходить из условия равенства объемов сорбента в изучаемых системах:

$$(d_{\text{ц}}/d_{\text{н}})^2 = L/L_0,$$

где d – диаметр колонок. Этому условию отвечает соотношение

$$\Delta p_{\text{ц}} V_{\text{ц}} = \Delta p_{\text{н}} V_{\text{н}},$$

где перепад давления $\Delta p_{\text{н}} = m\Delta p_{\text{ц}}$ и объемная скорость подвижной фазы $V_{\text{ц}} = mV_{\text{н}}$. Следовательно, сопоставление системы последовательно соединенных колонок и циркуляционной системы мы будем проводить в условиях одинаковой стоимости используемого сорбента и при одинаковых затратах, связанных с работой насоса. Отметим, что уравнения (4) и (5) по своей форме тождественны уравнениям, которые были получены [10] при описании процессов циркуляционной хроматографии. В варианте схемы, изображенной на рис. 3,

под n_0 следует подразумевать число теоретических тарелок, которое необходимо иметь в колонке с целью достижения заданного значения R после осуществления m циклов, когда зоны хроматографируемых соединений размываются на всю длину L_0 колонки. Таким образом, изображенную на рис. 2 картину расположения зон разделяемых соединений на слое сорбента можно распространить [10] и на процесс циркуляционной хроматографии в рассматриваемой системе тонкого разделения.

В работе [9] описан и проиллюстрирован примером способ циркуляционной хроматографии, при практической реализации которого в момент начала процесса и каждый цикл в хроматографическую колонку вводят порции бинарной смеси, равные q . Принцип работы циркуляционной системы в варианте тонкого разделения состоит в следующем. В хроматографическую колонку вводят порцию бинарной смеси $Q = mq$ и в замкнутой петле осуществляют m циклов. Затем переключающий кран переводят в положение, изображенное на рис. 3 сплошными линиями. В этом положении производится отбор продуктов разделения. На рис. 4 представлены циркуляционная хроматограмма первой порции смеси и точки деления фракции, отражающие особенности отбора продуктов разделения с чистотой, близкой к 100%, в условиях циркуляционной хроматографии.

Процедура распределения фракций аналогична той, которая была описана [9] для частного случая $m = 1$ и включает в себя следующие операции. На выходе из колонки передний фронт пика соединения 1 поступает на сбор в соответствующую сборную ловушку коллектора фракций [9]. Сбор высокочистой фракции соединения 1 продолжается до момента, пока не будет зафиксиро-

ван максимум пика этого соединения (рис. 4). Появление максимума пика соединения 1 является сигналом для перевода переключающего крана в другое рабочее положение. В этом положении обеспечивается рециркуляция подвижной фазы в замкнутой петле и средняя смешанная зона компонентов возвращается в препаративную колонку для дополнительного разделения.

С некоторой задержкой после сигнала, отвечающего максимуму пика соединения 1, осуществляют подпитку средней части полосы свежей порцией разделяемой смеси Q (рис. 4). Перевод смешанной зоны в препаративную колонку производят до тех пор, пока детектор не зафиксирует максимум пика соединения 2. По этому сигналу производится возвращение переключающего крана в положение сбора фракций. Одновременно к выходу подключается сборная ловушка коллектора фракций, предназначенная для сбора высокочистого соединения 2.

После завершения операции сбора соединения 2 возвращают переключающий кран в исходное положение и в замкнутой петле осуществляют следующие m циклов. Вновь введенная порция бинарной смеси подвергается процессу разделения и распределения фракций по описанному принципу. Дополнительному разделению подвергается одновременно и смешанная часть первоначальной полосы хроматографируемых соединений.

Таким образом, при многократном повторении в автоматическом режиме циклов и процедуры распределения фракций может быть организовано тонкое разделение веществ проявительной циркуляционной хроматографией с периодической подпиткой исходной смесью и отбором обогащенных концевых частей хроматографической полосы. Очевидно, что в установившемся режиме работы [14] производительность циркуляционной системы не будет отличаться от производительности системы последовательно соединенных колонок. Дифференцируя уравнение (6) по k , найдем оптимальное значение $k_{\text{опт}} = 1$, при котором производительность W максимальна.

В установившемся режиме работы количество растворителя, расходуемого в сравниваемых системах в течение времени t_R в результате отбора продуктов разделения, следует из уравнений

$$V_{\text{н}}^{\circ} = V_{\text{н}} t_R = V_{\text{н}} m \Delta t,$$

$$V_{\text{ц}}^{\circ} = 2 \Delta t' V_{\text{ц}} = (2/3) \Delta t V_{\text{ц}},$$

где $\Delta t'$ – промежуток времени, в течение которого производится отбор высокочистой фракции соединения 1 или 2 (с учетом точек деления фрак-

ций, показанных на рис. 4). На основе записанных уравнений и равенства $V_{\text{ц}} = m V_{\text{н}}$, получим

$$V_{\text{н}}^{\circ} = \frac{3}{2} V_{\text{ц}}^{\circ}.$$

Следовательно, в условиях одинаковой максимальной производительности сравниваемых систем, при одинаковых затратах, связанных с работой насоса, и одинаковой стоимости используемого сорбента применение циркуляционного метода в препаративной жидкостной хроматографии обеспечит получение более чистых продуктов разделения и экономию растворителя. Перспективным представляется использование описанного метода и в сверхкритической флюидной хроматографии [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тремийон Б. // Разделение на ионообменных смолах. М.: Мир, 1967. С. 431.
2. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. // Ионный обмен в противоточных колонках. М.: Наука, 1981. С. 224.
3. Даванков В.А., Новаратил Дж., Уолтон Х. // Лигандообменная хроматография. М.: Мир, 1989. С. 294.
4. Препаративная жидкостная хроматография / Под ред. Б. Бидлингмейера. Пер. О. Ларионова. М.: Мир, 1990. С. 258.
5. Spedding F.H., Powell J.E., Svec H.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6125.
6. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. // Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 205.
7. Ран Ф., Адаматиадес В., Кентон Дж., Браун Ч. // Справочник по ядерной энерготехнологии. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 748.
8. Чижков В.П. // Теорет. основы хим. технологии. 1969. Т. 3. С. 518.
9. Чижков В.П., Варивончик Н.Э. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 1444.
10. Чижков В.П., Варивончик Н.Э. // Там же. 1993. Т. 67. С. 1042.
11. Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др. // Там же. 1991. Т. 65. С. 1.
12. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 442.
13. Martin M., Verillon F., Eon C., Guiochon G. // J. Chromatogr. 1976. V. 125. P. 17.
14. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1729.
15. Saito M., Ymauchi Y. // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1988. V. 11. P. 741.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14+535.371

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} и C_{70}

© 1994 г. Л. В. Волкова, Р. Н. Нурмухаметов, А. В. Громов, И. Л. Белайц, И. Е. Кардаш

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

Поступила в редакцию 27.12.93 г.

Исследована фотохимическая устойчивость фуллеренов C_{60} и C_{70} в растворах. Установлено, что эффективность фоторазложения фуллеренов зависит от присутствия молекулярного кислорода и природы растворителя. Методом квазилинейчатых спектров Шпольского показано, что среди продуктов фотолиза фуллеренов присутствуют ангулярно конденсированные полициклические углеводороды.

Действие света на фуллерены с момента их открытия широко исследуется различными физико-химическими методами. Обнаружено, например, что при лазерном фотолизе паров фуллерена C_{60} имеет место процесс его ступенчатой ионизации и фрагментации [1, 2]. Было также показано [3, 4], что молекулы C_{60} в растворах характеризуются высокой фотоустойчивостью. Только при длительном (10 - 18 ч) облучении раствора C_{60} в *n*-гексане светом ртутной лампы среднего давления наблюдалось образование фотооксида, выход которого составил ~7% [4]. Ранее нами было показано [5], что скорость фотоокисления фуллеренов C_{60} и C_{70} намного меньше, чем скорость фотоокисления антрацена. Под действием света, приводящем к уменьшению в два раза концентрации последнего, содержание фуллерена в бинарном растворе (антрацен + фуллерен) не меняется. В работе [3] предпринята попытка установить структуру продуктов фотолиза раствора фуллерена C_{60} в *n*-гексане методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Однако этими методами удалось зафиксировать присутствие в осадке фотооблученных растворов лишь отдельных групп атомов, таких как $-C=C-$, $>C=C<$, $>C=O$, алкил- $O-$, $-CH_2-O-$, $>CH_2$, $-C_2H_5$, $>CH$. Реальные же органические соединения, образующиеся в результате фоторазложения фуллеренов, до последнего времени оставались неустановленными.

В данной работе мы стремились выявить спектрофотометрическим и люминесцентным методами молекулярные структуры, возникающие при фотолизе фуллеренов C_{60} и C_{70} . Обнадеживающим обстоятельством было то, что фотооблученные растворы фуллеренов C_{60} и C_{70} хорошо люминесцируют. Чувствительность спектрального обнаружения даже незначительных количеств люминесцирующих продуктов в растворе существенно повышается в условиях применения метода квазилинейчатых спектров Шпольского.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фуллерены C_{60} и C_{70} получали по методике, описанной в [5], с чистотой C_{60} – 99.9% и C_{70} – 99.0% по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Растворы в кварцевых кюветах при комнатной температуре облучали нефiltroванным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-500. Мощность светового потока контролировали с помощью измерителя энергии и мощности излучения ИМО-2Н. Облученный раствор C_{60} в толуоле (3 мл, $c = 5.5 \times 10^{-5}$ М) наносили на заполненную силикагелем колонку (высота слоя – 6 см, диаметр – 2 см). В качестве элюента использовали последовательно *n*-гексан, толуол, хлористый метилен, ацетон (100 - 130 мл каждого растворителя). По данным УФ-спектрофотометрии оказалось, что гексановая фракция содержала 5 - 10% непрореагировавшего фуллерена C_{60} . В остальных фракциях присутствовала смесь компонентов. Фракции из толуола, хлористого метилена и ацетона объединили, затем разделили на компоненты с помощью препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) (силикагель, элюент – толуол – ацетон, 95 : 5). Было выделено три компонента с заметно различающимися величинами R_f : $\Phi_1^{60} - 0.7$, $\Phi_2^{60} - 0.25$, $\Phi_3^{60} - 0$. Облученный раствор C_{70} той же концентрации обрабатывали аналогично и получили три фракции с различными значениями R_f : $\Phi_1^{70} - 0.8$, $\Phi_2^{70} - 0.3$ и $\Phi_3^{70} - 0$. Спектры поглощения растворов при 293 К измеряли на спектрофотометре "Shimadzu UV-365", а спектры люминесценции при 77 К – на спектрофлуориметре MPF-44 "Perkin-Elmer".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На начальной стадии облучения уменьшение оптической плотности полос поглощения фуллеренов примерно пропорционально времени облучения, при более длительном облучении наряду с падением интенсивности полос поглощения

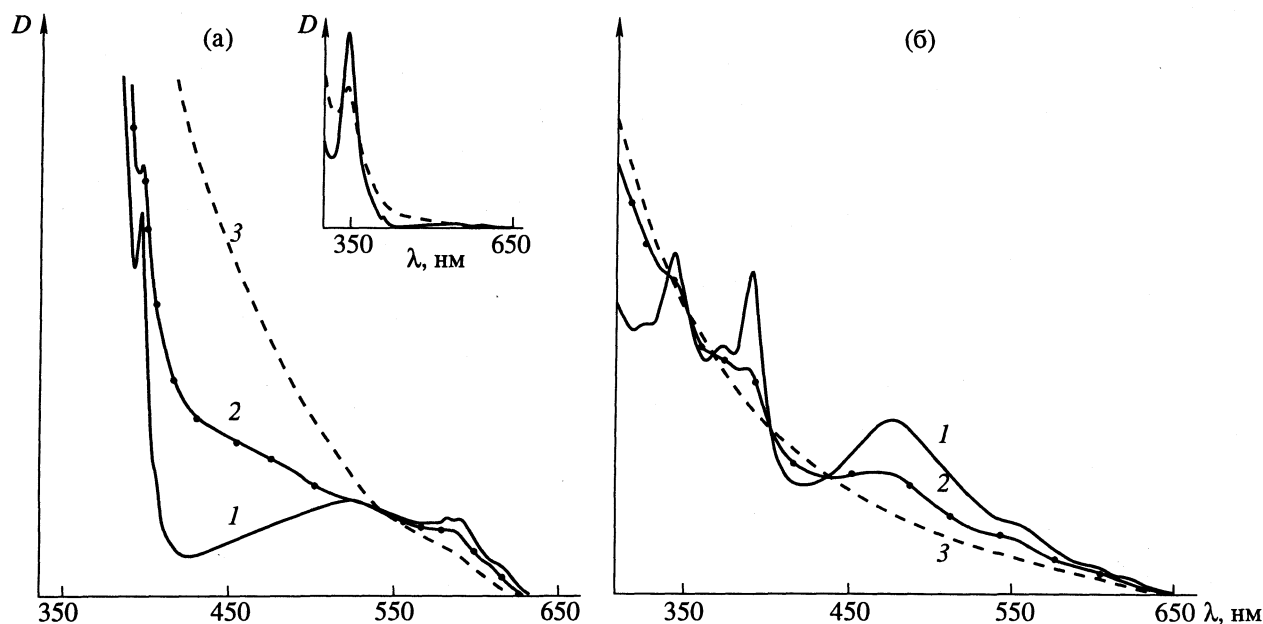


Рис. 1. Спектры поглощения растворов C_{60} (а) и C_{70} (б) в толуоле при 293 К (1) и после облучения в течение 10 мин (2), 25 мин (3).

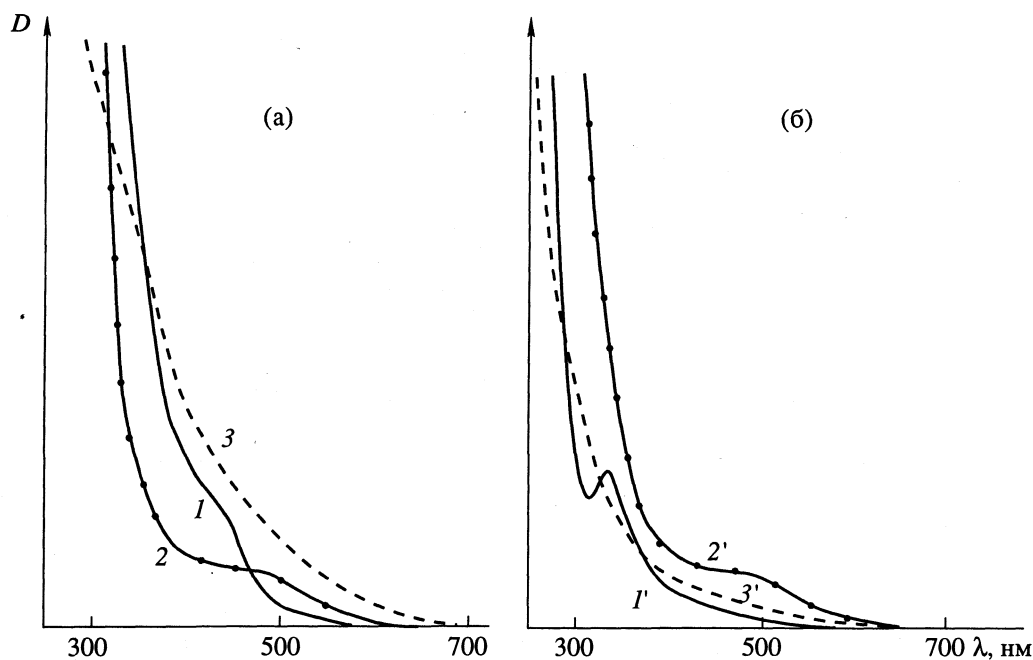


Рис. 2. Спектры поглощения хроматографических фракций облученных растворов C_{60} (а) и C_{70} (б) в циклогексане при 293 К: 1 – Φ_1^{60} , 2 – Φ_2^{60} , 3 – Φ_3^{60} , 1' – Φ_1^{70} , 2' – Φ_2^{70} , 3' – Φ_3^{70} .

исходного вещества в видимой и УФ-областях появляются новые полосы поглощения. Для оценки эффективности фоторазложения фуллеренов мы использовали критерий снижения вдвое оптической плотности растворов в максимуме полосы поглощения 598 нм (C_{60}) и 469 нм (C_{70}) на начальной стадии облучения. При облучении C_{60} в бензоле полным светом ртутной лампы в режиме

световой мощности 15 Вт снижение оптической плотности вдвое происходит за 0.5 ч, при 8 Вт – за 1 ч и при 3 Вт – за 3 ч; для раствора C_{70} эти значения равны 0.45; 0.88 и 2.26 ч соответственно (концентрация растворов 5.5×10^{-5} М). В разных растворителях фоторазложение фуллерена C_{60} происходит с разной скоростью; так, достижение указанного выше критерия в толуоле происходит

Таблица 1. Визуальная оценка люминесценции растворов хроматографических фракций в циклогексане при 77 К (Л – люминесценция, ДФ – длительная фосфоресценция)

Фракция	Л	ДФ
Φ_1^{60}	светло-голубая	зеленая
Φ_2^{60}	светло-голубая	зеленая
Φ_3^{60}	голубая	желто-зеленая
Φ_1^{70}	светло-голубая	желто-зеленая
Φ_2^{70}	светло-голубая	желто-зеленая
Φ_3^{70}	светло-голубая	желто-зеленая

за 0.35 ч, в бензоле – за 0.5 ч, тогда как в *n*-гексане – за 8.3 ч. Из приведенных данных следует, что существенное влияние на фотоустойчивость фуллерена C_{60} оказывает природа растворителя.

Кроме этого, было обнаружено, что обезгаживание растворов замедляет фоторазложение фуллеренов в 3 – 5 раз, а добавление в раствор антрацена ускоряет фотопроцессы в 1.3 раза. Более подробно нами был изучен фотолиз фуллеренов в толуольных растворах.

Под действием света растворы C_{60} и C_{70} постепенно изменяют цвет – раствор C_{60} из фиолетового превращается в темно-желтый, а C_{70} из бурого превращается в светло-желтый (и в том, и в другом случае наблюдается выпадение незначительного количества осадка). Соответственно изменяются и спектры поглощения (рис. 1), приобретая вид кривых, монотонно возрастающих с уменьшением длины волны. Характер спектров поглощения указывает на то, что в облученных растворах содержится не один, а несколько фотопродуктов.

С целью выяснения структуры образовавшихся стабильных фотопродуктов пожелтевшие по-

сле облучения в течение 2.5 ч растворы C_{60} и C_{70} в толуоле были подвергнуты хроматографическому разделению. Для растворов фуллеренов выделены по три основные фракции, отличавшиеся по цвету: Φ_1^{60} – имеет светло-желтый цвет, Φ_2^{60} – бледно-розовый и Φ_3^{60} – темно-желтый; Φ_1^{70} – фракция не окрашена, Φ_2^{70} – имеет бледно-розовый цвет, Φ_3^{70} – желтый. Спектры поглощения этих фракций при 293 К в циклогексане приведены на рис. 2. В спектрах поглощения фракций Φ_1^{60} , Φ_2^{60} и Φ_3^{70} наблюдается полоса в видимой области с максимумом 430, 470 и 490 нм соответственно и сильное поглощение в УФ-области короче 350 нм. Полосы поглощения Φ_3^{60} и Φ_3^{70} имеют вид бесструктурных монотонно возрастающих кривых, а для фракции Φ_1^{70} наблюдается полоса поглощения с максимумом 340 нм и сильное поглощение короче 300 нм. Люминесценция необлученных растворов имеет низкий квантовый выход даже при 77 К (10^{-4} – 10^{-5}) [6] и визуальному наблюдению недоступна, растворы же всех фракций обнаруживают флуоресценцию, а при 77 К и фосфоресценцию. Визуальная картина люминесценции замороженных при 77 К растворов фракций дана в табл. 1.

Прежде чем перейти к обсуждению спектров продуктов фотолиза, необходимо остановиться на особенностях строения фуллеренов. Построение молекулы фуллерена идет из материала, представляющего собой плоские фрагменты графита, состоящие из комбинации углеродных шестичленников [7, 8]. Замкнутая пространственная структура фуллеренов включает, помимо исходных “графитовых” шестичленников, пятичленные циклы, образующиеся при замыкании молекулярного углеродного скелета. Естественно было ожидать среди продуктов разрушения (в нашем случае – фотолиза) фуллеренов молеку-

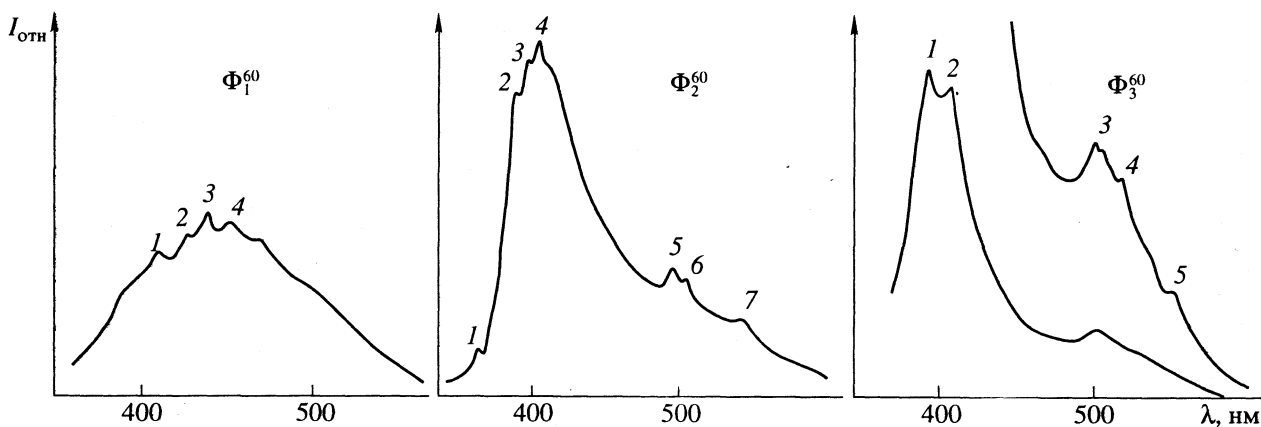


Рис. 3. Спектры люминесценции фракций C_{60} в циклогексане при 77 К, $\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм.

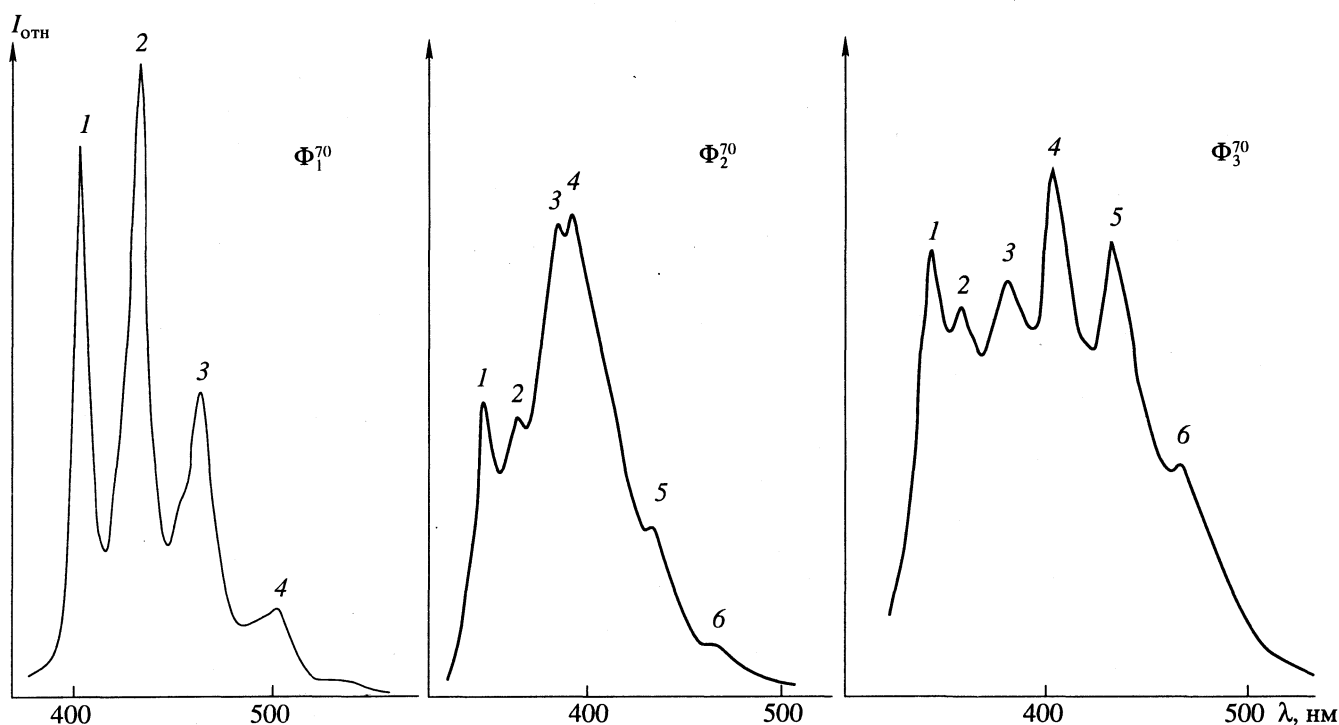
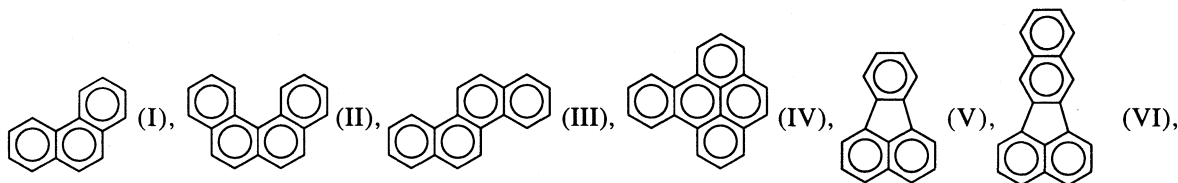


Рис. 4. Спектры люминесценции фракций C₇₀ в циклогексане при 77 К, λ_{возб} = 310 нм.

