

Том 70, Номер 4

Апрель 1996

ISSN 0044-4537

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

МАИК "НАУКА"



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 70 № 4 1996 Апрель

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.И. Шимулис

Ответственный секретарь
В.В. Громов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США), О. Гошински (Швеция),
Ж.-А. Дальмон (Франция), Э. Дриоли (Италия),
Е. Ковач (Швейцария), У.А. Стилл (США),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

Азатян В.В., Алфимов М.В., Болдырев В.В., Варгафтик М.Н.,
Громов В.В., Грязнов В.М., Даванков В.А., Жулин В.М.,
Изотов А.Д., Кузнецова Е.М., Лебедев Я.С., Лопаткин А.А.,
Лунин В.В., Мясников И.А., Пармон В.Н., Пентин Ю.А.,
Полторак О.М., Розовский А.Я., Симонов А.П., Смирнова Н.А.,
Степанов Н.Ф., Тимашев С.Ф., Чижков В.П., Шимулис В.И.

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"
Издательство "Наука"

СОДЕРЖАНИЕ

Том 70, номер 4, 1996

Развитие бидисперсной сорбционно-кинетической модели микронеоднородных сред <i>П. П. Золотарёв</i>	583
---	-----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теплота растворения CsClO_4 в смесях воды с гликолями <i>Н. Г. Манин, А. П. Красноперова, В. П. Королев</i>	591
Стандартная энтальпия образования $\text{BaCu}_{1+x}\text{O}_{2+y}$ <i>А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова, Н. В. Зайцева, М. Л. Ковба</i>	596
Термодинамические свойства расплавов железо–марганец–кремний <i>А. И. Зайцев, Б. М. Могульников</i>	599
Теплоемкость и термодинамические функции стеклообразных фаз $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_3$ и $\text{GeAs}_2\text{SeTe}_3$ в интервале 55–320 К <i>М. М. Асадов, О. М. Алиев, С. Р. Гаджиева</i>	607
Кислородная нестехиометрия в соединении $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$ <i>М. В. Патракеев, И. А. Леонидов, А. А. Лахтин, Э. Б. Митберг, В. Л. Кожевников</i>	611
Влияние состава, нестехиометрии и температуры на парциальное давление азота над нитридами и карбонитридами переходных металлов <i>А. И. Гусев</i>	616
О связи между коэффициентами активности и параметрами ассоциации для бутанола-1 и гексанола-1 <i>Б. Я. Стуль, Б. Б. Чесноков</i>	622
Термохимия растворов VOCl_3 в хлороводородной кислоте <i>В. П. Васильев, П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева</i>	625

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика комплексообразования иммобилизованных на поливиниловом спирте природных порфиринов с солями металлов в воде и ее смесях с уксусной кислотой <i>А. Г. Говоров, А. Б. Корженевский, О. И. Койфман</i>	628
Моделирование реакций со степенной кинетикой на пористых гранулах катализатора <i>В. В. Андреев, Н. И. Кольцов</i>	632
Реакция метанирования оксидов углерода на алюмотехнециевых катализаторах <i>Н. М. Панич, Т. А. Лагутина, Г. Н. Пирогова</i>	636
Механизм образования молекулярного азота при разложении азидов свинца <i>А. В. Ханефм</i>	639

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Структурно-динамические свойства водных растворов HNO_3 <i>В. С. Сперкач, Ю. П. Скларов</i>	643
К термодинамике растворов неэлектролитов <i>В. А. Дуров, И. Ю. Шилов</i>	647
Диффузия броуновских частиц в критической области расслаивания раствора α, α' -лутидин–вода <i>Г. И. Пожарская, С. П. Самохин, В. П. Скрипов</i>	652

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Моделирование структуры жидкого кремния методом молекулярной динамики <i>В. М. Глазов, Л. М. Павлова, К. В. Резонтов</i>	655
Общий феноменологический подход к трактовке низкочастотных колебательных спектров жидкостей <i>Н. Г. Бахшиев, В. С. Либов</i>	663
О применимости молекулярных методов для расчета атомов с открытыми оболочками <i>Г. Т. Климко</i>	667
Корреляции структура–свойство с использованием теории графов <i>М. Г. Виноградова, Ю. Г. Папулов, В. М. Смоляков, М. Н. Салтыкова</i>	675
Диссоциативное возбуждение Rb в столкновениях электронов с молекулами RbBr <i>Ю. М. Смирнов</i>	681
Формализм Лиувилля в квантовой теории взаимодействующих подсистем с использованием зависящих от времени проекторов <i>Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин</i>	686

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Закономерности адсорбции трехмерных полициклических молекул типа фуллерена <i>Н. Г. Подосенова</i>	691
Методы описания адсорбции на неоднородной поверхности с учетом латерального взаимодействия молекул <i>Ю. К. Товбин</i>	700
Особенности взаимодействия поверхности стали с потоком воды, содержащей растворенный кислород <i>Н. В. Иванова, Б. И. Нигматулин</i>	707
Адсорбционные свойства природного морденита в отношении хлорида водорода <i>Т. А. Верецагина, А. М. Ковалев, А. Г. Анищ</i>	711
Особенности электропроводимости и газочувствительности спеченных пленок оксида цинка в насыщенных парах воды <i>Л. Ю. Куприянов</i>	715
Определение фрактальной размерности поверхности для ряда пористых кремнеземов <i>А. Ю. Фадеев, О. Р. Борисова, Г. В. Лисичкин</i>	720
Определение изотерм адсорбции органических соединений на человеческом сывороточном альбумине статическим методом парофазного газохроматографического анализа <i>В. В. Горбачук, Б. Н. Соломонов</i>	723
Адсорбционные свойства поверхности кремнезема, модифицированного глюкозой <i>Л. И. Дерновая, Ю. А. Эльтеков</i>	728

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Зависимость критерия разделения зон двух соединений от их хроматографических характеристик <i>В. Г. Березкин</i>	733
Хроматографическое и ИК-спектроскопическое изучение солюбилизации алифатических кетонов <i>Д. А. Суслов, Э. Г. Яркова, Б. Н. Соломонов</i>	736

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Исследования молекулярных движений в мембранах типа Нафион методами ЭПР и ЯМР
Н. Я. Штейншнейдер 741
- Математическая модель бинарного газа умеренной плотности
А. В. Латышев, О. В. Тимченко 747
- Кинетика переноса протонов NH-групп галогензамещенных тетраазпорфина
в системе пиридин-хлорбензол
О. А. Петров, О. Г. Хелевина 751
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Уточнение энтальпии перехода из квадратной в октаэдрическую координацию
в кислородном окружении с изменением координационного числа иона Cu^{2+}
Л. А. Резницкий 758
- Влияние состава бинарного растворителя диоксан-вода
на диссоциацию алифатических аминов и α -аминокислот
Н. В. Калинина, Л. В. Курицын 760
- Геометрическое условие для предела плотности идеализированной модели жидкости
А. Б. Шубин 763
-

ДИСКУССИИ

- Электроннографическая дифрактограмма тетрахлорида урана
и хлора или оксотетрахлорида урана?
Ю. С. Ежов 765
-

ХРОНИКА

- Юрий Андреевич Пентин (к 70-летию со дня рождения) 768
-
-

Сдано в набор 25.10.95 г.

Подписано к печати 24.01.96 г.

Формат бумаги $60 \times 88 \frac{1}{8}$

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 186 тыс.

Уч.-изд. л. 25.2

Бум. л. 12.0

Тираж 760 экз.

Зак. 3952

Contents

Vol. 70, No. 4, 1996

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

-
- | | |
|---|-----|
| The Development of a Bidispercional Sorption Kinetics Model for Micrononuniform Media
<i>P. P. Zolotarev</i> | 583 |
|---|-----|
-

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- | | |
|---|-----|
| The Heat of Solution of CsClO_4 in Mixtures of Water and Glycols
<i>N. G. Manin, A. P. Krasnoperova, and V. P. Korolev</i> | 591 |
| Standard Enthalpy of Formation of $\text{BaCu}_{1+x}\text{O}_{2+y}$
<i>A. S. Monaenkova, A. A. Popova, L. A. Tiflova, N. V. Zaitseva, and M. L. Kovba</i> | 596 |
| The Thermodynamic Properties of Iron–Manganese–Silicon Melts
<i>A. I. Zaitsev and B. M. Mogutnov</i> | 599 |
| Heat Capacity and Thermodynamic Functions
of $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_3$ and $\text{GeAs}_2\text{SeTe}_3$ Glasses in the Range 55–320 K
<i>M. M. Asadov, O. M. Aliev, and S. R. Gadzhieva</i> | 607 |
| Oxygen Nonstoichiometry of $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$ Compounds
<i>M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, A. A. Lakhtin, E. B. Mitberg, and V. L. Kozhevnikov</i> | 611 |
| The Influence of Composition, Nonstoichiometry, and Temperature
on the Partial Pressure of Nitrogen over Transition Metal Nitrides and Carbonitrides
<i>A. I. Gusev</i> | 616 |
| On the Correlation Between Activity Coefficients and Association Parameters for 1-Butanol and 1-Hexanol
<i>B. Ya. Stul' and B. B. Chesnokov</i> | 622 |
| Thermochemistry of VOCl_3 Solutions in Hydrochloric Acid
<i>V. P. Vasil'ev, P. N. Vorob'ev, and N. G. Dmitrieva</i> | 625 |
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- | | |
|--|-----|
| Kinetics of Complexation of Natural Porphyrins Immobilized
on Polyvinyl Alcohol with Metal Salts in Water and Aqueous Acetic Acid
<i>A. G. Govorov, A. B. Korzhenevskii, and O. I. Koifman</i> | 628 |
| Modeling of Reactions with Power-Law Kinetics on Porous Catalyst Granules
<i>V. V. Andreev and N. I. Kol'tsov</i> | 632 |
| Methanation of Carbon Oxides on Technetium–Alumina Catalysts
<i>N. M. Panich, T. A. Lagutina, and G. N. Pirogova</i> | 636 |
| The Mechanism of Formation of Molecular Nitrogen in Lead Azide Decomposition
<i>A. V. Khanef</i> | 639 |
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- | | |
|--|-----|
| Structural and Dynamic Properties of Aqueous Solutions of HNO_3
<i>V. S. Sperkach and Yu. P. Sklyarov</i> | 643 |
| On the Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions
<i>V. A. Durov and I. Yu. Shilov</i> | 647 |
| Diffusion of Brownian Particles in the Critical Region of α, α' -Lutidine–Water Solution Separation
<i>G. I. Pozharskaya, S. P. Samokhin, and V. P. Skripov</i> | 652 |

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Molecular Dynamics Simulation of the Structure of Liquid Silicon <i>V. M. Glazov, L. M. Pavlova, and K. V. Rezontov</i>	655
A General Phenomenological Approach to Treatment of Low-Frequency Vibrational Spectra of Liquids <i>N. G. Bakhshiev and V. S. Libov</i>	663
Applicability of Molecular methods to Calculating Open-Shell Atoms <i>G. T. Klimko</i>	667
Graph-Theoretic Approach to Structure-Property Correlations <i>M. G. Vinogradova, Yu. G. Papulov, V. M. Smolyakov, and M. N. Saltykova</i>	675
Dissociative Excitation of Rb in Collisions of Electrons with RbBr Molecules <i>Yu. M. Smirnov</i>	681
Liouvillean Formalism in the Quantum Theory of Interacting Subsystems with the Use of Time-Dependent Projectors <i>L. L. Krushinskii and P. P. Shorygin</i>	686

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption Relationships of the Three-Dimensional Polycyclic Fullerene Molecules <i>N. G. Podosenova</i>	691
Methods of Describing Adsorption on an Inhomogeneous Surface with Taking into Account Lateral Interaction of Molecules <i>Yu. K. Tovbin</i>	700
Interaction between Steel Surface and Water Flow Containing Dissolved Oxygen <i>N. V. Ivanova and B. I. Nigmatulin</i>	707
Adsorption Properties of Natural Mordenite with Respect to Hydrogen Chloride <i>T. A. Vereshchagina, A. M. Kovalev, and A. G. Anshits</i>	711
The Electric Conductivity and Gas Sensitivity of Sintered Zinc Oxide Films in Saturated Steam <i>L. Yu. Kupriyanov</i>	715
Determination of Fractal Dimension of Surface for Some Porous Silicas <i>A. Yu. Fadeev, O. R. Borisova, and G. V. Lisichkin</i>	720
Determination of Adsorption Isotherms of Organic Compounds on Human Serum Albumin by Static Headspace Gas-Chromatographic Analysis <i>V. V. Gorbachuk and B. N. Solomonov</i>	723
The Adsorption Properties of Glucose-modified Silica Surface <i>L. I. Dernovaya and Yu. A. El'tekov</i>	728

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Criterion for Peak Resolution Depending on the Chromatographic Characteristics of the Compounds Separated <i>V. G. Berezkin</i>	733
A Chromatographic and IR-Spectroscopic Study on Solubilization of Aliphatic Ketones <i>D. A. Suslov, E. G. Yarkova, and B. N. Solomonov</i>	736

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

The Study of Molecular Motions in Nafion-type Membranes by EPR and NMR Techniques <i>N. Ya. Shteinshneider</i>	741
A Mathematical Model of a Moderately Dense Binary Gas Mixture <i>A. V. Latyshev and O. V. Timchenko</i>	747

The Kinetics of Proton Transfer from NH Groups of Halogenated Tetraazaporphyrins
in the Pyridine–Chlorobenzene System

O. A. Petrov and O. G. Khelevina

751

SHORT COMMUNICATIONS

Refinement of Enthalpies of Transition from the Square to the Octahedral Coordination
in the Oxygen Surrounding with a Change in the Coordination Number of a Cu^{2+} Ion

L. A. Reznitskii

758

Effect of the Composition of the Binary Solvent Dioxane–Water
on the Dissociation of Aliphatic Amines and α -Amino Acids

N. V. Kalinina and L. V. Kuritsyn

760

The Geometric Condition for Density Limit in Idealized Model of Liquids

A. B. Shubin

763

DISCUSSIONS

Electron Diffraction Pattern of Uranium Tetrachloride and Chlorine or of Uranium Oxotetrachloride?

Yu. S. Ezhov

765

CHRONICLE

Yurii Andreevich Pentin (To the 70-th Anniversary)

768

УДК 541.183

РАЗВИТИЕ БИДИСПЕРСНОЙ СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МИКРОНЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

© 1996 г. П. П. Золотарёв

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 13.04.95 г.

Рассмотрены одна из основных известных моделей кинетики сорбции в микронеоднородных пористых и непористых средах – бидисперсная, этапы ее изучения, перспективы совершенствования и развития.

Микронеоднородные пористые и непористые материалы, т.е. твердые тела, содержащие дисперсию включений другого (в термодинамическом и кинетическом смысле) материала (с характерным размером l , $l \ll L$, где L – характерный размер изучаемого твердого тела), весьма часто встречаются как в технике (в частности, в химической технологии), так и в природе. Таковыми являются многие сорбенты, в том числе угольные, цеолитные, катализаторы, полимерные материалы, различные ткани, кожи, почвогрунты, многие горные породы. Изучение массопереноса и сорбции газов, паров и жидкостей в таких материалах важно для понимания многих технологических, в первую очередь, химико-технологических процессов с их участием и ряда природных физико-химических процессов и явлений. При этом в общем случае следует, очевидно, применять статистические подходы (см., например, [1]).

В настоящей работе приведен краткий обзор данных по одной из основных известных феноменологических моделей кинетики сорбции в таких материалах – бидисперсной модели, этапам ее изучения, перспективам совершенствования и развития.

Рассмотрим сначала вопросы теоретического моделирования сорбционно-кинетических явлений в пористых телах с бидисперсной пористой структурой, которые, как уже отмечалось, весьма часто встречаются на практике (многие сорбенты, катализаторы, различные ткани, кожи, почвогрунты, некоторые горные породы).

Первая попытка достаточно полного теоретического моделирования сорбционно-кинетических явлений в пористых телах с такой структурой была, по-видимому, предпринята в работе [2]. В ней предполагалось, что зерно (гранула) сорбента имеет микроглобулярное строение со множеством маленьких сферических пористых глобул в объеме гранулы, не связанных между собой, и промежутков между ними, образующих транс-

портную пористую систему (транспортные поры). Перенос вещества в глубь зерна осуществляется по транспортным порам, а пустоты в микроглобулах играют роль тупиковых пор. Кинетика сорбции на их стенках определенным образом влияет на массоперенос в транспортной пористой системе. Предполагается, и это важно отметить, что как в транспортных порах, так и в объеме микрогранул поглощаемое вещество может находиться в двух состояниях: подвижном и сорбированном (локализованном). Соотношение концентраций подвижного и локализованного сорбтива передается уравнениями соответствующих изотерм. Градиент концентрации подвижного сорбтива (сорбтива в подвижной фазе) обеспечивает диффузионный транспорт как в транспортных порах, так и в микроглобулах¹.

С использованием полученных дифференциальных уравнений модели в [2] были найдены теоретические выражения для кинетических кривых сорбции для линейных изотерм в виде двойных рядов и проведен их численный анализ. Теоретические зависимости сравнивались с опытными данными по сорбции газов SO_2 , CO_2 и NH_3 на некоторых ионообменных смолах.

Отметим, что дифференциальные уравнения, вполне аналогичные приведенным в [2], могут быть получены как частный случай модельных уравнений массо- и теплопереноса в зернистой сорбирующей среде, рассмотренных ранее в [3]. (Под зернами в этом случае следует понимать микроглобулы.)

В работе [4] сделана попытка критически проанализировать с позиций статистической механики приведенный в [2] упрощенный вывод уравнений диффузионного переноса и сорбции вещества в рассмотренном бидисперсном пористом твердом теле. Проведенный анализ показал, что для

¹ Таким образом, в модели [2] механизм массопереноса как в транспортных порах, так и в микроглобулах идентичен.

обычно встречающихся на практике величин коэффициентов диффузии в микрогранулах и транспортных порах полученные в [2] приближенные дифференциальные уравнения переноса вполне пригодны, если отсутствуют дополнительные химические реакции в указанном пористом теле.

Теоретическому исследованию развитой в [2] модели переноса посвящены и работы [5, 6], где (в отличие от [2]) рассматривался случай сильно выпуклой (прямоугольной) изотермы сорбции. При этом считалось, что сорбционная емкость микроглобул много больше сорбционной емкости транспортных пор. В работе [5] за основу расчетов брались основные дифференциальные уравнения модели [2] для прямоугольной изотермы сорбции. Рассматривались случаи сорбции из неограниченного и ограниченного объемов. Сорбционные кинетические кривые, глубина проникновения сорбционного фронта в зерно сорбента в различные моменты времени и их зависимость от основных параметров модели рассчитывались численными методами.

В работе [6] для моделирования бидисперсной структуры сорбента в рамках допущений [2] использовалась упрощенная модель Турнера. В этой модели транспортная пора заменялась гладким цилиндрическим каналом с радиусом r_L и длиной L , около которого расположен массив микропор толщиной l и поперечным размером r_l . Предполагалось, что $L \gg l$ и $r_L \gg r_l$, а величина r_L того же порядка, что и l . Использование указанной идеализированной структуры рассматриваемого сорбента позволило получить аналитическое решение, пригодное, правда, для начального участка кинетической кривой. С использованием указанного решения и двух асимптотических решений далее было получено приближенное выражение для всей кинетической кривой в указанном случае. Выводы работ [5, 6] в основном согласуются.

Другая бидисперсная сорбционно-кинетическая модель была несколько позже, чем в [2], предложена в работе [7]. Главное ее отличие от предыдущей заключается в учете реальных свойств микропористых сорбентов, в которых имеется большое количество так называемых микропористых зон (микрозон), размеры пор которых сравнимы с размерами молекул вещества, поглощаемого гранулой такого сорбента. Поэтому, согласно известной теории объемного заполнения таких микропор [8], вещество в них не может находиться в свободном, а только в сорбированном состоянии. В соответствии с этим перенос его в микропорах может осуществляться только по активационному механизму (механизму активированной диффузии)².

Указанные две основные модели диффузионного массопереноса в бидисперсных сорбентах [2, 7] могут быть названы [9] соответственно моделями с гетерогенными и гомогенными микропористыми зонами. При линейных изотермах сорбции они математически эквивалентны. Различия в сорбционно-кинетическом поведении моделей проявляются только при нелинейных изотермах сорбции [5, 6, 9, 10] и особенно в случае предельной прямоугольной изотермы сорбции (см. расчеты в [5, 6, 9]).

Впервые рассмотренная в [7] сорбционно-кинетическая модель за рубежом также получила признание и применялась прежде всего для описания кинетики сорбции газов и паров в угольных и цеолитных сорбентах (см. например, [11–18]). В нашей стране эта модель также достаточно широко использовалась для интерпретации сорбционно-кинетических экспериментов из газовой фазы на указанных сорбентах (см. например, [19–24]), для описания сорбции газов и паров в двухфазных полимерных материалах [25, 26], кинетики сорбции красителя текстильными волокнами при крашении [27–30] и кинетики сорбции из жидкой фазы на неоднородных ионообменных смолах [31, 32].

Как уже отмечалось, характерной особенностью рассмотренной в [7] теоретической модели является наличие не одного (D_i), как в однородной модели, а двух (D_i и D_a) коэффициентов переноса (диффузии). Для пористых бидисперсных материалов (сорбентов) они могут интерпретироваться как коэффициенты диффузии соответственно в транспортной пористой системе и микропористых зонах (микрозонах). Допущения о форме этих зон не принципиальны, важно другое – число микрозон должно быть достаточно большим, что реально во многих случаях выполняется. Это дает основание для проведения статистического усреднения, необходимого при выводе макроуравнений переноса. В таком случае можно ввести в образце (грануле) указанного материала (сорбента) физически бесконечно малый объем $\Delta\Omega$ (“физическую точку”), который содержит достаточно большое количество микрозон, но является малым по сравнению с объемом всей гранулы $V_0 \sim R^3$ (R – характерный размер гранулы).

Основные усредненные дифференциальные уравнения модели в [7] получены в общем случае переменных коэффициентов диффузии D_i и D_a . В случае приближения $D_a \approx \text{const}$ уравнения заметно упрощаются и принимают [7, 32] вид

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D_i \nabla c), \quad (1)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial f_1(c)}{\partial t} + A\tau_a^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t f_2^*[c(r, \sigma)] \Psi_\mu \left[\frac{t-\sigma}{\tau_a} \right] d\sigma. \quad (2)$$

² Следовательно, в модели [7], в отличие от [2], механизмы массопереноса в транспортных порах и микрозонах существенно различаются.

Здесь $c(r, t)$ и $a(r, t)$ – осредненные по $\Delta\Omega$ концентрации сорбтива в подвижной и неподвижной фазах, D_i – эффективный коэффициент диффузии в транспортной пористой системе, D_a – коэффициент диффузии в микрозонах, $\tau_a = r_0^2/D_a$ – характерное время диффузии (сорбции) в микрозонах, $f_1(c)$ и $f_2^*(c)$ – осредненные изотермы сорбции на стенках транспортных пор и в микрозонах, r_0 – характерный размер микрозоны, $A/3$ – объем микрозон в единице объема гранулы.

Выражения для функций $\psi_\mu(\theta)$ в случае простейших форм микрозон: 1) сферы радиуса r_0 ($\mu = 2$), 2) цилиндра радиуса r_0 с непроницаемыми торцами ($\mu = 1$), 3) пластины толщины $2r_0$ ($\mu = 0$) приведены ниже:

$$\begin{array}{ll} \mu & \psi_\mu(\theta), \\ 2 & 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\pi^2 n^2 \theta), \\ 1 & \frac{4}{3} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\alpha_n^2 \theta), \\ 0 & \frac{2}{3} \sum_{m=1}^{\infty} \exp(-\beta_m^2 \theta). \end{array}$$

Здесь $\beta_m = (2m - 1)\pi/2$, а α_n – положительные корни функции Бесселя первого рода нулевого порядка: $I_0(\alpha_n) = 0$.