лярные структуры, содержащие либо бензоидные ядра, либо комбинацию шестичленных и пятичленных углеродных циклов. Очевидно, что таковыми являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и их производные. Среди продуктов фотоллиза фуллеренов наиболее

вероятно ожидать такие ПАУ, как фенантрен (I), 3,4-бензфенантрен (II), хризен (III), 1,2-бензпирен (IV), а также флуорантен (V) и 11,12-бензфлуорантен (VI). Структурные формулы, а также области (λ, нм) флуоресценции и фосфоресценции [9] этих модельных соединений приведены ниже:



Соединение	I	II	III	IV	V	VI
λ _{фл}	340 - 400	370 - 420	360 - 420	370 - 450	400 - 440	400 - 460
λ _{фос}	460 - 550	500 - 560	490 - 600	530 - 670	540 - 650	—

Таблица 2. Длины волн максимумов спектров люминесценции (λ, нм) фракций и индивидуальных ПАУ [9] (нумерация пиков полос соответствует обозначениям на рис. 3 и 4)

Пик	Φ ₁ ⁶⁰	V	Φ ₂ ⁶⁰	III	Φ ₃ ⁶⁰	II	Φ ₁ ⁷⁰	VI	Φ ₂ ⁷⁰	Φ ₃ ⁷⁰	I	IV
1	404	405	363	361	381	378	404	405	346	346	346	
2	417	415	386	384	405	405	433	430	365	364	364	
3	436	436	396		502	502*	465	462	385	385		387
4			404	406	515	517*	505		393	407		407
5			497	499*	550	546*			437	437		434
6			505	507*					468	467	467*	
7			542	544*								

* Фосфоресценция.

Обращает на себя внимание тот факт, что все упомянутые выше фракции люминесцируют в той же области, что и предположенные нами модельные соединения. Спектры люминесценции отдельных фракций при 77 К приведены на рис. 3 и 4. Некоторые из них имеют вид полос с грубой структурой, другие – вид широкой полосы, на фоне которой отчетливо проявляются острые пики. Положение максимумов полос приведены в табл. 2, там же указаны некоторые из аналитических линий квазилинейчатых спектров индивидуальных ПАУ [9]. Сопоставляя спектральные данные, полученные для фракций фуллеренов и индивидуальных ПАУ, можно заключить, что фракция Φ_1^{60} содержит незначительное количество флуорантена, Φ_2^{60} – хризена и Φ_3^{60} – 3,4-бензфенантрена; в спектрах Φ_2^{70} и Φ_3^{70} наблюдаются полосы фенантрена и 1,2-бензпирена, а во фракции Φ_1^{70} – содержится 11,12-бензфлуорантен. Структурные модели молекул фуллеренов [7, 8] позволяют увидеть, что у фуллерена C_{60} присутствуют лишь ангулярно конденсированные циклы, а в структуру C_{70} входят также линейно конденсированные циклы. Эти различия в строении фуллеренов сказались и на продуктах их фотолиза: в спектрах люминесценции фракций C_{60} нет квазилиний 1,2-бензпирена, а в спектрах фракций C_{70} они достаточно четко выражены.

Таким образом, данные спектрофотометрии и люминесцентной спектроскопии продуктов фотолиза толуольных растворов C_{60} и C_{70} прямо указывают на то, что в их число входят ангулярно конденсированные ПАУ. Следует подчеркнуть, что набор стабильных фотолитических “осколков”

фуллеренов не исчерпывается обнаруженным нами набором люминесцирующих ПАУ, неокрашенных соединений, поглощающих в УФ-области спектра. Наряду с бесцветными продуктами фотолиза образуются еще и окрашенные, определяющие цвет растворов фракций фуллеренов. К сожалению, эти фотопродукты не обнаруживают заметной люминесценции и не могут быть идентифицированы на основе имеющихся у нас данных.

Результаты описанных выше исследований по фотооблучению растворов C_{60} и C_{70} свидетельствуют также об активной роли в фотодеструкции фуллеренов молекулярного кислорода и молекул ароматических растворителей (и, вероятно, продуктов их фотолиза).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wurz P., Lykke K.R. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 9. P. 7008.
2. Wurz P., Lykke K.R. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 25. P. 10125.
3. Taylor R., Parsons J.P., Avent A.G. et al. // Nature. 1991. V. 351. P. 277.
4. Greegan K.M., Robbins J.L., Robbins W.K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 3. P. 1103.
5. Нурмухаметов Р.Н., Волкова Л.В., Кирюхин Ю.И. и др. // Докл. РАН. 1993. Т. 331. № 3. С. 323.
6. Wang Y. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 2. P. 764.
7. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
8. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455.
9. Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А., Вальдман М.М. // Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции. М.: Изд-во МГУ, 1978. 174 с.

УДК 541.183

**ЖИДКОСТНОЙ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ
КВАРЦЕВЫЙ РЕЗОНАТОР КАК ИММУНОСЕНСОР**

© 1994 г. А. Ю. Фадеев, А. А. Ельцов, Ю. К. Алешин, С. И. Малышенко, Г. В. Лисичкин

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

Поступила в редакцию 30.11.93 г.

Исследовано химическое модифицирование поверхности пьезокварцевого резонатора в жидкой фазе. Рассмотрены различные схемы иммобилизации биополимеров на поверхности резонатора. Оптимизированы условия реакций модифицирования, определены толщины нанесенных слоев. Разработан высокочувствительный иммуносенсор для определения Х-вируса картофеля в растворе.

Высокая массочувствительность и развитая теория метода пьезокварцевого микровзвешивания (ПКМ) привели к широкому применению кварцевых резонаторов при анализе газовых смесей [1, 2], исследовании тонких пленок [3 - 5], адсорбции [6, 7], химических реакций [8, 9], протекающих на поверхности электрода резонатора. Возможности этого метода отражены в ряде обзоров [1, 2, 10].

По сравнению с исследованиями, проведенными для газовой фазы, сравнительно небольшое количество работ посвящено жидкой фазе. Лишь в 1980-х гг. были разработаны экспериментальные подходы и устройства, позволяющие использовать ПКМ как новый метод исследования адсорбции и хемосорбции на межфазной поверхности жидкость-твердое тело. Исключительно высокая чувствительность метода позволила исследовать различные электрохимические реакции [11 - 13], адсорбцию ионов металлов [14], молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) [15] и биополимеров [16] на электроде пьезокварцевого резонатора (ПКР).

Однако наибольший интерес, безусловно, вызывает применение пьезокварцевых резонаторов как биосенсоров [17, 18]. Несмотря на относительно большое количество работ в этой области, не оптимизированы способы иммобилизации биологического материала на ПКР, практически не исследовано влияние неспецифических веществ на специфическую адсорбцию на резонаторе, мало изучена долговечность получаемых сенсоров.

Цель данной работы – разработка методов химического модифицирования поверхности ПКР, позволяющих проводить в мягких условиях иммобилизацию антител и других биополимеров; исследование адсорбции на биоспецифической поверхности; создание гравиметрического биосенсора, работающего в жидкой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для исследования работы ПКР в жидкости. Конструкция измерительной ячейки для работы ПКР в жидкости представляет собой самостоятельную проблему. При рабочей частоте ~10 МГц и электропроводной окружающей среде возникает целый ряд факторов, уменьшающих стабильность рабочей частоты. При конструировании ячейки мы старались свести на нет все радиотехнические наводки и другие факторы, действующие на тонкую пластину кварца, погруженную в жидкость. Для исключения электролиза лишь один электрод резонатора контактировал с жидкостью. Плоскость резонатора располагали под углом к уровню жидкости так, чтобы при перемешивании раствора воздушные пузырьки не скапливались у поверхности резонатора. Была выбрана оптимальная глубина погружения ячейки в жидкость и оптимизированы длины подводящих проводов. Блок-схема установки и конструкция измерительной ячейки изображены на рис. 1.

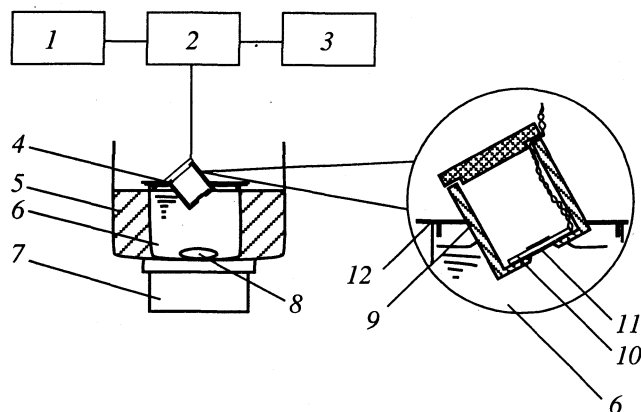


Рис. 1. Блок-схема установки и конструкция ячейки для работы пьезокварцевого резонатора в жидкости: 1 – частотомер, 2 – генератор, 3 – источник питания, 4 – ячейка, 5 – термостат, 6 – сосуд с измеряемой жидкостью, 7 – нагреватель, 8 – магнитная мешалка, 9 – корпус ячейки, 10 – резонатор, 11 – электрод, 12 – крышка.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ТОМ 68 № 11 1994

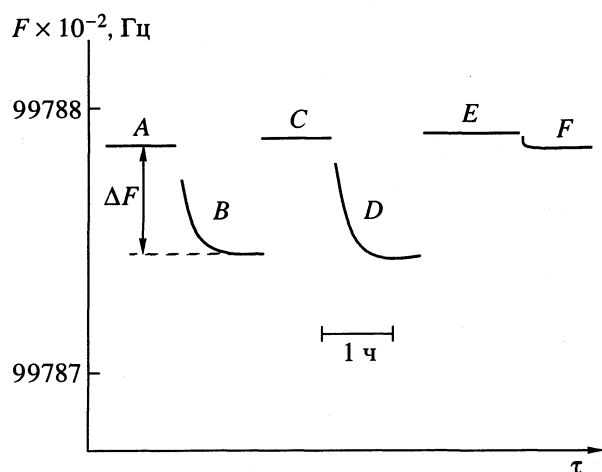


Рис. 3. Частотные отклики резонатора: A, C, E – в дистиллированной воде после промывки глициновым буфером (pH 2.4); B, D – в буферных растворах, содержащих соответственно 4×10^{-6} и 1×10^{-4} мг ХВК/мл; F – в растворе, содержащем 1×10^{-3} мг/мл неспецифического антигена ВТМ.

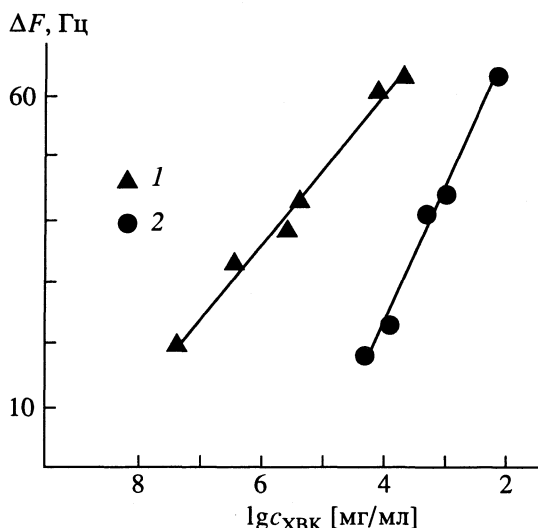


Рис. 4. Зависимости изменения частоты резонатора от концентрации ХВК в растворе: 1 и 2 – ПКР, модифицированный по первому и второму способам соответственно.

Взаимодействие полученных биосенсоров с антигенами изучалось для серии растворов ХВК с концентрацией 4×10^{-8} – 6×10^{-3} мг/мл. На рис. 3 представлены типичные кривые изменения частоты при образовании–разрушении комплекса антиген–антитело на поверхности ПКР. Как видно из рис. 3, после каждого цикла адсорбция–регенерация частота ПКР постепенно увеличивается, что, на наш взгляд, связано с частичным гидролизом привитого слоя при обработке ПКР глициновым буфером (pH 2.4).

Возможно, что более мягкие способы разрушения комплекса антиген–антитело (например,

обработка мочевиной [24]) увеличат срок службы полученных сенсоров, тогда как полученные биосенсоры показывали воспроизводимые результаты определения ХВК в растворе для 4 – 5 циклов адсорбция–регенерация. На рис. 4 приведены зависимости изменения частоты модифицированных ПКР от концентрации ХВК в растворе. Полагая, что для ПКР в жидкости можно достоверно фиксировать изменение частоты в 5 Гц, получим, что ожидаемая чувствительность метода будет $\sim 1 \times 10^{-8}$ мг/мл.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет специфичность полученных сенсоров. Мы исследовали адсорбцию вируса табачной мозаики (ВТМ). По размерам и молекулярной массе ВТМ напоминает ХВК, но не специфичен к иммобилизованным антителам. Данные рис. 3 показывают, что адсорбция ВТМ незначительна.

Таким образом, в работе исследованы способы химического модифицирования поверхности пьезокварцевого резонатора с участием кремнийорганических модификаторов. Полученные активированные ПКР использованы для иммобилизации антител к Х-вирусу картофеля. В результате был разработан избирательный, высокочувствительный иммуносенсор для определения ХВК в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guilbault G.G., Jordan J.M. // CRC Critical reviews in Anal. Chem. 1988. V. 19. P. 1.
2. McCallum J.J. // Analust. 1989. V. 114. P. 1173.
3. Okahata Y., Ebato H. // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 2185.
4. Muramatsu H., Kimura K. // Anal. Chem. 1992. V. 64. P. 2502.
5. Фадеев А.Ю., Алешин Ю.К., Лисичкин Г.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 139.
6. Бельков В.М. // Там же. 1988. Т. 62. С. 3295; 1989. Т. 63. С. 984.
7. Enders H.E., Mickle L.D., Kösslinger C. et al. // Sensors and Actuators. B. 1992. V. 6. P. 285.
8. Haller L., White P. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1784.
9. Петрунин М.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1991.
10. Janata J., Bezegh A. // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 62R.
11. Benje M., Eierman M., Pitterman U., Weil K.G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986. B. 90. S. 435.
12. Heusler K.E., Gregorzewski A., Jackel L., Pietrucha J. // Ibid. 1988. V. 92. P. 1218.
13. Schumacher R. // Angew. Chem. 1990. V. 29. P. 329.
14. Nomura T., Kanazawa T. // Anal. Chim. Acta. 1991. V. 245. P. 71.

15. Okahata Y., Ebato H. // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 203.
16. Grabbe E.S., Buck R.P., Melroy O.R. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 223. P. 67.
17. Thompson M., Dhaliwal G.K., Arthur C.L. et al. // IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics, Frequency Control. 1987. V. UFFC-34. P. 127.
18. Ngeh-Ngwainbi J., Suleiman A.A., Guilbault G.G. // Biosensors & Bioelectronics. 1990. V. 5. P. 13.
19. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 246 с.
20. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наук. думка, 1991. 262 с.
21. Аффинная хроматография. Методы / Под ред. П. Дина, У. Джонса, Ф. Мидла. М.: Мир, 1988. 280 с.
22. Fadeev A.Yu., Mingalyov P.G., Lisichkin G.V. et al. // J. Chromatogr. 1992. V. 596. P. 114.
23. Остерман Л.А. Исследование биологических макромолекул электрофокусированием, иммуноэлектрофорезом и радиоизотопными методами. М.: Наука, 1983. С. 96.
24. Иммуносорбенты в очистке белков / Под ред. Э. Руослахти. М.: Медицина, 1979. С. 15.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.783

ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛБЕНЗОАТА

© 1994 г. В. В. Александрийский*, И. В. Новиков*, В. А. Бурмистров*, А. Г. Крестов**

*Ивановская государственная химико-технологическая академия

**Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 01.03.93 г.

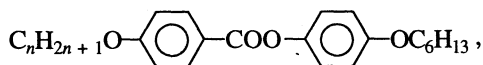
Для трех нематических n,n' -алкилоксипроизводных фенилбензоата получены температурные зависимости плотности и коэффициентов преломления (n_e , n_o) в мезоморфном и изотропножидком состояниях. На основании данных по двулучепреломлению тремя методами (Нойгебауэра, Вукса, Заупе и Майера) рассчитаны величины эффективной поляризуемости (α_e , α_o), анизотропии молекулярной поляризуемости ($\Delta\alpha = \alpha_{||} - \alpha_{\perp}$), а также степень ориентационной упорядоченности (S) в нематической фазе. Показано, что результаты, полученные для параметров порядка методом Вукса с использованием экстраполяции Халлера, наиболее близко соответствуют данным по ориентационной упорядоченности, измеренной в эксперименте ЯМР ^1H .

Оптическая анизотропия жидких кристаллов (ЖК) наряду с другими характеристиками является фундаментальным свойством мезоморфного состояния, на котором базируется целый ряд электрооптических и иных устройств [1]. Кроме того, данные по двулучепреломлению ЖК позволяют получать информацию об анизотропии электронной поляризуемости и ориентационной упорядоченности мезофазы [2, 3], определяющей большинство анизотропных эффектов жидкокристаллических материалов. Однако при интерпретации оптических свойств главной проблемой остается учет так называемого внутреннего поля [2, 3]. Использование некоторых приближенных моделей в ряде случаев дает возможность определять с достаточной точностью (в сравнении с другими методами) степень ориентационной упорядоченности ЖК на основании данных по двулучепреломлению [3 - 6].

В данной работе для расчета степени ориентационной упорядоченности из рефрактометрических данных были использованы модели Вукса [2, 3], Нойгебауэра [3], а также Заупе и Майера [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали нематические сложные эфиры



где $n = 7, 8, 9$.

Жидкие кристаллы очищали перекристаллизацией из этанола с последующим вакуумиро-

ванием до постоянства температур фазовых переходов

$$\text{I} (n = 7): \quad C \frac{68.0}{67.0} N \frac{88.0}{87.0} I,$$

$$\text{II} (n = 8): \quad C_1 \frac{57.0}{56.0} C_2 \frac{62.0}{61.0} S_1 \frac{68.0}{66.0} S_2 \frac{80.0}{79.5} N \frac{89.0}{89.5} I,$$

$$\text{III} (n = 9): \quad C \frac{66.1}{66.2} S \frac{74.9}{74.9} N \frac{87.0}{88.2} I,$$

измеренных визуальным методом и хорошо согласующихся с литературными данными [7], указанными под чертой.

Показатели преломления измеряли на термостатируемом рефрактометре ИРФ-22 с точностью ± 0.0005 . При этом непосредственно получали значения для обыкновенного луча n_o и коэффициент преломления для изотропной фазы n_{is} на длине волны 589 нм. Показатель преломления необыкновенного луча n_e рассчитывали из соотношения $\bar{n}^2 = \frac{1}{3}(2n_o^2 + n_e^2)$, где $\bar{n}$ – среднее значение коэффициента преломления находили экстраполяцией величин n_{is} в область температур существования нематической фазы с учетом температурного коэффициента плотности.

Необходимые для расчета эффективных поляризуемостей данные по плотности ЖК получали dilatометрически [8] с точностью $2 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$.

Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре "Tesla BS-567" с рабочей частотой 100 МГц при точности поддержания температуры $\pm 0.2 \text{ К}$. Параметр порядка из данных ЯМР рассчитывался с точностью 5% [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены коэффициенты преломления (n_e, n_0) и плотность ЖК (I - III) в нематической и изотропной фазах. Показатели преломления, отражающие реакцию вещества на воздействие электрического поля в области оптических частот, связаны с электронной поляризуемостью молекул (α). При этом электрическая поляризация в жидких кристаллах может быть записана следующим образом [2]:

$$P = N\langle\alpha E_i\rangle,$$

где N – число молекул в единице объема, E_i – внутреннее поле (угловые скобки означают усреднение по всем ориентациям молекул).

Для учета внутреннего поля используются различные приближенные модели. Основное соотношение, связывающее рефрактометрические индексы с молекулярной поляризуемостью нематиков и одноосных смектиков выглядит следующим образом:

$$(n_i^2 - 1) = 4\pi N_A V^{-1} F \alpha_i \quad (1)$$

($i = e, 0$, V – мольный объем, F – тензор локального внутреннего поля).

Согласно модели изотропного поля Вукса [3 - 5], для которой

$$F = (\bar{n}^2 + 2)/3, \text{ где } \bar{n}^2 = (n_e^2 + 2n_0^2)/3, \quad (2)$$

взаимосвязь коэффициентов преломления и эффективной поляризуемости описывается моди-

фицированным уравнением изотропной фазы Лоренца [2, 3]

$$\frac{n_i^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{4\pi N \alpha_i}{3}. \quad (3)$$

В методе анизотропного внутреннего поля Нойгебауэра [2 - 5] уравнение (1) содержит анизотропные константы γ_i ($i = e, 0$)

$$n_i^2 - 1 = 4\pi N \alpha_i (1 - N \alpha_i \gamma_i)^{-1}. \quad (4)$$

Расчет поляризуемости производится в этом случае из следующих уравнений:

$$\frac{1}{\alpha_e} + \frac{1}{\alpha_0} = \frac{4\pi N}{3} \left[\frac{n_e^2 + 2}{n_e^2 - 1} + \frac{2(n_0^2 + 2)}{n_0^2 - 1} \right], \quad (5)$$

$$\alpha_e + 2\alpha_0 = \alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp} = \frac{9}{4\pi N} \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]. \quad (6)$$

Наконец, в модели анизотропного поля Заупе и Майера [4] расчет эффективных поляризуемостей проводится по уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2 - 2a(n_e^2 - 1)} &= \frac{4\pi N}{3} \alpha_e, \\ \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2 + a(n_0^2 - 1)} &= \frac{4\pi N}{3} \alpha_0, \end{aligned} \quad (7)$$

где a – простая константа внутреннего поля.

В табл. 2 приведены расчетные величины эффективной поляризуемости и анизотропии

Таблица 1. Коэффициенты преломления (n_e, n_0) и плотность (ρ , г/см³) жидких кристаллов I - III

$t, ^\circ\text{C}$	ρ	n_e	n_0	$t, ^\circ\text{C}$	ρ	n_e	n_0	$t, ^\circ\text{C}$	ρ	n_e	n_0
ЖК-I				ЖК-II				ЖК-III			
68.3	1.0079	1.5991	1.4827	69.1	0.9956	1.6141	1.4767	66.3	0.9942	1.5995	1.4769
71.2	1.0049	1.5951	1.4830	70.0	0.9948	1.6113	1.4775	69.1	0.9920	1.5956	1.4769
75.0	1.0010	1.5899	1.4830	72.0	0.9931	1.6167	1.4728	72.0	0.9897	1.5916	1.4769
77.9	0.9980	1.5860	1.4831	73.9	0.9915	1.6135	1.4730	74.9	0.9874	1.5875	1.4770
80.8	0.9950	1.5818	1.4832	75.8	0.9898	1.6107	1.4730	76.8	0.9853	1.5832	1.4779
82.7	0.9931	1.5758	1.4850	77.7	0.9883	1.6062	1.4740	78.8	0.9829	1.5802	1.4780
84.6	0.9911	1.5723	1.4855	79.7	0.9852	1.5899	1.4812	80.7	0.9807	1.5757	1.4790
86.3	0.9894	1.5693	1.4880	81.5	0.9834	1.5846	1.4825	82.1	0.9791	1.5719	1.4800
87.2	0.9884	1.5602	1.4899	83.5	0.9814	1.5811	1.4828	84.5	0.9764	1.5685	1.4810
88.1	0.9853	1.5138	1.5138	85.4	0.9795	1.5751	1.4845	85.5	0.9752	1.5624	1.4825
88.8	0.9847	1.5128	1.5128	87.3	0.9776	1.5678	1.4868	86.5	0.9740	1.5544	1.4860
89.1	0.9844	1.5130	1.5130	89.2	0.9722	1.5135	1.5132	87.5	0.9690	1.5084	1.5084
90.4	0.9833	1.5122	1.5122	90.2	0.9713	1.5130	1.5130	89.4	0.9673	1.5071	1.5071
90.5	0.9832	1.5120	1.5120	91.2	0.9705	1.5125	1.5125	91.4	0.9654	1.5064	1.5064
91.2	0.9826	1.5120	1.5120	92.1	0.9697	1.5120	1.5120				
95.5	0.9772	1.5100	1.5100	93.0	0.9689	1.5115	1.5112				

Таблица 2. Значения эффективных поляризуемостей и анизотропии молекулярной поляризуемости ($\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$), рассчитанных тремя методами (А – Вукса, Б – Нойгебауэра, В – Зауле и Майера)

$t, ^\circ\text{C}$	А		Б		В	
	α_e	α_0	α_e	α_0	α_e	α_0
ЖК-I ($n = 7$)						
68.3	58.52	45.03	56.98	45.79	58.88	45.21
71.2	58.26	45.24	56.78	45.97	58.58	45.41
75.0	57.93	45.47	56.46	46.19	58.13	45.66
77.9	57.69	45.67	56.34	46.33	57.88	45.83
80.8	57.41	45.86	56.12	46.50	57.53	46.03
82.7	56.83	46.48	55.65	46.76	57.05	46.29
83.4	56.53	46.35	55.39	46.90	56.76	46.43
84.6	56.56	46.36	55.42	46.92	56.73	46.47
86.3	55.84	46.75	54.81	47.26	56.14	46.78
87.2	55.30	47.03	54.38	47.49	56.69	47.01
$\Delta\alpha = 20.92$		$\Delta\alpha = 17.17$		$\Delta\alpha = 20.09$		
ЖК-II ($n = 8$)						
81.5	60.39	47.88	58.92	48.60	60.96	47.93
83.5	60.12	48.05	58.67	48.75	60.60	48.11
85.4	59.51	48.37	58.20	49.01	60.18	48.34
87.3	58.75	48.78	57.64	49.32	59.59	48.64
$\Delta\alpha = 23.58$		$\Delta\alpha = 18.27$		$\Delta\alpha = 20.37$		
ЖК-III ($n = 9$)						
76.8	62.23	48.92	60.63	49.68	63.40	48.81
78.8	62.03	49.08	60.53	49.81	63.13	48.98
80.7	61.62	49.34	60.23	50.02	62.72	49.22
82.1	61.25	49.57	59.88	50.02	62.34	49.42
84.5	61.02	49.85	59.70	50.39	61.51	49.86
85.5	60.32	50.14	59.07	50.74	61.41	49.92
86.5	59.37	50.65	58.33	51.15	60.76	50.27
$\Delta\alpha = 21.68$		$\Delta\alpha = 18.13$		$\Delta\alpha = 19.24$		

Примечание. Погрешность определения величин α_e и $\Delta\alpha$ не превышает соответственно 0.5 и 2%.

молекулярной поляризуемости соединений I – III. Отметим, что величины α_e , $\Delta\alpha$, полученные различными моделями, отличаются друг от друга весьма незначительно.

Степень ориентационной упорядоченности была рассчитана на основании уравнения

$$\alpha_e - \alpha_0 = S\Delta\alpha, \quad (8)$$

где $\Delta\alpha = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ – анизотропия молекулярной поляризуемости [3, 10], которая была определена посредством экстраполяции на 0 К графика

$$\lg(\alpha_e/\alpha_0) = f\{\lg(T_{ni} - T)\}, \quad (9)$$

где $\lg(\alpha_e/\alpha_0) = \lg(\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp})$ [4]. Кроме того, для модели Вукса была применена экстраполяционная

процедура Халлера [3], согласно которой параметр порядка S можно представить как

$$S = S_0(1 - T/T^+)^{\gamma}, \quad (10)$$

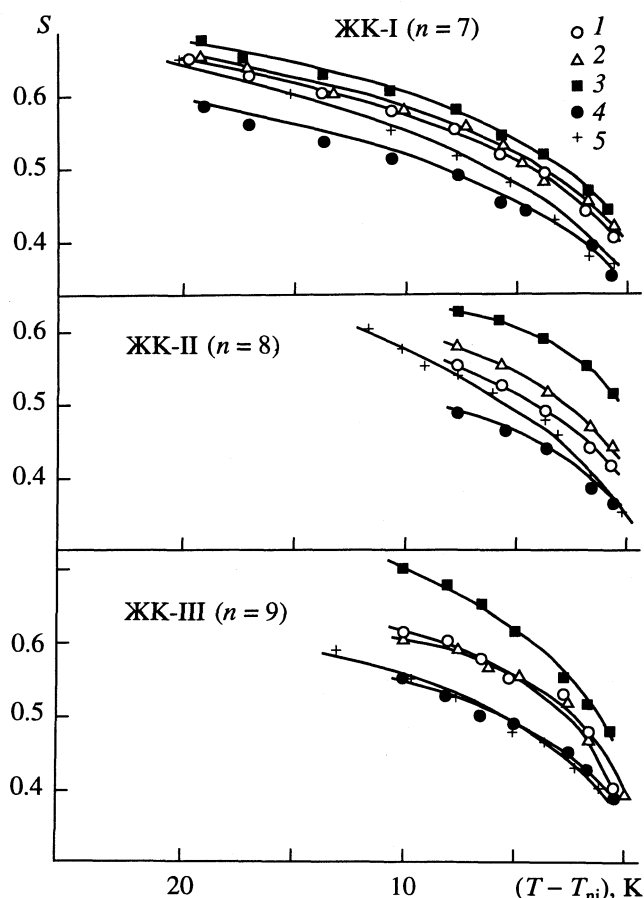
где γ – экстраполяционный фактор, $T^+ = T_{ni} + \Delta T$; $S_0 = 1$ – параметр порядка при $T = 0$ К.

Линейная подгонка методом наименьших квадратов величины $(1 - T/T^+)$ на $T = 0$ К уравнения

$$\ln[(n_e^2 - n_0^2)/(n^2 + 2)] = \gamma \ln(1 - T/T^+) + \ln(\Delta\alpha/\bar{\alpha}) \quad (11)$$

дает возможность рассчитать относительную поляризуемость $\Delta\alpha/\bar{\alpha}$ и параметр порядка S .

На рисунке приведены температурные зависимости степени ориентационной упорядоченности S , рассчитанные из рефрактометрических данных



Температурные зависимости степени ориентационной упорядоченности (S) 4-(n -алкилокси)-4'-гексифенилбензоатов, рассчитанной с использованием экстраполяции: 1 – модель Вукса, 2 – модель Нойгебауэра, 3 – модель Заупе и Майера, 4 – модель Вукса с использованием метода Халлера. Погрешность расчета ~15% (5 – данные ЯМР).

вышеуказанными методами, а также измеренные методом ЯМР [9].

Анализ данных, представленных на рисунке, показывает, что модели Нойгебауэра и Заупе-Майера (кривые 2 и 3 соответственно) дают завышенные значения параметра порядка по сравнению с радиоспектроскопическим методом (кривая 5), считающимся наиболее достоверным [9]. Лучшее совпадение с последними имеют результаты расчета величин S на основании модели Вукса (кривые 1, 4). Следует отметить при этом, что при использовании экстраполяции без подгонки (урав-

нение (9)), для которой $T^+ = T_{ni}$, параметр порядка хорошо согласуется с данными ЯМР при температурах, далеких от нематико-изотропного перехода ($T - T_{ni} \approx 10 - 15$ K). В то же время, вблизи точки просветления степень порядка лучше описывается при сдвиге T_{ni} на некоторую величину ΔT , варьируемую в уравнении (11). По-видимому, недостаточно точное описание хода зависимости $S = f(T)$ вызвано тем, что при экстраполяции в область температуры $T = 0$ мы получаем гипотетическую, нематическую, полностью упорядоченную фазу с соответствующей анизотропией молекулярной поляризуемости, используемой в расчетах величин S , в то время как для точного расчета необходимы данные для твердого состояния [3, 10].

Между тем, несмотря на отсутствие теоретического обоснования этого подхода, использование экстраполяционной процедуры и сферической модели позволяет получать достаточно надежные данные по степени ориентационной упорядоченности ЖК из рефрактометрических данных. При этом необходимо отметить также, что в данном случае можно обойтись без измерений плотности ЖК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
2. де Же В. Физические свойства жидкокристаллических материалов. М.: Мир, 1982. 152 с.
3. Haller I. // Progress in Solid State Chemistry. 1975. V. 10. Part 2. P. 103.
4. Sen M.S., Brahma P., Roy S.K. et al. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 100. P. 327.
5. Hauser A., Demus D. // Z. phys. Chem. (Leipzig). 1989. B. 270. № 6. S. 1057.
6. Hanson E.G., Shen Y.R. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1976. V. 136. P. 193.
7. Demus D., Demus H., Zashke H. Flussige Kristalle in Tabellen. Leipzig: VEB Verlag, 1976. 360 s.
8. Bahadur B. // J. chim. Phys. et phys. Chim. biol. 1976. V. 73. № 3. P. 255.
9. Молчанов Ю.В., Привалов А.Ф., Якуцени П.П., Бородин П.М. // Ядерный магнитный резонанс. 1981. № 6. С. 113 - 139.
10. Gasparoux H., Lalanne J.R., Martin B. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1979. V. 51. P. 221.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 534.29:535.378

СПЕКТРЫ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 1994 г. Ю. Т. Диденко, Д. Н. Настич, С. П. Пугач, Ю. А. Половинка, В. И. Квочка

*Российская академия наук, Дальневосточное отделение,
Тихоокеанский океанологический институт, Владивосток*

Поступила в редакцию 13.09.93 г.

Спектры сонолюминесценции воды, насыщенной аргоном, исследованы в области 220 - 500 нм на частотах ультразвука 1100, 337 и 22 кГц в диапазоне температур жидкости 11 - 70°C. Установлено, что интенсивность сонолюминесценции уменьшалась при возрастании температуры, однако температурные зависимости различны для исследованных частот. Показано, что увеличение температуры воды и уменьшение частоты ультразвука приводят к относительно уменьшению интенсивности коротковолновой части спектра с длиной волны менее 310 нм. Полученные результаты интерпретированы в предположении о существенной роли невозбужденных молекул воды, находящихся внутри пузырька, в процессах тушения сонолюминесценции.

Сонолюминесценция (СЛ) – слабое свечение жидкостей в кавитационном поле. Спектры СЛ воды заметно изменяются в зависимости от используемой частоты ультразвука [1 - 3], природы насыщающего раствор газа [1 - 4], присутствия в растворе солей [1, 5] и других растворенных веществ (см. обзор [6]). Влияние физических факторов на эти спектры мало изучено. Так, было выяснено, что повышение температуры жидкости t уменьшает интенсивность сонолюминесценции [7], а увеличение интенсивности ультразвука усиливает свечение [3]. Однако изменений спектров сонолюминесценции в работах [3, 7] обнаружено не было.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подробное описание экспериментального оборудования и процедуры дано в [3, 4]. Отметим, что исследования спектров СЛ воды, насыщенной аргоном, проводили на трех частотах ультразвука: 22, 337 и 1100 кГц.

Общую поглощенную мощность ультразвука определяли калориметрически. Средняя по диаметру излучателя интенсивность ультразвука равнялась 10, 4 и 22 Вт/см² для 1100, 337 и 22 кГц соответственно. Интенсивность СЛ ($I_{\text{сл}}$) на 1100 и 22 кГц была намного меньше, чем на 337 кГц, поэтому на этих двух частотах использовали максимально возможную мощность ультразвука, чтобы исследовать зависимости $I_{\text{сл}}(t)$ при более высоких температурах.

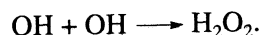
Общую мощность светового излучения сонолюминесценции воды измеряли без монохроматора с помощью спектрально калиброванного в диапазоне 200 - 800 нм фотоумножителя. Полученную величину интенсивности СЛ сравнивали с интенсивностью излучения стандартного β -ис-

точника, который давал излучение 3.7×10^9 фотон/с в диапазоне 400 - 600 нм общей мощностью 1.5×10^{-9} Вт. Известные спектральное распределение СЛ и спектральная характеристика фотоумножителя были использованы для расчета общей мощности излучения сонолюминесценции в диапазоне 220 - 500 нм для трех частот ультразвука. Все данные на рисунках даны относительно этих полученных результатов.

Концентрацию перекиси водорода определяли по колориметрической реакции с иодистым калием [8] после облучения воды в ультразвуковой ячейке с закрытыми входным и выходным штуцерами.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры сонолюминесценции воды, насыщенной аргоном, состоят из перекрывающихся полос излучения с максимумами при ~270, 310 и 340 нм и континуума (рис. 1 - 3). Увеличение частоты ультразвука сопровождается уширением спектров и относительным увеличением интенсивности полосы при 270 нм. Полученные величины общей мощности СЛ представлены в таблице. Мы сравнивали также число фотонов, излученных радикалами OH^* в диапазоне 270 - 350 нм (максимумы при 280, 310 и 340 нм [1, 2]), с общим числом OH -радикалов, образующихся внутри кавитационного пузырька. Начальные скорости образования $W_0(\text{OH})$ были получены из равенства $W_0(\text{OH}) = 2W_0(\text{H}_2\text{O}_2)$, следующей из уравнения баланса



При этом мы считали вклад реакций гидроксильных радикалов с перекисью водорода и другими

частицами после завершения сжатия пузырька несущественным.

Так как концентрация кавитационных пузырьков в кавитационном поле составляет $\sim 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-3}$ [9], число фотонов и радикалов, образовавшихся внутри отдельного пузырька, находится в пределах величин, представленных в таблице. Из таблицы видно также, что скорость образования перекиси водорода возрастает при увеличении частоты ультразвука. Однако, рассчитанная для одного периода, эта скорость существенно выше для 22 кГц.

Число фотонов, излученных OH^* -радикалами из одного кавитационного пузырька на частоте 1100 кГц, больше, чем число радикалов OH^* . Это может означать, что полосы излучения OH^* и H_2O^* перекрываются в диапазоне 270 - 350 нм. Следовательно, кроме радикала OH^* , другие частицы могут вносить заметный вклад в спектры в данной области. Соотношение фотонов и радикалов, полученное при 337 кГц, близко к единице. Однако, с учетом наложения полос число фотонов, излученных радикалами OH^* , должно быть меньше указанного в таблице. Кроме того, для данной частоты ультразвука становятся важными процессы тушения люминесценции (см. ниже). Эффект тушения СЛ молекулами воды более сильно проявляется при 22 кГц, где соотношение $\text{OH}^*/\text{OH} \sim 5.5 \times 10^{-3}$.

Зависимости общей мощности светового излучения сонолюминесценции воды от температуры раствора для трех частот ультразвука представлены на рис. 4. Значение $I_{\text{сл}}$ уменьшается с ростом температуры, что согласуется с большинством результатов [6, 7, 10, 11] и противоречит данным [12]. Авторы [12] исследовали СЛ с боковой стороны ячейки с помощью световода и, вероятно, измеряли только часть общего светового излучения. Мы же регистрировали сонолюминесценцию от всего объема ячейки. Таким образом, результаты [12] и наши данные трудно сравнивать, а причины расхождения, по-видимому, связаны с особенностями динамики кавитационной области.

Кривые зависимости $I_{\text{сл}}(t)$ могут быть условно разделены на две части: в первой из них величина $I_{\text{сл}}$ быстро уменьшается при повышении температуры воды, а во второй – постепенно (рис. 4). Переход от одной к другой части кривой зависит от частоты ультразвука: $\sim 30, 40$ и 60°C для 22, 337 и 1100 кГц соответственно. Отметим также, что при использовании частоты 1100 кГц интенсивность сонолюминесценции уменьшается с температурой не так быстро, как при 337 и 22 кГц.

Спектры СЛ изменяются при изменении температуры: интенсивность коротковолновой части спектров при $\lambda < 310 \text{ нм}$ уменьшается относительно полосы с максимумом при 310 нм при повышении температуры воды. Интенсивность полосы с

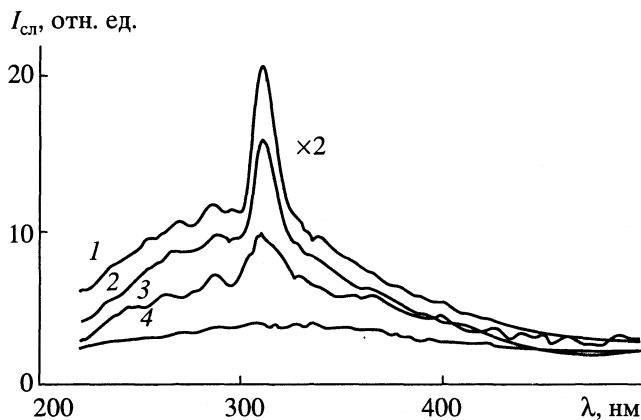


Рис. 1. Спектры сонолюминесценции воды, насыщенной аргоном, при различных температурах жидкости: 1 – 11, 2 – 12.5, 3 – 26, 4 – 48°C. Частота ультразвука 22 кГц.

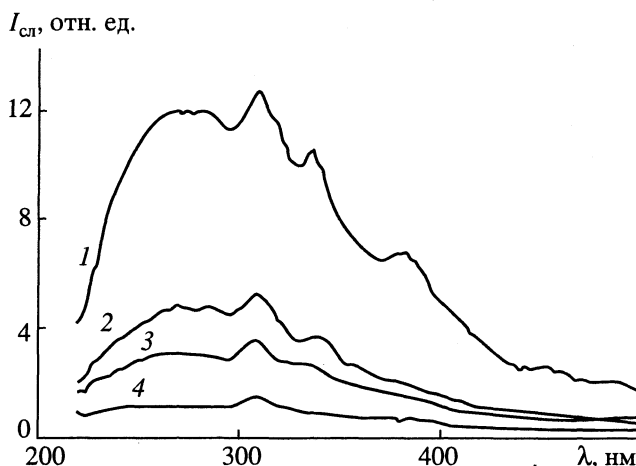


Рис. 2. Спектры сонолюминесценции воды, насыщенной аргоном, при различных температурах жидкости: 1 – 13, 2 – 22, 3 – 30, 4 – 40°C. Частота ультразвука 337 кГц.

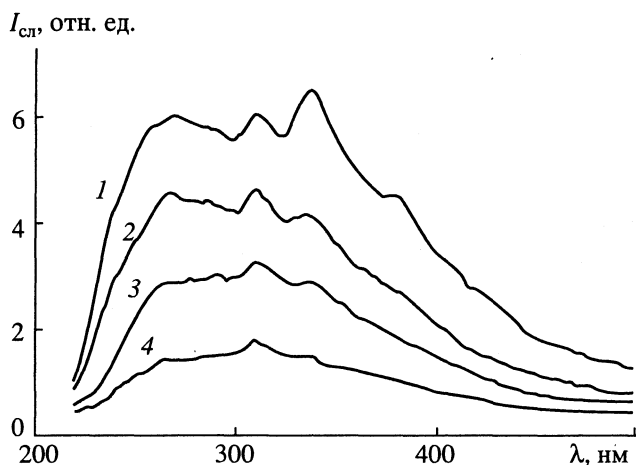


Рис. 3. Спектры сонолюминесценции воды, насыщенной аргоном, при различных температурах жидкости: 1 – 11, 2 – 30, 3 – 39, 4 – 50°C. Частота ультразвука 1100 кГц.

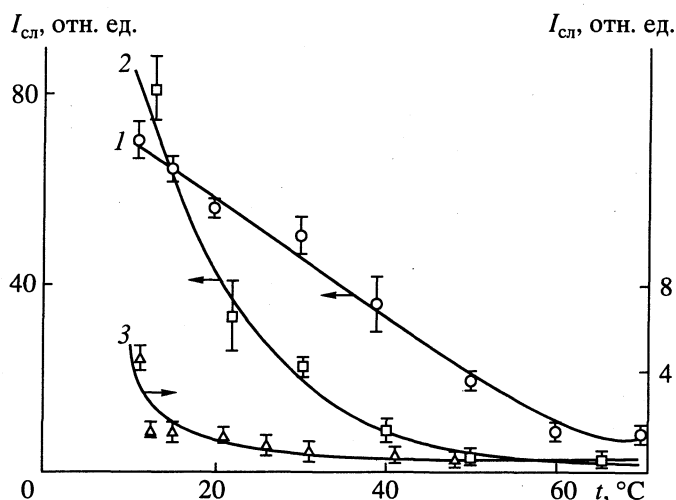


Рис. 4. Влияние температуры воды на интенсивность сонолюминесценции для различных частот ультразвука: 1 – 1100, 2 – 337, 3 – 22 кГц.

максимумом при 340 нм становится большей по сравнению с $I_{\text{сл}}$ при 310 нм на 1100 кГц, а полоса с максимумом ~380 нм лучше проявляется при низких температурах и частотах 1100 и 337 кГц (рис. 1 – 3). Такие изменения не были замечены в работе [7], ее авторы работали в области 240 – 420 нм при быстром сканировании монохроматора. Это отличие от данных нашей работы в настоящее время трудно объяснить.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования влияния температуры жидкости на интенсивность сонолюминесценции были проведены в ряде работ (см. обзоры [6, 10, 11]), однако удовлетворительного объяснения полученных результатов до сих пор представлено не было.

В работе [7] показано, что интенсивность СЛ уменьшается при возрастании температуры воды вследствие увеличения свободной энергии Гельмгольца $\Delta \tilde{A}$, получаемой кавитационным зародышем в процессе его расширения до максимального радиуса. Авторы [7] считают, что уменьшение $\Delta \tilde{A}$ облегчает процесс формирования пузырьков. Это должно приводить к умень-

шению кавитационного порога при понижении температуры жидкости. Однако экспериментальные результаты показывают противоположный эффект: кавитационный порог увеличивается при уменьшении температуры воды [13, 14], что связано с уменьшением критического радиуса пузырька $R_{\text{кр}}$ (порог Блейка) [15]. Таким образом, предложенная в [7] интерпретация результатов не кажется нам убедительной. Кроме того, она не объясняет изменений в спектрах сонолюминесценции воды при изменении температуры.

В работе [16] было исследовано влияние температуры жидкости на интенсивность и спектры СЛ воды от одного стабильно нелинейно пульсирующего пузырька. Интенсивность СЛ уменьшалась в ~10 раз при увеличении t от 6 до 20 °C (частота ультразвука 27 кГц), при уменьшении t интенсивность коротковолновой части спектра СЛ увеличивалась. В [16] исследуемый кавитационный пузырек содержал пары воды и газы воздуха. В этом случае в спектрах СЛ нет репера – явно выраженных линий или полос [1, 2]. Поэтому в [16] изменения в спектрах СЛ при понижении температуры жидкости интерпретировали просто как сдвиг максимума, а спектры СЛ – как излучение абсолютно черного тела при 25000 и 50000 К при $t = 22$ и 10 °C соответственно. Объяснений такого

Соотношение выходов продуктов звукохимических реакций и сонолюминесценции

f , кГц	$W_0 \times 10^5$	$W \times 10^5$	$W' \times 10^{13}$	$P \times 10^{10}$, Вт	$N \times 10^{-3}$	$N^* \times 10^{-3}$
1100	2.13	4.3	6.5	10.4	39	61
337	0.92	1.8	9.1	8.0	55	54
22	0.24	0.49	37	0.2	220	1.2

Обозначения: f – частота ультразвука; W_0 – начальная скорость образования H_2O_2 , моль/(л мин); W и W' – скорость образования ОН-радикалов, моль/(л мин) и моль/(л период) соответственно; P – общая мощность светового излучения СЛ в диапазоне 220 – 550 нм; N и N^* – число ОН-радикалов и ОН*-фотонов в одном пузырьке за один период при образовании 10^{-4} кавитационных пузырьков в 1 см^3 .

значительного увеличения температуры внутри пузырька авторами работы [16] не представлено.

Увеличение температуры жидкости приводит к росту давления насыщенных паров. Давление пара внутри пузырька при его расширении также увеличивается. Это приводит к ряду следствий. Мы остановимся на тех из них, которые необходимы для понимания полученных результатов.

Так как показатель адиабаты $\gamma = C_p/C_v$ (C_p и C_v – теплоемкости при постоянном давлении и объеме) для паров воды меньше, чем для аргона, то увеличение p_n приводит к уменьшению температуры внутри адиабатически сжимающегося пузырька и, следовательно, интенсивности сонолюминесценции. С другой стороны, увеличение p_n приводит к увеличению скорости тушения сонолюминесценции [3], в результате чего уменьшается общая интенсивность СЛ, а также изменяются спектры СЛ воды.

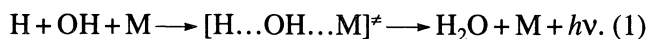
Действительно, вода является эффективным тушителем возбужденных состояний многих частиц, в том числе $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$ [17] (полоса с максимумом 310 нм в спектрах СЛ [1, 2]), но в большей степени она тушит возбужденные состояния молекул воды (“резонансное тушение” [17]), излучением которых объясняется наличие полос в спектрах СЛ при $\lambda < 310$ нм [2, 3, 6]. Таким образом, интенсивность СЛ при $\lambda \approx 270$ нм уменьшается быстрее при увеличении температуры жидкости, т.е. происходит изменение спектров сонолюминесценции (рис. 1–3).