Уравнения (1) и (2) были выведены в предположении диффузионного механизма переноса в микрозонах. Они однако сохраняют свой вид и в более общем случае. Введем кинетическую функцию заполнения микрозоны $\varphi(t)$, которая дает относительное количество сорбтива, поглощенное микрозоной к моменту времени t при условии постоянства концентрации на ее поверхности. Из самых общих соображений следует, что $\varphi(t)$ монотонно возрастает от 0 до 1 ($0 \leq \varphi(t) \leq 1$). Нетрудно показать, что

$$\psi(t/\tau_a) = (\tau_a/3) d\varphi(t)/dt. \quad (3)$$

Таким образом, уравнения (1) и (2) выполняются не только в случае диффузионного, но и более общего характера переноса внутри микрозон, который характеризуется соответствующей кинетической функцией $\varphi(t)$, если под ψ понимать величину $(\tau_a/3)(d\varphi/dt)$. Простейшим примером $\varphi(t)$ является экспоненциальная функция заполнения микрозон:

$$\varphi(t) = 1 - \exp(-t/\tau_a).$$

Анализ выведенных кинетических уравнений, в частности (1) и (2), показал, что диффузионные и сорбционные свойства бидисперсной модели [7] определяются не только диффузией и сорбцией в

транспортной пористой системе с эффективным коэффициентом диффузии D_i и характерным временем $\tau_i \sim R^2/D_i$, но и конечной скоростью заполнения микрозон, которая определяется кинетической функцией микрозон $\varphi(t)$ и характерным временем τ_a . На ход сорбционно-кинетического процесса, как будет видно из дальнейшего, оказывает влияние и соотношение сорбционных емкостей транспортных пор и микрозон.

Обсудим основные встречающиеся на практике случаи.

1. Пусть процесс заполнения зерна бидисперсного сорбента сорбтивом лимитируется переносом в микрозонах ($\tau_a \gg \tau_i$, $D_i \rightarrow \infty$). Тогда при постоянной концентрации сорбата (c_0) на поверхности зерна уравнения (1) и (2) преобразуются в следующие:

$$\begin{aligned} a(r, t) = f_1(c) + A\tau_a^{-1} \int_0^t f_2^*[c(r, \sigma)] \times \\ \times \psi_\mu\left(\frac{t-\sigma}{\tau_a}\right) d\sigma; \quad c(r, t) \equiv c_0. \end{aligned} \quad (4)$$

Отсюда в случае, например сферической формы микрозон и диффузионной кинетики в микрозонах, следует, что

$$\begin{aligned} a(x, y, z, t) \equiv \bar{a}(t) = f_1(c_0) + \frac{A f_2^*(c_0)}{3} \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-n^2 \pi^2 (t/\tau_a)]}{n^2} \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что при конечной сорбционной емкости транспортных пор (которая определяется величиной $f_1(c_0)$, а также безразмерным параметром $g_0 = f_1(c_0)/[f_1(c_0) + A f_2^*(c_0)/3]$ – относительной сорбционной емкостью транспортных пор) кинетическая кривая $F(t) \equiv \bar{a}(t)$ исходит не из нулевой точки, а из точки $t = 0$, $\bar{a}_* = f_1(c_0)$ и имеет так называемый Г-образный характер. Кривые такого рода наблюдаются при сорбции некоторых газов и паров ионообменными смолами (см. например, [2, 32]) и никак не могут быть объяснены однородной сорбционно-кинетической моделью. Они могут реально встречаться и при сорбции газов и паров двухфазными полимерными материалами [26].

2. Кинетика сорбции лимитируется массопереносом в транспортных порах ($\tau_i \gg \tau_a$, $D_a \rightarrow \infty$). Тогда (2) принимает следующий вид

$$a(r, t) = f_1(c) + (A/3) f_2^*(c) \equiv f(c), \quad (6)$$

и система уравнений (1) и (2) сводится к уравнениям однородной сорбционно-кинетической модели с изотермой [6].

3. Промежуточный случай (времена τ_i и τ_a сравнимы) описывается полной системой уравнений (1) и (2).

В первом случае характерное время сорбции τ (определяемое например как время половинного насыщения гранулы сорбента при постоянной концентрации на ее границе), очевидно, вообще не будет зависеть от характерного размера R , что может быть формально записано как степенная зависимость R^0 , (а зависит от характерного размера микрозон r_0)

$$\tau \sim R^0, \quad \tau_a \gg \tau_i. \quad (7)$$

Во втором случае (при $\tau_i \gg \tau_a$) будем, как легко показать, иметь

$$\tau \sim R^2, \quad \tau_i \gg \tau_a. \quad (8)$$

В промежуточном случае при сравнимых временах τ_a и τ_i зависимость τ от R будет промежуточной

$$\tau \sim R^m, \quad 0 < m < 2, \quad \tau_i \sim \tau_a. \quad (9)$$

Все рассмотренные выше зависимости наблюдались при изучении кинетики сорбции экспериментально [2, 11–21, 31–33].

В случае сорбции газов и паров в композиционных полимерных материалах роль сорбирующих микропористых участков выполняет дисперсная фаза, а роль транспортной пористой системы – дисперсионная среда [25, 26]. В макропористых ионитах транспортную систему образуют макро- и мезопоры [31, 32], а гелевые области (микроглобулы) выполняют роль микрозон. В гранулятах, представляющих собой порошок ионита, скрепленный инертным материалом, микрозонами являются частички ионита, транспортной же системой – свободное пространство между ними [31, 32].

Случай линейных изотерм сорбции, для которых, как отмечалось, модели [2] и [7] математически эквивалентны, рассматривался в работах [2, 12, 14, 18, 32, 34–47]. В частности исследовались свойства кинетических кривых для бидисперсного сорбента в зависимости от параметров модели: отношения характерных времен τ_a и τ_i , ограниченности объема среды, относительной сорбционной емкости транспортных пор g_0 , вида кинетической функции микрозон $\phi(t)$, соотношения внешне- и внутридиффузионного массопереноса и т.д. Этот случай достаточно полно систематизирован и описан в монографии [32]. Поэтому остановимся здесь лишь на некоторых свойствах указанных кривых.

Как известно, в случае модели однородного сорбента имеется лишь одно характерное время сорбции $\tau_i = (a_0/c_0)R^2/D_i$. Поэтому в координатах

$(t/\tau_i = F_0, F)$ все кинетические кривые для указанной модели должны сливаться в одну. Для модели бидисперсного сорбента положение более сложное, так как кроме τ_i имеем по крайней мере еще одно характерное время τ_a , связанное с конечной скоростью заполнения микрозон. Кроме того, на ход процесса может оказывать влияние и соотношение сорбционных емкостей транспортных пор и микрозон, характеризуемое параметром g_0 , что при определенных условиях, как мы уже видели, (значение g_0 – конечно, $\tau_a \gg \tau_i$) может привести к появлению так называемых Г-образных кинетических кривых.

Однако, если даже можно положить, как это имеет место во многих случаях на практике, $g_0 = 0$, то вместо единой кинетической кривой в координатах $F_0 = t/\tau_i - F$ (случай однородного сорбента) для бидисперсного сорбента имеем целое семейство кинетических кривых в зависимости от значения параметра $\epsilon = \tau_a/(\tau_i + \tau_a)$ [38]. Значению параметра $\epsilon = 0$ соответствует частный случай модели однородного сорбента.

На основании результатов работы [38] можно сделать вывод, что наиболее сильно различаются кинетические кривые при различных значениях ϵ для гранул сферической формы, меньше – для цилиндрических и еще меньше для гранул в виде пластин. Наблюдается и такая закономерность $F_2(t) \geq F_1(t) \geq F_0(t)$ (индексы 2, 1 и 0 соответствуют зернам сорбента в виде сфер, цилиндров и пластин).

В [39] найдены весьма точные аналитические аппроксимации полученных в [38] кинетических кривых для зерен различной формы. Наиболее просто они записываются для сферических гранул бидисперсного сорбента

$$F(t) = 1 - \exp\{-A_0(\epsilon)[t/(\tau_i + \tau_a)]^{B(\epsilon)}\},$$

$$A_0(\epsilon) = 5.8 + 12.8\epsilon^{0.76}(1 - \epsilon^{0.76}), \quad (10)$$

$$B(\epsilon) = 0.6 + 0.72\epsilon^{0.76}(1 - \epsilon)^{0.76}.$$

Указанные аналитические формулы можно использовать для нахождения по опытным кинетическим кривым сорбции характерных времен τ_i и τ_a , а также величин D_i и D_a , что (это существенно) не требует знания всей кинетической кривой.

Следует также отметить работу [46], где впервые рассмотрены кинетические кривые для бидисперсного сорбента в случае смешанно-диффузионной кинетики и линейных изотерм сорбции. Весьма важен для практики случай резко выпуклых изотерм, которые в первом приближении могут аппроксимироваться прямоугольными изотермами сорбции. Кинетика сорбции для бидисперсного сорбента в случае прямоугольных изотерм сорбции рассматривалась теоретически в различных приближениях в работах [9, 10, 48–58]. По-

дробный обзор указанных работ приведен в монографии [9]. Отметим лишь некоторые моменты.

Полученные теоретические зависимости для таких изотерм позволили дать правильную теоретическую интерпретацию опытов по рентгеновскому просвечиванию гранул некоторых сорбентов с бидисперсной структурой в процессе сорбции рентгеноконтрастных веществ (таких как иодистый этил, бромистый метил, бромбензол, ксенон и других) [20, 22, 23, 59–61] и даже сделать попытку их количественной обработки [23]. В монографии [9] была проведена экспериментальная проверка развитой модели для систем с сильно выпуклыми изотермами, которая показала удовлетворительное согласие с опытными данными. Удалось получить приближенные аналитические [53, 57, 62–64] и численные [9, 64, 65] решения в случае бидисперсного сорбента для нелинейных изотерм более сложных, чем прямоугольная (изотерм Ленгмюра, линейный изотерм со скачком, изотерм осмотической теории сорбции и изотерм Фрейндлиха) (см. также обзор [9]).

Наряду с внешней и внутренней диффузией в транспортных порах и микропорах в рамках модели [7], как показывают эксперименты, в ряде случаев необходим учет так называемого барьерного сопротивления на границах микропор. Граничные условия для этого случая были сформулированы в [66] (см. также [37, 67]). Наиболее полное исследование указанного случая было проведено в работе [64]. Коэффициенты диффузии в транспортных порах и микропорах здесь предполагались постоянными. Изотерма сорбции в микропорах считалась нелинейной – ленгмюровской. Были получены оценочные аналитические формулы для времен половинного насыщения гранулы бидисперсного сорбента при сорбции и десорбции с учетом указанных факторов (в частности, нелинейности в общем случае изотермы сорбции). Рассмотрены и более простые приближенные формулы, описывающие частные модели кинетики сорбции в таких сорбентах. Обобщение модельных уравнений [7] на случай взаимозависимой сорбции нескольких компонентов было принято в работах [68, 69] (см. также [67]).

Получила определенное развитие теория не-изотермической кинетики сорбции для бидисперсных сорбентов. Основные уравнения не-изотермической модели, обобщающие модель [7], были, по-видимому, впервые представлены в докладе на V Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции [67]. Дальнейшие теоретические исследования в этом направлении были посвящены разработке упрощенной линеаризованной модели не-изотермической кинетики сорбции в указанных сорбентах [70–73]. Наиболее полной является работа [73], где в рамках линеаризованной не-изотермической модели чис-

ленно рассчитаны кинетические кривые и кривые эволюции температуры зерна бидисперсного сорбента в процессе сорбции. Случай не-изотермической кинетики рассматривался и применительно к кинетике сорбции красителя из раствора текстильными волокнами [29, 30].

Таким образом, к настоящему времени достигнуты определенные успехи в изучении рассмотренной выше бидисперсной модели кинетики сорбции [7]. Исследованы основные задачи кинетики сорбции для линейных изотерм сорбции и многие важные задачи для нелинейных – выпуклых изотерм сорбции. Рассмотрена упрощенная линеаризованная модель не-изотермической кинетики сорбции в бидисперсных сорбентах и на ее основании проведены расчеты кинетических и температурных кривых. Проведено обобщение уравнений модели на случай взаимозависимой сорбции нескольких компонентов. Показана применимость модели для описания сорбции газов паров и жидкостей в угольных, цеолитных, некоторых ионообменных сорбентах, двухфазных полимерных материалах и т.д.

Тем не менее, интерес для случая нелинейных изотерм представляет и предложенная в [2] модель (см. [5, 9, 10]). Например, для систем с хемосорбцией, где взаимодействия обусловлены короткодействующими силами химической природы, предпочтительнее вариант бидисперсной модели, учитывающий наличие двух форм сорбтива в микрозонах. Как уже указывалось, в настоящее время эта модель достаточно хорошо изучена и для сильно выпуклых (прямоугольных) изотерм сорбции [5, 6, 9].

Отметим, что обсуждавшиеся выше модели [2] и [7] и их обобщения, с общих позиций микронеоднородных сред, представляют собой сорбционно-кинетические модели таких сред с несвязной дисперсной фазой, частицы которой отличаются своими термодинамическими и кинетическими характеристиками от основного материала [9, 25, 26, 32, 74]. Будем в дальнейшем называть такого рода сорбционно-кинетические модели бидисперсными моделями микронеоднородных сред типа I.

Более общая теоретическая модель указанного вида, но со связной дисперсной фазой была рассмотрена в работе [75]. В ней также исследованы нестационарный массоперенос и сорбция через пластину указанного бидисперсного материала при постоянной разности концентраций сорбируемого вещества на ее границах и линейных изотермах сорбции. С тех пор, однако, эта модель – модель типа II – не изучалась, хотя она и ей подобные имеют важное практическое значение [26, 76].

Перейдем теперь к формулировке основных задач в области изучения рассмотренных выше

сорбционно-кинетических моделей микронеоднородных сред (бидисперсных моделей I и II типов).

1. В рамках моделей I типа необходимо рассмотреть ранее совершенно недостаточно исследованные, но практически весьма важные задачи нестационарного массопереноса через микронеоднородные пленки и мембраны как для линейных, так и нелинейных изотерм сорбции. Указанные задачи исследовались пока лишь для линейных изотерм сорбции [24, 32, 42, 77, 78]. Для нелинейных изотерм эти задачи не рассматривались вообще. Даже для более простой модели однородной пленки в случае нелинейных выпуклых (ленгмюровских) изотерм сорбции такая задача была исследована приближенно лишь сравнительно недавно [79].

Необходимо исследовать практически интересные случаи переменных концентраций пенетранта на границах пленки (мембраны). Задача такого типа рассматривалась ранее лишь для частного случая линейно возрастающей концентрации пенетранта на одной из границ [24]. Исследование указанных задач позволит проводить более реалистические оценки происходящих в такого типа пленках и мембранах процессов нестационарного массопереноса и сорбции и разработать эффективные методы определения параметров моделей и структурных характеристик материалов по соответствующим опытным данным. Полезность и эффективность такого подхода при изучении диффузионных процессов в значительно более простых однородных и слоистых средах была уже продемонстрирована [24, 80, 81].

2. В связи с изложенным выше необходимо теоретическое изучение массопереноса и сорбции в бидисперсных средах, описываемых существенно более сложными моделями типа II, равно как и совершенствование самих этих моделей. Указанное изучение следует начать, очевидно, со случая линейных изотерм сорбции и лишь затем переходить к нелинейным изотермам. Необходимо исследовать случаи как постоянной, так и переменной концентрации пенетранта на границе зерен или пленок указанных материалов. На основе найденных решений будут в частности разработаны методы определения параметров моделей (коэффициентов переноса и структурных характеристик сред).

3. Необходимо развитие и совершенствование теории массопереноса и сорбции в обобщенных бидисперсных средах (сорбентах) в неизотермических условиях. Обобщение моделей I типа на этот случай, как отмечалось, уже было проведено. Подробно однако рассматривалась лишь приближенная линеаризованная модель. В то же время обобщение моделей I типа на неизотермический случай еще не проводилось.

4. Необходимо развитие теории массопереноса и сорбции нескольких веществ в обобщенных бидисперсных средах. Пока в этом направлении, как мы видели, получены лишь основные дифференциальные уравнения модели I типа, которые дальше не использовались.

5. Очень важным практически представляется разработка теории капиллярной пропитки жидкостями бидисперсных пористых материалов (сорбентов). Простейшая модель такого типа была рассмотрена недавно [82–84]. Однако подробный анализ указанной модели еще не проведен. Несомненно также, что указанная модель нуждается в дальнейшем уточнении и развитии с учетом ряда существенных факторов (распределения транспортных пор по размерам их взаимовлияния, различных механизмов заполнения микропор и т.д.). Весьма существенно также провести оценку влияния летучести пропитывающей жидкости на процесс капиллярной пропитки указанных материалов.

6. В рассмотренных здесь теоретических моделях при их выводе использовалось так называемое “приближение локального равновесия”. Такое приближение справедливо, когда протекающие в обсуждаемых системах массо- и теплообменные процессы достаточно медленны, так что в каждом малом ее объеме успевает установиться состояние равновесия, и кроме того, характерный размер данного малого объема намного меньше характерного размера всей системы. При быстропротекающих процессах это условие может нарушаться, и возникает необходимость в соответствующей корректировке базовых уравнений массо- и теплопереноса. Пересмотр основных положений теории массо- и теплообмена связан с отказом от условия локального равновесия. Подробный обзор работ, посвященный решению данной проблемы в физике, приведен в [85]. По существу, все разработанные подходы [85] сводятся к введению в теорию нового дополнительного параметра, характеризующего степень отклонения системы от состояния локального равновесия. С феноменологической точки зрения это позволяет сохранить приближение сплошной среды.

В недавно вышедшей работе [86] сделана первая попытка теоретически рассмотреть процессы массопереноса в бидисперсных средах с несвязанными между собой цилиндрическими включениями в условиях локальной неравновесности как в пространстве между включениями, так и в самих включениях. Введены два дополнительных временных параметра, характеризующих степень отклонения системы от локального термодинамического равновесия. Таким путем с использованием результатов [85] получена система уравнений, описывающих массоперенос в рассматриваемой

системе, существенно более сложная, чем системы уравнений, приведенных в [2, 7, 27].

Существенным недостатком работы [86], на наш взгляд, является отсутствие анализа полученной системы уравнений, в частности, анализа на их основе границ применимости ранее полученных [2, 7, 27] модельных уравнений массопереноса для бидисперсных сред. Работы в этом важном направлении, безусловно, должны быть продолжены.

Данный обзор осуществлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-03-09444а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Протоdjяконов И.О., Богданов С.Р. Статистическая теория явлений переноса в процессах химической технологии. Л.: Химия, 1983. 396 с.
2. Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Younquist G.R. // Chem. Eng. Sci. 1971. V. 26. № 9. P. 1305.
3. Золотарёв П.П., Радушкевич Л.В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 1. С. 126–129; Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1071.
4. Neogi P., Ruckenstein E. // AIChE J. 1980. V. 26. № 5. P. 787.
5. Мамлеев В.Ш., Гладышев П.П., Золотарёв П.П. // Вестн. АН КазССР. 1983. № 6. С. 58.
6. Petersen E. // AIChE J. 1991. V. 37. № 5. P. 671.
7. Золотарёв П.П., Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 1. С. 136.
8. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд. Акад. хим. защиты. 1972. 127 с.
9. Мамлеев В.Ш., Золотарёв П.П., Гладышев П.П. Неоднородность сорбентов (феноменологические модели). Алма-Ата: Наука, 1989. 287 с.
10. Золотарёв П.П., Улин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 3. С. 500.
11. Ma Y.H., Ho S.Y. // AIChE J. 1974. V. 20. P. 279.
12. Ma Y.H., Lee T.K. // Ibid. 1976. V. 22. P. 147.
13. Shah D.B., Ruthven D.M. // Ibid. 1977. V. 23. P. 804.
14. Lee L.K. // Ibid. 1978. V. 24. P. 531.
15. Chihara K., Suzuki M., Kawazoe K. // Ibid. 1978. V. 24. P. 237.
16. Friedrich S., Bode C., Flock W. // Chem. Eng. Sci. 1979. V. 34. P. 418.
17. Andrien I., Smith I.M. // AIChE J. 1980. V. 26. P. 944.
18. Do D.D. // Chem. Eng. Commun. 1983. V. 23. P. 27.
19. Волощук А.М., Дубинин М.М., Ерашко И.Т. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 9. С. 1943.
20. Dubinin M.M., Erashko I.T., Kadlec O. et al. // Carbon. 1975. V. 13. P. 193.
21. Волощук А.М., Дубинин М.М., Нечаева Н.А., Улин В.И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. С. 369.
22. Волощук А.М., Дубинин М.М., Золотарёв П.П. Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. С. 285.
23. Волощук А.М., Горлов В.А., Дубинин М.М. и др. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978. С. 98.
24. Волощук А.М., Горлов В.А., Дубинин М.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 7. С. 1453.
25. Чалых А.Е., Улин В.И., Золотарёв П.П. и др. // Там же. 1976. № 4. С. 735.
26. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 287 с.
27. Малкин Э.С., Абаржи И.И., Духин С.С. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. С. 493.
28. Абаржи И.И., Малкин Э.С. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2545.
29. Абаржи И.И., Малкин Э.С. // Промышл. теплотехника. 1985. Т. 7. № 3. С. 49.
30. Малкин Э.С., Абаржи И.И. // Там же. 1986. Т. 8. № 2. С. 53.
31. Николаев Н.И., Золотарёв П.П., Попков Ю.М., Улин В.И. Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж. Изд. ВГУ, 1981. С. 12.
32. Кокотов Ю.А., Золотарёв П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Гл. 5. Л.: Химия, 1986. 281 с.
33. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции М.: Изд-во АН СССР, 1962.
34. Волощук А.М., Золотарёв П.П., Улин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 6. С. 1250.
35. Золотарёв П.П., Улин В.И. // Там же. 1974. № 7. С. 1648.
36. Золотарёв П.П., Улин В.И. // Там же. 1974. № 12. С. 2829.
37. Золотарёв П.П., Улин В.И. // Там же. 1975. № 10. С. 2367.
38. Золотарёв П.П., Катаева Л.И., Улин В.И. // Там же. 1977. № 12. С. 2657.
39. Улин В.И., Золотарёв П.П., Ефремов С.Н. // Там же. 1979. № 8. С. 1906.
40. Золотарёв П.П., Угрозов В.В. // Там же. 1981. № 1. С. 80.
41. Ефремов С.Н., Золотарёв П.П., Улин В.И. // Там же. 1981. № 1. С. 86.
42. Улин В.И., Золотарёв П.П., Пилипенко А.И. // Там же. 1980. № 8. С. 1717.
43. Золотарёв П.П., Угрозов В.В., Ябко И.А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 4. С. 964.
44. Золотарёв П.П., Угрозов В.В., Ябко И.А. // Там же. 1984. Т. 58. С. 1658.
45. Золотарёв П.П., Журавлев Л.Т., Угрозов В.В. // Коллоидн. журн. 1984. Т. 46. С. 247.
46. Золотарёв П.П., Угрозов В.В. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 4. С. 837 и 841.
47. Золотарёв П.П., Попков Ю.М., Угрозов В.В. // Там же. 1988. Т. 62. № 10. С. 2702.
48. Золотарёв П.П., Улин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 5. С. 490.
49. Золотарёв П.П., Улин В.И. // Там же. 1977. № 3. С. 505.
50. Золотарёв П.П., Старов В.М., Улин В.И. // Там же. 1977. № 5. С. 980.
51. Lee L.K., Ruthven D.M. // Canad. J. Chem. 1979. V. 57. № 1. P. 65.