Полоса в спектре СЛ с максимумом ~ 340 нм возникает вследствие $0 \rightarrow 1$ -перехода радикала $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$ [2, 6]. При понижении температуры жидкости ее интенсивность возрастает, а на 1100 кГц становится даже больше, чем при 310 нм (рис. 3). Предположим, что соотношение полос $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$ -радикала в спектрах СЛ при 280, 310 и 340 нм ($1 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 0$ и $0 \rightarrow 1$ -переходы [2, 6]) характеризует температуру внутри пузырька. Тогда уменьшение интенсивности полосы при 340 нм (относительно интенсивности при 310 нм) при увеличении температуры воды может быть следствием либо селективного тушения $0 \rightarrow 1$ -перехода OH^* -радикала молекулами H_2O , что трудно объяснить, либо понижением температуры при увеличении концентрации молекул воды внутри пузырька. В последнем случае интенсивность полосы при 340 нм должна увеличиваться с ростом температуры внутри пузырька. Однако при исследованиях спектров СЛ воды, насыщенной инертными газами, такого значительного эффекта, как на рис. 3, обнаружено не было, хотя интенсивность СЛ и температура внутри пузырька существенно возрастали (вследствие уменьшения теплопроводности газа) в ряду $\text{He} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$ [4, 18].

На наш взгляд, дополнительный вклад в спектры СЛ в этой области дают эксимерные мо-

лекулы, которые могут образоваться при высоких давлениях внутри пузырька. Так, эксимеры $\text{Ar} \cdot \text{OH}^*$ дают излучение при 310, 316 и 318 нм [19], а $\text{Ar} \cdot \text{HO}^*$ – при 340 нм [19]. Концентрация этих молекул увеличивается при повышении давления и значительно уменьшается при увеличении концентрации молекул воды (вследствие тушения [19]). Таким образом, уменьшение интенсивности полосы с максимумом при ~ 340 нм в спектрах СЛ при повышении температуры воды можно объяснить тушением возбужденных состояний эксимера $\text{Ar} \cdot \text{HO}^*$ молекулами воды.

В настоящее время еще не выяснено, какие частицы дают вклад в излучение при ~ 380 нм в спектрах СЛ. Эта полоса лучше проявляется при температурах воды ниже 15°C , а при более высоких температурах (рис. 2, 3) и на 22 кГц (рис. 1) становится незаметной. Возможно, что она является следствием рекомбинации со стабилизацией образовавшейся квазимолекулы путем излучения [2, 6]:



Ранее предполагалось (без какой-либо аргументации), что в результате реакции (1) возникает континуум с максимумом ~ 400 нм [2, 6]. Возможно, что вследствие специфических условий внутри пузырька этот максимум находится при ~ 380 нм. Увеличение концентрации молекул воды приводит к тушению возбужденных состояний образовавшейся квазимолекулы и уменьшению интенсивности люминесценции при $\lambda \approx 380$ нм (рис. 1–3). Отметим, что при исследовании радиолюминесценции льда была обнаружена полоса флуоресценции воды с максимумом ~ 373 нм, интенсивность которой уменьшалась при увеличении концентрации H_2O в смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ [20]. Авторы [20] объяснили этот эффект более сильным тушащим действием H_2O колебательных состояний воды.

Таким образом, полученные результаты можно объяснить увеличением давления паров воды внутри пузырька при повышении температуры жидкости. Различный характер зависимостей $I_{\text{сл}}(t)$ для различных частот ультразвука (рис. 4), на наш взгляд, подтверждает сделанное предположение.

Резонансный размер пузырька R_p уменьшается при увеличении частоты возбуждающего поля: $R_p = 3 \times 10^{-4}$, 10×10^{-4} и 160×10^{-4} см для 1100, 337 и 22 кГц соответственно. Для того, чтобы стать кавитационным, пузырек должен вырасти в ~ 2.3 раза [10, 21]. Диффузией газа внутрь пузырька при его изотермическом расширении обычно пренебрегают [10, 21], поэтому давление газа p_g уменьшается в ≈ 12 раз при увеличении радиуса

в 2.3 раза, а давление пара примерно равно давлению насыщенных паров ($p_n = 0.024$ атм при 20°C). Из условия равновесия пузырька в жидкости

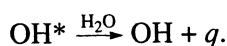
$$p_0 + 2\sigma/R = p_n + p_r, \quad (2)$$

где p_0 – статическое давление, σ – поверхностное натяжение, p_n и p_r – давление пара и газа внутри пузырька, следует, что при малых R давление газа внутри пузырька определяется лапласовым давлением. Так, для $R = 1 \times 10^{-4}$ см имеем $p_n + p_r = 2.46$ атм, т.е. $p_r = 2.44$ атм, а для $R \approx 100 \times 10^{-4}$ см получим $p_n + p_r = 1.014$, $p_r \approx 0.99$ атм. Отметим также, что на низких частотах ультразвука пузырьки имеют большую амплитуду пульсаций, чем на высоких [22]. Поэтому давление газа внутри пузырька при достижении им максимального размера увеличивается с ростом частоты ультразвука, а следовательно, отношение p_r/p_n также возрастает.

При сжатии пузырька больший пузырек имеет большую присоединенную массу и кинетическую энергию и, следовательно, сжимается до меньшего размера [23]. Если считать, что доля пара, сконденсировавшегося в начальной стадии сжатия пузырька, невелика, то можно сделать вывод, что общее давление, а также давление пара в заключительной фазе сжатия $p_{\text{пф}}$ увеличиваются при уменьшении частоты ультразвука.

Увеличение температуры жидкости приводит к росту давления насыщенных паров и, следовательно, $p_{\text{пф}}$. На низкой частоте этот эффект должен быть более существенным, чем на высокой, так как в последнем случае относительно высокое давление газа внутри пузырька не позволяет значительно изменить соотношение газ/пар в фазе максимального расширения. Следовательно, увеличение температуры в меньшей степени влияет на давление пара в заключительной фазе сжатия. Вероятно, именно вследствие этой причины зависимость $I_{\text{сн}}(t)$ различна для разных частот. Рассуждения, которые приведены выше, подтверждаются полученными экспериментальными данными.

Соотношение фотонов и радикалов в ультразвуковом поле OH^*/OH уменьшается с частотой ультразвука (таблица). Мы считаем, что уменьшение частоты приводит к увеличению скорости сжатия пузырька, что сопровождается ростом выхода возбужденных молекул воды и радикалов OH^* . Однако увеличение давления паров $p_{\text{пф}}$ приводит к тушению сонолюминесценции и уменьшает выход фотонов:



Следовательно, число радикалов максимально на 22 кГц, число фотонов – на 1100 кГц, а соотношение фотон/радикал уменьшается с частотой. Отметим, что отношения $\text{OH}^*/\text{OH} > 1$ объясняются перекрыванием полос излучения OH^* -радикала с

излучением других частиц в области 270 – 350 нм, а также химическими реакциями, приводящими к уменьшению выхода перекиси водорода.

Интенсивность СЛ на частоте 337 кГц становится выше, чем на 1100 и 22 кГц (рис. 4) при температурах раствора ниже 15°C , хотя интенсивность ультразвука и, следовательно, число кавитационных пузырьков, существенно меньше; 337 кГц – “средняя” частота, при которой скорость сжатия, а следовательно, температура внутри пузырька и число возбужденных частиц, достаточно велики. С другой стороны, давление пара внутри пузырька меньше, чем на 22 кГц, поэтому процессы тушения сонолюминесценции менее существенны. В результате общая интенсивность сонолюминесценции максимальна на 337 кГц.

Таким образом, полученные результаты могут быть объяснены повышением концентрации молекул воды внутри пузырька при увеличении температуры воды и процессами тушения сонолюминесценции. Отметим, что во время сжатия пузырька, когда концентрация молекул воды очень быстро возрастает, скорость тушения сонолюминесценции также увеличивается. Вероятно, вследствие этого вспышка СЛ завершается до достижения пузырьком минимального размера [24]. Длительность вспышки СЛ при температуре воды 22°C менее 50 пс [25]. Однако при 10°C она становится ~ 150 пс [16]. На наш взгляд, это подтверждает предположение о тушении СЛ молекулами воды, так как концентрация H_2O внутри пузырька уменьшается при понижении температуры воды.

Авторы признательны В.Ф. Мишукову за предоставление калиброванного β -источника.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taylor K.J., Jarman P.D. // *Austr. J. Phys.* 1970. V. 23. № 3. P. 319.
2. Sehgal C., Sutherland R.G., Verrall R.E. // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 4. P. 388.
3. Didenko Y.T., Gordeychuk T.V., Koretz V.L. // *J. Sound Vibr.* 1991. V. 147. № 3. P. 409.
4. Диденко Ю.Т., Пугач С.П., Квочка В.И., Насмич Д.Н. // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1992. Т. 56. № 4. С. 618.
5. Sehgal C., Steer R.P., Sutherland R.G., Verrall R.E. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. № 5. P. 2242.
6. Verrall R.E., Sehgal C. // *Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects* / Ed. by K.S. Suslick. N.Y.: VCH Publ., 1988. P. 227 – 286.
7. Sehgal C., Sutherland R.G., Verrall R.E. // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 5. P. 525.
8. Mead E.L., Sutherland R.G., Verrall R.E. // *Can. J. Chem.* 1976. V. 54. № 7. P. 1114.
9. Акуличев В.А. // *Мощные ультразвуковые поля* / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 129 – 166.

10. Walton A.J., Reynolds G.T. // *Adv. Phys.* 1984. V. 33. № 6. P. 595.
11. Finch R.D. // *Ultrasonics*. 1963. V. 1. № 1. P. 87.
12. Pickworth M.J.W., Dandy P.P., Leighton T.G., Walton A.J. // *Phys. Med. Biol.* 1988. V. 33. № 5. P. 1249.
13. Galloway W. // *J. Acoust. Soc. Amer.* 1954. V. 26. № 5. P. 849.
14. Connolly W., Fox F.E. // *Ibid.* 1954. V. 26. № 5. P. 843.
15. Atchley A.A. // *Ibid.* 1989. V. 85. № 1. P. 152.
16. Hiller R., Putterman S.J., Barber B.R. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. № 8. P. 1182.
17. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. С. 558.
18. Didenko Y.T., Pugach S.P. *Adv. Nonlinear Acoustics* / Ed. by H. Hobak. N.Y.: World Sci. Publ., 1993. P. 412 - 417.
19. Lemair J.L., Tchang-Brillet W.-U.L., Shafizadeh N. et al. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. № 11. P. 6657.
20. Steen H.B., Holteng J.Aa. // *Ibid.* 1975. V. 63. № 6. P. 2690.
21. Flynn H.G. // *Physical Acoustics 1 (Part B)* / Ed. by W.P. Mason. N.Y.: Acad. Press, 1964. P. 57 - 172.
22. Flynn H.G., Church C.C. // *J. Acoust. Soc. Amer.* 1988. V. 84. P. 985.
23. Сиротюк М.Г. // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 167 - 220.
24. Barber B.P., Putterman S.J. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. № 26. P. 3839.
25. Barber B.P., Hiller R., Arisaka K. et al. // *J. Acoust. Soc. Am.* 1992. V. 91. № 5. P. 3061.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8:546.73

РАСТВОРИМОСТЬ И СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСЫ
ХЛОРИДА КОБАЛЬТА(II) И АЦЕТАТА ЦИНКА(II)
В БИНАРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1994 г. И. А. Вершинина, О. А. Голубчиков

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 22.06.93 г.

При 298.15 К измерены растворимости CoCl_2 и ZnAc_2 в смесях бензола с этилацетатом (ЭА) и диметилформамидом (ДМФА) соответственно. Исследованы температурная и концентрационная зависимости электронных спектров поглощения CoCl_2 в ЭА. Установлено, что CoCl_2 существует в виде равновесной смеси приближенно тетраэдрических сольваток комплексов $[\text{CoCl}_2(\text{ЭА})_2]$ и $[\text{CoCl}(\text{ЭА})_3]^+$, а ZnAc_2 – в форме $[\text{ZnAc}_2(\text{ДМФА})_2]$.

Несмотря на широкое применение неводных растворов солей переходных металлов, общие закономерности их растворимости не установлены [1, 2], что в немалой степени обусловлено недостатком экспериментальных данных. В связи с этим в данной работе определена растворимость CoCl_2 и ZnAc_2 в бинарных смесях некоординирующего бензола с координирующими растворителями этилацетатом (ЭА) и диметилформамидом (ДМФА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соль CoCl_2 марки “ч. д. а.” дважды перекристаллизовывали из водного раствора HCl и обезвоживали кипячением с хлористым тионом в течение 1 ч. Избыток SOCl_2 отгоняли, и соль высушивали под вакуумом [3]. Соль $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки “ч. д. а.” после перекристаллизации из разбавленной уксусной кислоты высушивали до постоянной массы при 393 - 403 К [4]. Бензол марки “х. ч.” освобождали от примеси тиофена обработкой серной кислотой [5], обезвоживали металлическим натрием и перегоняли. Этилацетат марки “х. ч.” промывали 5%-ным раствором Na_2CO_3 , насыщенный раствором CaCl_2 , и перегоняли над P_2O_5 [6]. Диметилформамид марки “х. ч.” встряхивали с гранулами KOH и перегоняли под вакуумом над свежeproкаленным CaO [6]. Содержание воды в очищенных растворителях контролировали по Фишеру. Оно составило 0.04% в ДМФА и 0.01% в этилацетате и бензоле.

Для определения растворимости 1 г соли и 4 мл смешанного растворителя помещали в стеклянные ампулы объемом 12 мл и запаивали. Содержимое ампул перемешивали в течение 8 ч при 298 К. После достижения равновесия ампулы центрифугировали, вскрывали, отбирали пробы рас-

творов по объему, растворитель упаривали и остаток анализировали на содержание металла.

Анализ на содержание Zn(II) проводили фотометрически с ксиленоловым оранжевым [7]. Содержание Co(II) определяли фотометрически с нитрозо-Р-солью [8]. Анализ донной фазы на содержание металла показал, что она представляет собой несольватированную соль CoCl_2 или ZnAc_2 . Данные о растворимости представлены в таблице.

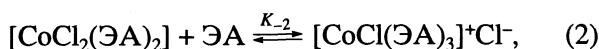
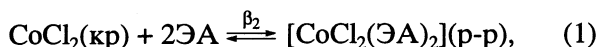
Растворимости (мол. доли) ацетата цинка(II) (S_1) и хлорида кобальта(II) (S) в бинарных растворителях при 298.15 К (x_1 – мол. доли ЭА или ДМФА)

ЭА– C_6H_6		ДМФА– C_6H_6	
x_1	$S \times 10^3$	x_1	$S_1 \times 10^3$
0.998	0.820	0.999	26.2
0.945	0.688	0.999	27.2
0.891	0.566	0.910	20.8
0.837	0.507	0.910	21.6
0.784	0.371	0.820	21.8
0.732	0.378	0.820	21.8
0.679	0.251	0.732	15.4
0.628	0.227	0.731	16.1
0.577	0.192	0.632	14.1
0.476	0.127	0.630	13.2
0.377	0.071	0.535	10.2
0.329	0.055	0.535	8.82
0.280	0.043	0.434	6.64
0	0	0.440	6.91
		0.330	4.11
		0.224	2.34
		0	0

Электронные спектры поглощения (ЭСП) термостатированных (± 0.5 К) растворов CoCl_2 снимали на приборе "Specord-M400" в герметичных кварцевых кюветах толщиной 0.1, 1 и 5 см.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из анализа ЭСП ($\lambda_{\text{max}} = 660$ нм, $\epsilon_{\text{max}} = 700$ л/(моль см)) [9] следует, что CoCl_2 в ЭА существует в виде тетраэдрических сольваток комплексов. Явно выраженные концентрационная (рис. 1) и температурная (рис. 2) зависимости ЭСП позволяют утверждать, что в растворе имеется смесь различных сольваток комплексов. Температурные изменения спектров CoCl_2 происходят с сохранением изобестических точек, что указывает на преобладание двух типов светопоглощающих частиц. Низкая величина диэлектрической проницаемости ЭА (6.0) и невысокое значение донорного числа ($DN = 14.1$ [10]) дают основания полагать, что доминирующими формами соли в условиях спектрофотометрического эксперимента являются $[\text{CoCl}_2(\text{ЭА})_2]$ и $[\text{CoCl}(\text{ЭА})_3]^+\text{Cl}^-$. Данные о растворимости CoCl_2 в этилацетат-бензольных растворах не противоречат этому предположению. В некоординирующем бензоле CoCl_2 практически не растворяется. Добавки ЭА, формирующего первую координационную сферу Co(II) в растворе, резко увеличивают растворимость (таблица). Следует отметить, что в насыщенных растворах концентрации CoCl_2 несравнимо выше, чем при спектрофотометрических измерениях. Поэтому электролитической диссоциацией соли можно пренебречь, особенно если речь идет о малополярных смешанных растворителях ЭА-бензол. В таком случае процесс растворения можно описать реакциями



в соответствии с которыми зависимость растворимости CoCl_2 (S) от концентрации ЭА (x_1) имеет вид

$$S = \beta_2 x_1^2 + K_2 \beta_2 x_1^3. \quad (3)$$

Константы равновесия β_2 и K_2 рассчитаны по данным о растворимости CoCl_2 методом наименьших квадратов, $\beta_2 = 4.7 \times 10^{-4}$ мол. доли $^{-1}$, $K_2 = 0.66$ мол. доли $^{-1}$. Рисунок 3 показывает, что экспериментальные точки хорошо укладываются на расчетную (уравнение (3)) кривую. В логарифмических координатах зависимость растворимости CoCl_2 от содержания ЭА линейна:

$$\lg S = -3.12(\pm 0.01) + 2.43(\pm 0.05) \lg x_1, \quad (4)$$

$$n = 14, \quad \rho = 0.998.$$

Здесь ρ – коэффициент линейной корреляции. Стандартные отклонения параметров в этом и последующих уравнениях соответствуют довери-

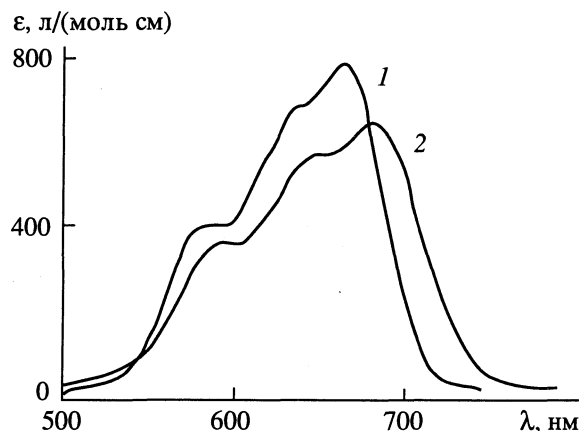


Рис. 1. ЭСП CoCl_2 в этилацетате при 293.15 К и $c = 1.8 \times 10^{-4}$ (1), 2.6×10^{-2} моль/л (2).

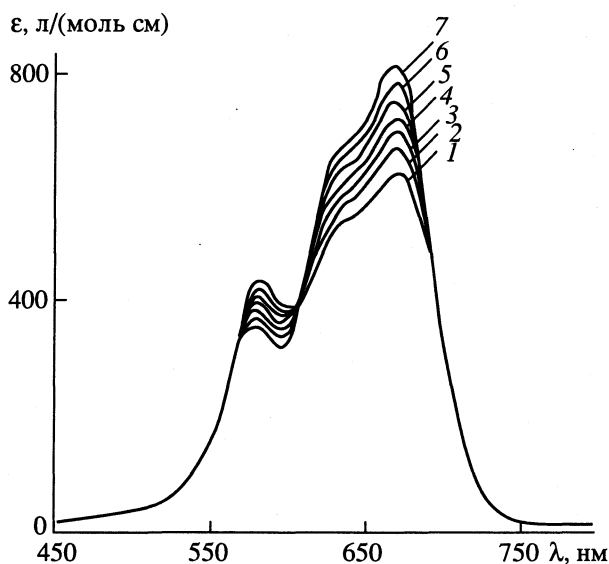


Рис. 2. ЭСП CoCl_2 в этилацетате при $c = 1.8 \times 10^{-4}$ моль/л и различных температурах: 1 – 293, 2 – 303, 3 – 313, 4 – 323, 5 – 333, 6 – 343, 7 – 353 К.

тельной вероятности 0.95. Подобные линейные зависимости, однако с целочисленной величиной тангенса угла наклона неоднократно наблюдали [1, 2, 11] при измерении растворимости солей в бинарных растворителях с компонентами, сильно различающимися по электронодонорной способности. При этом тангенс угла наклона интерпретируют [1, 2, 11] как сольватное число соли. В нашем случае уравнение (4) следует рассматривать как эмпирическую зависимость с коэффициентом 2.4, грубо характеризующим среднее число молекул ЭА, связанных растворенной солью CoCl_2 . Судя по величине K_2 , доля ионизированных молекул CoCl_2 (доля $[\text{CoCl}(\text{ЭА})_3]^+\text{Cl}^-$) увеличивается от 12 до 40% при росте содержания ЭА в смешанном растворителе от 0.2 до 1 мол. доли.

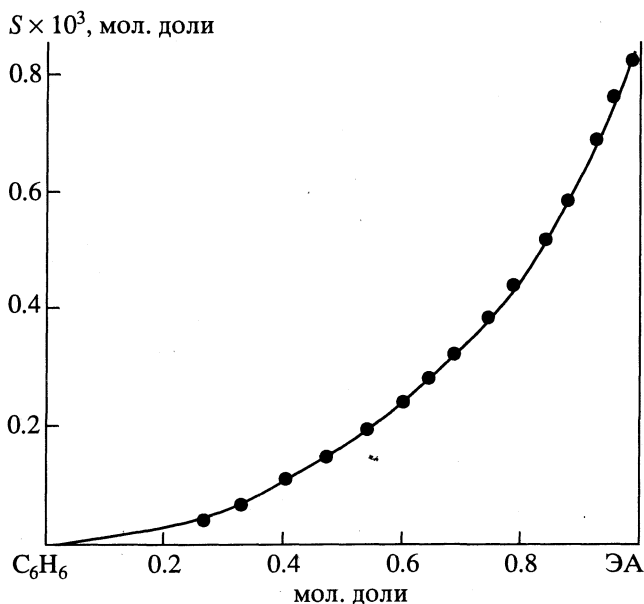


Рис. 3. Расчетная (линия) и экспериментальная (точки) зависимости растворимости ZnAc_2 от состава бинарного растворителя бензол–этилацетат (ЭА).

В бинарном растворителе ДМФА–бензол растворимость ацетата цинка(II) (S_1) определяется концентрацией координирующего компонента (таблица). Эмпирическое уравнение растворимости имеет вид

$$\lg S_1 = -1.66(\pm 0.08) + 1.76(\pm 0.09) \lg x_1, \quad (5)$$

$$n = 17, \quad \rho = 0.997.$$

Здесь x_1 – мол. доли ДМФА. В связи с высокой растворимостью ZnAc_2 в ДМФА и его смесях с бензолом при расчете сольватного числа в этой системе следует учитывать связывание части молекул координирующего растворителя в сольваток комплексах $\text{ZnAc}_2 \cdot m\text{ДМФА}$. Аналогичный подход был использован при анализе растворимости ацетата кадмия в пиридин–гексановых и ДМФА–бензольных растворах [12].

Образование сольваток комплексов $\text{ZnAc}_2 \cdot m\text{ДМФА}$ ведет к снижению содержания координирующего компонента и к уменьшению общего числа частиц в системе ZnAc_2 –ДМФА–бензол. С учетом этого равновесные концентрации ДМФА и ZnAc_2 можно рассчитать по формулам

$$[\text{ДМФА}] = (x_1 - mS_1)/(x_1 - mS_1 + x_6 + S_1), \quad (6)$$

$$S'_1 = S_1/(x_1 - mS_1 + x_6 + S_1). \quad (7)$$

Здесь x_6 – содержание бензола в насыщенном растворе, мол. доли; S'_1 – растворимость ZnAc_2 , отнесенная к системе $\text{ZnAc}_2 \cdot m\text{ДМФА}$ –ДМФА–бензол, мол. доли. Расчет параметров линейного уравнения

$$\lg S'_1 = \lg \beta_m + m \lg [\text{ДМФА}] \quad (8)$$

проводили путем простых итераций. В результате получена следующая зависимость:

$$\lg S_1 = -1.55(\pm 0.03) + 2.07(\pm 0.13) \lg [\text{ДМФА}], \quad (9)$$

$$n = 17, \quad \rho = 0.997.$$

На основании значения сольватного числа ($m = 2.07$) и принимая во внимание склонность цинка(II) к тетраэдрической координации [13], можно сделать вывод, что ZnAc_2 в ДМФА и его смесях с бензолом образует тетраэдрический сольваток комплекс $[\text{ZnAc}_2(\text{ДМФА})_2]$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Березин Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. М.: Наука, 1992. 364 с.
- Голубчиков О.А., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2113.
- Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5 / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. 1764 с.
- Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М.: Химия, 1974. 408 с.
- Органикум. Т. 2 / Пер. с нем. В.М. Потапова, С.В. Пономарева. М.: Мир, 1979. 356 с.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 444 с.
- Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Г. Вюнц. М.: Мир, 1975. 265 с.
- Пятницкая И.В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. 260 с.
- Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. М.: Мир, 1987. 445 с.
- Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
- Голуб А.М. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 6. С. 961.
- Голубчиков О.А., Кувшинова Е.М., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1983. № 6. С. 1413.
- Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1987. 604 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.135

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЬВАТАЦИИ
ИОНОВ БРОМА И ИОДА В СМЕСЯХ ВОДА–*n*-ПРОПАНОЛ

© 1994 г. В. И. Парфенюк, Т. И. Чанкина

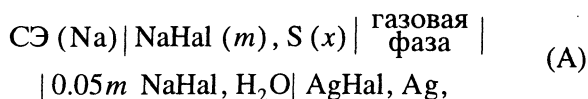
Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 20.07.93 г.

С помощью метода вольтовых разностей потенциалов при 298 К определены термодинамические характеристики сольватации ионов брома и иода в системах бромид натрия–вода–*n*-пропанол и иодид натрия–вода–*n*-пропанол. Рассчитаны реальные и химические первичные эффекты среды, а также значения изменений реальных и химических энергий сольватации ионов брома и иода в изученных системах.

Определение термодинамических характеристик ионов одного вида, в частности их реальных и химических первичных эффектов среды, – одна из основных проблем физической химии растворов электролитов. Особую актуальность она приобрела в последние годы в связи с разработкой большого числа ионоселективных электродов и необходимостью стандартизации осуществляемых с их помощью ионометрических измерений.

В настоящей работе в качестве объекта исследования были выбраны системы бромид натрия–вода–*n*-пропанол и иодид натрия–вода–*n*-пропанол. Методом исследования избран метод вертикальной струи Кенрика [1], поскольку для растворов электролитов он дает наиболее надежные результаты. Непосредственно измерялись вольтовые разности потенциалов на концах цепей:



где СЭ – стеклянный электрод с натриевой функцией; Hal = Br, I; *m* – моляльность раствора; S – смешанный растворитель вода–*n*-пропанол; *x* – молярная доля неводного компонента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемых электролитов использовали натрий бромистый и натрий иодистый марки “ос. ч.” без дополнительной очистки. Перед работой соли измельчали в агатовой ступке, сушили под вакуумом при 323 К и хранили в бюксах, помещенных в эксикатор над фосфорным ангидридом. Исследуемые растворы готовили гравиметрически с использованием свежеперегнанного бидистиллята. Для очистки *n*-пропанола применяли методику [2]. Он содержал в виде примеси аллиловый спирт, который удаляли добавлением 1.5 мл Br₂ на 1 л спирта. Растворитель затем перегоняли над безводным K₂CO₃. Содержа-

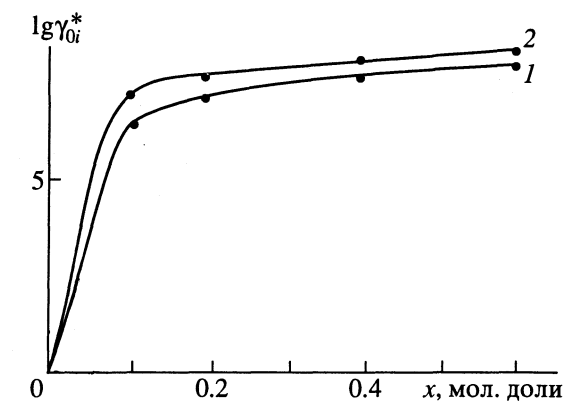
ние воды в *n*-пропанол определяли потенциометрическим титрованием по методике Фишера [3] и учитывали при приготовлении водно-спиртовых смесей. В качестве рабочих электродов использовали стеклянный электрод с натриевой функцией [4], иодидный и бромидный электроды фирмы “Crytur”. Схема экспериментальной установки для измерения компенсирующих напряжений цепи (А), описана в работе [5]. Измерение ЭДС цепи проводили с помощью электрометра ИТН-7, обладающего высоким входным сопротивлением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании значений компенсирующих напряжений цепи (А) рассчитывали величины реальных ($\lg \gamma_{0i}^*$) и химических ($\lg \gamma_{0i}^{\text{хим}}$) первичных

Значения реального ($\lg \gamma_{0i}^*$), химического ($\lg \gamma_{0i}^{\text{хим}}$) первичного эффекта среды, изменений реальных (ΔA_i^* , кДж/г-ион) и химических ($\Delta A_i^{\text{хим}}$, кДж/г-ион) энергий Гиббса сольватации ионов брома и иода в смесях вода–*n*-пропанол при 298 К (*x* – мол. доли спирта)

<i>x</i>	$\lg \gamma_{0i}^*$	$\lg \gamma_{0i}^{\text{хим}}$	ΔA_i^*	$\Delta A_i^{\text{хим}}$
Br [–]				
0.1	6.84	0.15	39.03	0.85
0.2	6.90	0.20	39.35	1.14
0.4	7.63	0.94	43.54	5.34
0.6	7.78	1.03	44.42	6.09
I [–]				
0.1	7.55	0.18	43.06	1.02
0.2	7.63	0.26	43.51	1.48
0.4	7.76	1.14	44.25	6.50
0.6	8.07	1.18	46.02	6.73



Зависимости $\lg \gamma_{0\text{Br}^-}^*$ (1) и $\lg \gamma_{0\text{I}^-}^*$ (2) от состава растворителя в смесях вода-*n*-пропанол при 298 К.

эффектов среды ионов брома и иода в смесях воды с *n*-пропанолом. Под реальным первичным эффектом среды понимается величина, пропорциональная работе переноса индивидуального иона из стандартного раствора в неводном растворителе в стандартный раствор в воде с учетом изменения работы при переходе иона через границу раздела фаз. В качестве стандартного раствора принимается раствор с активностью ионов, равной единице, обладающий свойствами бесконечно разбавленного раствора.

Реальные первичные эффекты среды отдельных ионов связаны с химическими следующим соотношением:

$$\lg \gamma_{0i}^* = \lg \gamma_{0i}^{\text{хим}} + \Delta\chi/\Theta,$$

где $\Delta\chi$ – изменение поверхностного потенциала на границе раздела фаз, $\Theta = 2.3RT/\chi F$.

Полученные величины приведены в таблице. С увеличением концентрации *n*-пропилового спирта реальные первичные эффекты среды ионов брома и иода в смесях воды с *n*-пропанолом $\lg \gamma_{0i}^*$ положительны и растут. На рисунке приведена зависимость $\lg \gamma_{0i}^*$ от содержания спирта. При малом содержании *n*-пропанола кривая зависимости $\lg \gamma_{0i}^* = f(x)$ резко идет вверх, а затем, на-

чина с определенной концентрации, при которой изменение поверхностного потенциала раствора на границе раствор/газовая фаза становится постоянным, темп роста $\lg \gamma_{0i}^*$ значительно уменьшается. Это объясняется тем, что при малом содержании спирта изменение $\lg \gamma_{0i}^*$ происходит за счет поверхностного фактора. В области, содержащей небольшое количество воды, основное изменение $\lg \gamma_{0i}^*$ обусловлено объемным фактором. Значения химического первичного эффекта среды ионов брома и иода $\lg \gamma_{0i}^{\text{хим}}$ также положительны и увеличиваются с ростом концентрации *n*-пропанола. Ионы брома и иода лучше сольватированы водой, чем водно-спиртовой смесью, что связано с уменьшением диэлектрической проницаемости неводного растворителя по сравнению с водой.

В таблице также приведены значения изменений реальных (ΔA_i^*) и химических ($\Delta A_i^{\text{хим}}$) энергий Гиббса сольватации ионов брома и иода в изученных системах. Реальные энергии Гиббса сольватации, в отличие от химических, учитывают не только взаимодействие иона с растворителем в объеме раствора, но и работу по переносу иона через поверхностный слой раствора. Значения $\Delta A_i^{\text{хим}}$ положительны и растут с увеличением концентрации *n*-пропанола, что свидетельствует о большей сольватации ионов брома и иода в воде по сравнению со спиртом [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kenrick F.B. // Z. Phys. Chem. 1896. В. 19. S. 625.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
4. Шульц М.М. // Ученые зап. ЛГУ. Сер. хим. наук. 1953. С. 80 - 156.
5. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.
6. Parker A.J. // Austral. J. Chem. 1978. V. 31. P. 1181.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.66.535.243

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
МОЛЕКУЛ-ЗОНДОВ В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХРОМИЗМА

© 1994 г. А. И. Корнилов, Ф. П. Черняковский, Н. С. Кичева

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию 02.12.93 г.

Проведено исследование вращательной тепловой подвижности молекул-зондов, растворенных в стеклообразном полистироле. В предположении, что поворот молекулы-зонда происходит в полости флуктуационного свободного объема, и при использовании нескольких зондов разной длины получен параметр распределения флуктуационного свободного объема в рамках модели Коэна-Тарнбэлла. Сделан вывод о диффузионном механизме вращательного движения зондов в полости свободного объема.

Вокруг каждой кинетической единицы макромолекулы имеется свободный объем, который изменяется вследствие теплового движения. В работе Коэна-Тарнбэлла [1] приведено статистическое распределение сферических полостей по их объему, которое характеризуется одним параметром. Этот параметр имеет смысл среднего свободного объема. В данной работе принято указанное распределение свободного объема и определяется его средняя величина $\langle V \rangle$. Обозначим объем полости с диаметром, равным длине зонда, через V^* . Зонды в полости с объемом $V > V^*$ свободны для возможного поворота, в полостях с объемом $V < V^*$ заторможены. Равновесная доля p свободных зондов

$$p = e^{-\gamma V^*/\langle V \rangle}, \quad (1)$$

где γ – фактор перекрыwania полостей. В случае, если полости не перекрываются, как, по-видимому, можно считать в случае стеклообразных полимеров вблизи T_g – температуры стеклования, $\gamma = 1$. Заметим, что все расчеты по (1) можно вести лишь с точностью до γ .

Располагая методом регистрации тепловых движений зондов и предполагая, что статистика зондов отражает статистику полостей, можно найти параметр распределения $\langle V \rangle$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Доля свободных зондов, растворенных в полимере, определяется методом линейного электрохромизма. Схема установки для наблюдения сигналов электрохромизма и методика подготовки образцов описана в [2]. В качестве зондов используются молекулы с большим дипольным моментом. Сигнал электрохромизма наблюдается при наличии анизотропии ориентаций дипольных мо-

ментов и электронных оптических моментов перехода зондов.

Для создания анизотропии образец нагревается выше температуры стеклования полимера, накладывается постоянное электрическое поле, температура образца понижается до требуемой и в дальнейшем поддерживается постоянной. После этого постоянное электрическое поле выключается и записывается спад сигнала электрохромизма во времени, протекающей в результате

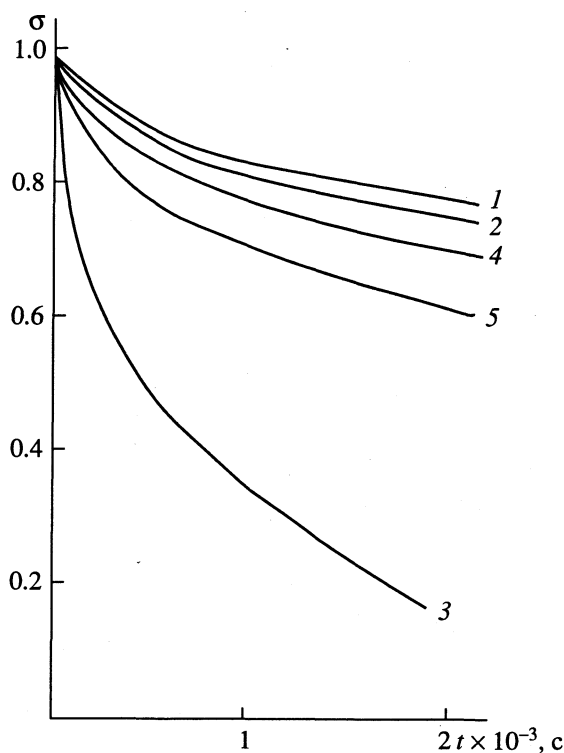


Рис. 1. Зависимость σ от t для зондов I (1), II (2, 3), III (4), IV (5) в полистироле при 25 (1, 2, 4, 5) и 70°C (3).

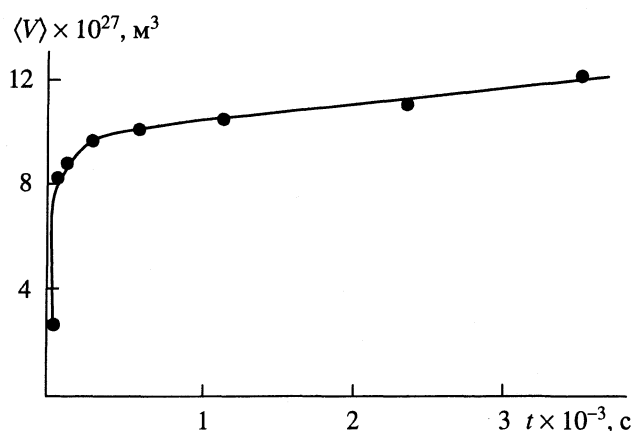


Рис. 2. Зависимость $\langle V \rangle$ от t в полистироле при 70°C.

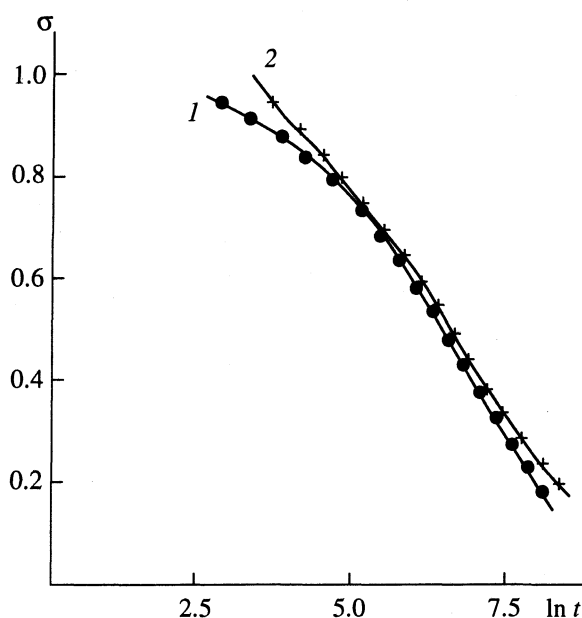
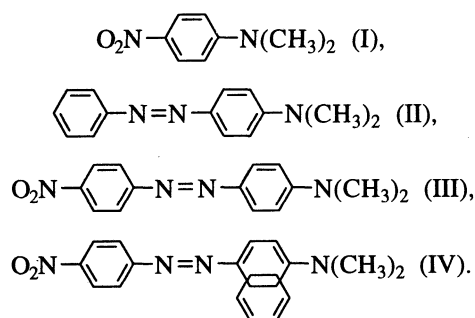


Рис. 3. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимости σ от $\ln t$ для зонда II в полистироле при 70°C.

исчезновения созданной полем анизотропии дипольных моментов и жестко связанных с ними моментов перехода. На рис. 1 приведены экспериментальные кривые спада сигнала электрохромизма для зондов I - IV:



Величина сигнала электрохромизма в некоторый момент времени t пропорциональна доле σ зон-

дов, сохранивших к данному моменту начальную ориентацию дипольных моментов, т.е.

$$\sigma + p = 1.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спад величины сигнала линейного электрохромизма соответствует релаксационному процессу уменьшения анизотропии ориентации дипольных моментов молекул-зондов. Величина $\langle \sigma \rangle$ определяется с помощью кинетического метода. Поэтому возникает вопрос об учете временных характеристик и механизме вращательного движения зондов.

Предполагая, что свободные зонды полностью теряют первоначальную ориентацию при однократном попадании в полость, и используя зонды I - IV с разной длиной, можно определить величину $\langle V \rangle$ для любого момента времени после начала спада сигнала, как это было сделано в работе [3]. Однако оказалось, что вычисленное таким образом из экспериментальных данных значение среднего объема $\langle V \rangle$ растет со временем (рис. 2). Кажущийся рост $\langle V \rangle$ можно интерпретировать как суммирование объемов полостей, в которых зонд оказывается в течение характеристического времени измерения. Этот результат противоречит предположению о так называемом скачкообразном механизме движения, при котором зонд полностью теряет ориентацию при первом же попадании в большую полость. Увеличение $\langle V \rangle$ со временем – это косвенное проявление многократного попадания зондов в большие полости и диффузионного механизма движения. При этом зонд даже в больших полостях поворачивается на небольшой угол, а полная потеря первоначальной ориентации происходит после многократного поворота на небольшие углы. Чтобы проверить это предположение, была построена математическая модель диффузионного движения зондов в полимере, которая сравнивается с опытными данными.

Зонды вносят некоторое возмущение в локальное окружение, в противном случае получить информацию о полимере было бы невозможно [4]. Однако можно предположить, что возмущение не искажает результаты принципиально, так как молекулы типа I - IV соизмеримы с размерами кинетических единиц полистирола [5]. Иначе говоря, зонды двигаются в полостях, образованных кинетическими единицами полимера и одновременно в той же мере участвуют в образовании полостей, в которых двигаются сходные по размерам кинетические единицы.

Как обычно поступают, рассматривая статистический ансамбль диполей в поле [6], примем, что в начальный момент времени некоторая часть зондов ориентирована анизотропно и по условиям наблюдения дает вклад в сигналы элект-

рохромизма. Поведение такого ансамбля зондов эквивалентно поведению всего ансамбля зондов с частичной анизотропией.

Вследствие молекулярного движения любая полость меняет свой объем. Изменение объема полости на величину $\langle V \rangle$ можно приравнять к "рождению" новой полости. Среднее время жизни этой новой полости в e раз отличается от среднего времени существования исходной полости. Среднее время τ , необходимое для рождения новой полости, зависит от типа, структуры и температуры полимера. Появляется возможность экспериментального определения величины τ и, следовательно, выяснения механизма молекулярного движения в полимерах. В данной работе не обсуждается вопрос о том, какому виду молекулярного движения приписать время τ .

При рождении новой полости появляется определенная вероятность $p = P(V > V^*)$ освобождения зонда и совершения им элементарного поворота (1). Полная потеря ориентации зонда происходит при его повороте на угол порядка $\pi/2$. В силу случайного характера элементарных поворотов угол между данным мгновенным и первоначальным направлением растет пропорционально $m^{1/2}$, где m — число элементарных поворотов, необходимое зонду для потери ориентации. За время измерения t происходит $N = t/\tau$ тактов изменений объема полости и n элементарных поворотов зонда.

Для определения вероятности того, что $n > m$ при N образованиях полости была использована задача Бернулли и предельная теорема Лапласа-Муавра. Таким образом, доля зондов, сохранивших ориентацию

$$\sigma = 0.5 - \Phi(\chi), \quad (2)$$

где $\Phi(\chi)$ — интеграл вероятности,

$$\chi = \frac{(t/\tau - t_{1/2}/\tau) p}{(pt/\tau)^{1/2}}, \quad (3)$$

$t_{1/2}$ — время, в течение которого сигнал электрохромизма уменьшается вдвое. Величина σ определяется из экспериментальной кривой для любого момента времени t . Следовательно, релаксационная кривая для диффузионного механизма движения зависит от одного параметра p/τ и вели-

чины $t_{1/2}$. Графически удобно изображать эту кривую в полулогарифмических координатах $\sigma - \ln t$, где она имеет точку перегиба при $t_{1/2}$ и симметрична относительно этой точки. На рис. 3 изображены экспериментальная кривая спада сигнала электрохромизма и теоретическая кривая, для которой из экспериментальной кривой найден лишь один параметр $(p/\tau)^{1/2}$. Из рисунка видно, что значительная часть экспериментальных данных хорошо совпадает с теоретической кривой, расходясь с ней лишь на краях. Тем самым подтверждается, что движение зондов в полимерах осуществляется по диффузионному механизму. На рис. 3 получено значение среднего свободного объема в стеклообразном полистироле $\langle V \rangle = 0.8 \times 10^{-27} \text{ м}^3$, что близко к результатам, полученным в [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cohen M.H., Turnballe D. Molecular Transport in Liquids and Glasses // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164 - 1169.
2. Черняковский Ф.П. Применение электрохромизма для исследования био- и синтетических полимеров // Изд. Гос. ком. по науке и техн. АН СССР. ВИНТИ. Серия "Итоги науки и техники". 1963. Т. 15. 139 с.
3. Корнилов А.И., Шапов А.Н., Олейник Э.Ф., Муравьева Н.Л., Черняковский Ф.П. Применение модели свободного объема для исследования молекулярной подвижности в полимерах методом электрохромизма // ДАН АН СССР. 1981. Т. 260. № 1. С. 124 - 129.
4. Бриллюэн Л. Научная неопределенность и информация. М.: Мир, 1966. 271 с.
5. Шапов А.Н., Басаев А.Н., Олейник Э.Ф., Черняковский Ф.П. Исследование медленной молекулярной подвижности в отвержденных сетчатых полимерах методом квадратичного электрохромизма // Высокомол. соед. 1978. Т. А20. № 4. С. 797 - 801.
6. Smyth C.P. Dielectric behaviour and Structure. Dielectric Constant and Loss, Dipole Moments and Molecular Structure // Interscience Press New York, Toronto, London, 1955. 439 p.
7. Simia R., Bouer R.F. On a general relation involving the glass transition temperature and coefficients of expansion of polymers // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 5. P. 1003 - 1007.

УДК 543.42

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ГЛИЦЕРИНА
В СЛОЯХ СУБМИКРОННОЙ ТОЛЩИНЫ

© 1994 г. А. Н. Чувывров, З. Х. Куватов, Г. А. Мухамедьярова

Башкирский государственный университет, Уфа

Поступила в редакцию 19.01.94 г.

Исследованы диэлектрические свойства сверхтонких слоев глицерина в зависимости от температуры и частоты подаваемого электрического поля. Использован метод временной диэлектрической спектроскопии.

В последние годы значительно вырос интерес к явлениям поверхностного упорядочения молекул в жидких кристаллах и сильнополярных жидкостях [1, 2]. В частности, для ряда изотропных жидкостей убедительно продемонстрировано стремление к организации жидкокристаллического порядка в сверхтонких слоях [1].

Цель данной работы – исследование диэлектрических свойств сверхтонких слоев полярных жидкостей в зависимости от температуры и частоты. Объектом исследования был выбран глицерин, диэлектрические свойства которого хорошо изучены и представлены в ряде работ [3 - 5]. Однако во всех этих исследованиях определялись характеристики глицерина в больших объемах, когда влияние граничных слоев несущественно. В тонких слоях электрофизические свойства обуславливаются как природой самой жидкости, так и электронными свойствами поверхности твердого тела [6].

Для исследования влияния твердой поверхности на диэлектрическую проницаемость и проводимость измерялись частотные и температурные зависимости действительной (ϵ') и мнимой частей диэлектрической проницаемости (ϵ''), образующего макрослой и находящегося в капиллярных слоях ($d \sim 0.1$ мкм) между измерительными электродами. В обоих случаях измерения проводились одним и тем же методом, методом временной диэлектрической спектроскопии (ВДС) [7].

Все разновидности метода ВДС основываются на распространении быстровозрастающего скачка напряжения в коаксиальной линии с малыми потерями. Форма этого импульса остается неизменной до тех пор пока линия однородна. Если же линия содержит неоднородность (например, помещенный в нее диэлектрик), то сигнал частично отразится от границы раздела воздух-диэлектрик, а частично пройдет сквозь нее. Разновидности методов ВДС описаны в работе [8]. Быстро возрастающий скачок напряжения от генератора поступает на смеситель и регистрируется на экране стробоскопического осциллографа, где также регистрируется отраженный от диэлектрического образца сигнал, поступивший на смеситель с

некоторой задержкой во времени. Время задержки пропорционально удвоенной длине коаксиального тракта от смесителя до границы раздела воздух-диэлектрик. Последующий анализ данных ВДС основывается на рассмотрении соотношения между падающим и отраженным сигналами.

В данной работе на установке ВДС, в основу которой положен метод “сосредоточенной емкости”, исследованы частотная и температурная зависимости диэлектрических характеристик ϵ' , ϵ'' и предельных частот f_m макрослоя и микрослоя глицерина.