52. Золотарёв П.П., Старов В.М., Ябко И.А. // Инж.-физ. журн. 1979. Т. 36. № 3. С. 522.
53. Золотарёв П.П., Улин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 8. С. 1697.
54. Ябко И.А., Золотарёв П.П. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 7. С. 1807 и 1813.
55. Золотарёв П.П., Гладышев П.П., Мамлеев В.Ш. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 10. С. 2226 и 2231.
56. Золотарёв П.П., Гладышев П.П., Мамлеев В.Ш., Катаева Л.И. // Там же. 1981. № 2. С. 2669.
57. Угрозов В.В., Золотарёв П.П. // Там же. 1982. № 2. С. 239.
58. Угрозов В.В., Золотарёв П.П. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 10. С. 2609.
59. Волощук А.М., Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. С. 649.
60. Волощук А.М., Дубинин М.М., Ерашко И.Т. и др. Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука, 1977. С. 164.
61. Волощук А.М., Дубинин М.М., Ерашко И.Т. и др. Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: ФАН, 1979. С. 66.
62. Золотарёв П.П., Угрозов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 10. С. 2236.
63. Золотарёв П.П., Угрозов В.В., Пилипенко А.И., Ябко И.А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2283.
64. Do D.D. // Chem. Eng. Sci. 1990. V. 45. № 5. P. 1373.
65. Золотарёв П.П., Гладышев П.П., Мамлеев В.Ш. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 8. С. 2002 и 2007.
66. Золотарёв П.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 1. С. 193.
67. Золотарёв П.П. Адсорбция в микропорах. М.: Наука, 1983. С. 124.
68. Золотарёв П.П., Марутовский Р.М. // Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. № 6. С. 612.
69. Золотарёв П.П., Марутовский Р.М., Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 137.
70. Золотарёв П.П., Угрозов В.В., Улин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 12. С. 2685.
71. Угрозов В.В., Золотарёв П.П. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 12. С. 2957.
72. Угрозов В.В., Золотарёв П.П. // Там же. 1984. Т. 58. № 9. С. 2281.
73. Sun L.M., Meunier F. // Chem. Eng. Sci. 1987. V. 42. № 12. P. 2899.
74. Бекман И.Н., Романовский И.П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 944.
75. Золотарёв П.П., Угрозов В.В. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1490.
76. Тимашиев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 237 с.
77. Улин В.И., Золотарёв П.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 76.
78. Ефремов С.Н., Золотарёв П.П. // Там же. 1982. № 2. С. 233.
79. Бельнов В.К., Сафонов М.С. // Теор. основы хим. технологии. 1991. Т. 25. № 6. С. 796.
80. Бекман И.Н., Габис И.Е., Компанец Т.Н. и др. // Обзоры по электронной технике. 1985. Сер. 7. Вып. 1. С. 37.
81. Бекман И.Н. Диффузия в дефектных средах // Балек В., Тельдеши Ю. Эманионно-термический анализ. М.: Мир, 1986. С. 315.
82. Золотарёв П.П. // Химия и технология воды. 1992. Т. 14. № 9. С. 643.
83. Золотарёв П.П. // Коллоидн. журн. 1993. Т. 55. № 1. С. 64.
84. Золотарёв П.П. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 1563.
85. Соболев С.А. // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 3. С. 5.
86. Абаржи И.И., Удовик О.А., Малкин Э.С. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 214.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8:541.1:541.135

ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ CsClO₄ В СМЕСЯХ ВОДЫ С ГЛИКОЛЯМИ

© 1996 г. Н. Г. Манин*, А. П. Красноперова**, В. П. Королев*

* Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

** Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию 11.10.94 г.

С использованием калориметра с изотермической оболочкой при 298.15 К определены энтальпии растворения CsClO₄ ($m = 0.002\text{--}0.02$) в водных растворах моно-, ди-, три- и тетраэтиленгликоля, а также полиэтиленгликолей 300, 400 и 600 при содержании гликолей до 30 мас. %. По уравнению Дебая–Хюккеля во втором приближении рассчитаны энтальпии растворения электролита при бесконечном разведении. Обнаружены максимумы эндотермичности на зависимостях энтальпий переноса CsClO₄ из воды в смесь вода–гликоль.

Значительный научный интерес к водным растворам гликолей общей формулы CH₂OH–(CH₂–O–CH₂)_{*n*}–CH₂OH, где $n = 0\text{--}8$, вызван уникальными особенностями их строения (благоприятное сочетание донорной способности гетероатома, наличие концевых гидроксильных групп, гибкость цепи молекулы) и свойствами (участие в образовании водородных связей как эфирного кислорода, так и гидроксильных групп молекул гликоля) и, как следствие, образованием специфических структур (ассоциатов различного строения, структурной организацией между молекулами компонентов смеси) в их водных растворах [1]. В таких системах происходит взаимодействие не только между растворенным веществом и растворителем, но и между компонентами смешанного растворителя. Это находит отражение на зависимостях физико-химических характеристик соответствующих растворов от концентрации неводного компонента, например плотности, теплот смешения и растворения, диэлектрической проницаемости, поглощении ультразвука и т.п. [1–7].

Весьма ценную информацию о свойствах смешанных растворителей дают энтальпийные ха-

рактеристики растворения электролитов. Таких данных в литературе недостаточно, и они в основном получены косвенным путем (из растворимости или ЭДС), что снижает их точность. Однако в водных растворах этиленгликоля и диэтиленгликоля прямым калориметрическим методом получены энтальпии растворения ряда галогенидов, нитратов и перхлоратов щелочных и щелочно-земельных металлов, аммония и тетрабутиламмония, а также тетрафенилбората натрия [8–13].

Задача данной работы – исследование калориметрическим методом водных смесей этиленгликоля (ЭГ), диэтиленгликоля (ДЭГ), триэтиленгликоля (ТЭГ), тетраэтиленгликоля (ТТЭГ), а также полиэтиленгликолей 300 (ПЭГ-300), 400 (ПЭГ-400) и 600 (ПЭГ-600) в области их малого содержания (до 30 мас. % гликоля) с целью обнаружения экстремальной области на зависимостях соответствующих характеристик от состава смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перхлорат цезия синтезировали из CsCl и HClO₄ марки “ч. д. а.”. Полученную соль дважды перекристаллизовывали из воды и многократно

Таблица 1. Энтальпии растворения CsClO₄ при конечной концентрации m ($\Delta_{\text{pc}}H^m$, кДж/моль) в системе вода–гликоль при 298.15 К

$m \times 10^4$	$\Delta_{\text{pc}}H^m$	$m \times 10^4$	$\Delta_{\text{pc}}H^m$	$m \times 10^4$	$\Delta_{\text{pc}}H^m$	$m \times 10^4$	$\Delta_{\text{pc}}H^m$
этиленгликоль							
$x_2 = 0.000$		$x_2 = 0.590$		$x_2 = 1.500$		$x_2 = 4.870$	
50	56.08	32	55.30	25	56.81	24	56.42
60	55.93	38	56.44	28	56.98	43	57.29
110	54.81	69	55.06	58	56.33	51	57.35
124	55.08	75	55.43	61	57.08	81	56.58
140	55.01					120	57.05
						123	57.46
$x_2 = 6.770$		$x_2 = 11.060$					
23	56.11	32	57.14	27	54.13	33	54.12
25	56.02	48	57.00	27	53.58	69	53.29
				28	54.25	76	53.90

Таблица 1. Окончание

$m \times 10^4$	$\Delta_{pc} H^m$	$m \times 10^4$	$\Delta_{pc} H^m$	$m \times 10^4$	$\Delta_{pc} H^m$	$m \times 10^4$	$\Delta_{pc} H^m$
диэтиленгликоль							
$x_2 = 0.340$		$x_2 = 0.880$		$x_2 = 1.587$			
43	55.42	26	55.88	25	56.33	38	56.78
44	56.25	47	55.77	28	57.52	57	56.65
		59	56.69				
$x_2 = 2.910$		$x_2 = 4.072$		$x_2 = 6.780$			
25	58.15	22	57.15	28	53.20	55	53.98
28	57.16	28	56.36	48	53.38	116	54.30
29	58.70	36	56.86				
триэтиленгликоль							
$x_2 = 0.240$		$x_2 = 0.630$		$x_2 = 1.176$		$x_2 = 2.070$	
30	56.33	37	54.98	42	58.87	55	56.74
33	56.85	42	56.13	42	58.02	114	57.74
34	56.78	69	54.56			138	56.95
		99	55.38				
		111	55.30		$x_2 = 4.890$		
				73	49.77	147	50.29
				74	50.04	177	50.06
тетраэтиленгликоль							
$x_2 = 0.190$		$x_2 = 0.480$		$x_2 = 1.020$		$x_2 = 1.610$	
30	56.33	36	57.00	34	57.72	28	56.44
33	56.85	43	57.97	34	58.14	41	56.79
34	56.96			75	57.38	60	55.90
						124	55.92
$x_2 = 2.267$				$x_2 = 3.820$			
38	54.70	39	53.57	63	53.25	93	53.62
46	55.14	40	52.15	80	52.09	94	52.06
ПЭГ-300							
$x_2 = 0.120$		$x_2 = 0.320$		$x_2 = 1.050$			
67	55.39	26	55.99	47	53.05	127	54.76
85	55.39	65	55.30	53	52.16	134	52.98
159	55.28	84	55.98	54	54.51		
		161	55.27				
ПЭГ-400							
$x_2 = 0.090$		$x_2 = 0.240$				$x_2 = 0.490$	
21	56.10	50	55.24	78	55.08	38	55.89
62	55.82	51	55.78	96	54.97	54	55.93
86	55.61	58	55.28	153	55.27	79	55.97
		74	55.04	206	54.77		
				$x_2 = 0.790$			
		59	55.19	108	54.20	115	54.39
		62	54.15	111	54.62	136	54.72
ПЭГ-600							
$x_2 = 0.060$		$x_2 = 0.160$		$x_2 = 0.330$		$x_2 = 0.530$	
35	54.78	39	56.51	32	56.56	27	55.68
58	55.90	42	55.75	52	56.27	48	54.57
76	55.25	57	55.22	67	56.80	48	55.48
82	55.59	86	55.66			62	54.51
		87	56.46			73	55.72
						133	55.07

Обозначения: x_2 – концентрация гликоля, мол. %; m – моляльная концентрация CsClO_4 .

промывали спиртом, а затем сушили в вакууме при 80°C и 10–15 мм рт. ст. в течение 8 ч. Высушенную соль хранили в эксикаторе над P_2O_5 . Стандартная энтальпия растворения полученного препарата CsClO_4 в воде оказалась равной 55.22 ± 0.27 кДж/моль, что достаточно хорошо согла-

сется с известной из литературы величиной (55.44 ± 0.42 кДж/моль [14]).

Гликоли: ЭГ – производство фирмы “BASF” (Германия), ДЭГ, ТЭГ и ТТЭГ – отечественные препараты квалификации “ч”, подвергали обез-

Таблица 2. Энтальпии растворения CsClO₄ при бесконечном разведении ($\Delta_{\text{pc}}H^\circ$, кДж/моль) в системе вода–гликоль при 298.15 К

x_2	$\Delta_{\text{pc}}H^\circ$	x_2	$\Delta_{\text{pc}}H^\circ$	x_2	$\Delta_{\text{pc}}H^\circ$
этиленгликоль		диэтиленгликоль		триэтиленгликоль	
0.000	55.22 ± 0.27	0.340	55.72 ± 0.42	0.240	56.66 ± 0.16
0.590	55.43 ± 0.31	0.880	55.99 ± 0.28	0.630	55.57 ± 0.26
1.500	56.68 ± 0.17	1.587	56.70 ± 0.25	1.176	58.88 ± 0.42
4.870	56.84 ± 0.17	2.910	57.68 ± 0.38	2.070	58.00 ± 0.36
6.770	56.43 ± 0.28	4.072	56.65 ± 0.23	4.890	51.13 ± 0.19
11.060	53.70 ± 0.16	6.780	53.50 ± 0.23	ПЭГ-400	
тетраэтиленгликоль		ПЭГ-300		0.490	56.61 ± 0.09
0.190	56.83 ± 0.16	0.120	55.41 ± 0.03	0.790	55.30 ± 0.16
0.480	57.99 ± 0.50	0.320	55.93 ± 0.18	ПЭГ-600	
1.020	58.25 ± 0.18	1.050	54.13 ± 0.52	0.060	55.38 ± 0.24
1.610	56.87 ± 0.16	ПЭГ-400		0.160	55.92 ± 0.25
2.267	55.48 ± 0.25	0.090	55.64 ± 0.18	0.330	56.54 ± 0.15
3.820	53.44 ± 0.31	0.240	55.60 ± 0.09	0.530	55.17 ± 0.22

Примечание. Погрешности энтальпий растворения CsClO₄ являются среднеквадратичными отклонениями среднеарифметического результата.

воживанию и однократной перегонке в вакууме согласно методикам, описанным в [4, 8]. ПЭГ-300, ПЭГ-400 и ПЭГ-600 производства австрийской фирмы "LOBA CHEMIE" дополнительной очистке не подвергали. Содержание воды в используемых растворителях определяли по методу Фишера [15], оно не превышало 0.08 мас. %. Качество растворителей контролировали по значениям их плотности, диэлектрической проницаемости и показателю преломления. Смеси вода–гликоль нужной концентрации готовили весовым методом. В работе использовали бидистиллят с удельной электропроводностью не более 1.4×10^{-6} Ом/см.

Энтальпии растворения CsClO₄ в водных растворах гликолей приведены в табл. 1, 2. Концентрация соли не превышала 0.02 моль/кг растворителя. Энтальпии растворения измеряли на изопериболическом калориметре с изотермической оболочкой, аналогичном описанному в работе [16]. Точность поддержания температуры в термостате была не хуже 2×10^{-3} К, а термометрическая и тепловая чувствительности калориметрической установки составили соответственно 5×10^{-6} К/мм и 5×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Приборная погрешность измерений на данном типе калориметра не превышала 0.6% [12]. Для проверки надежности, воспроизводимости и отсутствия систематических ошибок в работе калориметрической установки измеряли энтальпии растворения KCl в воде при 298.15 К. Из 10 независимых измерений среднее значение энтальпии растворения при бесконечном разведе-

нии составило 17.24 ± 0.06 кДж/моль, что хорошо согласуется с известной из литературы величиной (17.242 ± 0.018 кДж/моль [17]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для вычисления энтальпии разведения растворов CsClO₄ от начальной концентрации m до бесконечного разведения использовали выражение, полученное в работе [18] интегрированием уравнения Дебая–Хюккеля во втором приближении. Необходимые для расчета данные по физико-химическим свойствам водных растворов гликолей взяты из работы [1]. Принято, что параметр наибольшего сближения ионов для CsClO₄ равен 0.5 нм, а электролит в растворе полностью диссоциирует на ионы при изученных составах смеси и концентрациях соли. В работах [19, 20] отмечено увеличение диссоциации ионных пар электролита в водно-гликолевых смесях, так как хорошая сольватирующая способность этих растворителей препятствует ассоциации ионов. С увеличением молекулярной массы гликоля и ростом размеров катионов степень связывания катиона и гликоля увеличивается. Рассчитанные энтальпии растворения при бесконечном разведении CsClO₄ приведены в табл. 2. Необходимо отметить, что вследствие низкой растворимости CsClO₄ [1] величина среднеквадратичного отклонения достигает 1%.

Рассмотрим наблюдаемые закономерности. На рис. 1, 2 показаны зависимости энтальпий переноса CsClO₄ из воды в смесь вода–гликоль от концентрации неводной добавки. Следует отметить,

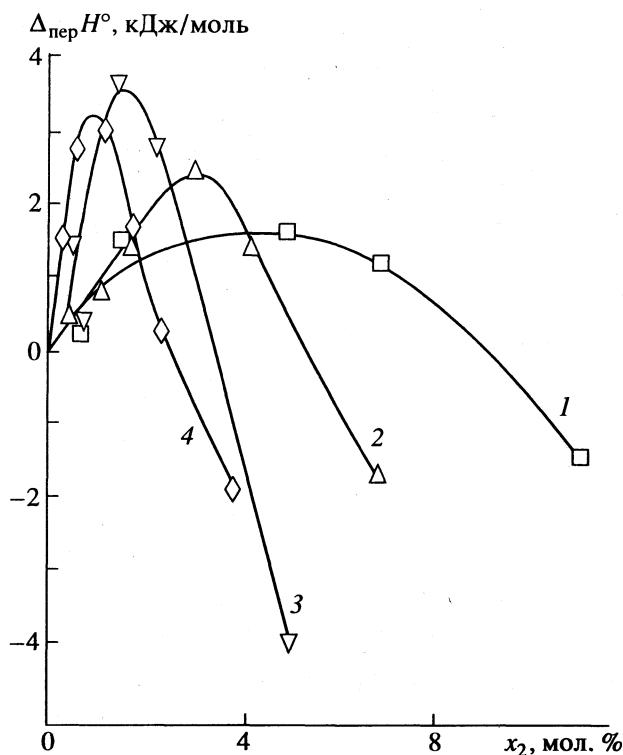


Рис. 1. Зависимости энтальпий переноса CsClO_4 из воды в водные смеси ЭГ (1), ДЭГ (2), ТЭГ (3) и ТТЭГ (4) от концентрации гликоля.

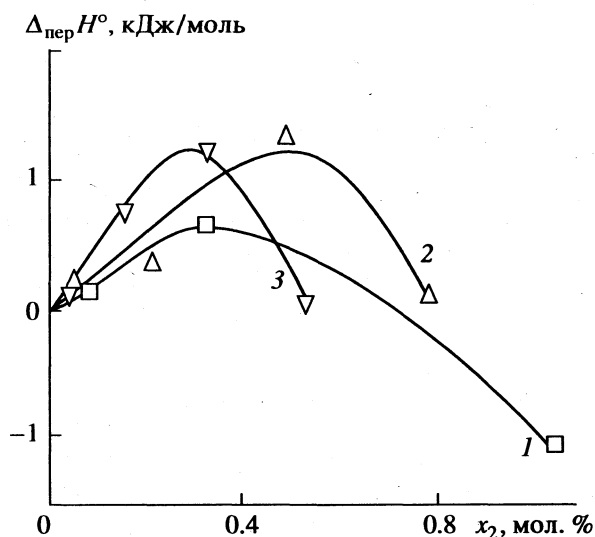


Рис. 2. Зависимости энтальпий переноса CsClO_4 из воды в водные смеси ПЭГ-300 (1), ПЭГ-400 (2) и ПЭГ-600 (3) от концентрации гликоля.

что все представленные зависимости имеют максимумы эндотермичности переноса CsClO_4 из воды в смесь. Высота максимума увеличивается в ряду добавок ЭГ, ДЭГ, ТТЭГ и ТЭГ. Экстремум смещается в область меньших добавок неводного компонента в ряду ЭГ, ДЭГ, ТЭГ и ТТЭГ. Для растворов полигликолей (ПЭГ-300, ПЭГ-400 и

ПЭГ-600) экстремум невелик и мало изменяется (рис. 2). Высота и положение экстремума для растворов ПЭГ близки к таковым для растворов ЭГ и ДЭГ. Дальнейший рост концентрации гликоля ($x_2 > x_{\text{max}}$) приводит к усилению сольватации ионов Cs^+ , ClO_4^- , что соответствует литературным данным (рис. 3) для других электролитов. Изменение энтальпийной характеристики на единицу изменения состава смешанного растворителя увеличивается в ряду добавок ЭГ, ДЭГ, ТЭГ, ТТЭГ и ПЭГ-300, ПЭГ-400, ПЭГ-600 (рис. 1, 2).

Максимум эндотермичности на энтальпиях переноса электролитов из воды в смеси воды с ЭГ и ДЭГ был также обнаружен для LiCl [8, 9], NaClO_4 [11] и NaBPh_4 [12] (рис. 3). Высота его уменьшается при переходе от ЭГ к ДЭГ и приходится он на состав смешанного растворителя вода-ЭГ, соответствующий 5, 8 и 15 мол. % гликоля для LiCl , NaClO_4 и NaBPh_4 , и на 5 мол. % гликоля для NaClO_4 в смеси вода-ДЭГ.

В [5] отмечается, что такие добавки к воде как ЭГ и ДЭГ можно отнести к разрушителям структуры воды. Однако из зависимостей рис. 1 и 2 следует, что исследованные добавки проявляют стабилизирующее влияние относительно CsClO_4 : растет эндотермичность переноса CsClO_4 (до точки максимума) из воды в смесь вода-гликоль. Отмеченное противоречие можно объяснить тем, что при малом содержании в воде гликолей, имеющих эфирный кислород, образуются структуры с более прочными связями, чем в чистой воде [21–25]. Это приводит к затруднению сольватации ионов таким растворителем. Кроме того, согласно [24, 26], для рассмотренных водных растворов гликолей может реализоваться также такая структура, в полости которой попадают группы $-\text{CH}_2-$ молекул гликоля (гидрофобная гидратация). При этом образуется растворитель с максимальным числом водородных связей, что приводит к росту эндоэффекта растворения. Автор [20] также связывает природу экстремумов на зависимостях состав-свойство для растворов электролитов в системах с высоким содержанием воды с максимальным структурированием смешанного растворителя, а не с изменением состава сольватной оболочки ионов.

Следует заметить, что при переходе в ряду добавок ТЭГ, ТТЭГ и далее к полигликолям высота экстремума уменьшается и мало изменяется в ряду полигликолей (ПЭГ-300–ПЭГ-600). Возможно, это связано со сменой механизма или характера влияния гликолей на структуру воды. Вероятно, макромолекулы гликолей в изучаемом интервале составов полностью разрушают первичную структуру воды и образуют новую структуру, характерную для данного смешанного растворителя (преобладает гидрофильная гидратация). В таком

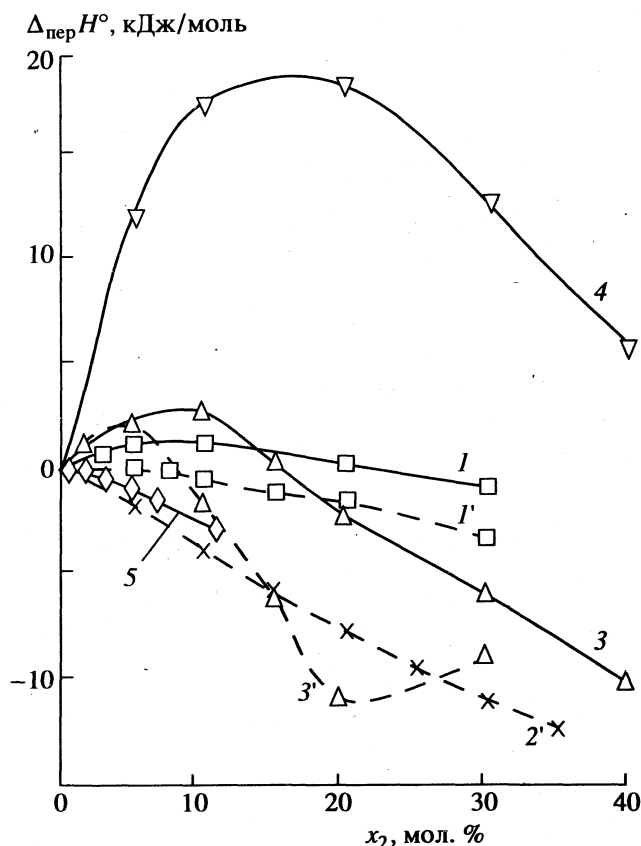


Рис. 3. Зависимости энтальпий переноса LiCl [9] (1, 1'), CsCl [10] (2') и NaClO₄ [11] (3, 3') NaBPh₄ (4) и CsNO₃ (5) из воды в водные смеси ЭГ (1–5) и ДЭГ (1'–3') от концентрации гликоля.

случае можно говорить о конкуренции электролита и гликоля за обладание молекулами воды.

Интересно отметить влияние природы ионов растворимых электролитов в изученных системах на вид зависимостей, представленных на рис. 1, 3. Так, при переходе от NaClO₄ к CsClO₄ наблюдается смещение экстремума в область с меньшим содержанием гликоля – соответственно от 8 к 4 мол. % ЭГ и от 5 к 3 мол. % ДЭГ. Величина максимума эндотермичности уменьшается при переходе от ЭГ к ДЭГ для NaClO₄; обратный порядок имеет место для CsClO₄. В ряду электролитов максимум растет при переходе от NaClO₄ к CsClO₄ для смеси вода–ЭГ и в обратном направлении для смеси вода–ДЭГ. С изменением природы аниона (CsClO₄, CsCl и CsNO₃, рис. 1 и 3) экстремум исчезает.

В связи с отмеченными особенностями, представляет интерес анализ полного набора термодинамических характеристик сольватации ионов в рассматриваемом ряду растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Южно Г.Д. Дис. ... канд. хим. наук. Харьков: ХГУ, 1991. 225 с.
2. Maxfield J., Shepherd I.W. // Polymer. 1975. V. 16. № 7. P. 505.
3. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982. 752 с.
4. Заславский Б.Ю., Левин В.Ю., Махмудов А.У. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 649.
5. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
6. Lakhanpal M.L., Taneja H.L., Sharma R.K. // Indian. J. Chem. 1966. V. 4. № 1. P. 12.
7. Lakhanpal M.L., Lal M., Sharma R.K. // Indian. J. Chem. 1965. V. 3. № 12. P. 547.
8. Лякушин А.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1977. 151 с.
9. Королев В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1982. 160 с.
10. Тростин В.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1975. 130 с.
11. Красноперова А.П., Керн А.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 900.
12. Манин Н.Г., Королев В.П., Крестов Г.А. // Хим. термодинамика и термохимия. 1992. Т. 1. № 1. С. 27.
13. Егорова И.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1975. 140 с.
14. Parker V.B. Thermal properties of aqueous uni-uni valent electrolytes. Washington: NBS USA, 1965.
15. ГОСТ 14870-77. Методы определения воды. М.: Изд-во стандартов, 1977. 12 с.
16. Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 253.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Спр. Т. 4. Кн. 1 / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейца, В.А. Медведева и др. М.: Наука, 1982. 623 с.
18. Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 2719.
19. Armand M.B., Chabagno J.M., Duclot M.J. // Fast Ion Transp. Solids. Electrodes and Electrolytes. Proc. Int. Conf. N.Y., 1979. P. 131.
20. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
21. Шахпаронов М.И., Высоцкая В.И., Левин В.В. // Современные проблемы физической химии. М.: МГУ, 1970. Т. 5. С. 424.
22. Шахпаронов М.И., Хабибулаев П.К. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. С. 3.
23. Conti B.G., Montteoli E. // Z. Phys. Chem. 1981. В. 262. S. 433.
24. Торьяник А.И. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 3. С. 49.
25. Кочнев И.Н., Халошмов А.И. // Там же. 1973. Т. 14. С. 791.
26. Маленков Г.Г. // Там же. 1962. Т. 3. № 2. С. 220.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ $\text{BaCu}_{1+x}\text{O}_{2+y}$

© 1996 г. А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова, Н. В. Зайцева, М. Л. Ковба

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

Поступила в редакцию 21.10.94 г.

В герметичном качающемся калориметре при 298.15 К измерены энтальпии реакций $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$ и CuO с 1.06 н. соляной кислотой. По полученным данным с привлечением литературных данных рассчитана стандартная энтальпия образования соединения $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$ ($\Delta_f H_{298.15}^\circ = -805 \pm 4$ кДж/моль), а также энтальпия его образования из оксидов ($\Delta_{\text{ox}} H = -77.6 \pm 4$ кДж/моль).

Фаза $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ (или “011”) – одна из опорных в многокомпонентной системе Y-Ba-Cu-O – в течение длительного времени служила объектом термохимических исследований. В соответствии с надежными данными о наличии области гомогенности по кислороду [1] ранее нами была определена стандартная энтальпия образования фазы $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ с различным кислородным индексом [2–4]. В работе [5] установлено существование нестехиометрии по меди. Целью настоящего исследования – определение стандартной энтальпии образования фазы $\text{BaCu}_{1+x}\text{O}_{2+y}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подробно синтез и анализ исследуемых препаратов описан в [5]. Отметим только, что кристаллические образцы фазы $\text{BaCu}_{1+x}\text{O}_{2+y}$ были получены методом твердофазного синтеза с использованием BaCO_3 и CuO в качестве исходных компонентов.

Были проведены рентгенофазовый, химический анализ и термоанализ на возможное содержание BaCO_3 . Нестехиометрия по кислороду и меди определялась методом иодометрического титрования. По данным анализов состав синтезированного препарата соответствовал формуле $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$.

В калориметрических экспериментах использовались также образцы мелкозернистого оксида меди. Образцы CuO были получены из гидроксида меди, осажденного в результате взаимодействия водных растворов нитрата меди и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, путем термического разложения при 600°C в течение 20 ч.

Энтальпии реакций образцов $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$ и CuO с 1.06 н. соляной кислотой определяли при 298.15 К в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой, подробно описанном в [6, 7]. Свежеприготовленные образцы

веществ помещали в тонкостенные стеклянные ампулы и герметизировали в атмосфере сухого азота. Калориметрический стакан объемом 80 мл и устройство для разбивания ампул были изготовлены из титана. Специальные опыты показали, что материал калориметрического сосуда и держателя ампул не реагирует с используемой кислотой.

Подъем температуры в опыте измеряли платиновым термометром сопротивления ($R_{298.15} = 400.45$ Ом), включенным в мостовую схему. В качестве нуль-инструмента использовали микровольтмикроампервеберметр Ф-18, к выходу которого подключали автоматический одноканальный компенсационный самопишущий потенциометр КСП-4. Термометрическая чувствительность установки при нагрузке термометра током 4.5 мА составляет 3×10^{-5} К/мм шкалы КСП-4. Термостатирование воды в оболочке осуществляли при помощи малоинерционного нагревателя, реле и высокочувствительного ртутного контактного термометра с точностью 5×10^{-3} К.

Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом при помощи потенциометрической схемы с точностью до нескольких сотых долей процента. Напряжение на нагревателе и образцовой катушке ($R = 1.00000_5$ Ом) измеряли высокоомным потенциометром Р 362-2 класса точности 0.002%. Время пропускания тока измеряли частотомером-хронометром Ф-5080. Тепловое значение калориметрической системы при наполнении калориметра (80.000 ± 0.005 г) 1.06 н. соляной кислотой найдено равным 309.04 ± 0.19 Дж/Ом.

Результаты измерения энтальпий реакций $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$ с 1.06 н. соляной кислотой представлены в табл. 1, а CuO – в табл. 2, где приняты следующие обозначения: R_0 – сопротивление термометра при начальной температуре опыта; δ – поправка на теплообмен; ΔR – исправленный

Таблица 1. Результаты измерения энтальпии реакции $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$ с 1.06 н. соляной кислотой при 298.15 К

R_0 , Ом	δ , Ом	ΔR , Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль
400.74530	0.06028	0.33264	0.09609	102.80	262.77	262.65
400.40008	-0.00566	0.31014	0.08792	95.85	267.76	267.64
400.46813	0.02146	0.35176	0.10128	108.71	263.64	263.52
400.56634	0.04024	0.30084	0.08649	92.97	264.03	263.91

Примечание. $\Delta H_{\text{ср}} = -264.43$ кДж/моль, $\sigma = 1.10$ кДж/моль, $\sigma \times t_{0.05} = 3.85$ кДж/моль.

Таблица 2. Результаты измерения энтальпии реакции CuO (мелкозерн.) с 1.06 н. HCl при 298.15 К

№	R_0 , Ом	δ , Ом	ΔR , Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
1	400.72320	0.01184	0.09837	0.03961	30.400	61.05
2	400.50458	-0.01537	0.10351	0.04297	31.989	59.22
3	400.69946	-0.03639	0.10607	0.04371	32.779	59.65
4	237.64862	-0.12273	0.12636	0.04609	36.177	62.44

Примечание. Масса 1.06 н. HCl составляет 55.000 ± 0.005 г; $W = 286.30 \pm 0.17$ Дж/Ом; $\Delta H_{\text{ср}} = -60.59$ кДж/моль, $\sigma = 0.73$ кДж/моль, $\sigma \times t_{0.05} = 2.32$ кДж/моль. В опыте № 4 использован другой (аналогичный) калориметр с $R_{298.15} = 237.390$ Ом.

Таблица 3. Энтальпии (ΔH_i , кДж/моль) реакций (i) циклов I и II

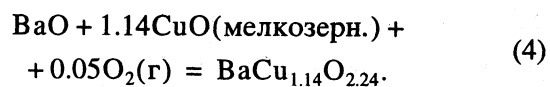
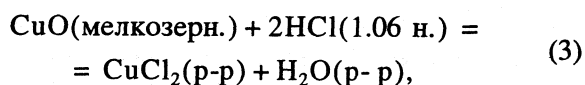
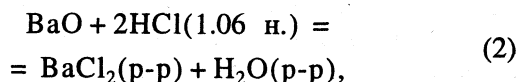
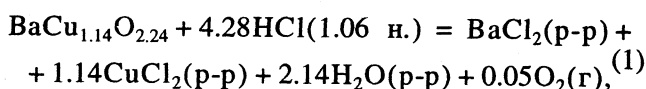
i	$-\Delta H_i$	i	$-\Delta H_i$	i	$-\Delta H_i$
цикл I		цикл II			
1	264.43 ± 3.85	1	264.43 ± 3.85	5	165.28 ± 0.08 [13]
2	273.17 ± 0.96 [10]	2	867.34 ± 1.60 [14]	6	165.30 ± 0.08 [13]
3	60.59 ± 2.32	3	257.46 ± 1.71	7	804 ± 5
4	77.8 ± 5.0	4	285.83 ± 0.04 [13]		

подъем температуры в опыте; g – масса образца; Q – тепловой эффект в опыте; ΔU и ΔH – соответственно изменение внутренней энергии и энтальпии в реакции, σ – стандартное отклонение среднего значения; $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента.

Отметим, что энтальпия реакции фазы $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$ с соляной кислотой получена нами впервые. Найденная нами величина энтальпии реакции оксида меди с 1.06 н. HCl в пределах погрешности измерений совпадает с результатами [8] для реакции CuO с 0.25 н. HCl ($\Delta H_p = -63.89$ кДж/моль) и с данными [9] для реакции CuO с 1.53 н. HClO_4 ($\Delta H_p = -61.9 \pm 1.7$ кДж/моль).

С использованием полученных и литературных данных нами была рассчитана энтальпия образования соединения $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$. Расчет проводился двумя независимыми путями.

1. Энтальпия образования указанных образцов по этому пути рассчитывалась на основании цикла I

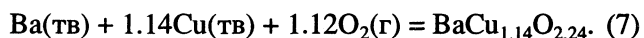
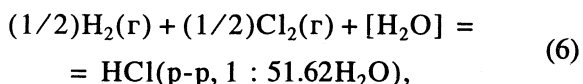
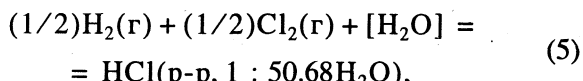
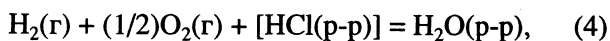
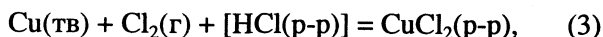
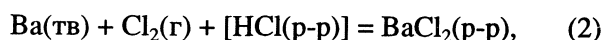
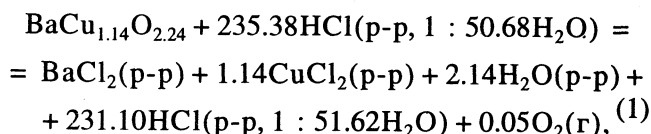


Во всех реакциях слово (p-p) относится к состоянию раствора соответствующих соединений в 1.06 н. соляной кислоте. Таким образом, энтальпия образования фазы $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$ из оксидов с использованием цикла I равна

$$\Delta_{\text{ок}}H = \Delta H_4 = \Delta H_2 + 1.14\Delta H_3 - \Delta H_1.$$

Значения ΔH_i приведены в табл. 3. Используя значения $\Delta_{\text{ок}}H$, а также данные по энтальпии образования BaO (-548.02 ± 1.97 кДж/моль [10]) и CuO (-157.07 ± 0.84 кДж/моль [11]), мы рассчитали стандартную энтальпию образования фазы $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$: $\Delta_f H_{298.15}^\circ = -805 \pm 6$ кДж/моль.

2. Энтальпия образования исследуемого образца по второму пути рассчитывалась на основании термохимического цикла II



Здесь ΔH_3 – энтальпия образования раствора $\text{CuCl}_2(\text{p-p})$, при этом энтальпия растворения $\text{CuCl}_2(\text{кр})$ в 1.06 н. HCl измерена нами ранее в [12], а величина $\Delta_f H_{298.15}^\circ (\text{CuCl}_2(\text{кр.}))$ взята из [13].

Таким образом, стандартная энтальпия образования фазы $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$ по второму пути равна

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ = \Delta H_7 = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + 1.14\Delta H_3 + \\ + 2.14\Delta H_4 - 235.38\Delta H_5 + 231.10\Delta H_6.$$

Значения ΔH_i для цикла II также приведены в табл. 3. С использованием данных по энтальпиям образования оксида бария [10] и меди [11] мы рассчитали энтальпию образования указанного соединения из оксидов: $\Delta_{\text{окс}} H = -77.3 \pm 5$ кДж/моль.

Расчет суммарной погрешности энтальпии образования во всех термохимических циклах проводился по формуле $\sigma = (\sum_i \sigma_i^2)^{1/2}$, где σ_i – погрешность промежуточных величин.

Как видно из полученных результатов, величины энтальпий образования фазы $\text{BaCu}_{1.14}\text{O}_{2.24}$, рассчитанные двумя независимыми путями, в пределах погрешности измерений совпадают.

Поэтому для дальнейших термодинамических расчетов целесообразно рекомендовать средневзвешенную величину из двух независимых определений: $\Delta_f H_{298.15}^\circ = -805 \pm 4$ кДж/моль и $\Delta_{\text{окс}} H = -77.6 \pm 4$ кДж/моль. Указанные величины получены впервые.

Авторы благодарят А.Ф. Майорову и С.Н. Мудрецову за синтез образцов CuO и проведение ДТА и ТГ-анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18178).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maiorova A.F., Mudretsova S.N., Pashin S.F., Bykov M.A. // *Thermochimica Acta*. 1992. V. 197. P. 219.
2. Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В. и др. // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*. 1990. Т. 3. № 5. С. 955.
3. Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В. и др. // *Журн. физ. химии*. 1994. Т. 68. № 12. С. 2132.
4. Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В. // *Там же*. 1995. Т. 69. № 9. С. 1543.
5. Майорова А.Ф., Мудрецова С.Н., Сколис Ю.Я. и др. // *Докл. РАН. Химия*. 1994. Т. 339. № 2. С. 210.
6. Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Паилова Е.Б. // *Журн. общ. химии*. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
7. Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.М. // *Журн. физ. химии*. 1967. Т. 41. № 3. С. 922.
8. Thomsen J. // *Thermochemische Untersuchungen*. 1883. В. 3. S. 276, 282, 320.
9. Idemoto Y., Takahashi J., Fueki K. // *Physica C*. 1992. V. 194. № 1–2. P. 177.
10. Fitzgibbon G.C., Huber E.J., Holley C.E. // *J. Chem. Thermodynamics*. 1973. V. 5. P. 577.
11. Nunez L., Pilcher G., Skinner H.A. // *Ibid*. 1969. V. 1. № 1. P. 31.
12. Монаенкова А.С., Попова А.А., Горюшкин В.Ф., Лежава С.А. // *Журн. физ. химии*. 1994. Т. 68. № 2. С. 380.
13. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.
14. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Technical Note 270-6. 1971.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ
ЖЕЛЕЗО–МАРГАНЕЦ–КРЕМНИЙ

© 1996 г. А. И. Зайцев, Б. М. Могутов

Институт металловедения и физики металлов, Москва

Поступила в редакцию 02.11.94 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения проведено исследование молекулярного состава насыщенного пара над расплавами Fe–Mn–Si в интервале температур 1435–1809 К и диапазоне составов от 0 до 100 ат. % Fe, от 0 до 100 ат. % Si, от 0 до 60 ат. % Mn и определены их термодинамические свойства. Для большинства составов одновременно определены величины активностей сразу всех трех компонентов. В редких случаях, в основном при низких температурах ($T \leq 1600$ К), измерены величины активностей двух или одного компонента. Получен представительный массив экспериментальных данных по активностям компонентов, насчитывающий более 1500 значений для разных составов и/или температур. Показано, что линии изоактивности кремния близки к линиям его изоконцентрации; величины активностей железа и марганца закономерно убывают при движении конфигурационной точки от двойной стороны, соответствующей жидким растворам этих элементов между собой, которые близки к идеальным, к двойным сторонам, отвечающим их расплавам с кремнием, которые характеризуются интенсивным взаимодействием между компонентами. Установлено, что концентрационные зависимости интегральных энергий Гиббса и энтальпий образования жидких сплавов железо–марганец–кремний асимметричны; большинство расплавов характеризуются положительными величинами энтропии образования, отрицательные значения характерны только для областей, близких к сторонам Fe–Si и Mn–Si концентрационного треугольника. Аппроксимация концентрационных и температурных зависимостей термодинамических свойств образования расплавов Fe–Mn–Si осуществлена с помощью модели, построенной на основе теории ассоциированных растворов. Для адекватного описания термодинамических функций использован учет образования в расплавах кроме двойных ассоциативных группировок железа и марганца с кремнием тройного комплекса FeMnSi и тройного взаимодействия между мономерными частицами ассоциированного раствора. Отмечена перспективность использования подходов, базирующихся на теории ассоциированных растворов для предсказания термодинамических функций многокомпонентных расплавов на основании свойств расплавов составляющих подсистем. Точность полученной термодинамической информации и адекватность разработанного модельного ее описания доказана путем расчета равновесий расплавов и ГЦК-твердых растворов в системе Fe–Mn.

Система Fe–Mn–Si – одна из наиболее важных для металлургии, сплавы на ее основе находят широкое применение в различных областях современной техники. Для совершенствования технологии производства железо–кремниевых сплавов, кремнистых и марганцевых ферросплавов, оптимизации процессов раскисления, рафинирования, легирования стали необходимо знание термодинамических свойств расплавов Fe–Mn–Si. С теоретической точки зрения знание термодинамических свойств необходимо для понимания природы химической связи, особенно в растворах с интенсивным взаимодействием между компонентами, к которым принадлежат жидкие смеси Fe–Mn–Si. В настоящее время информация о термодинамических характеристиках жидких сплавов Fe–Mn–Si практически отсутствует. Существуют лишь отрывочные, противоречивые сведения об энтальпиях образования [1–3] и оценочные значения активностей компонентов в расплавах на основе железа [4–7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения проведено исследование молекулярного состава насыщенного пара над расплавами Fe–Mn–Si в интервале температур 1435–1823 К и диапазоне составов от 0 до 100 ат. % Fe, от 0 до 100 ат. % Si, от 0 до 60 ат. % Mn и определены их термодинамические свойства. Измерения давления пара производили с использованием двоянных эффузионных блоков, изготовленных из тантала или ниобия. Для предотвращения взаимодействия компонентов сплава с материалом эффузионной ячейки на ее внутреннюю поверхность плазменным способом наносили оксид циркония или алюминия. Диаметр эффузионных отверстий варьировали от 0.2×10^{-3} до 0.42×10^{-3} м при диаметре внутренних полостей камеры, равном 6×10^{-3} м. Веществами сравнения служили никель или медь, сведения о величинах давления пара которых заимствовали из банка

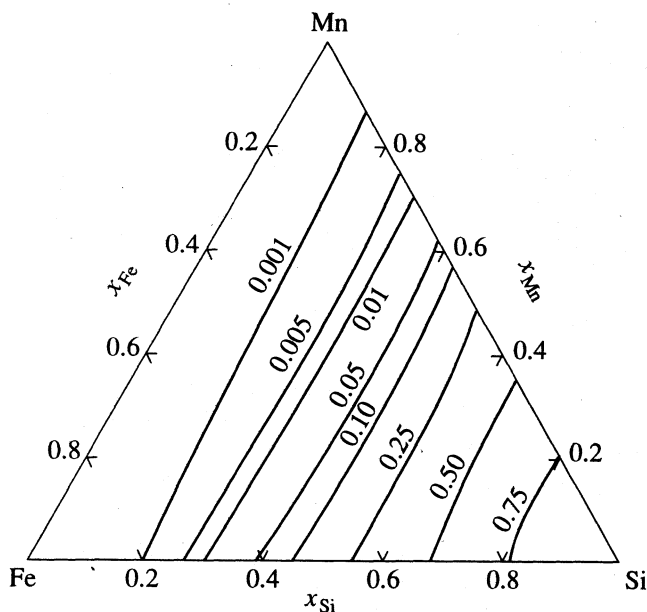


Рис. 1. Линии изоактивности кремния в расплавах Fe-Si-Mn, $T = 1700$ K.

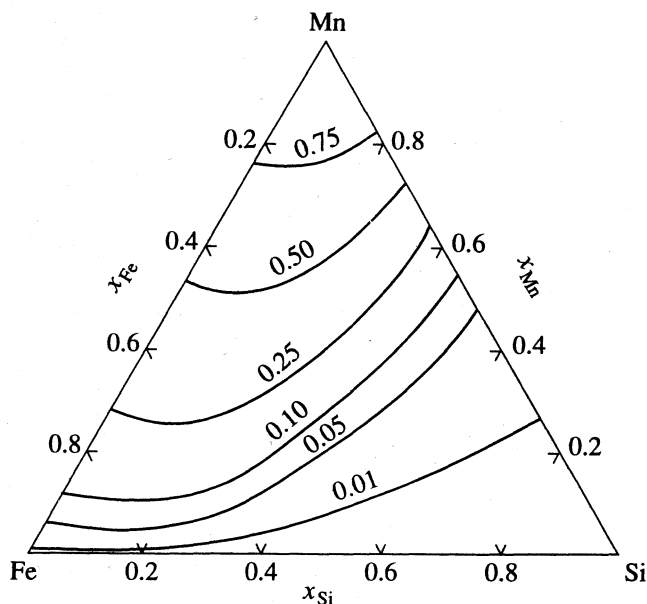


Рис. 2. Линии изоактивности марганца в расплавах Fe-Si-Mn, $T = 1700$ K.

термодинамических величин ИВТАНТЕРМО [8]. Дополнительно проведенные исследования показали, что измеренные величины давления пара этих элементов существенно не отличаются от значений, приведенных в указанном банке. Сплавы Fe-Mn-Si приготавливали из железа сверхвысокой степени чистоты с содержанием примесей $10^{-6}\%$, спектрально чистого марганца (99.999%) и полупроводникового кремния (примеси на уровне $10^{-4}\%$) в аргоно-дуговой печи с охлаждаемым медным поддоном. При этом потери массы были столь незначительными (менее 0.05%), что необходимость в химическом анализе синтезированных продуктов не возникала.

Методика проведения экспериментов была аналогичной описанной в работах [9, 10]. Основными линиями масс-спектров, зарегистрированными при энергиях ионизирующих электронов 35–50 эВ, были линии с массовыми числами 28, 55 и 56. Первая соответствует ионам Si^+ , образующимися, как показано в работе [11], в основном при ионизации атомов кремния. Вторая соответствует ионам Mn^+ . Отношение массы к заряду, равное 56, имеют как ионы Fe^+ , так и ионы Si_2^+ . Разрешающей способности масс-спектрального прибора оказалось недостаточно для разделения сигналов, отвечающих каждому из этих ионов. Определение доли интенсивности ионного тока, соответствующего ионам Fe^+ , производили путем вычитания из суммарной величины тока части, соответствующей ионам Si_2^+ . Последняя определялась по измеренной величине интенсивности ионного тока Si^+ с использованием результатов работы [11].