Вся процедура измерения, регистрации, накопления и обработки данных осуществлялась автоматически. При этом результаты диэлектрических измерений можно было представить как в частотной, так и во временной областях. Для измерений были использованы плоскопараллельная измерительная ячейка, изготовленная из латуни, и титановые электроды. Изолирующие элементы

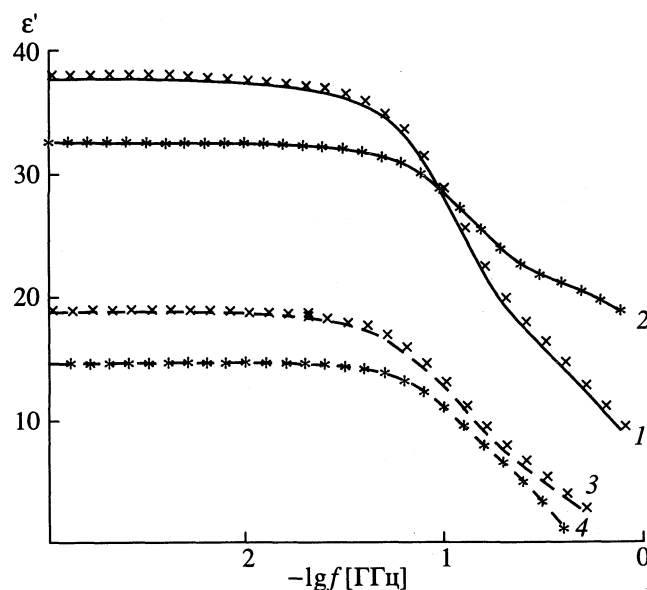


Рис. 1. Спектры диэлектрической проницаемости ϵ' глицерина в макро- (1, 2) и микрослоях (3, 4) при 30 (1, 3) и 60°C (2, 4).

конструкций выполнены из фторопласта. Выбор материалов обусловлен: латуни – удобством обработки, титана и фторопласта – их инертностью.

Общая толщина слоя измеряемого образца равнялась расстоянию между электродами (0.3 мм). Микро- или капиллярные слои глицерина получались путем втягивания за счет капиллярных сил глицерина в плоские поры между слюдяными пластинами. Тонкие пластины получались механическим расщеплением толстого слюдяного монокристалла. Средняя толщина микрослоев глицерина, определенная на спектрофотометре, составляла 0.1 мкм. Затем пластины слюды, пропитанные глицерином, устанавливались в межэлектродное пространство. Глицерин использовался после дистилляции в частичном вакууме.

Следует отметить, что была использована слюда с диэлектрической проницаемостью $\epsilon'_1 = 6.12$, у которой в указанном диапазоне частот не наблюдается релаксационных явлений. После расщепления диэлектрическая проницаемость слюды определяется образовавшимися плоскими порами и тонкими пластинами слюды. Соответственно, диэлектрическая проницаемость слюды, расщепленной на тонкие слои, уменьшается и составляет 4.32.

После заполнения пор глицерином они представляли собой сверхтонкие пластины со средней толщиной ~ 0.1 мкм. Так как при распространении электромагнитной волны в ячейке вектор электрической компоненты был параллелен слоям, то в такой ситуации вектор электрического поля остается непрерывным на границах слоев. С учетом этого средняя диэлектрическая проницаемость ϵ'_c будет равна [9]

$$\epsilon'_c = f_1 \epsilon'_1 + f_2 \epsilon'_2,$$

где f_1, f_2 – объемные доли слюды и глицерина в объеме $f_1 + f_2$; ϵ'_1, ϵ'_2 – соответственно диэлектрические проницаемости слюды и глицерина в порах, откуда легко рассчитывается значение диэлектрической проницаемости глицерина в порах. Так как потери в слюде малы, то потери в глицерине приняли равными потерям в образце глицерин + слюда.

Перейдем к обсуждению и описанию полученных результатов. Прежде всего, укажем, что в данной работе методом ВДС были исследованы диэлектрические свойства глицерина в больших объемах, где нет влияния поверхностей. В этом случае численные значения мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' хорошо согласуются с приведенными в работе [4] (рис. 1, 2).

Рассмотрим поведение величин ϵ' и ϵ'' в тонких слоях. Прежде всего, диэлектрическая проницаемость ϵ' в тонких слоях ниже, чем диэлектрическая проницаемость глицерина в макрослоях, и падает с ростом температуры T по закону $1/T$. Однако при этом диэлектрические потери практически не изменяются с ростом температуры (рис. 3). Фактиче-

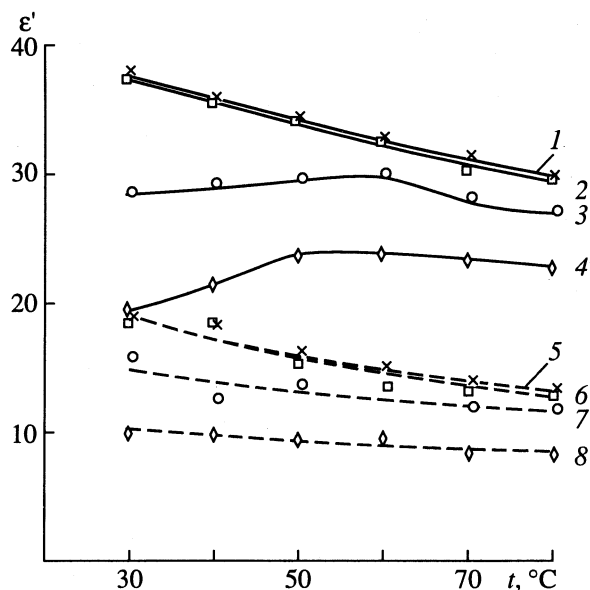


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' от температуры в макро- (1 - 4) и микрослоях (5 - 8) при различных частотах: 1, 5 - 1; 2, 6 - 10; 3, 7 - 100; 4, 8 - 200 МГц.

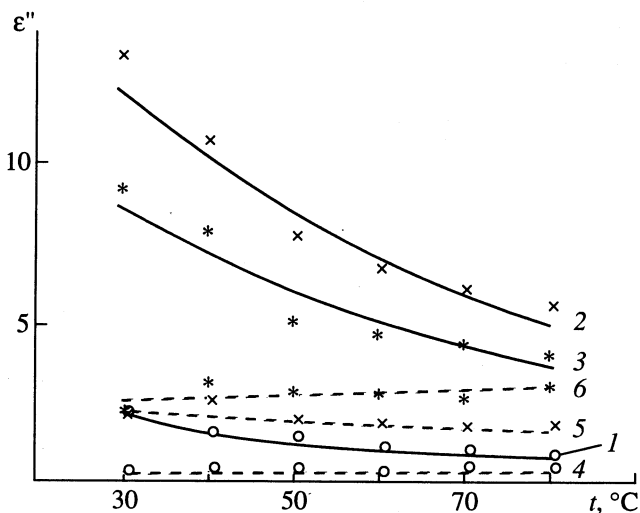


Рис. 3. Зависимости диэлектрических потерь ϵ'' от температуры в макро- (1 - 3) и микрослоях (4 - 6) при различных частотах: 1, 4 - 10; 2, 5 - 100; 3, 6 - 500 МГц.

ски такое поведение наблюдается на всех фиксированных частотах измерений. Одновременно с этим предельные частоты в тонких слоях увеличиваются в 1.5 - 2 раза и зависят от температуры (рис. 4).

Диаграммы Коула-Коула приведены на рис. 5 по результатам измерений ϵ' и ϵ'' при температурах 30 и 60 °C. Из диаграммы Коула-Коула для больших объемов вытекает, что поглощение электромагнитной волны определяют два типа движения с предельными частотами выше $f_1 = 100$ МГц и $f_2 = 400$ МГц. С ростом температуры первая предельная частота растет, в то время как вторая практически не изменяется (рис. 4, 6). Такое поведение характерно, например, для анизотропных

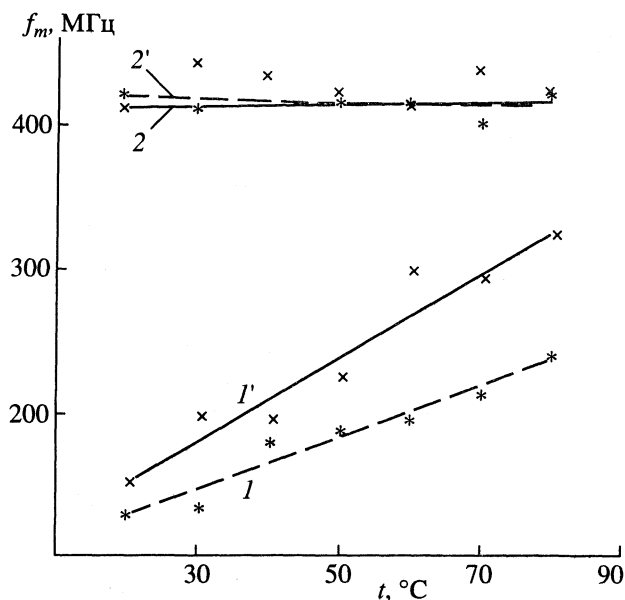


Рис. 4. Зависимости предельных частот f_1 (1, 1') и f_2 (2, 2') от температуры в макро- (1, 2) и микрослоях (1', 2').

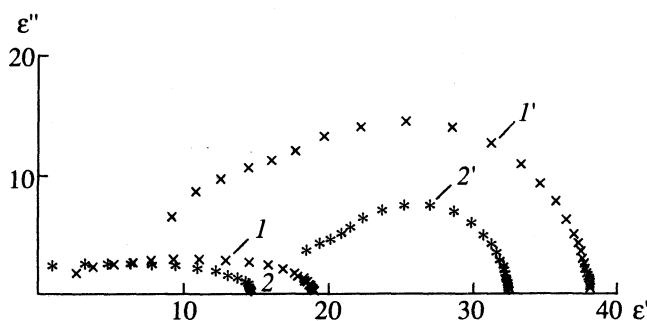


Рис. 5. Диаграммы Коула-Коула (1', 2' – макрослой, 1, 2 – микрослой) для 30 (1, 1') и 60 °C (2, 2').

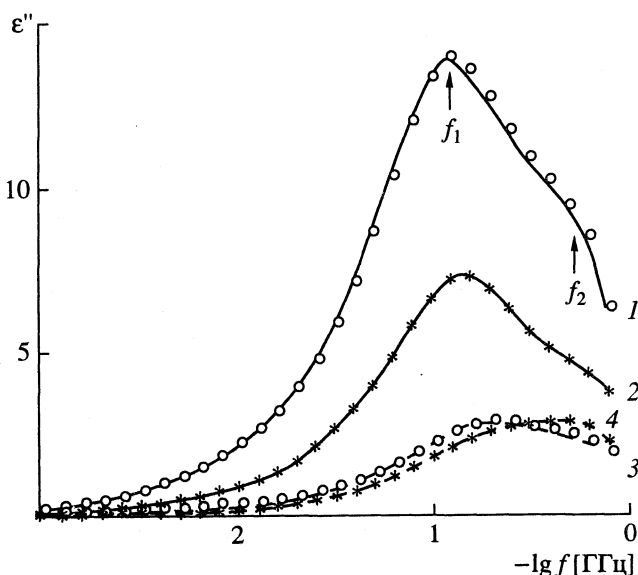


Рис. 6. Зависимости диэлектрических потерь ϵ'' в макро- (1, 2) и микрослоях (3, 4) от частоты при 30 (1, 3) и 60 °C (2, 4).

жидкостей [9]. В данном случае, оно может означать наличие ближнего порядка в глицерине, а f_1 и f_2 фактически являются продольными и поперечными релаксационными частотами, характеризующие вращения вокруг длинной и короткой осей молекул глицерина.

В случае тонких слоев центр диаграммы Коула-Коула лежит значительно ниже оси ϵ' , чем в случае толстого слоя. Этот важный результат указывает на появление распределения времен релаксации. Закон такого распределения зависит от энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул глицерина с поверхностью слюды $W(z)$. При этом предельная частота f_1 возрастает, что соответствует уменьшению энергии активации $W_0(z)$ молекул в жидкой фазе. Однако такое предположение не является достаточно обоснованным в рамках теории межмолекулярных взаимодействий [6]. Более вероятным является механизм релаксации, основанный на результатах работ [3 - 5], где обсуждается модель образования ассоциатов молекул глицерина, эффективный радиус которых зависит от температуры. В тонких слоях, когда эффективный размер ассоциатов больше толщины слоя, происходит спонтанное возникновение нематической фазы с большим радиусом корреляции параметра порядка $S(z)$. Тогда спектр времен релаксации зависит от энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия, определяемого параметром порядка $S(z)$. Это предположение подтверждает и другой факт, а именно уменьшение диэлектрической проницаемости глицерина в тонких слоях (рис. 1, 2). В данном случае, появление нематического порядка в сверхтонких слоях приводит к появлению анизотропии диэлектрической проницаемости. Легко можно оценить значение $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, исходя из значения средней диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{ср}} = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$. Считая, например, что при $t = 50^\circ\text{C}$ значения $\epsilon_{\text{ср}} = 16$, $\epsilon_{\perp} = 8$, получим $\epsilon_{\parallel} = 32$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А. // Тез. докл. 7-ой конф. по поверхностным силам. М., 1983. С. 131 - 138.
2. Алиев Ф.М. // Изв. АН СССР. 1983. Т. 53. № 10. С. 1904.
3. Harris F., Haysosk E.W., Alder B.J. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1948.
4. Tourky A.R., Risk H.A., Elanwar I.W. // Z. Phys. Chem. 1961. B. 30. P. 116.
5. Lakshminarayana B. // J. Sci. Indian Res. 1960. V. 19B. P. 329.
6. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. М.: Физматгиз, 1963.
7. Валитов В.М., Ермолина И.В., Зуев Ю.Ф., Фельдман Ю.Д. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 564.
8. Фельдман Ю.Д., Зуев Ю.Ф., Валитов В.М. // ПТЭ. 1979. № 3. С. 5.
9. Браун В.Ф. Диэлектрики. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.

УДК 541.127;541.128

**АДСОРБЦИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
НА РЕНТГЕНОАМОРФНЫХ ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО СПЛАВАХ С РУТЕНИЕМ**

© 1994 г. М. Эдуссурия, Н. Н. Михаленко, С. Г. Гульянова, В. М. Грязнов, П. Гомеш

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 08.02.94 г.

На рентгеноаморфном железе и его сплавах с 3 и 10 мас. % рутения методом термопрограммированной десорбции обнаружена одна форма адсорбированного СО, а на железе, нанесенном на оксид алюминия, – три формы. Показано, что энергия связи СО с поверхностью рентгеноаморфных образцов зависит от содержания в сплаве рутения.

При изучении взаимодействия монооксида углерода с поликристаллическим порошком рутения методом термопрограммированной десорбции (ТПД) найдены [1] три адсорбированные формы: низкотемпературная – карбонильная и две высокотемпературные, одна из которых молекулярная, а другая диссоциативная.

В данной работе представлены результаты исследования тем же методом ТПД, что и в работе [1], адсорбции СО и его смеси с водородом на рентгеноаморфных образцах железа и его сплавах с рутением, приготовленных из соответствующих поликристаллических порошков по методике, описанной в [2]. Для сравнения изучали адсорбцию СО на железе, нанесенном на оксид алюминия, так как на стандартной навеске поликристаллического порошка железа адсорбцию СО зарегистрировать не удалось. В предварительных опытах было установлено, что адсорбция СО на оксиде алюминия пренебрежимо мала.

Как видно из рис. 1, в спектре ТПД после адсорбции СО при 298 К на железе, нанесенном на оксид алюминия, наблюдались три пика, температурные максимумы двух из которых совпадают с литературными данными [3]. Появление в наших экспериментах третьего высокотемпературного пика, по всей вероятности, связано с изменением состояния поверхности железа вследствие взаимодействия металла с носителем.

Используемая в данной работе система регулирования температуры обеспечивала линейный нагрев до 773 К. Если при достижении указанной температуры продолжалась десорбция, то адсорбент выдерживали при этой температуре до окончания выхода пика. Полученные в таком изотермическом режиме пики показаны на рисунках штрихпунктирными линиями, а ось абсцисс после достижения 773 К – пунктирной линией.

После адсорбции железом, нанесенным на оксид алюминия, СО из его смеси с водородом при температуре 523 К в спектрах ТПД наблюдались те же три пика, что и в случае адсорбции только

СО. Однако в опытах со смесями СО и водорода десорбционные пики были разделены не полностью, а их максимумы сдвинуты в область высоких температур, что указывает на увеличение прочности связи адсорбированного СО с поверхностью железа. Разрешение этих пиков было получено в специальном опыте, в котором после выдерживания адсорбента при температуре адсорбции в атмосфере СО и водорода, проводили три последовательных нагрева образца с адсорбированным СО. В первом случае нагрев вели от комнатной температуры до 743 К, которую выдерживали постоянной до полного выхода пика, после чего образец охлаждали до комнатной температуры с последующим нагревом до 773 К. Последний опыт повторяли дважды. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 2.

Десорбция СО с рентгеноаморфного железа наблюдалась только после адсорбции при температурах выше 453 К и в спектрах ТПД был

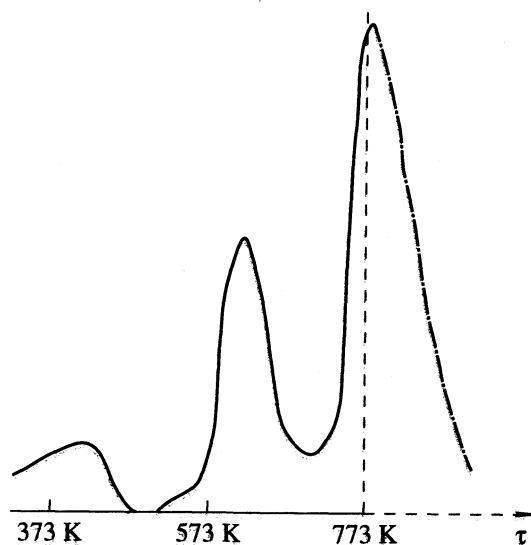


Рис. 1. Спектры ТПД после адсорбции СО при 298 К на железе, нанесенном на оксид алюминия.

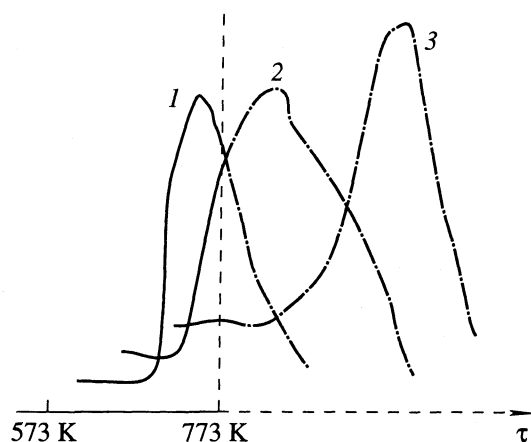


Рис. 2. Спектры ТПД после адсорбции при 523 К смеси СО с водородом на железе, нанесенном на оксид алюминия: кривая 1 – ТП-нагрев до 743 К; кривые 2 и 3 – два повторных ТП-нагрева после охлаждения адсорбента от 743 К (предыдущий опыт) и от 773 до 298 К.

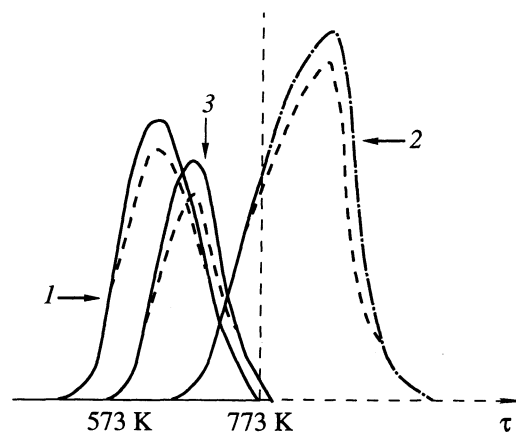


Рис. 3. Спектры ТПД после адсорбции при 523 К монооксида углерода на рентгеноаморфных образцах железа (1) и его сплавах с 3 и 10 мас. % рутения (2 и 3 соответственно).

зарегистрирован один пик, максимум которого не смещался с изменением температуры адсорбции (рис. 3, кривая 1). Из сопоставления данных, полученных при изучении адсорбции СО на железе, нанесенном на оксид алюминия, и на рентгеноаморфных образцах, показывает, что обработка поликристаллических порошков железа в шаровой мельнице, приводящая к образованию указанной выше структуры, формирует энергетически однородную поверхность.

Температурный максимум пика ТПД после адсорбции СО на рентгеноаморфном железе (рис. 3, кривая 1) совпадает с температурным максимумом одного из трех пиков, представленных на рис. 1, что позволяет предположить наличие на обоих типах адсорбентов одинаковой формы адсорбции СО, вероятно, диссоциативной, так как в двух параллельных опытах при одной и той же температуре адсорбции, один из которых был с вымораживанием продуктов десорбции при 173 К, ТД-пик, полученный в этих условиях (пунктирная линия на рис. 3, кривая 1), был интенсивнее, чем в опыте без вымораживания (сплошная линия на рис. 3, кривая 1). Именно эта форма адсорбированного СО, согласно данным [2], участвует в его гидрогенизации. При синтезе из СО и водорода на обоих типах катализаторов были получены одинаковые углеводороды. Различия в морфологии катализаторов влияли на селективность по углеводородам C_2 – C_3 (таблица).

После адсорбции СО на рентгеноаморфных системах железо–рутение в спектрах ТПД наблюдался один пик, максимум которого сдвинут в область высоких температур. Как видно из рис. 3, наибольший сдвиг наблюдался для рентгеноаморфных образцов с 3 мас. % рутения. Этот сплав оказался и наиболее активным из всех ис-

следованных рентгеноаморфных систем в реакции гидрогенизации СО [2].

При адсорбции смеси СО и водорода на сплаве железа с 3 мас. % рутения (рис. 4) температура максимума ТПД-пика СО была такой же, как и после адсорбции чистого СО, а на рентгеноаморфных образцах железа и его сплаве в 10 мас. % рутения (рис. 4) пики ТПД монооксида углерода смещались к высоким температурам по сравнению с наблюдаемыми после адсорбции чистого

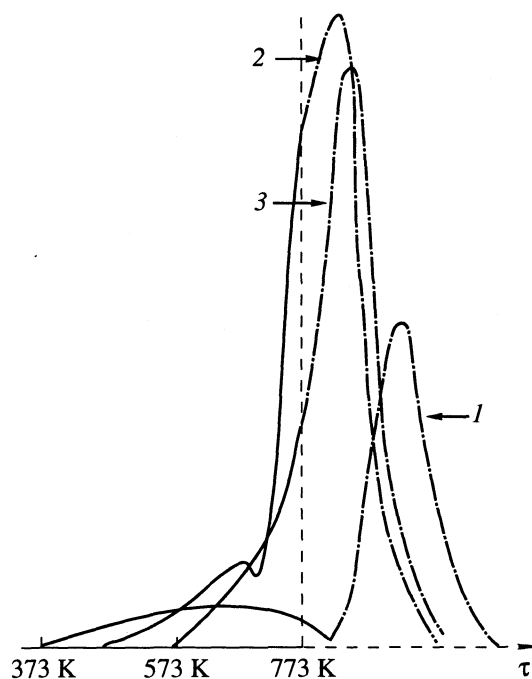


Рис. 4. Спектры ТПД после адсорбции при 523 К смеси СО и водорода на рентгеноаморфных образцах железа (1) и его сплавах с 3 и 10 мас. % рутения (2 и 3 соответственно).

Значения селективности (мол. %) рентгеноаморфного порошка железа (I) и железа, нанесенного на оксид алюминия (II), в реакции синтеза углеводородов из CO и водорода при 523 K

Катализатор	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
I	53.0	6.0	20.0	13.1	6.9
II	57.3	14.9	5.2	21.5	1.1

CO (рис. 3) и совмещались с пиком ТД с поверхности рентгеноаморфного сплава железа с 3 мас. % рутения, что указывает на более высокую энергию связи CO с этой поверхностью, а также на модифицирование водородом систем на основе железа, приводящее к увеличению энергии связи CO с поверхностью изученных адсорбентов.

Наибольшая среди рентгеноаморфных катализаторов каталитическая активность сплава, содержащего 3 мас. % рутения, может быть обусловлена промотирующим действием небольшого количества равномерно распределенного рутения. С увеличением содержания рутения возможно образование его агломератов со снижением промотирующего эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эдуссурия М., Михаленко Н.Н., Черняков С.В. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Wedler G., Colb K.G., Meelhing G., Heinrich W. // Appl. Sci. 1978. V. 2. P. 30.
3. Михаленко Н.Н., Эдуссурия М., Гульянова С.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 11. С. 1968.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

**ТЕРМОПЛЮС – СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ БАЗОЙ ДАННЫХ
ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ
В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

© 1994 г. Н. С. Люцарева, Л. В. Гурвич, В. С. Юнгман, С. А. Хомичев

Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 22.03.94 г.

Описана первая версия компьютеризированной системы (ТЕРМОПЛЮС), содержащей термодинамические данные для веществ в конденсированном состоянии.

Важность информации о термодинамических свойствах индивидуальных веществ в широком интервале температур едва ли можно переоценить. Ряд справочников и баз данных содержит подобную информацию только для температур выше 100 или даже 298.15 К. В частности, таковыми являются фундаментальные справочные издания и базы данных по термодинамическим свойствам химических элементов, неорганических и органических веществ, созданные в Термоцентре Российской академии наук в последнее десятилетие [1 - 4], а также термохимические таблицы JANAF [5]. Высокотемпературные данные, приведенные в [1 - 5], широко распространены и используются научным и инженерным сообществом. Однако существует много проблем, для решения которых требуются низкотемпературные термодинамические данные вплоть до абсолютного нуля. Данные такого рода не систематизированы, кроме справочников [6, 7] по элементам и бинарным сплавам, вышедшим в 1973 г. С того времени опубликовано много работ, в которых сообщается о проведении измерений низкотемпературной теплоемкости как для веществ, не изучавшихся ранее, так и о более точных измерениях для уже изученных соединений. Анализ и систематизация всех этих данных весьма актуальна. Поэтому в Термоцентре была предпринята работа по созданию компьютеризированной системы, содержащей термодинамические данные для веществ в конденсированном состоянии и дающей возможность проводить накопление, анализ, выбор, обработку и выдачу данных на печать.

Первая версия системы, названная ТЕРМОПЛЮС, кратко описывается в данной работе.

Наиболее существенной чертой системы является то, что рекомендованные термодинамические данные берутся не из какой-либо отдельно взятой работы, справочника или другой базы данных, а рассчитываются с использованием данных по теплоемкости, энтальпии и фазовым переходам, полученных в результате экспертного анализа и обработки всех первичных данных и оценок.

ТЕРМОПЛЮС создан для персонального компьютера типа IBM PC/AT и содержит базы данных и программное обеспечение, с помощью которого осуществляется функционирование системы. Принципиальная схема системы изображена на рисунке.

В настоящее время ТЕРМОПЛЮС позволяет осуществлять следующие операции:

создание файла с библиографической информацией, который содержит наряду со ссылкой основные сведения о методе измерения, интервале температур, чистоте образца и т.д.;

накопление экспериментальных данных по теплоемкости вместе с оценкой точности каждой точки;

накопление экспериментальных данных по фазовым переходам и их термодинамическим характеристикам;

обработку экспериментальных данных по теплоемкости вещества как из отдельной работы, так и всего массива данных с помощью кубического сплайна;

изображение графика температурной зависимости теплоемкости и отклонения каждой точки от сглаженной кривой;

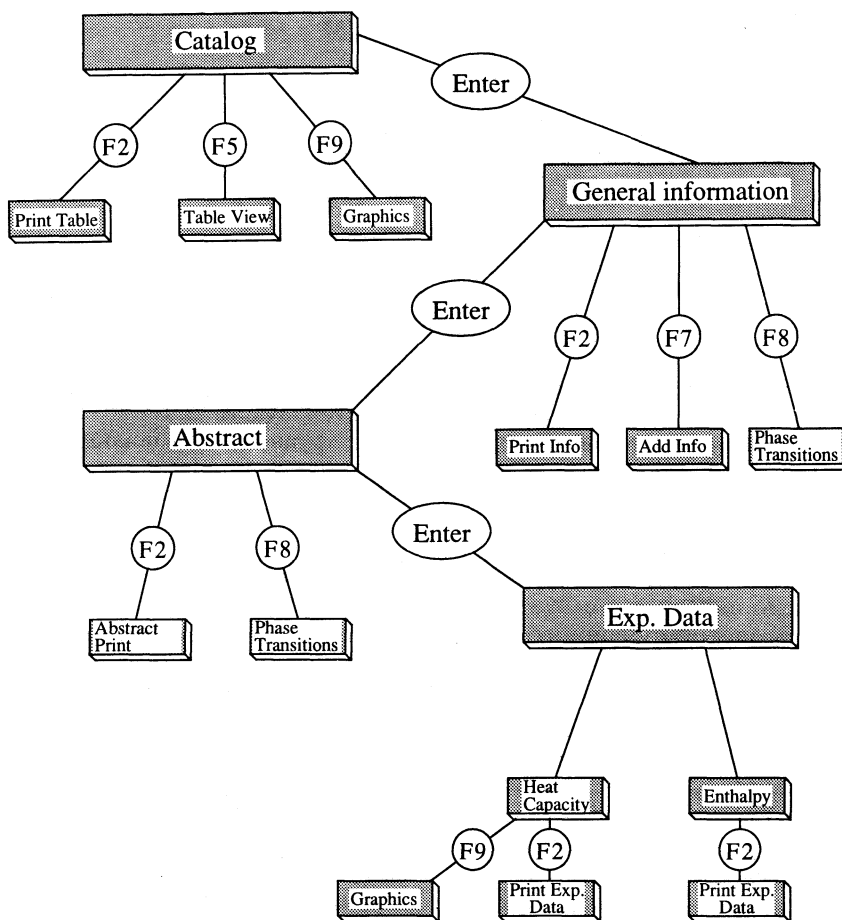
расчет сглаженной таблицы термодинамических функций теплоемкости $C_p^\circ(T)$, функции энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$ и энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ в интервале температур от 0 до 300 К.

Используя эти возможности, эксперт может выполнить критический анализ всех первичных данных, оценить погрешности термодинамических функций и рассчитать стандартную справочную таблицу для данного вещества в конденсированном состоянии для вышеупомянутого интервала температур.

Пользователь может получить на экране следующую информацию:

список веществ (каталог);

общие сведения о термодинамических свойствах для каждого вещества (структурный тип,



Принципиальная схема пользовательской части информационной системы ТЕРМОПЛЮС.

термодинамические функции при 298.15 К, ссылки на работы, использованные в обработке);

краткое описание каждой работы и таблицу первичных экспериментальных данных, полученных в этой работе, включая погрешность для каждой точки и информацию о фазовых переходах;

график теплоемкости от температуры для экспериментальных точек, полученных в каждой работе;

таблицу термодинамических функций, полученную в процессе анализа и обработки всех экспериментальных данных для данного вещества.

Система дает возможность распечатать всю численную информацию. В настоящее время ТЕРМОПЛЮС наполняется экспериментальной и библиографической информацией по редкоземельным металлам; в перспективе предполагается наполнять эту систему информацией для неорганических веществ и расширить температурный интервал на область выше 300 К до точки плавления.

Авторы весьма признательны д-ру Дэвиду Гарвину (США) за разрешение использовать программу сплайн-аппроксимации в системе ТЕРМОПЛЮС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thermodynamic Properties of Individual Substances. Fourth Edition / Ed. by L.V. Gurvich, I.V. Veyts, Ch.B. Alcock. V. 1. N.Y.: Hemisphere Publishing Corporation, 1989; V. 2. Hemisphere Publishing Corporation, 1991; V. 3. CRC Press, 1993.
2. Gurvich L.V., Iorish V.S., Chekhovskoi D.V., Yungman V.S. IVTANTHERMO. A Thermodynamic Data Base and Software System for the Personal Computer. User's Manual. CRC PRESS, 1993.
3. Gurvich L.V., Iorish V.S., Yungman V.S. // 12th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics. Joint Meeting with the 47th Calorimetry Conference. Program, Abstracts and Reports. Snowbird, Utah, USA. 16 - 21 August, 1992. P. 155.
4. Gurvich L.V., Marsh K.N., Iorish V.S. // Ibid. P. 156.
5. Chase M.W., Jr., Davies C.A., Downey J.R., Jr. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. Supplement № 1.
6. Hultgren R., Desai P.R., Hawkins D.T. et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the elements. Ohio: ASM, 1973.
7. Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Ohio, 1973.

ДИСКУССИИ

УДК 541.183

О “ДВУМЕРНОМ” ДАВЛЕНИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА
ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ГАЗ

© 1994 г. А. А. Лопаткин

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

Поступила в редакцию 08.02.94 г.

Рассмотрена одна из основных величин адсорбционной термодинамики – “двумерное” поверхностное давление на межфазной границе газ–твердое тело и его статистические аналоги в каноническом и большом каноническом ансамблях. Показаны главные трудности, возникающие при физической интерпретации этой величины, и возможные ошибки при ее использовании в термодинамических расчетах.

“Двумерное” давление – одна из основных характеристик адсорбционной фазы и входит во все уравнения состояния адсорбированного вещества. Вместе с тем, его физический смысл в случае межфазных границ газ–твердое тело оказывается неясным. Данная работа посвящена подробному рассмотрению как термодинамических (феноменологических), так и молекулярно-статистических моделей, с помощью которых определяется “двумерное” давление. При выяснении принципиальных вопросов мы ограничиваемся для простоты системой однокомпонентный газ–твердое тело, не рассматривая адсорбцию из газовых смесей и жидких растворов.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА

Понятие “двумерного” давления Φ (синонимы: “поверхностное давление” или “давление растекания”) было введено еще в начале века для межфазных границ флюид–флюид. Так называли разность поверхностных натяжений чистого растворителя и раствора, которая, в особенности для систем, где второй компонент практически нерастворим и нелетуч, может быть даже непосредственно измерена с помощью так называемых весов Ленгмюра (см., например, [1, 2]). При переходе к адсорбции газа (пара) на твердых адсорбентах понятие “двумерного” давления усложняется, а иногда вообще теряет всякую физическую наглядность (адсорбция на тонкопористых и, в особенности, на микропористых адсорбентах) и становится чисто формальным. Прямые измерения этой величины провести уже нельзя, а можно только рассчитать по формуле, которую часто называют по аналогии с флюидными границами уравнением Гиббса:

$$\Phi = RT \int_p^p \frac{\Gamma}{p} dp = RT \int_0^\Gamma \Gamma \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \Gamma} \right)_T d\Gamma, \quad (1)$$

где Φ – аналог “двумерного” давления, Γ – величина адсорбции газа (пара), p – равновесное давление, R – газовая постоянная, T – температура. Физический смысл, вкладываемый в величину Φ , зависит от принятой термодинамической модели адсорбционной системы и соответствующего ей формализма и связан, в частности, с определением адсорбции Γ – представляет ли она непосредственно измеряемую избыточную величину или это *полное содержание* адсорбируемого вещества в некотором приповерхностном слое или внутри микропор (см., например, [3, 4]). В зависимости от конкретных особенностей адсорбционной системы величина Γ может быть отнесена либо к единице поверхности, либо к единице массы адсорбента. Этим определяется размерность величины Φ . Основой для вывода (1) является *фундаментальное уравнение*, отражающее все особенности модели, и условия адсорбционного равновесия (см., например, [3]). Если строить термодинамическую модель адсорбционной системы газ–твердый адсорбент в соответствии со схемой экспериментального измерения адсорбции, а именно, с объемным методом [5], то поверхностное давление Φ оказывается связанным с величиной $\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ$ [3, 6], входящей в фундаментальное уравнение, в котором в качестве переменных фигурируют избыточные экстенсивные величины:

$$dU^s = TdS^s + \Delta\mu_A dm_A + \mu_a dm_a^s. \quad (2)$$

Здесь U^s и S^s – избыточные внутренняя энергия и энтропия, m_a^s – измеряемая (избыточная) величина адсорбции, μ_a – химический потенциал адсорбата, а μ_A и μ_A° – коэффициенты при dm_A (m_A – число молей или масса адсорбента) в исходном фундаментальном уравнении для всей адсорбционной системы в целом:

$$dU = TdS - pdV + \mu_A dm_A + \mu_a dm_a \quad (3)$$

и в уравнении для адсорбента в системе сравнения:

$$dU_A = TdS_A - pdV_A + \mu_A^\circ dm_A. \quad (4)$$

Из уравнения (2) и условия адсорбционного равновесия: $\mu_a = \mu_g$, где μ_g – химический потенциал газообразного адсорбата, следует [3], что в данном случае

$$\Delta\mu_A = -\frac{RT}{m_A} \int_0^p \frac{m_a^s}{p} dp. \quad (5)$$

Здесь предполагается, что газообразный адсорбат можно считать идеальным газом. Очевидно, $\Delta\mu_A < 0$. Видно, что (5) является частным случаем (1), а величина $\Delta\mu_A$ с точностью до знака и размерной константы совпадает с Φ . Обычно, однако, величине Φ придают более узкий смысл, ограничивая рассмотрение адсорбентами, для которых понятие поверхности A имеет физический смысл, так что $A = m_A s_{уд}$, где $s_{уд}$ – удельная поверхность адсорбента, и $\Gamma = m^s/A$.

Следуя Хиллу [7], величину μ_A часто называют “химическим потенциалом” адсорбента, т.е. μ_A и μ_A° – “химические потенциалы” твердого тела соответственно в контакте с адсорбатом (адсорбционное равновесие) и под действием “неадсорбирующегося” газа в системе сравнения. Такое название, однако, совершенно условно и основано лишь на формальном сходстве $\mu_A dm_A$ с обычным членом $\mu_i dm_i$ фундаментального уравнения для открытой гомогенной системы. Отметим, что член $\mu_A dm_A$ отражает изменение внутренней энергии системы в результате внесения в нее dm_A (dm_A – так называемый “физический дифференциал”) молей или грамм адсорбента в том же состоянии дисперсности, в котором он уже находится в адсорбционной системе (подробнее см. [7, 8]). Таким образом, формально уравнение (2) ограничено системами, содержащими дисперсный адсорбент. (О возможности расширения круга моделей см. ниже.)

Обычное определение химического потенциала, как и других парциальных мольных величин, подразумевает, что мы имеем дело с однородной системой бесконечной протяженности. В нашем же случае существенную роль играет межфазная поверхность, соответствующая границе гомогенной части и обладающая определенными свойствами, резко отличными от свойств объема зерен адсорбента. Поэтому производная $\mu_A = (\partial U / \partial m_A)_{S, V, m_a}$ должна зависеть как от объемных, так и от поверхностных свойств гранул твердого тела. И те, и другие изменяются при изменении соотношения количеств адсорбата (m_a) и адсорбента (m_A) в системе. Это разъяснение существенно, особенно когда требуется ввести оп-

ределение понятия “инертного” адсорбента – модель, широко используемая, например, в молекулярно-статистической теории адсорбции.

В этой модели предполагается, что объемные свойства адсорбента не изменяются под действием адсорбции, так что адсорбент является лишь источником адсорбционного поля, а изменения происходят на поверхности (межфазной границе), причем только со стороны адсорбата. Если бы величина μ_A представляла собой химический потенциал адсорбента в обычном смысле, то в случае “инертного” адсорбента должно было бы выполняться условие $\Delta\mu_A = 0$, и вся поверхностная специфика исчезла бы из уравнения (2). На самом деле из $\Delta\mu_A$ исключается только объемная составляющая, а остается разность $\Delta\mu_A^{(s)}$, связанная с особенностями распределения плотности адсорбированного вещества во внешнем поле у плоской поверхности или внутри пор (в частности, микропористого адсорбента). Существование распределения плотности приводит к тому, что давление в неоднородном слое адсорбата вблизи поверхности приобретает тензорный характер. В данной модели “двумерное” давление Φ можно, в принципе, выразить через компоненты тензора давления [4, 9, 10], а в простейших случаях (область Генри, плоская поверхность) и рассчитать его [3]. Это, наверное, единственная модель, где величина Φ имеет достаточно ясный физический смысл.

На самом деле в μ_A в общем случае необходимо учитывать оба фактора – и объемный, и поверхностный. Более того, в величину $\Delta\mu_A$, определяемую из эксперимента с помощью уравнения (5), как и во все входящие в это уравнение избыточные величины, автоматически включены все изменения, вызванные происходящими с адсорбентом и адсорбционной системой отклонениями от условий калибровки [3]. Начиная с работ Хилла [7], который указал на возможность разбиения μ_A на два слагаемых, многие авторы представляют μ_A (или аналогичную величину) в виде суммы двух вкладов (см., например, [8, 11 – 13]), т.е. предполагают, что можно записать

$$\mu_A = \mu_A^{(v)} + \mu_A^{(s)}, \quad (6)$$

где $\mu_A^{(v)}$ – вклад объема твердого тела в “химический потенциал” μ_A , а $\mu_A^{(s)}$ – вклад поверхности; соответственно

$$\mu_A^\circ = \mu_A^\circ(v) + \mu_A^\circ(s). \quad (7)$$

Несмотря на некоторое внешнее формальное сходство, не следует уподоблять μ_A (и μ_A°) так называемым “полным” химическим потенциалам (см., например, [14]), как иногда делают. Разбиение μ_A на составляющие в общем достаточно условно и неоднозначно, а вычисление отдельных составляющих практически неосуществимо.

Величину $\mu_A^{(s)}$ нередко связывают с поверхностным натяжением твердого тела, хотя, например, Шай, [13] предупреждает, что вводимая им величина σ на самом деле не является поверхностным натяжением, а представляет собой некую физически неопределенную величину, уточнять смысл которой нет необходимости. В случае микропористых адсорбентов [11, 12] считают хорошим приближением, когда вообще пренебрегают величиной $\mu_A^{(s)}$ ($\mu_A^{(s)} \equiv 0$), поскольку в твердом теле с очень узкими порами, пронизывающими весь объем, понятие поверхности теряет смысл.

Некоторые дополнительные формальные сложности возникают и при использовании модели слоя конечной толщины или полного содержания (подробное обсуждение см. в [4]). Таким образом, при практических расчетах следует пользоваться “суммарной” величиной $\Delta\mu_A$ (или Φ), учитывающей вклады все факторов, которые могут быть достаточно непростыми и не поддаваться количественному (и даже качественному) учету. Достаточно напомнить проблему определения поверхностного натяжения и поверхностной свободной энергии кристаллических твердых тел (а также их химического потенциала), на которую обращал специальное внимание еще Гиббс [15]. А разные способы разбиения μ_A относятся к попыткам модельного истолкования экспериментального “двумерного” давления.

В заключение данного раздела рассмотрим вопрос о том, возможно ли в принципе рассчитать изменение термодинамических свойств адсорбента, используя только изотермы адсорбции, измеренные при разных температурах. Такие попытки делались неоднократно (см., например, [16]). Подобная попытка была предпринята и в работе [17] (см. также [3, с. 118]). При этом за основу было взято известное термодинамическое соотношение:

$$\Delta\bar{H}_A = \bar{H}_A - \hat{H}_A^\circ = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta\mu_A}{T} \right) \right]_p. \quad (8)$$

Здесь все величины отнесены к единице массы адсорбента, $\bar{H}_A$ – парциальная удельная энтальпия адсорбента в адсорбционной системе, $\hat{H}_A^\circ$ – его удельная энтальпия в системе сравнения. Используя формулу (5) и общее определение изостерической теплоты, нетрудно показать [17], что

$$n_A \Delta\bar{H}_A = -\tilde{q}. \quad (9)$$

(Аналогичное соотношение было получено в [6].) Здесь n_A – масса адсорбента, $\tilde{q}$ – интегральная теплота адсорбции, причем

$$\Delta\bar{H}_A = \Delta\bar{U}_A + p(\bar{V}_A - \hat{V}_A^\circ). \quad (10)$$

Здесь p – равновесное давление адсорбата (и давление “неадсорбирующегося” газа в системе

сравнения), $\bar{V}_A$ – парциальный удельный объем адсорбента в адсорбционной системе, $\hat{V}_A^\circ$ – его удельный объем в системе сравнения. Член $p(\bar{V}_A - \hat{V}_A^\circ)$ учитывает работу изменения объема газа за счет изменения объема адсорбента в процессе адсорбции. Главный вывод [17] о том, что “интегральная теплота адсорбции, взятая с обратным знаком, равна изменению энтальпии адсорбента, которое происходит в результате взаимодействия с адсорбированным газом” [3, с. 119], на самом деле некорректен. И ошибка заключается в том, что величина $\Delta\mu_A$ приписана только вкладу объема адсорбента, в то время как она учитывает также все изменения, происходящие на межфазной границе. Поэтому полученный результат можно считать тривиальным и не решающим поставленную задачу: интегральная теплота и должна включать в себя все тепловые эффекты, которые сопровождают как изменения свойств массы адсорбента, так и перераспределение вещества в поле вблизи его поверхности в результате адсорбции. Таким образом, строго разделить различные вклады в суммарный тепловой эффект в рамках последовательного термодинамического подхода, не прибегая к дополнительным экспериментам, принципиально невозможно.

МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Хорошо известно, что молекулярно-статистические модели адсорбции по необходимости более грубы, чем термодинамические. Главная причина заключается в том, что очень трудно на молекулярном уровне построить достаточно реалистическую модель твердого адсорбента и учесть те изменения, которые в нем происходят под действием адсорбции. Поэтому в подавляющем числе работ явно или неявно используется модель “инертного” адсорбента (см. выше), и таким образом сумма по состояниям, относящаяся к адсорбенту, выпадает из всех получающихся в статистике формул. Попытки усовершенствовать подход к описанию адсорбента делались неоднократно (см., например, [18]), но они сталкиваются с очень большими трудностями. Кроме того, результаты расчетов (в частности, фоновый спектр твердого тела) обычно не с чем сравнить, поскольку соответствующие эксперименты редки. Ниже рассматривается молекулярно-статистический подход к определению поверхностного давления с использованием канонического и большого канонического ансамблей.

Поскольку адсорбент считается неизменным, рассчитываемая величина $\hat{\Phi}$ (статистический аналог термодинамической величины Φ) содержит только “поверхностную” составляющую. Фактически мы рассматриваем полубесконечный адсорбент с плоской поверхностью, на которой

выделен участок с переменной площадью A , где происходит адсорбция. Это соответствует модели так называемого “компактного” адсорбента. При переходе к пределу $N_A \rightarrow \infty$ (N_A – число частиц адсорбента) можно принять, что усредненное возмущение в объеме адсорбента, вызванное присутствием на его поверхности адсорбированных молекул, становится пренебрежимо малым. Действительно, член $\Delta\mu_A^{(v)} m_A$ – результат интегрирования уравнения (2) с учетом только объемного вклада в $\Delta\mu_A$ – с увеличением m_A или N_A должен стремиться к константе, которая определяет постоянный (при данных условиях) вклад $\Delta\mu_A^{(v)}$ в $\Delta\mu_A$ от полубесконечного адсорбента. Последующее приращение массы адсорбента (dm_A) производится со стороны, противоположной по отношению к свободной поверхности. Таким образом, $\Delta\mu_A^{(v)} m_A \rightarrow \text{const}$ при $m_A \rightarrow \infty$, что возможно, только если $\Delta\mu_A^{(v)} \rightarrow 0$, т.е. в пределе $\Delta\mu_A^{(v)} = \mu_A^\circ(v)$. В случае микропористых адсорбентов – цеолитов – рассматривается бесконечный кристалл с регулярной пористой структурой. Свойства твердого каркаса считаются неизменными, не зависящими от адсорбции (в отличие от термодинамического подхода, см. выше). Это допущение обычно (за исключением [18]) используется во всех молекулярно-статистических расчетах термодинамических характеристик адсорбции на цеолитах [3].

Канонический ансамбль

Построение канонического ансамбля адсорбционных систем, определенных в соответствии с объемным методом измерения адсорбции, описано в [19] (см. также [3]). При выводе выражения для $\hat{\Phi}$ будут использованы следующие величины:

1) каноническая сумма для N частиц газа в поле адсорбента

$$Q_N = Z_N j_a^N / N! \Lambda^{3N}, \quad (11)$$

где Z_N – соответствующий конфигурационный интеграл, j_a – сумма по состояниям для внутренних степеней свободы молекулы адсорбата, Λ – так называемая длина тепловой волны де-Бройля, связанная с поступательной суммой по состояниям,

$$\Lambda = h / (2\pi m k T)^{1/2}; \quad (12)$$

2) каноническая сумма для N° частиц газа в системе сравнения (газ считается идеальным)

$$Q_{N^\circ} = j_g^{N^\circ} V_a^{N^\circ} / N^\circ! \Lambda^{3N^\circ}, \quad (13)$$

j_g – сумма по состояниям для внутренних степеней свободы молекулы в газе, V_a – “мертвый объем” адсорбционной ампулы [3, 5];

3) сумма по состояниям молекулы в идеальном газе

$$Q_1^\circ = j_g V_a / \Lambda^3; \quad (14)$$

4) химический потенциал газа, отнесенный к одной частице,

$$\mu_g = -kT \ln(Q_1^\circ / N^\circ); \quad (15)$$

5) статистический аналог избыточной свободной энергии F^s :

$$\hat{F}^s = -kT \ln \frac{Q_N}{Q_{N^\circ}} \equiv \hat{U}^s - T \hat{S}^s = -\hat{\Phi} A + \mu_a N^s \quad (16)$$

($\hat{U}^s$ и $\hat{S}^s$ – соответствующие статистические аналоги избыточных внутренней энергии и энтропии); уравнение (16) получается из проинтегрированного аналога уравнения (2);

6) избыточное число частиц (адсорбция)

$$N^s = N - N^\circ. \quad (17)$$

Кроме того, обычно делается допущение, что в случае физической адсорбции $j_a = j_g = j$. Из приведенных формул следует, что

$$\hat{\Phi} = \frac{kT}{A} N^s + \frac{kT}{A} \left[\ln Z_N + N \ln \frac{\rho_g^\circ}{N} \right], \quad (18)$$

где $\rho_g^\circ = N^\circ / V_a$ – плотность однородного газа в системе сравнения. Первый член в правой части (18) соответствует уравнению состояния идеального “двумерного” газа. Следовательно, второе слагаемое можно рассматривать как поправку на неидеальность “двумерного” газа. С помощью приведенного в [3, 19] общего уравнения изотермы адсорбции для описываемой модели можно преобразовать (18) и записать в виде

$$\hat{\Phi} = \frac{kT}{A} N^s + \frac{kT}{A} \ln \frac{(Z_{N-1})^N}{(Z_N)^{N-1}}. \quad (19)$$

В области Генри $Z_N = Z_1^N$ и $Z_{N-1} = Z_1^{N-1}$, поэтому второе слагаемое в (19) обращается в нуль, и мы получаем уравнение состояния идеального “двумерного” газа. Отметим, что уравнение (19), взятое из молекулярно-статистической модели, часто используется также в термодинамических расчетах, где $\hat{\Phi}$ заменяется на Φ , N^s – на m^s и k – на R :

$$\Phi = \frac{RT}{A} m^s = \Gamma RT. \quad (20)$$

При этом, однако, следует иметь в виду, что величины $\hat{\Phi}$ и Φ не тождественны по физическому смыслу (то же относится и ко всем статистическим аналогам термодинамических величин). Величина Φ , определяемая с помощью экспериментальной адсорбции m^s , должна включать “объемную

составляющую" изменения $\Delta\mu_A$, а также ряд других факторов, связанных с особенностями адсорбционного эксперимента.