Необходимо отметить, что значительный вклад ионов Si_2^+ в суммарную интенсивность тока, обусловленного ионами с массовым числом 56, наблюдался только для расплавов с высоким содержанием кремния ($x_{\text{Si}} \geq 0.63$). Как и в случае двойных расплавов Fe-Si [12] в масс-спектрах насыщенного пара над жидкими смесями Fe-Mn-Si с высокой концентрацией кремния ($x_{\text{Si}} \geq 0.525$) были зарегистрированы и ионы SiO^+ . Источником

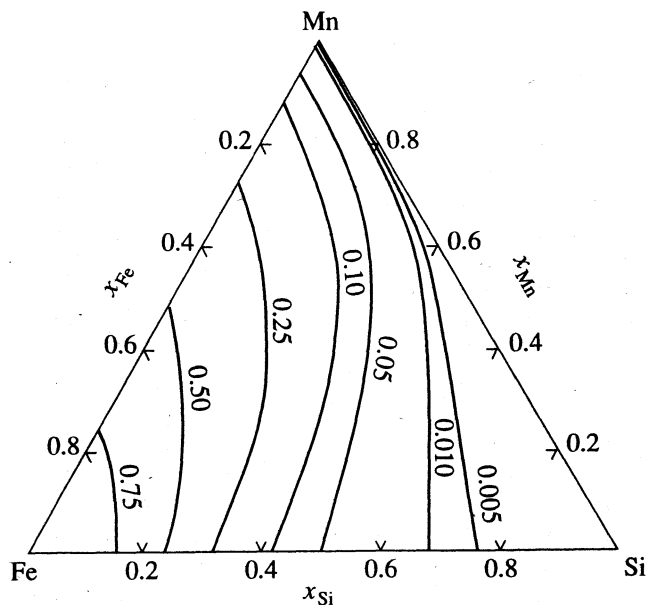


Рис. 3. Линии изоактивности железа в расплавах Fe-Si-Mn, $T = 1700$ K.

Таблица 1. Сравнение произвольно выбранных экспериментально найденных при различных составах и температурах величин активностей компонентов в расплавах Fe–Mn–Si со значениями, рассчитанными с помощью разработанного модельного описания

N	x_{Si}	x_{Mn}	T, K	$a_{\text{Mn}}^{\text{эксп}}$	$a_{\text{Mn}}^{\text{расч}}$	$a_{\text{Si}}^{\text{эксп}}$	$a_{\text{Si}}^{\text{расч}}$	$a_{\text{Fe}}^{\text{эксп}}$	$a_{\text{Fe}}^{\text{расч}}$
1	0.807	0.102	1808	0.00430	0.00433	0.769	0.770	0.00201	0.00197
2	0.807	0.102	1743	0.00353	0.00349	0.767	0.769	0.00152	0.00155
3	0.724	0.198	1743	0.00895	0.00901	0.645	0.639	0.00157	0.00160
4	0.724	0.198	1619	0.00575	0.00575	0.634	0.633	0.000944	0.000953
5	0.630	0.301	1640	0.0148	0.0145	0.454	0.453	0.00136	0.00135
6	0.630	0.301	1535	0.00983	0.00974	0.445	0.441	0.000843	0.000837
7	0.449	0.497	1528	0.0709	0.0716	0.0791	0.0780	0.00332	0.0332
8	0.365	0.600	1526	0.210	0.208	0.0169	0.0172	0.00579	0.00576
9	0.724	0.098	1804	0.00495	0.00501	0.631	0.626	0.00580	0.00571
10	0.724	0.098	1669	0.00308	0.00313	0.616	0.620	0.00345	0.00347
11	0.637	0.201	1665	0.00971	0.00982	0.456	0.454	0.00443	0.00437
12	0.556	0.304	1660	0.0242	0.0238	0.293	0.287	0.00570	0.00575
13	0.556	0.304	1493	0.0141	0.0139	0.252	0.255	0.00311	0.00306
14	0.474	0.405	1551	0.0480	0.0480	0.113	0.111	0.00723	0.00716
15	0.631	0.100	1792	0.00687	0.00687	0.439	0.436	0.0142	0.0139
16	0.631	0.100	1645	0.00424	0.00428	0.415	0.418	0.00866	0.00860
17	0.495	0.297	1622	0.0337	0.0333	0.154	0.153	0.0143	0.0145
18	0.495	0.297	1474	0.0229	0.0234	0.120	0.119	0.00976	0.00970
19	0.561	0.200	1630	0.0135	0.0136	0.280	0.276	0.0108	0.0107
20	0.568	0.051	1809	0.00468	0.00461	0.311	0.308	0.0306	0.0311
21	0.568	0.051	1612	0.00259	0.00261	0.269	0.269	0.0184	0.0183
22	0.512	0.149	1637	0.0135	0.0137	0.177	0.176	0.0247	0.0253
23	0.512	0.149	1469	0.00856	0.00849	0.140	0.138	0.0156	0.0159
24	0.450	0.251	1555	0.0363	0.0362	0.0719	0.0726	0.0309	0.0313
25	0.476	0.047	1761	0.00644	0.00645	0.152	0.150	0.0613	0.0608
26	0.476	0.047	1685	0.00557	0.00555	0.136	0.134	0.0529	0.0533
27	0.453	0.095	1721	0.0149	0.0151	0.110	0.110	0.0640	0.0634
28	0.379	0.053	1650	0.0141	0.0138	0.0377	0.0373	0.124	0.122
29	0.362	0.100	1635	0.0323	0.0316	0.0249	0.0254	0.137	0.135
30	0.287	0.045	1640	0.0290	0.0287	0.00622	0.00634	0.291	0.289

их происхождения являются молекулы SiO. Последние образуются в результате взаимодействия кремния с кислородом – продуктом термической диссоциации оксида циркония или алюминия. Характер зависимости интенсивности ионного тока SiO^+ от состава расплавов Fe–Mn–Si, времени проведения экспериментов и вида нанесенного на внутреннюю поверхность эффузионной ячейки оксидного покрытия аналогичен закономерностям, установленным при исследовании сплавов Fe–Si [12]. Как и в [12], для расчетов величин давлений пара кремния использовали только значения интенсивности ионного тока Si^+ , которые были получены при отношениях ионных токов SiO^+ к Si^+ , не превышающих 10–12%. Последнее позволило избежать влияния на величины давления

p_{Si} погрешностей, связанных с появлением осколочных ионов Si^+ при ионизации молекул SiO.

Расчет парциальных давлений компонентов насыщенного пара, активностей и парциальных термодинамических функций компонентов расплавов производили по общепринятым уравнениям метода высокотемпературной масс-спектрометрии способами, аналогичными описанным в работах [12, 13]. Для большинства исследованных составов удалось одновременно определить величины активностей сразу всех трех компонентов. В результате проведенного исследования был получен представительный массив экспериментальных данных по активностям компонентов, насчитывающий более 1500 значений для разных составов и/или температур. Они представлены на рис. 1–3 и выборочно в табл. 1. В качестве

стандартного состояния были выбраны чистые жидкие компоненты. Для пересчета величин активностей кремния и марганца на это стандартное состояние использовали сведения об энергиях Гиббса фазовых превращений из банка термодинамических величин ИВТАНТЕРМО, а для железа из работы [14].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Система Fe–Mn–Si характеризуется сильным межчастичным взаимодействием между компонентами, которое приводит к образованию ряда прочных соединений в твердом состоянии. В химической связи между железом и кремнием, марганцем и кремнием преобладает ковалентная составляющая. Поэтому естественной представляется аппроксимация термодинамических свойств исследованных расплавов с помощью модели, базирующейся на теории ассоциированных растворов. Ранее выполненные исследования систем Fe–Si [12] и Mn–Si [13] показали, что расплавы железа и марганца с кремнием хорошо описываются моделью идеальных ассоциированных растворов, если предположить, что образуются группировки вида FeSi₂, Fe₃Si, Fe₂Si, FeSi в первой и Mn₂Si, MnSi – во второй. В соответствии с изложенным, логично предположить, что термодинамические свойства и тройных расплавов Fe–Si–Mn должны успешно аппроксимироваться моделью, построенной на концепции ассоциированных растворов. При построении такой модели исходили из допущения, что наряду с мономерными частицами Fe₁, Mn₁, Si₁ и перечисленными выше двойными ассоциатами в растворе существуют и тройные комплексы вида Fe_kMn_lSi_m. Энергию Гиббса образования расплавов Fe–Mn–Si представляли выражением

$$\Delta_f G = \sum_i n_i \Delta_f G_i^\circ + RT \times \left\{ n(\text{Fe}_1) \ln x(\text{Fe}_1) + n(\text{Mn}_1) \ln x(\text{Mn}_1) + n(\text{Si}_1) \ln x(\text{Si}_1) + \sum_i n_i \ln x_i \right\} + \Delta_f G^{\text{ex}}, \quad (1)$$

где $i = \text{FeSi}, \text{Fe}_2\text{Si}, \text{Fe}_3\text{Si}, \text{FeSi}_2, \text{MnSi}, \text{Mn}_2\text{Si}, \text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{Si}_m$; $\Delta_f G_i^\circ = -RT \ln K_i = \Delta_f H_i - T \Delta_f S_i$ – энергия Гиббса образования одного моля ассоциативного комплекса вида i ; K_i – константа равновесия соответствующей реакции образования группировок вида i ; $n_i, x_i, n(\text{Fe}_1), x(\text{Fe}_1), n(\text{Mn}_1), x(\text{Mn}_1), n(\text{Si}_1), x(\text{Si}_1)$ – числа молей и мольные доли компонентов ассоциированного раствора; $\Delta_f G^{\text{ex}}$ – изменение энергии Гиббса расплава, обусловленное взаимо-

действием между компонентами ассоциированного раствора. Для величины $\Delta_f G^{\text{ex}}$ в настоящей работе применяли выражение [15–17]

$$\Delta_f G^{\text{ex}} = \sum_{i,j,q} L_{ijq} \frac{n_{\text{Mn}}^i n_{\text{Fe}}^j n_{\text{Si}}^q}{(n_{\text{Mn}} + n_{\text{Fe}} + n_{\text{Si}})^{(i+j+q-1)}}, \quad (2)$$

где $n_{\text{Mn}}, n_{\text{Fe}}, n_{\text{Si}}$ – числа молей компонентов. Применение к уравнению (2) общепринятых правил вычисления парциальных величин позволяет получить выражения для коэффициентов активности мономерных компонентов ассоциированного раствора. Например, для Mn₁ имеем

$$\ln(\gamma_{\text{Mn}_1}) = \sum_{i,j,q} l_{ijq} \{ i x_{\text{Mn}}^{i-1} x_{\text{Fe}}^j x_{\text{Si}}^q - (i+j+q-1) x_{\text{Mn}}^i x_{\text{Fe}}^j x_{\text{Si}}^q \}, \quad (3)$$

где $l_{ijq} = L_{ijq}/RT$. Согласно теории ассоциированных растворов, активности компонентов рассчитываются как произведения мольных долей мономерных частиц, которые находятся путем решения системы уравнений, связывающих мольные доли исходных компонентов и компонентов ассоциированного раствора, на соответствующие коэффициенты активности из уравнений типа (3).

Необходимость введения в рассмотрение тройных ассоциативных группировок решали при помощи оптимизационной процедуры, заключающейся в варьировании параметров модели ($\Delta_f H_i, \Delta_f S_i, L_{ijq}$) и нахождении минимума суммы квадратов невязок $[(a_i^{\text{экс}} - a_i^{\text{расч}})/a_i^{\text{экс}}]$ между рассчитанными и экспериментально найденными активностями компонентов. Одновременно определяли вид и количество ассоциатов. В расчетах использовали весь массив экспериментальных данных. На первом этапе полагали, что параметры всех реакций образования ассоциативных группировок, в том числе и двойных, могут принимать произвольные значения. В результате для термодинамических характеристик образования бинарных комплексов были установлены величины, которые практически совпадали со значениями, найденными при исследовании двойных расплавов [12, 13]. Поэтому на втором этапе расчетов термодинамические характеристики образования двойных группировок были приняты равными значениями, найденные при исследовании расплавов двойных подсистем, а варьировали только термодинамические параметры образования тройных группировок и коэффициенты L_{ijq} . Рассматривали варианты одновременного существования в расплавах от одного до пяти тройных ассоциатов, в которых каждый из индексов k, l, m в формуле Fe_kMn_lSi_m может изменяться в пределах от 1 до 3. Количество членов в соотношении (2) варьировали от 1 до 7. В результате было уста-

новлено, что адекватного описания концентрационных и температурных зависимостей активностей компонентов можно добиться только в предположении об образовании в расплавах тройных группировок FeMnSi и введении в выражение (2) двух членов L_{110} и L_{120} , описывающих двойное взаимодействие атомов железа с марганцем, и одного члена L_{111} , отражающего тройное взаимодействие мономерных частиц разного сорта. Выполненные вычисления привели к значениям

$$\begin{aligned}\Delta_f H(\text{FeMnSi}) &= -105\,509, \quad L_{110} = -1525, \\ L_{120} &= -28\,900 + 15.42T, \\ L_{111} &= -31\,715 \text{ Дж/моль}, \\ \Delta_f S(\text{FeMnSi}) &= -15.31 \text{ Дж/(моль К)}.\end{aligned}\quad (4)$$

Эти величины практически не зависели от того, использовались ли в процедуре оптимизации термодинамические характеристики бинарных ассоциатов по данным [12, 13] или же эти характеристики определялись в процессе оптимизации из экспериментальных данных для тройных расплавов Fe–Mn–Si. Термодинамические характеристики образования двойных ассоциативных комплексов железа и марганца с кремнием из [12, 13], и параметры (4) позволяют аппроксимировать концентрационные и температурные зависимости активностей компонентов в расплавах Fe–Mn–Si с высокой точностью. Как видно из табл. 1, максимальное расхождение между рассчитанными и экспериментальными величинами не превышает погрешности экспериментального определения (1–2%).

Комплекс FeMnSi по существу является аддитивным сочетанием двух бинарных группировок Fe_2Si и Mn_2Si , которые, согласно [12, 13], наиболее устойчивы в соответствующих двойных системах. Поэтому его образование наиболее вероятно и в тройных расплавах. Энтальпия образования ассоциатов FeMnSi (4) практически совпадает с средней величиной $\Delta_f H$ двойных комплексов Fe_2Si и Mn_2Si , равной $-105\,080$ Дж/моль. Последнее вполне логично, если принимать во внимание близость энергетических параметров образования расплавов железа и марганца с кремнием. Аналогичная закономерность справедлива и для энтропии образования тройной группировки. Это открывает возможность прогнозирования термодинамических характеристик образования сложных ассоциатов по свойствам составляющих более простых.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характер концентрационных зависимостей активностей компонентов в расплавах Fe–Si–Mn представлен на рис. 1–3 в виде линий изоактивности при 1700 К. Как видно из рис. 1, линии изоак-

тивности кремния близки к линиям его изоконцентрации, что хорошо согласуется с известным фактом, свидетельствующем о близости энергетических характеристик взаимодействия между компонентами в жидких сплавах двойных систем Fe–Si и Mn–Si (см., например, [12, 13, 18–23]). Величины активностей железа и марганца закономерно убывают при движении конфигурационной точки от двойной стороны, соответствующей жидким растворам этих элементов между собой, которые близки к идеальным, к двойным сторонам, отвечающим их расплавам с кремнием, которые характеризуются сильным взаимодействием между компонентами. Существовавшие до настоящего времени сведения об активностях компонентов в расплавах рассматриваемой системы носят лишь качественный характер. Корбер и Оэлсен [4], изучая влияние силицидов на равновесие кислорода в жидком железе, пришли к заключению, что в нем не наблюдается предпочтительного образования связей между Mn и Si. Позднее Чипмен [6], анализируя результаты Корбера [5] с точки зрения равновесия Mn–Si–O в жидком железе, нашел, что марганец не влияет на активность кремния при его содержаниях до 10%. Выводы указанных двух работ находятся в прекрасном согласии с характером концентрационной зависимости активности кремния в расплавах Fe–Mn–Si, установленном в настоящем исследовании. В опытах Арита и Пирре [7], посвященных определению активностей компонентов в жидких сплавах Fe–Mn–Si методом переноса, не удалось избежать окисления кремния кислородом, содержащемся в газе-носителе, и образования SiO , что приводило к сильному поверхностному обеднению исследуемых образцов по кремнию. Даже по мнению самих же авторов их результаты имеют лишь оценочное значение. По этой причине наблюдается только качественное согласие данных [7] с результатами настоящего исследования.

Интегральные термодинамические свойства жидких сплавов железо–марганец–кремний в виде линий изозначений энергии Гиббса и энтальпии образования из жидких компонентов представлены на рис. 4 и 5. Видно, что эти линии асимметричны. Экстремумы смещены от кремниевого угла к стороне Fe–Mn и от стороны Mn–Si к стороне Fe–Si. Большинство расплавов изученной системы характеризуются положительными величинами энтропии образования. Отрицательные значения характерны только для областей, близких к сторонам Fe–Si, Mn–Si треугольника составов. Наблюдаемый вид концентрационных зависимостей термодинамических функций образования расплавов Fe–Mn–Si прекрасно согласуется с установленными ранее закономерностями для жидких сплавов двойных подсистем Fe–Si и Mn–Si (см., например, [12, 13, 18–23]).

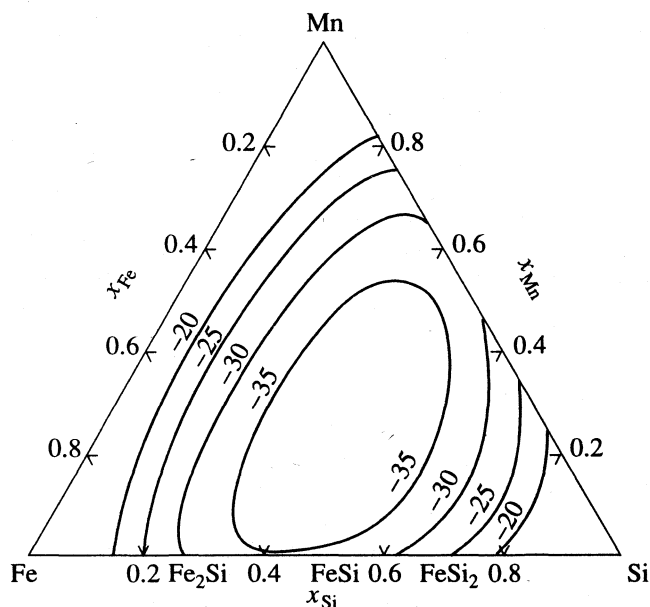


Рис. 4. Линии постоянной энергии Гиббса образования расплавов Fe–Mn–Si (кДж/моль), $T = 1700$ К.

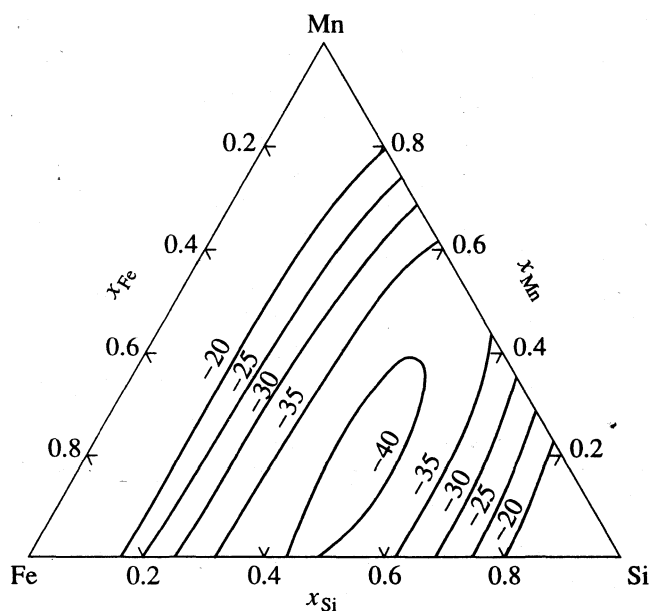


Рис. 5. Линии постоянной энтальпии образования расплавов Fe–Mn–Si (кДж/моль), $T = 1700$ К.

Определению энтальпии образования жидких растворов системы Fe–Mn–Si методами калориметрии растворения посвящены работы [1–3]. Авторы [1] измеряли теплоты образования при 1960 К по четырем разрезам с отношениями $x_{\text{Fe}}/x_{\text{Si}}$, равными 8 : 2; 7 : 3; 4 : 6; 35 : 65, варьируя величину x_{Mn} в пределах от 0 до 0.337. Сопоставление результатов работы [1] и настоящего исследования представлено в табл. 2. Видно, что в пределах точности экспериментов [1] – 10% наблюдается совпадение большинства результатов

для трех последних сечений. В случае первого разреза согласие наблюдается только при больших содержаниях марганца. Причина расхождений при низких концентрациях марганца неизвестна. Однако необходимо отметить, что значение $\Delta_f H$, установленное авторами [1] для расплавов двойной подсистемы Fe–Si при $x_{\text{Fe}}/x_{\text{Si}}$, равном 4, находится в противоречии со всеми имеющимися сведениями для $\Delta_f H$ (см., например, [12, 18–20]). В другой работе те же авторы нашли, что образование жидких сплавов (FeSi)–Mn с x_{Mn} в пределах от 0 до 0.5 сопровождается значительно большим по сравнению с [1] выделением тепла. Экстремальное значение интегральной энтальпии смещения составляет -25 ± 2 кДж/моль при $x_{\text{FeSi}} = 0.5$ и отличается от результатов настоящего исследования ($\Delta_f H = -14.6$ кДж/моль). Возможно, что причиной расхождения является дополнительный тепловой эффект, вызванный неконтролируемым окислением кремния во время проведения опытов. Очень низкие значения парциальной энтальпии кремния (-277 кДж/моль при $x_{\text{Si}} = 0.004$ и $x_{\text{Mn}} = 0.0196$) были получены и при исследовании растворения кремния в расплавах Fe–Mn на основе железа [3]. На это обратили внимание сами авторы [3]. Действительно, указанная величина ΔH_{Si} почти в два раза ниже предельной теплоты растворения кремния в жидком железе как по данным [24] тех же авторов (-157.3 кДж/моль), так и по данным, приведенным в других литературных источниках (см., например, [12, 18–20]). Последнее может рассматриваться как подтверждение версии о неконтролируемом окислении кремния в ходе экспериментов [2, 3].

Авторы [1] предприняли попытку предсказания энтальпий образования расплавов Fe–Mn–Si по $\Delta_f H$ составляющих двойных жидких растворов с помощью эмпирической формулы Колера [25] и констатировали лишь качественное согласие результатов с экспериментальными данными. Для иллюстрации преимуществ физически обоснованных модельных представлений перед эмпирическими методами предсказания был выполнен прогноз энтальпий образования расплавов Fe–Mn–Si по характеристикам двойных подсистем с учетом образования только двойных ассоциатов. Как следует из табл. 2, результаты прогноза находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными в настоящем исследовании и в [1] для трех отмеченных выше сечений. Для первого, как и ранее, наблюдается некоторое расхождение в области низких концентраций марганца. Эти факты и рассмотренные выше закономерности термодинамики образования тройных ассоциативных комплексов из двойных показывают, что модели, построенные на теории ассоциированных растворов могут служить адекватным инструментом при решении задачи предсказания термодинами-

Таблица 2. Величины энтальпий образования расплавов Fe–Si–Mn ($-\Delta_f H$, кДж/моль), установленные экспериментально в работе [1], настоящем исследовании и прогнозируемые с помощью модели ассоциированных растворов при учете образования только двойных комплексов и пренебрежении тройным взаимодействием, $T = 1960$ К

x_{Mn}	[1]	Настоящая работа		x_{Mn}	[1]	Настоящая работа	
		опыт	прогноз			опыт	прогноз
Fe : Si = 8 : 2				Fe : Si = 7 : 3			
0.0	16.8	24.6	24.6	0.0	32.3	33.4	33.4
0.015	16.3	24.2	24.2	0.013	32.0	33.0	32.9
0.021	16.3	23.9	23.8	0.025	31.7	32.7	32.5
0.051	16.6	23.3	23.2	0.039	31.7	32.4	32.1
0.070	18.8	22.9	22.7	0.053	32.5	32.0	31.6
0.095	16.9	22.3	22.0	0.070	31.1	31.6	31.1
0.116	17.2	21.9	21.5	0.081	31.2	31.3	30.8
0.134	17.2	21.5	21.1	0.092	31.1	31.0	30.4
0.153	17.3	21.1	20.7	0.105	31.0	30.7	30.0
0.170	17.6	20.8	20.3	0.134	30.7	29.9	29.1
0.187	17.7	20.4	19.9	0.160	30.3	29.2	28.3
0.205	17.7	20.1	19.5	0.180	29.9	28.6	27.7
0.222	17.7	19.7	19.2	0.225	29.9	27.3	26.4
0.239	17.9	19.4	18.8	0.269	29.8	26.1	25.1
0.255	18.1	19.1	18.5	0.289	29.9	25.5	24.5
Fe : Si = 4 : 6				Fe : Si = 35 : 65			
0.0	30.8	33.4	33.4	0.0	33.0	30.6	30.6
0.049	32.6	35.0	35.0	0.010	33.0	31.0	31.0
0.070	33.7	35.6	35.5	0.029	31.6	31.8	31.8
0.087	34.4	36.1	35.9	0.047	32.3	32.6	32.5
0.133	35.4	37.1	36.7	0.057	34.7	33.0	32.9
0.172	36.7	37.7	37.2	0.075	32.7	33.6	33.5
0.207	37.5	38.0	37.4	0.092	32.4	34.2	34.1
0.225	37.5	38.1	37.4	0.105	32.6	34.7	34.5
0.246	37.2	38.1	37.3	0.124	33.1	35.2	35.0
0.266	36.4	38.1	37.2	0.143	33.5	35.8	35.5
0.289	36.2	37.9	36.9	0.166	34.0	36.3	36.0
0.313	36.0	37.6	36.5	0.186	34.5	37.0	36.6
0.337	34.8	37.2	36.1	0.212	35.0	37.2	36.8
				0.256	35.0	37.7	37.1
				0.294	36.0	37.9	37.1

ческих свойств многокомпонентных расплавов по свойствам составляющих подсистем.