Большой канонический ансамбль

Для корректного вывода выражения для $\hat{\Phi}$ через большие статистические суммы адсорбционной системы и системы сравнения используем следующий путь (отличный от приведенного в [3]). Прежде всего примем, что число частиц адсорбента N_A – величина постоянная, т.е. системы открыты только по отношению к молекулам адсорбата. Тогда сумма по состояниям Ξ для адсорбционной системы запишется в виде

$$\begin{aligned}\Xi &= Q_A \exp\left(\frac{\mu_A N_A}{kT}\right) \sum_N Q_N \lambda^N = \\ &= Q_A \exp\left(\frac{\mu_A N_A}{kT}\right) \sum_N Z_N \frac{\zeta^N}{N!}.\end{aligned}\quad (21)$$

Здесь Q_N – каноническая сумма по состояниям для адсорбента, λ – абсолютная активность и ζ – активность газа (см., например, [3]). Такие суммы, в которых суммирование проводится только по числу частиц одного из компонент, часто называют "полубольшими" статистическими суммами.

Сумма по состояниям для системы сравнения Ξ° равна

$$\Xi^\circ = Q_A^\circ \exp\left(\frac{\mu_A^\circ N_A}{kT}\right) \sum_{N^\circ} Q_{N^\circ} \lambda^{N^\circ}.\quad (22)$$

Здесь Q_A° – каноническая сумма по состояниям адсорбента в системе сравнения. Поделим (21) на (22):

$$\begin{aligned}\frac{\Xi}{\Xi^\circ} &= \frac{Q_A}{Q_A^\circ} \exp\left(\frac{N_A \Delta\mu_A}{kT}\right) \sum_N Z_N \frac{\zeta^N}{N!} / \sum_{N^\circ} Q_{N^\circ} \lambda^{N^\circ} = \\ &= \exp\left(\frac{N_A \Delta\mu_A}{kT}\right) \Xi_a^s.\end{aligned}\quad (23)$$

Здесь учтена "инертность" адсорбента ($Q_A = Q_A^\circ$) и введено обозначение Ξ_a^s – избыточная большая статистическая сумма адсорбата – для отношения двух сумм:

$$\sum_N Z_N \frac{\zeta^N}{N!} / \sum_{N^\circ} Q_{N^\circ} \lambda^{N^\circ} = \Xi_a / \Xi_a^\circ \equiv \Xi_a^s.\quad (24)$$

Суммы по состояниям Ξ и Ξ° равны по определению. Действительно,

$$\ln \Xi = \frac{pV}{kT}, \quad \ln \Xi^\circ = \frac{pV^\circ}{kT}.$$

Согласно условиям модели (имитация объемного метода измерения адсорбции), $V = V^\circ$. Таким образом,

$$\exp\left(\frac{N_A \Delta\mu_A}{kT}\right) \Xi_a^s = 1,\quad (25)$$

или

$$-\frac{N_A \Delta\mu_A}{kT} = \frac{\hat{\Phi} A}{kT} = \ln \Xi_a^s.\quad (26)$$

Отсюда

$$\hat{\Phi} = \frac{kT}{A} \ln \Xi_a^s.\quad (27)$$

Но в случае идеального газа [3]

$$\sum_{N^\circ} Q_{N^\circ} \lambda^{N^\circ} = \sum_{N^\circ} \frac{Q_1^\circ}{N^\circ!} \lambda^{N^\circ} = \exp(Q_1^\circ \lambda) = \exp\langle N^\circ \rangle,\quad (28)$$

где $\langle \rangle$ – знак усреднения по большому каноническому ансамблю. Поэтому

$$\hat{\Phi} = \frac{kT}{A} \ln \Xi_a - \frac{\langle N^\circ \rangle kT}{A}.\quad (29)$$

В области Генри имеем

$$\ln \Xi_a = \ln \sum_N Z_N \frac{\zeta^N}{N!} = Z_1 \zeta = Z_1 \frac{\langle N^\circ \rangle}{V_a},\quad (30)$$

поскольку для идеального газа $\zeta = p/kT = \langle N^\circ \rangle/V_a$, а величина ζ для газа в адсорбционной системе равна активности газа в системе сравнения (условие адсорбционного равновесия, см., например, [20]). Но в области Генри справедливо также соотношение, которое следует из равенства химических потенциалов (канонический ансамбль, [3]):

$$V_a/N^\circ = Z_1/N,\quad (31)$$

поэтому

$$\hat{\Phi} = \frac{kT}{A} (\langle N \rangle - \langle N^\circ \rangle) = \frac{kT}{A} \langle N^s \rangle,\quad (32)$$

т.е. снова получили уравнение состояния "двумерного" идеального газа.

Отметим в заключение одну особенность большого канонического ансамбля. Избыточная большая статистическая сумма связана с избыточным большим потенциалом Ω^s следующим соотношением:

$$\Omega^s = -kT \ln \Xi_a^s,\quad (33)$$

а

$$d\Omega^s = -d(kT \ln \Xi_a^s) = -S^s dT - \hat{\Phi} dA - N^s d\mu_a,\quad (34)$$

откуда

$$\hat{\Phi} = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi_a^s}{\partial A} \right)_{T, \mu_a} \quad (35)$$

Уравнение (35) интересно сравнить с (27). Конечно, в общем случае ни с помощью (27), ни с помощью (35) нельзя рассчитать $\hat{\Phi}$ без некоторых дополнительных приближений и допущений (например, использования решеточных моделей). В принципе, для вычисления $\hat{\Phi}$ по уравнениям (27) и (35) можно применить математическое моделирование в большом каноническом ансамбле (метод Монте-Карло или метод молекулярной динамики).

Отдельную проблему представляет исследование "двумерных" фазовых переходов, где Φ (или $\hat{\Phi}$) также играет очень существенную роль, но этот вопрос мы здесь рассматривать не будем.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что в представленном рассмотрении был использован единый подход, неизменно оперирующий избыточными величинами – аналогами тех, которые можно рассчитать из данных адсорбционного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М.; Л.: Гос. изд-во технико-теор. лит., 1947. 552 с.
2. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 290 с.
3. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
4. Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2315.
5. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии // Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 316 с.
6. Tuskodi R.J. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 10. P. 1647.
7. Хилл Т.Л. // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 276 - 327.
8. Schay G. // Journ. Collod & Interface Sci. 1971. V. 35. № 2. P. 254.
9. Steele W.A. The Interaction of Gases with Solid Surfaces. L.: Pergamon Press, 1974. 349 p.
10. Стил В.А. // Межфазовая граница газ-твердое тело / Под ред. Э. Флада. Пер. под ред. А.В. Киселева. М.: Мир, 1970. С. 260 - 315.
11. Беринг Б.П., Майерс А.Л., Серпинский В.В. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. С. 119.
12. Серпинский В.В. // Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов / Под ред. М.М. Дубинина. Ташкент: ФАН, 1978. С. 37.
13. Schay G. // Pure & Appl. Chem. 1976. V. 48. P. 393.
14. Гуггенгейм Э. Современная термодинамика. М.; Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1941. 188 с.
15. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
16. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
17. Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 8. С. 2116.
18. Куценко Г.Д. Молекулярная динамика адсорбции на микропористых адсорбентах с регулярной структурой: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Одесса: ОГУ им. И.И. Мечникова, 1991.
19. Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 2009.
20. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 612 с.

ДИСКУССИИ

УДК 621.036.7;621.7

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭМПИРИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 1994 г. В. Ю. Воскресенский

Московский государственный заочный институт пищевой промышленности

Поступила в редакцию 18.10.93 г.

Обсуждены выводы известных публикаций о том, что свойство транзитивности теплового равновесия в качестве нулевого постулата недостаточно для обоснования понятия температуры, принятого в классической термодинамике, и что поэтому необходимо ввести независимый дополнительный постулат. Второму из этих выводов противопоставлено доказательство, отрицающее необходимость в новом постулате.

В соответствии с публикациями [1, 2] и др., принято считать, что свойство транзитивности теплового равновесия в качестве нулевого начала термодинамики равносильно утверждению о существовании эмпирической температуры как функции, равные значения которой служат необходимым и достаточным условием теплового равновесия систем. Однако с появлением публикаций [3, 4], и обзора [5] выяснилась иная логическая связь между свойством транзитивности и определением температуры, а именно, было доказано, что первое само по себе недостаточно для строгого вывода второго. В подтверждение приведен простой контрпример. Пусть P_i, P_j – координаты состояния систем, и пусть условия равновесия систем i и j имеют вид

$$F_{ij}(P_i, P_j) \equiv a_{ij}[t_i(P_i) - t_j(P_j)]^2 + b_{ij}[\tau_i(P_i) - \tau_j(P_j)]^2 = 0,$$

где a_{ij} и b_{ij} – константы, а t_i и τ_i – функции состояния P_i соответствующей системы. Очевидно, что при $b_{ij}/a_{ij} = \text{idem}$ для всех i, j любые два из уравнений равновесия обуславливают третье. Но при этом существуют не одна, а две “температуры” t и τ , так как эти условия равновесия эквивалентны уравнениям

$$t_i(P_i) = t, \quad \tau_i(P_i) = \tau,$$

где t и τ – функции состояния, например, термометрического тела.

Таким образом, было установлено, что одним только свойством транзитивности не исключается существование наряду с температурой t другой функции τ , не зависящей однозначно от температуры, но принимающей также равные значения при тепловом равновесии систем. Тем самым допускается равенство температур и при отсутствии теплового равновесия систем.

На основании этих результатов был сделан вывод о существовании в классической термодинамике дополнительного постулата, по которому степень свободы k диатермической термически

однородной системы равна единице. Этим устраняется неопределенность в численности x независимых друг от друга функций теплового равновесия, поскольку $x \leq k$.

Цель данной работы – устранение указанной неопределенности, но без привлечения дополнительных постулатов.

Действительно, поскольку 1) принципом транзитивности устанавливается одинаковая совокупность $x \geq 1$ функций теплового равновесия всех систем без адиабатных перегородок и поскольку 2) численность этих функций как независимых друг от друга величин не может быть больше числа k координат состояния диатермической системы, т.е. $x \leq k$, то достаточно установить хотя бы один опытный факт, по которому диатермическая система имеет $k = 1$, чтобы убедиться в равенстве $x = 1$.

Таким опытным фактом является, например, зависимость состояния газового объема V в диатермической оболочке ($V = \text{const}$) от единственной координаты – давления.

Тем самым условие $x = 1$ доказано, т.е. доказана единственность эмпирической температуры как функции, равные значения которой служат необходимым и достаточным условием теплового равновесия систем, причем доказана без привлечения постулата, дополняющего нулевое начало термодинамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Caratheodory C. // Math. Annal. 1909. В. 67. № 3. S. 355.
2. Born M. // Phys. Z. 1921. В. 22. S. 218, 249, 282.
3. Landsberg P.T. // Pure and Appl. Chem. 1970. V. 22. P. 215.
4. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. М.: Л.: ГИТТЛ, 1952.
5. Петров Н., Бранков Й. Современные проблемы термодинамики: Пер. с болг. М.: Мир, 1986. 288 с.

ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ТАТЕВСКИЙ

(к 80-летию со дня рождения)

5 ноября 1994 г. исполняется 80 лет заслуженному деятелю науки и техники Российской Федерации, профессору Московского университета Владимиру Михайловичу Татевскому, одному из наиболее выдающихся физикохимиков нашей страны, создателю крупной школы специалистов в области молекулярной спектроскопии, строения молекул и теоретической химии.

В 1933 г. В.М. Татевский поступает на химический факультет Московского университета. Одновременно он получает повышенную математическую подготовку, выполняя учебный план первых лет обучения на отделении математики механико-математического факультета МГУ. Окончив университет, В.М. Татевский поступает в аспирантуру Физико-химического института им. Л.Я. Карпова. В 1941 - 1943 гг. работает начальником цеха на оборонном заводе в Томске, в 1943 г. возвращается в Москву, защищает кандидатскую диссертацию и продолжает научную деятельность в Московском университете, занимая последовательно должности ассистента, доцента и профессора кафедры физической химии химического факультета. В 1951 г. он защищает докторскую диссертацию, посвященную расчетам физико-химических свойств углеводов.

В 1953 г. В.М. Татевский организует лабораторию молекулярной спектроскопии, которая вернула свою работу в новом здании университета на Ленинских горах. Возглавляя комиссию по оптическому оборудованию, он принимает большое участие в разработке нового спектрального оборудования, совершенствовании уже имеющихся моделей и оснащении университета приборами для оптических исследований (такие приборы далее были поставлены в 25 других университетов страны). Он проводил очень большую научно-организационную работу и в последующие годы, будучи заместителем декана факультета по научной работе, членом Ученого совета факультета, членом различных комиссий по оснащению факультета приборами и оборудованием.

В.М. Татевский – талантливый педагог, создатель оригинального курса “Строение молекул”, который он читал на химическом факультете МГУ с 1949 г., постоянно улучшая и модернизируя его. Этот курс был издан в 1977 г. Им подготовлено более 40 кандидатов химических и физико-математических наук, 17 его учеников стали докторами наук, среди них заслуженный деятель науки Российской Федерации, заведующий кафедрой

физической химии профессор Ю.А. Пентин, профессора П.А. Акишин, Л.В. Вилков, Е.Ю. Галашин, А.В. Иогансен, А.А. Мальцев, В.П. Спирidonов, Н.Ф. Степанов, Куак Данг Чеу и многие другие.

В.М. Татевским опубликовано более 300 научных работ в области физической химии, аналитической механики и математики, в том числе девять монографий (одна из них переведена на английский, а другая – на немецкий язык) и три учебных пособия. Монографии “Квантовая механика и теория строения молекул”, “Теория строения и физико-химических свойств молекул и веществ” и др. представляют результаты творческого осмысления автором современного состояния науки в этой области. Под его редакцией и с его примечаниями изданы переводы книг таких известных специалистов по молекулярной спектроскопии, как Г. Герцберг (лауреат Нобелевской премии, с которым у В.М. Татевского сохраняется творческая связь и по сей день), Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс, С. Мидзусима и др.

Круг научных интересов В.М. Татевского очень широк. Он хорошо известен как первоклассный экспериментатор в области молекулярной спектроскопии и как выдающийся теоретик, внесший большой вклад в учение о строении молекул.

В.М. Татевский и его сотрудники впервые выполнили обширные и систематические исследования электронных, колебательных и вращательных спектров двух- и многоатомных молекул, внесли большой вклад в изучение внутреннего вращения и поворотной изомерии молекул. Вместе с П.А. Акишиным, Е.Г. Трещевой и др. им изучены спектры комбинационного рассеяния нескольких сотен углеводов и родственных соединений, установлены закономерности в интенсивностях спектральных полос, в проявлениях характеристичности частот и форм колебаний для многих фрагментов молекул. В.М. Татевский – составитель и редактор известного справочника “Физико-химические свойства углеводов”. Совместно с А.А. Мальцевым им выяснена природа зеленого свечения соединений бора, изучен спектр испускания молекулы BO_2 и др.

В.М. Татевскому принадлежит большая заслуга в развитии теории строения молекул на основе как классического, так и квантово-механического подходов. В рамках классической теории

химического строения он впервые сформулировал принципы последовательной классификации структурных фрагментов молекул и предложил конкретные способы их осуществления, установил ряд закономерностей в геометрической конфигурации молекул и их фрагментов, а также в изменениях физико-химических свойств молекул в рядах. Вместе с сотрудниками он получил уравнения, позволяющие рассчитывать и предсказывать термодинамические, электрические и др. свойства множеств веществ, в том числе еще не синтезированных химиками. Эти методы расчета нашли широкое применение не только в нашей стране, но и за рубежом.

В.М. Татевским впервые дана последовательная квантово-механическая интерпретация основных понятий классической теории химического строения, таких как атомы в молекуле, химические связи и др. Им впервые введено разбиение пространства молекулы на непересекающиеся области, отвечающие отдельным атомам, введены критерии, позволяющие выделить в энергии молекулы и других ее свойствах составляющие, отвечающие атомам и парам атомов, рассмотрена квантово-механическая структура этих составляющих для различных геометрических конфигураций ядер молекулы. Данная работа активно продолжается вплоть до настоящего времени.

В аналитической динамике В.М. Татевский впервые ввел наряду с функциями Лагранжа и Гамильтона две новые характеристические функции и получил соответствующие формы уравнений движения. Им установлена также новая форма характеристического уравнения в теории малых колебаний системы точечных масс, совместно с Г.С. Коптевым развита теория линейных неравенств и показана плодотворность ее использования в физике и химии.

Многие годы В.М. Татевский возглавлял в качестве научного руководителя крупные хозяйственные работы (в том числе с НПО "Энергия") по расчету физико-химических свойств соедине-

ний, прогнозированию наиболее перспективных топлив и их направленному синтезу. За участие в работе по созданию первого искусственного спутника Земли в 1957 г. он был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

Усилиями В.М. Татевского в его лаборатории была организована сильная экспериментальная группа, получившая большое число прецизионных данных по молекулярным постоянным малоатомных молекул как в основном, так и в возбужденных состояниях. Многие из них вошли в справочные издания и в банки данных высшего уровня достоверности (например, банк ИВТАНТЕРМО). Им была создана на факультете теоретическая группа, со временем превратившаяся в наиболее сильный коллектив в стране, занимающийся методическими проблемами и неэмпирическими квантово-химическими расчетами строения и динамики превращений малых молекул. Все эти направления развития лаборатории оказались возможными благодаря исключительно острому, самобытному уму и высоким организационным способностям В.М. Татевского.

Вклад В.М. Татевского в науку далеко не исчерпывается приведенным выше. И по настоящее время он ведет активную научную работу, сохраняя, как и в прежние годы, остроту мышления, критическое отношение к научной информации и весьма серьезный интерес к фундаментальным научным проблемам глобального, философского плана. По-существу, он принадлежит к той немногочисленной категории работников науки, которые являются лидерами процесса развития научного знания. Пожелаем же Владимиру Михайловичу и далее с присущим ему творческим огнем продолжать работать, готовить новые поколения ученых, увлекать их своим примером и своим страстным отношением к науке.

Редколлегия "Журнала физической химии"
Химический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова

НИКОЛАЙ ФЕДОРОВИЧ СТЕПАНОВ

(к 60-летию со дня рождения)

21 сентября 1994 г. академику Российской академии естественных наук Николаю Федоровичу Степанову исполнилось 60 лет. Николай Федорович окончил химический факультет МГУ в 1957 г. и с тех пор его научная и педагогическая деятельность неразрывно связана с Московским государственным университетом. Со времени поступления в аспирантуру он стал работать в лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета МГУ под руководством профессора В.М. Татевского, с первых дней своей научной деятельности выполняя исследования в новой в то время области – использовании методов квантовой механики для развития теоретических представлений о строении молекул и созданию новых вычислительных методов исследований в физической химии. Среди первых научных достижений Н.Ф. Степанова – цикл работ, посвященных квантово-механическому обоснованию и методике построения численно-устойчивых аддитивных схем разных уровней, широко используемых для оценок термодинамических и физико-химических свойств веществ. В это же время Н.Ф. Степанов активно начинает заниматься педагогической работой. Во многом благодаря его усилиям за последние 30 лет на химическом факультете МГУ было подготовлено много специалистов физико-химиков, известных сейчас в ведущих химических, физических и биологических исследовательских центрах в нашей стране и за рубежом.

Многие годы Н.Ф. Степанов читает уникальные курсы и спецкурсы по основным современным разделам квантовой механики многочастичных систем и квантовой химии. Он читает общий курс лекций по строению молекул и квантовой химии. Аналогичные курсы прочитаны им во многих университетах России, а также в университетах Японии и Индии. Под его руководством защищено более 20 кандидатских диссертаций, четверо его учеников стали докторами наук. Ученики Н.Ф. Степанова возглавляют сильные теоретические группы в нашей стране и за рубежом. Практически все сотрудники Н.Ф. Степанова воспитаны им со студенческих лет.

В середине 60-х годов на основе первых выпускников физико-химической группы Н.Ф. Степанов создает исследовательский коллектив, деятельность которого в основном посвящается развитию квантовой теории строения молекул, разработке неэмпирических методов расчета молеку-

лярных свойств. В этой группе, преобразованной в 1988 г. в лабораторию строения и квантовой механики молекул, впервые в нашей стране были поставлены систематические исследования молекулярной структуры и физико-химических свойств молекул неэмпирическими (*ab initio*) методами. Более 25 лет под руководством Н.Ф. Степанова создаются уникальные методики, системы квантово-химических программ, позволившие не только решить ряд важных прикладных задач (например, отнесение колебательных спектров молекул оксидов бора и алюминия), но и получить ответ на принципиальные вопросы теории электронной структуры и строения молекул. В частности было показано, что для большого количества молекулярных состояний многоконфигурационный состав волновых функций меняется при изменении геометрической конфигурации, введены представления об электронной нежесткости.

В 1967 г. Н.Ф. Степанов работал в Институте квантовой химии у П.О. Левдина (г. Уппсала, Швеция). Эта стажировка оказала большое влияние как на формирование его интересов, так и на уровень преподавания квантовой химии в МГУ. Начатые в Уппсале Николаем Федоровичем теоретические работы по использованию формализма приведенной резольвенты и различных нетривиальных форм теории возмущений в задачах квантовой химии были развиты им и его учениками на кафедре физической химии МГУ, и применены к задачам теории колебательно-вращательных спектров молекул. Конечномерные аналоги методик квантовой теории рассеяния легли в основу большого цикла работ по теории обратной колебательной задачи и подчас неожиданным образом сближали традиционно различающиеся разделы науки.

Под руководством Н.Ф. Степанова создаются новые методы и разрабатывается теория структурной нежесткости молекул, предлагаются новые модели решения динамических ядерных задач для систем, характеризующихся большими амплитудами колебаний, развиваются различные формы адиабатических и неадиабатических молекулярных движений. Большое внимание начинает уделять Н.Ф. Степанов и его сотрудники методам анализа динамики внутримолекулярных движений, а также излучательных и безызлучательных

переходов, исследованиям корреляционных эффектов.

Творческий путь Н.Ф. Степанова – это путь ученого, отдающего все свои силы развитию науки. Н.Ф. Степанов – талантливый и энциклопедически образованный ученый мирового уровня, прекрасный педагог, отзывчивый и чуткий человек, что не мешает ему быть принципиальным и требовательным, прежде всего, к себе. Он много сил отдает различным научным консультациям, является активным членом специализированных советов по физической химии и химической физике, входит в редколлегии “Журнала физической химии”, “International Journal of Quantum Chemistry”, Химической энциклопедии; редактирует раздел “Строение молекул и кван-

товая химия” в реферативном журнале “Химия”. Н.Ф. Степанов – автор пяти монографий и множества интересных статей и обзоров в научных журналах.

Все, кто знает Николая Федоровича, не могут не восхищаться его талантом, исключительной работоспособностью, целеустремленностью и преданностью науке. Мы желаем ему все той же присущей ему настойчивости, ясности и четкости мысли, а также дальнейшей плодотворной работы в науке и образовании.

Редколлегия “Журнала физической химии”

*Химический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова*

Сдано в набор 01.06.94 г.

Подписано к печати 22.08.94 г.

Формат бумаги $60 \times 88 \frac{1}{8}$

Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 191 тыс.

Уч.-изд. л. 24.8

Бум. л. 12.0

Тираж 788 экз.

Зак. 1703