Экстраполяция термодинамических свойств тройных расплавов на двойную сторону Fe–Mn показала, что жидкие сплавы железа с марганцем характеризуются слабыми отрицательными отклонениями от законов идеальных растворов. Литературные данные по этому вопросу противоречивы. Авторы [26, 27] сообщали о положительных отклонениях от закона Рауля. Результаты работ [28, 29] свидетельствуют о том, что жидкие

растворы Fe–Mn идеальны. В наиболее позднем и, по-видимому, наиболее тщательно выполненном исследовании [30] установлены слабые отрицательные отклонения от законов совершенных растворов, что совпадает с результатами настоящей работы. Полученные экстраполяцией термодинамические функции совместно с ранее найденными термодинамическими характеристиками ГЦК-твердых растворов [31, 32] использовали для расчета линий равновесия расплава с ГЦК-фазой в системе Fe–Mn. Для энергий Гиббса

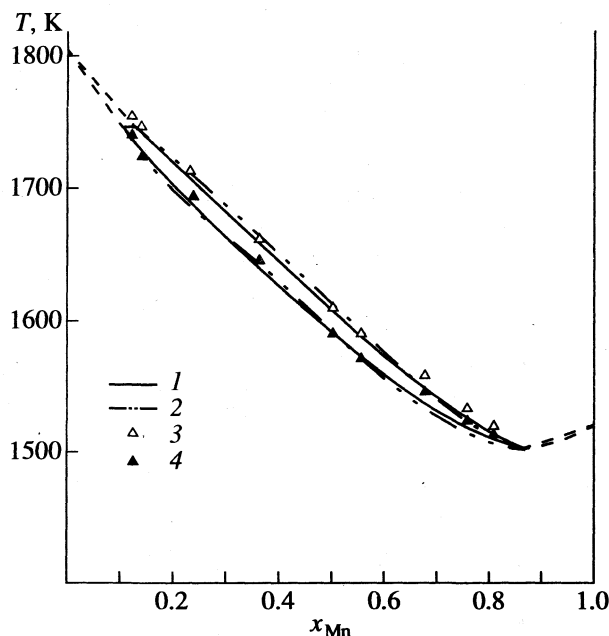


Рис. 6. Линии равновесия расплавов с ГЦК-твердыми растворами в системе Fe–Mn: 1 – результаты настоящего расчета; 2 – по данным справочника [33]; результаты экспериментального определения [34] положения линий ликвидуса – 3 и солидуса – 4.

фазовых превращений марганца использовали сведения из банка термодинамических величин ИВТАНТЕРМО [8], а для железа – из работы [14]. Результаты расчета представлены на рис. 6, где для сравнения нанесены координаты линий равновесия γ – l , рекомендованные в справочнике [33], и данные экспериментального исследования [34]. Как видно из рис. 6, наблюдается прекрасное согласие результатов расчета с величинами найденными независимо методами физико-химического анализа.

Авторы выражают благодарность А.Д. Литвиной, Ж.В. Доброхотовой и О.Ю. Мартыновой за помощь в проведении исследований и оформлении статьи.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко Т.П., Судацова В.С., Баталин Г.И., Ульянов В.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 3. С. 81.
2. Судацова В.С., Баталин Г.И., Бондаренко Т.П. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1383.
3. Баталин Г.И., Судацова В.С., Бондаренко Т.П., Ульянов В.И. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 6. С. 582.
4. Korber F., Oelsen W. // Mit. Kais. Wilh.-Inst. Eisenforsch. 1936. B. 18. S. 109.
5. Korber F. // Stahl und Eisen. 1937. B. 57. S. 1349.

6. Chipman J. // Disc. Farad. Soc. 1948. V. 4. P. 23.
7. Arita M., Pierre G.R.St. // Trans. Iron Steel Inst. Jap. 1979. V. 19. P. 374.
8. Гурвич Л.В. // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
9. Зайцев А.И., Королев Н.В., Могутов Б.М. // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27. № 3. С. 465.
10. Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M. // High Temp. Sci. 1990. V. 28. P. 341.
11. Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутов Б.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 1930.
12. Zaitsev A.I., Zemchenko M.A., Mogutnov B.M. // J. Chem. Thermodynamics. 1991. V. 23. P. 831.
13. Зайцев А.И., Земченко А.А., Могутов Б.М. // Расплавы. 1989. № 2. С. 9.
14. Chuang Y.Y., Schmid R., Chang Y.A. // Met. Trans. 1985. V. 16A. P. 153.
15. Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M. // J. Chem. Thermodynamics. 1991. V. 23. P. 11.
16. Kashin V.I., Katsnelson A.M., Krylov A.S. // Z. Metallkunde. 1990. B. 81. H. 7. S. 516.
17. Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M. // J. Chem. Thermodynamics. 1990. V. 22. P. 513.
18. Hultgreen R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys. ASM: Metals Park. Ohio, 1973.
19. Chart T.G. // High Temp. High Press. 1970. V. 2. P. 461.
20. Wooley F., Elliot J.F. // Trans. Met. Soc. AIME. 1967. V. 239. P. 1872.
21. Ahmad N., Pratt J.N. // Met. Trans. 1978. V. 9A. P. 1857.
22. Петрушевский М.С., Кочеров П.В., Гельд П.В. и др. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 1. С. 274.
23. Баталин Г.И., Судацова В.С. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1975. Т. 11. № 10. С. 1782.
24. Баталин Г.И., Судацова В.С., Ульянов В.И. // Там же. 1975. Т. 11. № 1. С. 66.
25. Spenser P.J., Hajes F.H., Kubaschewski O. // Rev. Chim. Minerale. 1972. V. 9. P. 13.
26. Steiler J.M., Riboud P., Onillon M., Olette M. // C. R. Ac. Sc., Paris. 1973. T. 227. Serie C. P. 1207.
27. Mukai K., Aibe H., Kitujima T. // J. Jpn. Inst. Metals. 1982. V. 46. P. 487.
28. Sanbongi K., Ohtani M. // Sc. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. 1955. A. P. 204.
29. Schultz C.W., Riazance N., Payne S.L. // United States Department of the Interior. Report of Investigators 6807. 1966.
30. Jacob K.T., Hajra J.P., Iwase M. // Arch. Eisenhüttenwes. 1984. V. 55. P. 421.
31. Zaitsev A.I., Zemchenko M.A., Mogutnov B.M. // High Temp. Sci. 1990. V. 28. P. 313.
32. Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутов Б.М. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2051.
33. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
34. Hellowell A., Hume-Rothery W. // Philos. Trans. 1957. V. 249. P. 417.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ФАЗ $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_3$ И $\text{GeAs}_2\text{SeTe}_3$ В ИНТЕРВАЛЕ 55–320 К

© 1996 г. М. М. Асадов, О. М. Алиев, С. Р. Гаджиева

Академия наук Республики Азербайджан, Институт неорганической и физической химии, Баку

Поступила в редакцию 14.11.94 г.

Методом адиабатической калориметрии изучена теплоемкость новых халькогенидных стекол $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_3$ и $\text{GeAs}_2\text{SeTe}_3$ в интервале температур 55–320 К. Рассчитаны термодинамические функции этих стеклообразных фаз.

Стеклообразные материалы на основе тройных халькогенидов мышьяка–германия используются в оптике, электронике, а также в производстве специальных устройств [1].

Цель данной работы – изучение методом адиабатической калориметрии температурной зависимости теплоемкости новых стеклообразных фаз $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_3$ и $\text{GeAs}_2\text{SeTe}_3$ в области 55–320 К и определение их термодинамических свойств.

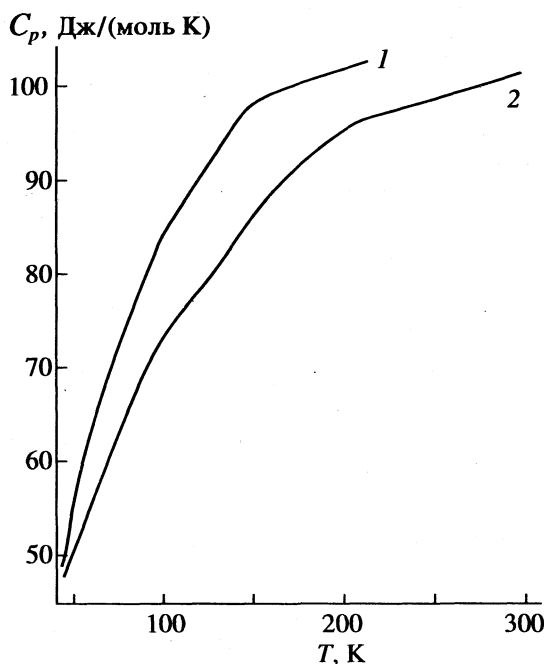
В системах $\text{GeS}(\text{Se})\text{--As}_2\text{Te}_3$ нами экспериментально установлено существование новых четверных фаз $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)\text{Te}_3$ и $\text{GeAs}_2\text{S}(\text{Se})\text{Te}_3$ в стеклообразном состоянии [2, 3]. Физико-химический и рентгенофазовый анализы подтверждают наличие этих четверных фаз и позволяют заключить, что в указанных системах насчитывается по две стеклообразных фазы [3].

Синтез фаз $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_3$ и $\text{GeAs}_2\text{SeTe}_3$ проводили путем плавления стехиометрических количеств бинарных соединений $\text{GeS}(\text{Se})$ и As_2Te_3 в вакуумированных до 10^{-2} Па кварцевых ампулах при 700–850 К. Затем расплавы охлаждали со скоростью ≤ 10 К/мин до комнатной температуры и получали указанные четверные фазы в стеклообразном виде [3].

Измерение теплоемкости образцов стекол $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_3$ и $\text{GeAs}_2\text{SeTe}_3$ производили в диапазоне температур 55–320 К в адиабатическом калориметре. Конструкция его и особенности методики измерений аналогичны описанным в работе [4]. Калориметрический контейнер со стеклообразным образцом откачивали через специальный медный капилляр и заполняли осушенным гелием в качестве теплообменного газа, а затем капилляр запаивали. Температуру калориметра измеряли платиновым термометром сопротивления, изготовленным и отградуированным в

ВНИИФТРИ (г. Москва). Проведенные методические исследования показали, что погрешность измерения теплоемкости составляла 0.4%, а при низких температурах достигала 0.5–1.0%.

Экспериментальные данные, полученные в серии измерений теплоемкости образцов стекол $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_3$ и $\text{GeAs}_2\text{SeTe}_3$ в области 55–320 К, представлены в табл. 1, 2 и на рисунке. Какие-либо аномалии величин C_p в изученном интервале температур не обнаружены. Для определения изменения энтальпии и энтропии фаз в зависимости



Температурные зависимости теплоемкости стеклообразных фаз $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_3$ (1), $\text{GeAs}_2\text{SeTe}_3$ (2) в области 55–320 К.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости стеклообразного $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_3$ (C_p° , Дж/(моль К))

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
55.40	50.15	90.69	66.89	131.40	82.02	182.90	92.18	217.08	97.96	279.06	101.64
58.89	52.65	95.00	68.60	132.96	83.35	183.65	92.90	220.15	98.00	283.00	101.90
63.08	55.60	99.92	72.56	135.92	83.98	189.00	93.60	231.40	99.02	288.74	102.08
66.85	56.06	104.02	74.18	141.50	84.60	193.40	93.96	238.12	99.60	293.40	102.18
70.44	58.00	110.60	75.80	149.25	85.80	196.50	94.70	245.00	99.78	298.80	102.34
75.20	61.92	118.82	78.45	151.90	86.90	200.12	95.62	252.28	99.96	301.64	102.70
79.02	62.28	122.90	81.16	158.12	88.00	210.75	95.92	260.45	100.06	304.10	102.98
81.68	64.00	130.08	81.98	165.10	88.86	216.40	96.80	261.72	100.64	309.46	103.06
83.60	65.02			172.40	89.90			264.50	100.89	313.20	103.44
85.00	65.98			175.44	90.65			268.82	101.00	320.02	103.85
87.04	66.10			181.90	91.44			274.20	101.25		

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости стеклообразного $\text{GeAs}_2\text{SeTe}_3$ (C_p° , Дж/(моль К))

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
55.51	48.36	85.62	63.68	126.53	78.41	175.99	90.05	216.25	96.07	272.34	99.77
58.43	50.74	87.81	64.83	130.93	79.66	180.57	91.28	222.41	96.72	277.04	100.30
61.55	52.82	92.14	66.84	135.06	80.55	181.99	91.55	229.22	97.09	287.70	100.60
64.67	54.05	97.04	69.04	139.92	81.96	185.02	92.25	236.00	97.80	286.61	100.74
68.70	56.02	102.55	71.04	146.27	83.68	190.36	93.07	243.08	98.01	291.41	100.90
72.48	58.22	107.65	72.68	150.77	84.70	194.45	93.74	250.00	98.64	295.82	101.03
76.02	59.87	112.79	74.48	156.00	86.11	198.50	94.23	256.50	99.01	300.70	101.30
79.38	61.15	117.42	75.83	161.15	87.28	203.67	94.82	258.15	99.11	305.54	101.62
82.58	62.53	121.79	77.02	166.36	88.52	210.40	95.49	262.46	99.38		
83.57	62.79			171.25	89.33			267.48	99.76		

Таблица 3. Теплоемкость и термодинамические функции стеклообразного $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_3$ (C_p° , $S^\circ(T) - S^\circ(55 \text{ K})$, Дж/(моль К); $H^\circ(T) - H^\circ(55 \text{ K})$, $G^\circ(T) - H^\circ(55 \text{ K})$, Дж/моль)

T, K	C_p°	$H^\circ(T) - H^\circ(55 \text{ K})$	$S^\circ(T) - S^\circ(55 \text{ K})$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(55 \text{ K})]$
55	45.36	0.0	0.00	0.0
60	50.04	286	5.16	23
65	53.15	521	9.24	80
70	56.02	912	16.20	222
75	58.08	1180	19.64	293
80	60.96	1540	23.46	337
85	63.14	1810	28.10	578
90	64.86	2140	29.10	579
95	66.97	2495	34.70	801
100	70.04	2910	40.06	1096
110	72.80	3690	47.30	1513
120	78.16	4770	51.65	1728
130	81.46	5230	58.70	2401
140	83.02	5976	63.16	2866

Таблица 3. Окончание

T, K	C_p°	$H^\circ(T) - H^\circ(55 K)$	$S^\circ(T) - S^\circ(55 K)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(55 K)]$
150	85.04	6810	69.36	3594
160	88.35	7940	75.40	4124
170	90.82	8691	80.02	4912
180	92.98	9442	84.60	5786
190	94.16	10 711	89.32	6260
200	96.02	11 410	95.64	7718
210	97.14	12 180	99.02	8614
220	97.86	13 945	103.26	8772
230	98.95	14 875	108.54	10 089
240	99.02	15 960	114.60	11 544
250	99.90	16 795	118.60	12 855
260	100.46	17 141	120.34	14 147
270	100.96	18 425	122.75	14 717
280	101.04	19 870	128.12	16 004
290	101.75	20 140	130.82	17 798
300	102.02	21 646	136.65	19 349

Таблица 4. Теплоемкость и термодинамические функции стеклообразного $\text{GeAs}_2\text{SeTe}_3$ (размерность см. табл. 3)

T, K	C_p°	$H^\circ(T) - H^\circ(55 K)$	$S^\circ(T) - S^\circ(55 K)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(55 K)]$
55	48.32	0.0	0.0	0.0
60	51.65	259	4.35	11
65	54.47	515	8.60	43
70	56.81	793	12.72	97
75	59.37	1083	16.73	172
80	61.57	1386	20.63	264
85	63.77	1699	24.42	377
90	65.95	2023	28.11	507
95	68.06	2358	31.74	657
100	70.06	2704	35.29	825
110	73.39	3421	42.12	1212
120	76.47	4170	48.65	1668
130	79.33	4949	54.88	2185
140	82.00	5756	60.86	2764
150	84.51	6588	66.61	3404
160	86.96	7446	72.15	4098
170	89.22	8327	77.49	4846
180	91.30	9229	82.65	5648
190	92.45	10 150	87.63	6500
200	94.29	11 087	92.43	7399
210	95.41	12 035	97.06	8348
220	96.35	12 494	101.50	9836
230	97.05	12 961	105.82	11 373
240	97.85	14 935	110.03	11 465
250	98.60	15 918	114.02	12 582

Таблица 4. Окончание

T, K	C_p°	$H^\circ(T) - H^\circ(55 K)$	$S^\circ(T) - S^\circ(55 K)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(55 K)]$
260	99.33	16 907	117.91	13 747
270	99.80	17 902	121.64	14 930
280	100.44	18 904	125.32	16 180
290	100.93	19 911	128.81	17 441
300	101.43	20 922	132.23	18 738

от температуры кривые $C_p(T)$ и $C_p(T)/T$ графически интегрировали по формулам

$$H^\circ(T) - H^\circ(55 K) = \int_{55 K}^T C_p^\circ(T) dT, \quad (1)$$

$$S^\circ(T) - S^\circ(55 K) = \int_{55 K}^T \frac{C_p^\circ(T) dT}{T}.$$

Результаты расчета термодинамических функций вместе с усредненными значениями для величин C_p приведены в табл. 3 и 4.

Таким образом, в данной работе впервые определены величины теплоемкости стеклообразных фаз $Ge_3As_2S_3Te_3$ и $GeAs_2SeTe_3$ и рассчитаны их термодинамические функции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелимова Л.Е., Томащук В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Справочник. М.: Наука, 1991. 368 с.
2. Гаджиева С.Р., Алиев И.И., Алиев О.М. // Тез. докл. II Всесоюз. научно-техн. конф. "Материаловедение халькогенидных полупроводников". Черновцы: Изд. ЧГУ, 1991. С. 158.
3. Гаджиева С.Р. Характер взаимодействия и стеклообразование в сечениях тройных взаимных халькогенидных систем мышьяка и германия: Дис. ... канд. хим. наук. Баку: ИНФХ АН Аз. Р., 1994. 178 с.
4. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1981. 184 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.654'42'72-31:536:541.22

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В СОЕДИНЕНИИ $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$

© 1996 г. М. В. Патракеев, И. А. Леонидов, А. А. Лахтин, Э. Б. Митберг, В. Л. Кожевников

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

Поступила в редакцию 15.11.94 г.

Методом кулонометрического титрования измерено равновесное содержание кислорода в соединении $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$ в интервале температур 555–880°C и давлений кислорода 10^{-5} –1 атм. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны зависимости парциальных мольных энтальпии $\Delta H_O(x)$ и энтропии $\Delta S_O(x)$ растворения кислорода в указанном соединении. Показано, что экспериментальные результаты в диапазоне $0.5 < x < 0.8$ хорошо описываются в модели точечных дефектов. На основании полученных данных сделан вывод о наличии структурного перехода в окрестности точки $x \approx 0.3$, $t \approx 750^\circ\text{C}$.

Интерес к смешанным кислородно-электронным проводникам в системе твердых растворов $\text{La}_{3-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$, обусловленный перспективами их применения в качестве электродных, мембранных и каталитических материалов, привел к появлению значительного числа работ, посвященных исследованию различных свойств этих соединений. Выяснилось, что многие свойства существенно зависят от кислородной нестехиометрии, которая может изменяться в широких пределах при изменениях катионного состава, температуры и давления кислорода. Так, для сингулярной точки $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$, соответствующей величине $y = 2$, известны составы со значениями x от близких к нулю (после медленного охлаждения на воздухе [1]) до единицы (после высокотемпературного обжига в вакууме [2]). Структура этого состава сохраняет перовскитный мотив во всем интервале изменения значения x . Ромбоэдрические искажения структуры и хаотическое распределение кислородных вакансий при $x \rightarrow 0$ [3] сменяются орторомбическими искажениями и упорядочением вакансий при $x \rightarrow 1$. Упорядоченная фаза $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ образована слоями октаэдрических (О) и тетраэдрических (Т) железо-кислородных полиэдров, чередующихся в последовательности ...ООТООТ... вдоль кристаллографической оси b [2]. Данные о содержании кислорода и фазовых соотношениях между двумя предельными точками $x = 0$ и $x = 1$ области гомогенности по кислороду весьма отрывочны. Между тем в отсутствие подробных фазовых и p_{O_2} – T – x -диаграмм затрудняется как интерпретация результатов высокотемпературных измерений (электрофизических, диффузионных и т.д.), так и приготовление образцов с заданным содержанием кислорода и определенным характером упорядочения кислородных вакансий для низкотемпературных исследований. В настоящей работе мы представляем зависимости равновесного состава по кислороду (x) в соединении $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$

от температуры и давления кислорода, измеренные в широких пределах методом кулонометрического титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный материал синтезировали твердофазным методом из оксидов La_2O_3 (марки ЛаО-Сст), Fe_2O_3 (квалификации “ос. ч.”) и карбоната SrCO_3 (“ос. ч.”) в атмосфере воздуха. Контроль фазового состава образца $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$ осуществляли, используя дифрактометр ДРОН-2.0, как до, так и после кулонометрических измерений. В обоих случаях материал был однофазным и имел кубическую структуру с параметром элементарной ячейки $a = 3.878 \text{ \AA}$. Абсолютное содержание кислорода в синтезированном феррате определяли с помощью термоанализатора “Setaram TG-92” путем восстановления образца в атмосфере водорода ($5\%\text{H}_2 + 95\%\text{Ar}$), см. рис. 1. В предположении,

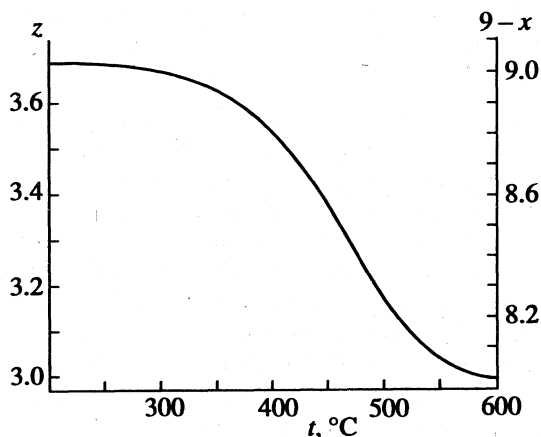


Рис. 1. Зависимость содержания кислорода в образце $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$ от температуры в атмосфере водорода ($5\%\text{H}_2$, $95\%\text{Ar}$) при общем давлении 1 атм и скорости нагрева 10 К/мин (z – средняя валентность железа).

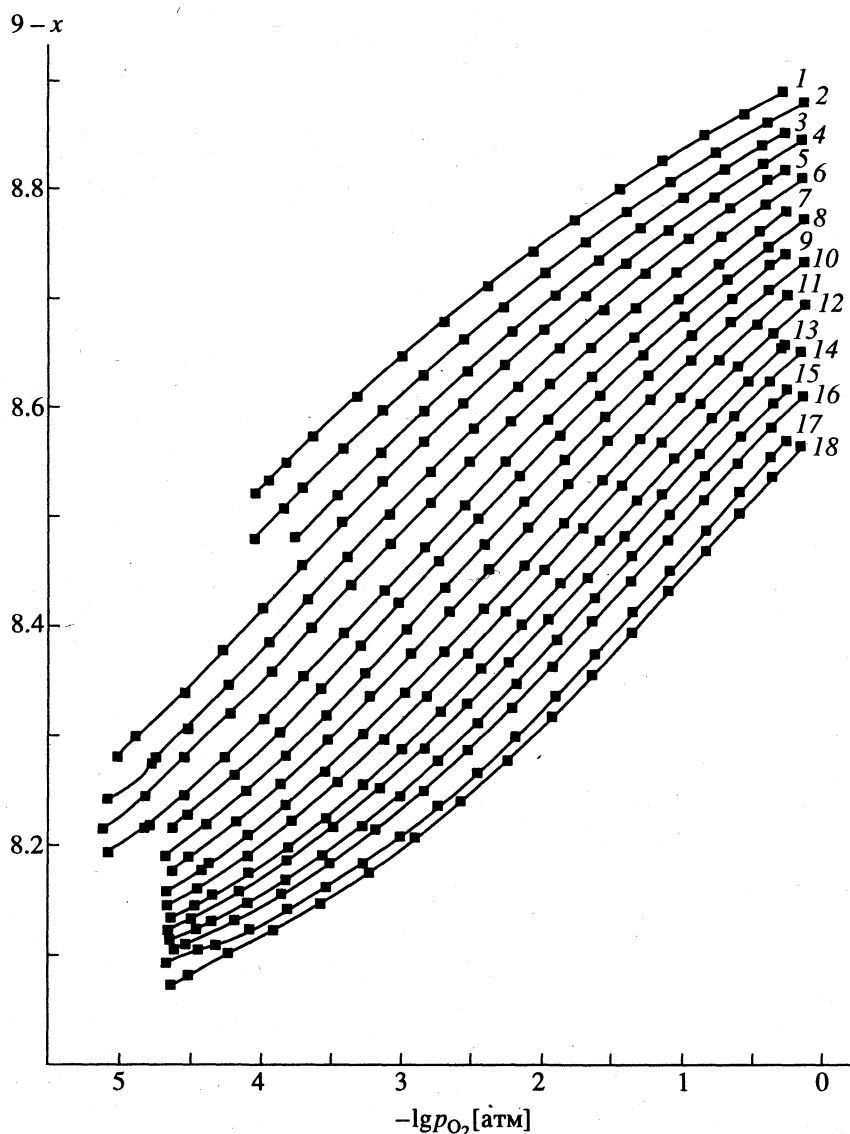


Рис. 2. Диаграмма p_{O_2} - T - x соединения $LaSr_2Fe_3O_{9-x}$. Точки – экспериментальные данные, линии соединяют их в изотермы, соответствующие следующим температурам: 1 – 555, 2 – 577, 3 – 597, 4 – 615, 5 – 635, 6 – 655, 7 – 675, 8 – 695, 9 – 713, 10 – 732, 11 – 752, 12 – 771, 13 – 789, 14 – 807, 15 – 825, 16 – 843, 17 – 862, 18 – 880°C.

что на плато в районе 600°C средняя валентность железа равна трем (т.е. $x = 1$), величина x для синтезированного образца составила 0.00 ± 0.03 . Образец, отожженный в данной газовой смеси при 900°C в течение 2 ч и медленно охлажденный до комнатной температуры, имел орторомбическую структуру с параметрами $a = 5.50 \text{ \AA}$, $b = 11.89 \text{ \AA}$, $c = 5.60 \text{ \AA}$. Эти значения хорошо согласуются с результатами [2] для предельно восстановленного состава $LaSr_2Fe_3O_8$. На этом же термоанализаторе было определено равновесное содержание кислорода ($x = 0.275$) в образце, отожженном при 675°C в атмосфере воздуха ($p_{O_2} = 0.21 \text{ атм}$). Это значение x использовали в качестве реперной точки для последующих кулонометрических измерений.

Измерительную ячейку из стабилизированного оксида циркония с установленным в нее корундовым контейнером, содержащим $\approx 3.4 \times 10^{-4}$ моль образца, герметизировали в потоке кислорода при температуре $\approx 900^\circ\text{C}$, после чего охлаждали до температуры эксперимента. В дальнейшем для измерения давления кислорода в ячейке (p_{O_2}) использовали воздушный электрод сравнения. Температуру ячейки измеряли платино-родиевой термопарой (PtRh30–PtRh6). Управляемым источником тока через кислородный насос ячейки служил электрохимический интерфейс “Solartron 1286”. Электрические параметры эксперимента (ЭДС кислородного датчика ячейки и ЭДС термопары) измеряли прецизионным вольтметром “So-

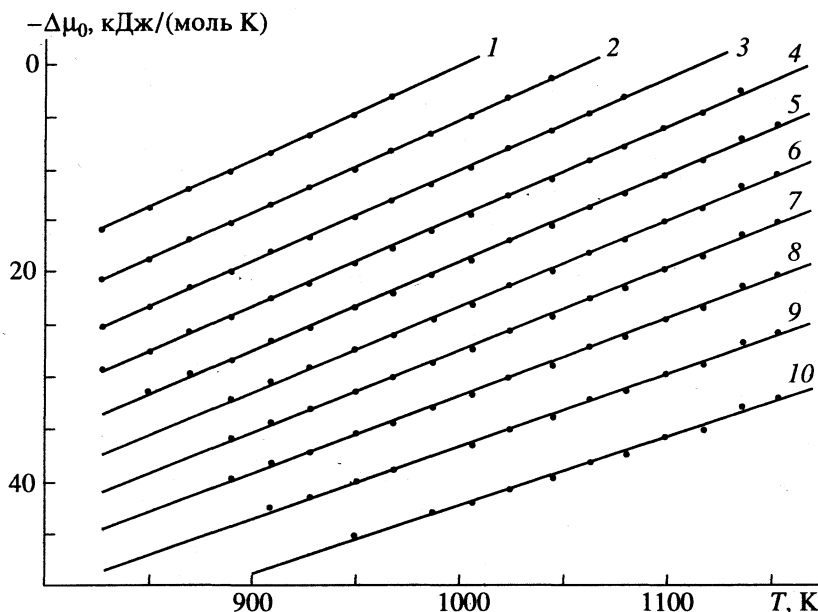


Рис. 3. Типичные зависимости относительного химического потенциала кислорода в $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$ от температуры при постоянных значениях x . Прямые получены методом наименьших квадратов и соответствуют уравнению (2) при следующих значениях x : 1 – 0.26, 2 – 0.32, 3 – 0.38, 4 – 0.44, 5 – 0.50, 6 – 0.56, 7 – 0.62, 8 – 0.68, 9 – 0.74, 10 – 0.80.

lartron 7081". Управление экспериментом и обработку результатов осуществляли при помощи компьютера.

Измерения проводили в изотермическом режиме по методике, подробно описанной в работе [4]. Через кислородный насос измерительной ячейки в режиме накачки или откачки кислорода пропускали порцию заряда. После установления равновесия между образцом и газовой фазой внутри ячейки из текущих величин температуры, давления кислорода и параметров предыдущей точки рассчитывали текущее значение величины x , используя закон Фарадея и уравнение идеального газа, и затем пропускали следующую порцию заряда, т.е. изменяли p_{O_2} внутри ячейки при заданной температуре. По достижении рабочего предела величины p_{O_2} изменяли температуру, направление тока кислородного насоса и продолжали цикл измерений. В результате данного эксперимента получены серии точек, соответствующие различным изотермам зависимости x – $\lg p_{\text{O}_2}$ (рис. 2).

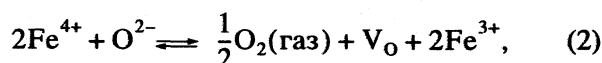
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический потенциал кислорода в $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$ относительно стандартного выражим (аналогично [4]) через парциальные молярные энтальпию ΔH_0 и энтропию ΔS_0 , предполагая, что они независимы от температуры в исследуемом температурном диапазоне

$$\Delta\mu_0(x, T) = \frac{1}{2}RT \ln p_{\text{O}_2} = \Delta H_0(x) - T\Delta S_0(x). \quad (1)$$

Значения $\Delta H_0(x)$ и $\Delta S_0(x)$ были рассчитаны методом наименьших квадратов из температурных зависимостей величин $\Delta\mu_0$ при фиксированных содержаниях кислорода x . Значения $\Delta\mu_0$ для выбранных x были получены из сглаженных экспериментальных изотерм, приведенных на рис. 2. Типичные примеры представлены на рис. 3, где изоконцентраты $\Delta\mu_0$ в зависимости от температуры показаны вместе с прямыми, полученными линейной регрессией. Значения ΔS_0 определяются из наклона этих линий, а величины ΔH_0 получаются при их пересечении с осью $\Delta\mu_0$ при $T = 0$ К. С целью уменьшения ошибки на крайних участках концентрационных линий расчеты были ограничены теми концентрациями, для которых имелось не менее четырех точек зависимостей $\Delta\mu_0(T)$. Полученные таким образом зависимости $\Delta H_0(x)$ и $\Delta S_0(x)$ показаны на рис. 4.

В интервале $0.5 < x < 0.8$ энтальпия реакции окисления не зависит от содержания кислорода и поэтому экспериментальные данные могут быть описаны в модели решеточного газа невзаимодействующих точечных дефектов. В этом случае, полагая, что образующиеся при поглощении кислорода образцом электронные дырки локализованы на ионах железа и исключая на основании результатов мессбауэровской спектроскопии существование при рассматриваемых температурах ионов Fe^{5+} [1], уравнение реакции окисления (восстановления) можно записать в виде



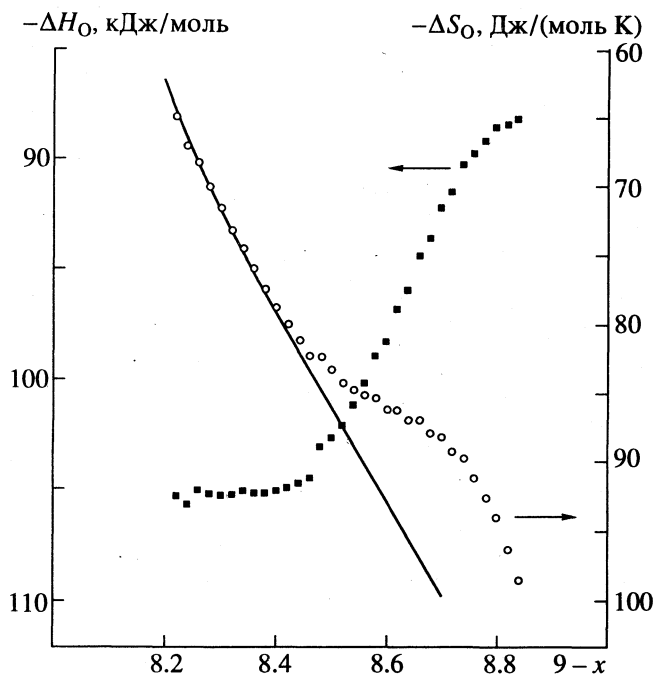


Рис. 4. Концентрационные зависимости парциальных мольных энтальпий и энтропий соединения $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$. Точками представлены рассчитанные согласно (2) зависимости ΔH_O и ΔS_O от содержания кислорода ($9-x$) в $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$. Сплошная линия – график функции, выраженный уравнением (5), где $\text{const} = -74$ Дж/(моль К).

циям выражается через их концентрации следующим образом (аналогичные построения можно найти, например, в [5]):

$$\Delta S_O = R \ln \frac{[V_O][\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{O}^{2-}][\text{Fe}^{4+}]^2} + \text{const.} \quad (3)$$

Выражая все концентрации через значение индекса x

$$\begin{aligned} [V_O] &= x, & [\text{Fe}^{3+}] &= 1 + 2x, \\ [\text{O}^{2-}] &= 9 - x, & [\text{Fe}^{4+}] &= 2 - 2x, \end{aligned} \quad (4)$$

получаем

$$\Delta S_O(x) = R \ln \frac{x(1 + 2x)^2}{(9 - x)(2 - 2x)^2} + \text{const.} \quad (5)$$

Как видно из рис. 4, рассчитанная согласно (5) зависимость $\Delta S_O(x)$ хорошо совпадает с экспериментальными данными в диапазоне $0.5 < x < 0.8$.

При увеличении содержания кислорода в области составов $(9-x) > 8.5$ экспериментальные результаты для $\Delta S_O(x)$ отклоняются от значений, вычисленных по предложенной выше модели. Также наблюдается резкое увеличение парциальной энтальпии кислорода $\Delta H_O(x)$ от -105 до -88 кДж/моль. Такое поведение парциальных термодинамических функций может свидетельствовать о существенном росте вклада в свободную энергию подсистемы лабильных ионов кислорода, обусловленного взаимодействием ионов кислорода. Результатом такого взаимодействия может быть как усиление парных и многочастичных корреляций, так и перегруппировка ионов кислорода по доступным позициям (структурный переход).

Действительно, данные проведенного нами рентгенографического исследования серии образцов $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$, закаленных на воздухе от различных температур, указывают на существование в районе $x \approx 0.3$, $t \approx 750^\circ\text{C}$ структурного перехода. Линии дифрактограммы, характерные для кубической сингонии (температура закалки $\leq 700^\circ\text{C}$), при повышении температуры закалки $\geq 800^\circ\text{C}$ расщепляются на группы линий, индентификация которых возможна в орторомбической сингонии (рис. 5). Необходимо также отметить, что вблизи состава $x = 0$ в литературе отмечено существование ромбоэдрических искажений базовой кубической структуры $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$ [1, 3]. Однако пределы стабильности ромбоэдрической модификации остаются неясными. Детальное построение полной фазовой диаграммы исследуемой системы представляется достаточно сложной задачей ввиду родственности присутствующих в

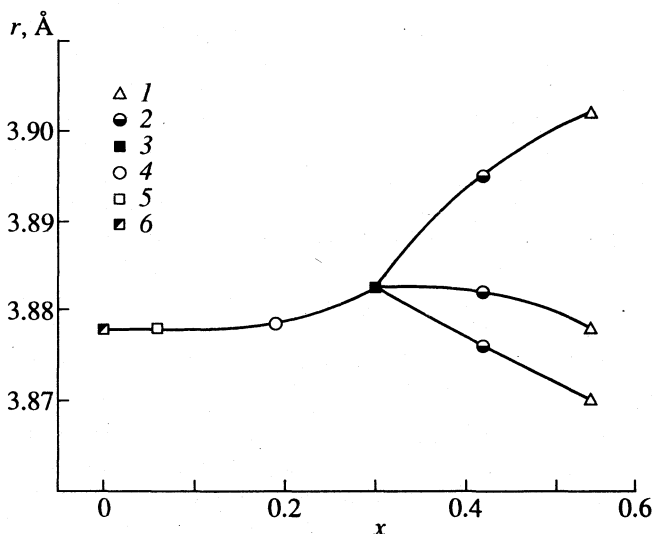


Рис. 5. Значения параметров элементарной ячейки (r) для образцов $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$, закаленных на воздухе от различных температур: 1 – 900°C , 2 – 800°C , 3 – 700°C , 4 – 600°C , 5 – 450°C и 6 – медленно охлажденного до комнатной температуры.

где V_O – вакансия кислорода. Парциальная мольная конфигурационная энтропия растворения кислорода в $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-x}$ по реакции (2) при хаотическом распределении участвующих в ней частиц по доступным кристаллографическим пози-

ней структур, объединенных одним перовскитным мотивом и для ее успешного решения необходимо привлечение дополнительных методов. Представляемая нами здесь p_{O_2} - T -х-диаграмма должна значительно упростить процедуру приготовления образцов для дальнейших исследований.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Международного научного фонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Battle P.D., Gibb T.C., Nixon S.* // J. Solid State Chem. 1988. V. 77. P. 124.
2. *Battle P.D., Gibb T.C., Nixon S.* // Ibid. 1990. V. 84. P. 237.
3. *Battle P.D., Gibb T.C., Nixon S.* // Ibid. 1990. V. 84. P. 271.
4. *Патракеев М.В., Леонидов И.А., Лахтин А.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2352.
5. *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. С. 71.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, НЕСТЕХИОМЕТРИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ АЗОТА НАД НИТРИДАМИ И КАРБОНИТРИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 1996 г. А. И. Гусев

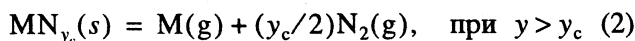
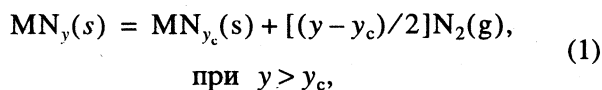
Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

Поступила в редакцию 16.11.94 г.

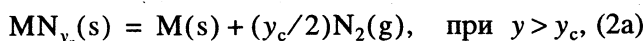
Предложен метод расчета равновесного парциального давления азота над стехиометрическими и нестехиометрическими нитридами MN_y и карбонитридами MC_xN_y ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$) со структурой $B1$ ($NaCl$). Найдены аналитические формы зависимостей парциального давления азота над указанными соединениями от их состава, нестехиометрии и температуры. Установлено, что парциальное давление азота над нитридом MN_y или карбонитридом MC_xN_y при данной температуре T пропорционально давлению азота над нитридом MN_{y_c} , конгруэнтно испаряющемся при этой температуре T . Рассчитаны температурно-концентрационные зависимости давления азота p_{N_2} над нитридом титана TiN_y ($0.50 \leq y \leq 1.00$) и карбонитридами титана TiC_xN_y ($0.50 \leq x + y \leq 1.00$, $0 \leq y \leq 1.00$) различного состава.

Карбиды и нитриды MX_y переходных металлов IV и V групп в неупорядоченном состоянии имеют структуру типа $B1$ ($NaCl$), обладают широкими областями гомогенности и образуют между собой твердые растворы. Наличие областей гомогенности обуславливает концентрационные зависимости интегральных и парциальных термодинамических функций этих соединений. Какие-либо теоретические методы оценки парциального давления азота над нитридами и карбонитридами (в особенности нестехиометрическими) до настоящего времени отсутствуют. Данная работа является попыткой восполнить отмеченный пробел в исследованиях нестехиометрии в этих соединениях.

Испарение соединений, имеющих области гомогенности, отличается особой сложностью. В общем случае испарение неупорядоченного нестехиометрического нитрида MN_y (или $MN_y\Box_{1-y}$, где $\Box$ – структурная вакансия) можно записать в виде следующих реакций:



или



где y_c – относительное содержание азота в конгруэнтно испаряющемся при температуре T нитриде.

Система, описываемая реакцией (1), в соответствии с правилом фаз Гиббса имеет две степени свободы, поэтому в процессе испарения при температуре T одновременно меняются состав твердой фазы и давление азота p_{N_2} , т.е. испарение по реакции (1) происходит инконгруэнтно. Реакции (2) и (2a) описывают конгруэнтное испарение, происходящее без изменения состава исходной твердой фазы.

Ранее было показано [1–3], что при данной температуре T конгруэнтно испаряется нестехиометрическое соединение MN_{y_c} такого состава, которому при этой температуре T соответствует минимум концентрационной зависимости свободной энергии $G(y)$. Если состав соединения MN_y не соответствует минимуму зависимости $G(y)$, то в результате испарения его состав будет изменяться так, чтобы свободная энергия $G(y)$ достигла минимального значения. Иначе говоря, при испарении состав нестехиометрического соединения будет меняться до тех пор, пока не будет достигнут конгруэнтно испаряющийся состав. Следовательно, в реакции (1) условия равновесия достигаются при вполне определенном значении $y_c(T)$, зависящем от природы соединения и температуры.

Если принять, что активности твердых компонентов реакции (1) равны единице, то ее константа равновесия будет

$$K_p = (p_{N_2})^{(y - y_c)/2}. \quad (3)$$

Константа равновесия реакции (1) связана со свободной энергией $\Delta G^\circ(T)$ этой реакции известным соотношением

$$RT \ln K_p = -\Delta G^\circ(T) = \Delta G_f^{\text{init}}(n, T) - \Delta G_f^{\text{fin}}(n, T), \quad (4)$$

где $\Delta G_f^{\text{init}}(n, T)$, $\Delta G_f^{\text{fin}}(n, T)$ – свободные энергии образования исходного соединения, испаряющегося инконгруэнтно, и полученного соединения, испаряющегося конгруэнтно при рассматриваемой температуре T . В [3–6] показано, что свободную энергию образования $\Delta G_f(n, T)$ соединения $\text{MX}_y\Box_{1-y}$, содержащего структурные вакансии, можно представить через свободную энергию образования бездефектного соединения $\Delta G_f(0, T)$ и энергию образования структурных вакансий $\Delta G_\Box(n, T)$ в следующем виде:

$$\Delta G_f(n, T) = \Delta G_f(0, T) + \int_0^n \Delta G_\Box(n, T) dn - T\Delta S(y), \quad (5)$$

где $n = 1 - y$ – относительное содержание структурных вакансий в неметаллической подрешетке; $\Delta S(y) = -R[y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)]$ – конфигурационная энтропия. Энергия образования структурных вакансий в карбидах и нитридах MX_y , согласно [4–7], является линейной функцией от концентрации вакансий n , т.е. $\Delta G_\Box(n, T) = a(T) + nb(T)$. С учетом этого после подстановки выражений (3) и (5) в (4) и необходимых преобразований получим формулу для определения давления азота p_{N_2} над нитридом MN_y

$$p_{\text{N}_2}(y, T), \text{ атм} = \frac{y_c^2}{(1 - y_c)^2} \left[\frac{(1 - y)}{(1 - y_c)} \right]^{2(1 - y)/(y - y_c)} \times \left(\frac{y}{y_c} \right)^{2y/(y - y_c)} \exp \left[-\frac{2\Delta G_\Box(n = 1 - y_c, T)}{RT} \right] \times \exp \left[\frac{(y - y_c)b(T)}{RT} \right]. \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что при $y = y_c$

$$p_{\text{N}_2}(y_c, T), \text{ атм} = \frac{y_c^2}{(1 - y_c)^2} \times \exp \left[-\frac{2\Delta G_\Box(n = 1 - y_c, T)}{RT} \right], \quad (7)$$

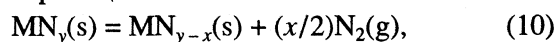
поэтому с учетом (7) формулу (6) можно записать следующим образом:

$$p_{\text{N}_2}(y, T) = p_{\text{N}_2}(y_c, T) \left[\frac{(1 - y)}{(1 - y_c)} \right]^{2(1 - y)/(y - y_c)} \times \left(\frac{y}{y_c} \right)^{2y/(y - y_c)} \exp \left[\frac{(y - y_c)b(T)}{RT} \right] \text{ при } y \geq y_c. \quad (8)$$

При $y = 1$ найдем давление азота над стехиометрическим нитридом $\text{MN}_{1.0}$

$$p_{\text{N}_2}(1, T) = p_{\text{N}_2}(y_c, T) y_c^{-2(1 - y_c)} \times \exp[(1 - y_c)b(T)/RT]. \quad (9)$$

При $y \leq y_c$ для определения давления азота над нестехиометрическим нитридом MN_y следует рассмотреть реакцию



где $x \rightarrow 0$. Легко показать, что в этом случае

$$p_{\text{N}_2}(y, T) = [y/(1 - y)]^2 \times \exp[-2\Delta G_\Box(n = 1 - y, T)/RT] \text{ при } y \leq y_c. \quad (11)$$

Разделим уравнение (11) на уравнение (7) и после простых преобразований получим формулу

$$p_{\text{N}_2}(y, T) = p_{\text{N}_2}(y_c, T) \frac{y^2(1 - y_c)^2}{(1 - y)^2 y_c^2} \times \exp \left[-\frac{2(y_c - y)b(T)}{RT} \right] \text{ при } y \leq y_c. \quad (12)$$

Формулы (8), (9), (12) позволяют рассчитать давление азота $p_{\text{N}_2}(y, T)$ над нитридом MN_y , если известно давление азота над нитридом MN_{y_c} , который при температуре T испаряется конгруэнтно (без изменения состава).

Для определения давления азота $p_{\text{N}_2}(y_c, T)$ над конгруэнтно испаряющимся нитридом рассмотрим реакцию (2). При конгруэнтном испарении по реакции (2) относительное содержание атомов металла и азота в твердой и газовой фазах одинаково: $(n_{\text{M}}/n_{\text{N}})_{\text{г}} = (n_{\text{M}}/n_{\text{N}})_{\text{с}} = 1/y_c$. Но в газовой фазе азот находится в молекулярном состоянии и $n_{\text{N}_2} = 0.5n_{\text{N}}$, поэтому $(n_{\text{M}}/n_{\text{N}_2})_{\text{г}} = 2(n_{\text{M}}/n_{\text{N}})_{\text{г}} = 2/y_c$. Парциальное давление атомов данного сорта пропорционально их содержанию в газовой фазе, т.е. $p_{\text{M}}/p_{\text{N}_2} = (n_{\text{M}}/n_{\text{N}_2})_{\text{г}} = 2/y_c$, откуда следует, что при конгруэнтном испарении по реакции (2)

$$p_{\text{M}} = (2/y_c)p_{\text{N}_2}. \quad (13)$$

Константа равновесия реакции (2) равна

$$K_p = p_{\text{M}}(p_{\text{N}_2})^{y_c/2} \quad (14)$$

или с учетом (13)

$$K_p = (2/y_c)(p_{N_2})^{(2+y_c)/2}. \quad (15)$$

Для реакции (2а) константа равновесия равна

$$K_p = a_M(p_{N_2})^{y_c/2}, \quad (16)$$

где $a_M = p_M/p_M^\circ$ — активность; p_M — давление пара металла при испарении нитрида по реакции (2а); p_M° — равновесное давление пара металла над металлом.

Константу равновесия реакции (2) можно представить через свободную энергию $\Delta G(T)$ этой реакции в виде

$$RT \ln K_p = -\Delta G(T) = \Delta G_f(y_c, T) + RT[y_c \ln y_c + (1 - y_c) \ln(1 - y_c)]. \quad (17)$$

После подстановки (15) в (17) и простых преобразований получим формулу для расчета давления азота над конгруэнтно испаряющимся нитридом

$$p_{N_2}(y_c, T), \text{ атм} = \frac{y_c^2}{(1 - y_c)^2} \times \left[\frac{(1 - y_c)^3}{2y_c} \right]^{2/(2+y_c)} \exp \left[\frac{2\Delta G_f(y_c, T)}{(2 + y_c)RT} \right]. \quad (18)$$

В случае, если испарение нитрида MN_{y_c} происходит по реакции (2а), парциальное давление азота $p_{N_2}(y_c, T)$ над этим нитридом определяется по формуле

$$p_{N_2}(y_c, T), \text{ атм} = \frac{y_c^2}{(1 - y_c)^2} \times \left[\frac{p_M^\circ(1 - y_c)}{p_M} \right]^{2/y_c} \exp \left[\frac{2\Delta G_f(y_c, T)}{y_c RT} \right]. \quad (19)$$

Величину y_c , входящую в формулы (8), (9), (12), (18) и (19), можно найти [5, 7] самосогласованным решением уравнения

$$\ln[y_c/(1 - y_c)] = \Delta G_\square(n = 1 - y_c, T)/RT, \quad (20)$$

если известна энергия образования вакансий $\Delta G_\square(n, T)$.

Формулы (8), (12) и (18) позволяют найти давление азота $p_{N_2}(y, T)$ над нитридом MN_y , испарение которого происходит по реакциям (1) и (2). При испарении нитрида по реакциям (1) и (2а) давление азота рассчитывается по формулам (8), (12) и (19).

Неупорядоченный карбонитрид MC_xN_y ($x \leq 1$, $y \leq 1$, $x + y \leq 1$) является твердым раствором карбида и нитрида одного и того же металла. Куби-

ческие (со структурой B1) карбонитриды титана, циркония, гафния и ниобия по характеру взаимной растворимости карбида и нитрида близки к идеальным твердым растворам со статистическим распределением атомов углерода и азота в неметаллической подрешетке. Относительные доли узлов неметаллической подрешетки, занятых атомами С и N, среди всех занятых атомами узлов неметаллической подрешетки карбонитрида MC_xN_y , равны $x/(x + y)$ и $y/(x + y)$ соответственно и совпадают с относительными содержаниями карбида и нитрида в карбонитриде. С учетом этого формульный состав карбонитрида MC_xN_y можно записать в виде $(MC_{x+y})_{x/(x+y)}(MN_{x+y})_{y/(x+y)}$. Парциальное давление азота $p_{N_2}(x, y, T)$ над близким к идеальному карбонитридным твердым раствором пропорционально доле нитрида MN_{x+y} в твердом растворе и давлению азота $p_{N_2}(y', T)$ над этим нитридом и равно

$$p_{N_2}(x, y, T) = [y/(x + y)]p_{N_2}(y', T), \quad (21)$$

где $y' = x + y$ и $p_{N_2}(y', T)$ определяется по формулам (8) или (12). С учетом этого парциальное давление азота $p_{N_2}(x, y, T)$ над карбонитридом MC_xN_y равно

$$p_{N_2}(x, y, T) = p_{N_2}(y_c, T) \frac{y}{x + y} \times \left[\frac{(1 - x - y)}{(1 - y_c)} \right]^{2(1 - x - y)/(x + y - y_c)} \times \left(\frac{x + y}{y_c} \right)^{2(x + y)/(x + y - y_c)} \exp \left[\frac{(x + y - y_c)b(T)}{RT} \right] \quad (22)$$

при $x + y \geq y_c$

или

$$p_{N_2}(x, y, T) = p_{N_2}(y_c, T) \frac{y(x + y)(1 - y_c)^2}{(1 - x - y)^2 y_c^2} \times \exp \left[-\frac{2(y_c - x - y)b(T)}{RT} \right] \quad \text{при } x + y \leq y_c. \quad (23)$$

Таким образом, зная давление азота над конгруэнтно испаряющимся при данной температуре T нитридом, можно легко найти парциальное давление азота над карбонитридом MC_xN_y или нитридом MN_y любого состава.

В качестве примера рассчитаем давление азота над нитридом и карбонитридом титана TiN_y и TiC_xN_y ($x + y \leq 1$). В работе [8] было показано, что в процессе испарения нитрида TiN_y при каждой температуре через некоторое время достигается такой состав нитрида, который при дальнейшем испарении не меняется. Иначе говоря, испарение TiN_y с $y > y_c$ происходит по реакции (1), а затем (при

$y = y_c$) – по реакции (2). Согласно [8], относительное содержание азота в конгруэнтно испаряющемся нитриде TiN_{y_c} является функцией температуры.

Конгруэнтное испарение нитрида состава $\text{TiN}_{0.794}$ по реакции (2) было обнаружено авторами [9].

Испарение нитрида титана TiN_y в области температур 1993–2243 К было изучено в работе [10]. Результаты этой работы также подтверждают, что испарение TiN_y с $y > y_c$ происходит по реакции (1), а при $y = y_c$ нитрид титана испаряется конгруэнтно по реакции (2). Зависимость y_c от температуры в интервале $1993 \leq T \leq 2243$ К имеет вид $y_c = 1.46 - 2.8 \times 10^{-4}T$.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные показывают, что испарение нитрида титана TiN_y в зависимости от его состава происходит по реакциям (1) или (2). Следовательно, для расчета давления азота над нитридом титана нужно использовать формулы (8), (12) и (18).

Для расчета давления $p_{\text{N}_2}(y, T)$ в первую очередь необходимо найти величину y_c в конгруэнтно испаряющемся нитриде титана TiN_{y_c} . Энергия образования структурных вакансий $\Delta G_{\square}(n, T)$ в подрешетке азота нитрида TiN_y была определена ранее [5] из экспериментальных данных [8] по конгруэнтному испарению. Согласно [5], для нитрида TiN_y ($n = 1 - y$)

$$\Delta G_{\square}(n, T), \text{ Дж/моль} =$$

$$= 129\,980 - 40.01T + (-38\,600 + 23.25T)n. \quad (24)$$

Значения $y_c(T)$, вычисленные для TiN_y по уравнению (20) в соответствии с энергией образования вакансий (24), приведены в табл. 1.

Температурную зависимость свободной энергии образования $\Delta G_f(y = 1, T) \equiv \Delta G_f(n = 0, T)$ стехиометрического нитрида $\text{TiN}_{1.0}$ можно найти в справочниках, однако зависимость $\Delta G_f(y, T)$ (или $\Delta G_f(n, T) \equiv \Delta G_f(y, T)$, где $n = 1 - y$) от состава нитрида титана TiN_y не определена. В первом приближении будем полагать, что изменение величины $\Delta G_f(y, T)$ в области гомогенности нитрида титана такое же, как изменение энтальпии образования $\Delta H_{f298}(y)$, кДж/моль $= 3.75 - 417.90y + 92.91y^2$ (зависимость $\Delta H_{f298}(y)$ была получена ранее [12] с использованием данных [13]). Поскольку изменение энтальпии образования $\Delta H_f(y)$ с температурой довольно слабое (менее 1% при росте температуры от 300 до 1900 К) и им можно пренебречь, то $\Delta G_f(y, T) = \Delta G_f(y = 1, T) + [\Delta H_{f298}(y) - \Delta H_{f298}(y = 1)]$. В табл. 1 приведены значения $\Delta G_f(y = 1, T)$ для $\text{TiN}_{1.0}$ из справочника [11] и оцененные значения $\Delta G_f(y, T)$ для $y = y_c$. Используя найденные значения y_c и $\Delta G_f(y, T)$, по формуле (18) было рассчитано давление азота $p_{\text{N}_2}(y_c, T)$ над кон-

Таблица 1. Относительное содержание азота y_c в нитриде титана TiN_{y_c} , конгруэнтно испаряющемся при температуре T , и давление азота $p_{\text{N}_2}(y_c, T)$ над TiN_{y_c}

$T, \text{ К}$	y_c	$-\Delta G_f(y = 1, T),$ кДж/моль [11]	$-\Delta G_f(y_c, T),$ кДж/моль	$p_{\text{N}_2}(y_c, T),$ Па
1600	0.9931	172.15	170.54	11.8
1700	0.9878	162.84	159.99	30.8
1800	0.9799	153.52	148.81	74.3
1900	0.9687	144.26	136.90	164.8
2000	0.9540	134.57	123.69	351.5
2100	0.9356	124.55	109.21	723.6

груэнтно испаряющимся нитридом титана TiN_{y_c} (табл. 1).

Равновесное парциальное давление азота над нитридом титана TiN_y ($0.5 \leq y \leq 1.0$) в зависимости от его состава и температуры было рассчитано по формулам (8), (9) и (12); при расчете использовали найденные значения y_c и $p_{\text{N}_2}(y_c, T)$. Расчет показал, что с ростом концентрации вакансий давление азота над нитридом титана TiN_y быстро понижается: при $0.90 < y < 0.96$ уменьшение y на 0.01 приводит к уменьшению давления p_{N_2} над нитридом в 1.5–2 раза; давление азота над стехиометрическим нитридом $\text{TiN}_{1.0}$ в 4–6 раз больше, чем давление азота над нитридом $\text{TiN}_{0.95}$ (табл. 2).

В литературе отсутствуют систематические экспериментальные исследования давления азота над нитридом титана TiN_y в зависимости от состава и температуры, поэтому сравнение результатов расчета с литературными данными весьма ограничено. Согласно [9], парциальное давление азота над нитридом $\text{TiN}_{0.794}$ при 1987 и 2058 К составляет 0.65×10^{-6} и 1.47×10^{-6} атм (0.066 и 0.148 Па); это примерно в 150–100 раз меньше, чем следует из результатов выполненного расчета. Заниженные (по сравнению с расчетом) значения равновесного давления p_{N_2} обусловлены, по-видимому, использованием в работе [9] эффузионных ячеек с большими отверстиями истечения. Согласно [14], равновесное давление азота над нитридом $\text{TiN}_{0.709}$ при 1673 К равно 8.2×10^{-6} атм (0.83 Па). Это примерно в сорок раз больше рассчитанной в этой работе величины p_{N_2} . Как видно, разброс литературных данных по давлению азота над нитридом титана достаточно велик. Рассчитанное в данной работе давление азота $p_{\text{N}_2}(y, T)$ над нитридом TiN_y по величине является промежуточным в сравнении с результатами [9] и [14].

Равновесное давление азота (табл. 3) над карбонитридами титана $\text{TiC}_{0.50}\text{N}_y$ ($0 \leq y \leq 0.50$) и $\text{TiC}_{0.75}\text{N}_y$

Таблица 2. Давление азота ($p_{N_2}(y, T)$, Па) над нитридом титана TiN_y

y	1600 K	1700 K	1800 K	1900 K	2000 K	2100 K
0.50	0.0006	0.0044	0.0253	0.111	0.531	2.06
0.55	0.0009	0.0066	0.0387	0.191	0.832	3.26
0.60	0.0014	0.0101	0.0596	0.275	1.32	5.21
0.65	0.0021	0.0155	0.0934	0.474	2.11	8.46
0.70	0.0033	0.0246	0.151	0.730	3.50	14.2
0.75	0.0054	0.0410	0.254	1.33	6.06	24.8
0.80	0.0095	0.0734	0.462	2.35	11.2	46.8
0.85	0.0187	0.148	0.948	5.11	23.8	99.6
0.90	0.0469	0.376	2.44	13.1	62.9	266.5
0.91	0.0647	0.475	3.10	16.9	80.1	340.1
0.92	0.0862	0.616	4.02	21.8	104.4	444.8
0.93	0.101	0.823	5.40	29.3	140.8	600.9
0.94	0.141	1.15	7.54	41.1	197.6	781.2
0.95	0.207	1.69	11.1	61.1	293.9	944.4
0.96	0.329	2.70	17.8	98.3	406.3	1168.3
0.97	0.596	4.90	32.5	172.3	536.0	1393.3
0.98	1.37	11.2	74.6	253.3	749.8	2005.3
0.99	5.56	37.4	139.4	430.7	1174.4	2946.7
1.00	87.3	230.6	562.6	1276.8	2783.5	5939.0

Таблица 3. Парциальное давление азота ($p_{N_2}(x, y, T)$, Па) над карбонитридом титана TiC_xN_y (при $x = 0.50$ и $x = 0.75$)

y	$TiC_{0.50}N_y$			$TiC_{0.75}N_y$		
	1600 K	1800 K	2000 K	1600 K	1800 K	2000 K
0	0	0	0	0	0	0
0.05	0.0001	0.0035	0.0756	0.0006	0.0289	0.703
0.10	0.0002	0.0099	0.220	0.0022	0.111	2.80
0.15	0.0005	0.0216	0.486	0.0078	0.407	10.5
0.20	0.0009	0.0432	1.00	0.0435	2.35	61.9
0.22	0.0012	0.0563	1.32	0.135	7.38	121.6
0.24	0.0016	0.0740	1.75	1.35	33.8	284.7
0.25	0.0018	0.0848	2.02	21.8	140.8	696.1
0.30	0.0036	0.173	4.22			
0.35	0.0077	0.390	9.81			
0.40	0.0209	1.08	28.0			
0.42	0.0348	1.83	47.6			
0.44	0.0660	3.53	92.5			
0.45	0.0979	5.28	138.8			
0.46	0.158	8.54	194.6			
0.48	0.670	36.5	366.8			
0.50	43.7	281.7	1388.2			

($0 \leq y \leq 0.25$) в зависимости от их состава и температуры было рассчитано по формулам (22) и (23). Согласно результатам расчета при увеличении температуры давление азота над нестехиометрическими карбонитридами $TiC_{0.50}N_y$ ($y < 0.50$) и

$TiC_{0.75}N_y$ ($y < 0.25$) возрастает быстрее, чем над стехиометрическими карбонитридами $TiC_{0.50}N_{0.50}$ и $TiC_{0.75}N_{0.25}$. Так, при увеличении температуры на 200 K (в интервале 1600–2000 K) парциальное давление азота над стехиометрическими карбонитри-

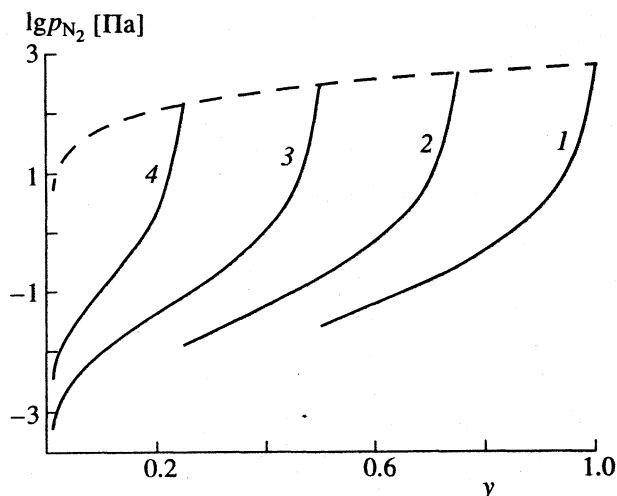


Рис. 1. Равновесное парциальное давление азота p_{N_2} над нитридом титана TiN_y (1) и карбонитридами титана $TiC_{0.25}N_y$ (2), $TiC_{0.50}N_y$ (3), $TiC_{0.75}N_y$ (4) при 1800 К; пунктир – предельная величина парциального давления азота над стехиометрическим карбонитридом $TiC_{1-y}N_y$ при 1800 К.

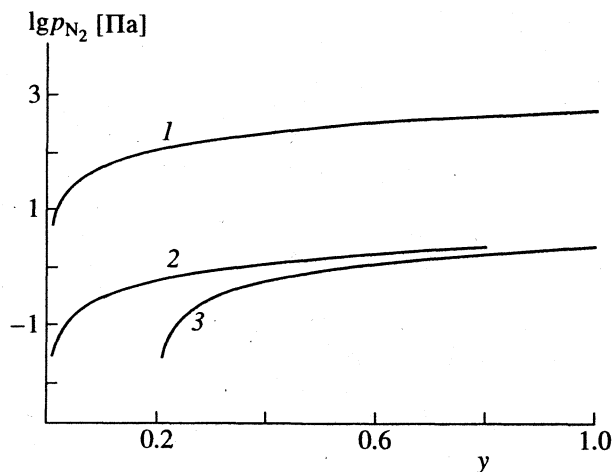


Рис. 2. Равновесное парциальное давление азота p_{N_2} над стехиометрическим $TiC_{1-y}N_y$ (1) и нестехиометрическими $TiC_{0.8-y}N_y$ (2), $TiC_{1-y}N_{y-0.2}$ (3) карбонитридами титана при 1800 К.

дами увеличивается в 5–6 раз, а над нестехиометрическими карбонитридами TiC_xN_y (при $x + y = 0.90$) – в 30–50 раз.

На рис. 1 в логарифмической шкале показано равновесное парциальное давление азота p_{N_2} (y , 1800 К) в зависимости от содержания азота в нитриде TiN_y ($0.50 \leq y \leq 1.00$) и карбонитридах $TiC_{0.25}N_y$ ($0.25 \leq y \leq 0.75$), $TiC_{0.50}N_y$ ($0 \leq y \leq 0.50$) и $TiC_{0.75}N_y$ ($0 \leq y \leq 0.25$) при температуре $T = 1800$ К. Зависимость давления $p_{N_2}(y)$ от состава карбони-

трида TiC_xN_y (при $x = \text{const}$) представляет собой экспоненциально-гиперболическую функцию.

На рис. 2 для $T = 1800$ К в логарифмической шкале показаны зависимости $p_{N_2}(y, 1800 \text{ К})$ для стехиометрического карбонитрида $TiC_{1-y}N_y$ и нестехиометрических карбонитридов $TiC_{0.8-y}N_y$ и $TiC_{1-y}N_{y-0.2}$. Характер изменения давления p_{N_2} над этими карбонитридами одинаков, но давление азота над нестехиометрическими карбонитридами примерно в 200 раз меньше. Таким образом, дефектность неметаллической подрешетки карбонитрида заметно сказывается на величине парциального давления азота. Интересно отметить следующее: уменьшение содержания азота y в карбонитриде TiC_xN_y (при $x = \text{const}$) приводит к более быстрому понижению давления p_{N_2} в сравнении с карбонитридом TiC_xN_y (при $x + y = \text{const}$). Это означает, что давление азота над карбонитридами с одинаковым содержанием азота y , но с разной дефектностью неметаллической подрешетки будет различным: при данной температуре T для карбонитридов $MC_{x_1}N_y$ и $MC_{x_2}N_y$ (при $x_1 > x_2$ и одинаковых значениях y) $p_{N_2}(x_1, y, T) > p_{N_2}(x_2, y, T)$, т.е. более высокое парциальное давление азота будет над карбонитридом с меньшим отклонением от стехиометрического состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 3. С. 631.
2. Гусев А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 288 с.
3. Гусев А.И. // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29. № 4. С. 695.
4. Гусев А.И. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 6. С. 1379.
5. Гусев А.И. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 3. С. 629.
6. Гусев А.И. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1382.
7. Гусев А.И., Ремпель А.А. Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 114 с.
8. Кислый П.С., Кузенкова М.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5. № 12. С. 2083.
9. Hoch M., Dingley D.P., Johnston H.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 2. Р. 304.
10. Рыклин Е.А., Болгар А.С., Кулик О.П. и др. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 5. С. 1295.
11. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
12. Гусев А.И. // Докл. РАН. 1992. Т. 322. № 5. С. 918.
13. Морозова М.П., Хернбург М.М. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 5. С. 1125.
14. Болгар А.С., Литвиненко В.Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наук. думка, 1980. 282 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1+547:[264+266+422]

О СВЯЗИ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ АКТИВНОСТИ И ПАРАМЕТРАМИ АССОЦИИИ ДЛЯ БУТАНОЛА-1 И ГЕКСАНОЛА-1

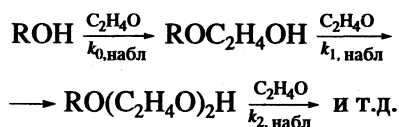
© 1996 г. Б. Я. Стуль, Б. Б. Чесноков

Научно-исследовательский институт "Синтез", Москва

Поступила в редакцию 11.11.94 г.

Установлена связь между коэффициентами активности для бутанола-1 и гексанола-1, измеренными в интервале 25–75°C по исследованию фазовых равновесий бинарных смесей этих спиртов с гексаном, и параметрами их ассоциации, найденными по исследованию кинетики необратимой реакции оксиэтилирования при 100–180°C, как в отсутствие растворителя, так и в растворителе (додекане). Сделан вывод о связи кинетики данной необратимой реакции с термодинамическими свойствами исследуемых реакционных смесей.

Ранее [1] нами была подробно исследована на начальном участке кинетика необратимой реакции оксиэтилирования бутанола-1, которая в общем виде может быть представлена следующей схемой:



Эксперименты проводились в проточном реакторе смешения под избыточным давлением 1.3 МПа в интервале 100–180°C. Реакция исследовалась в условиях щелочного катализа, как в отсутствие растворителя, так и в растворителе–додекане при концентрациях оксида этилена в исходной смеси до 1 моль/л. Конверсии и концентрации были такими, что практически исследовалась первая стадия представленной выше схемы, характеризующая константой скорости $k_{0,\text{набл}}$.

Было установлено, что в указанных условиях экспериментальные результаты описываются не обычным для подобных реакций кинетическим уравнением с первым порядком по концентрациям компонентов, а уравнением

$$W = k_{0,\text{набл}} c_k c_0 (c_c^0 - c_1 n), \quad (1)$$

где W – скорость реакции; $k_{0,\text{набл}}$ – наблюдаемая константа скорости; c_k , c_0 и c_1 – концентрации катализатора, оксида этилена и n -бутилового эфира моноэтиленгликоля соответственно; c_c^0 – концентрация спирта в исходной смеси; n – константа в сериях экспериментов с постоянной концентрацией спирта, зависящая от температуры.

Поскольку известно, что спирты являются сильно ассоциированными жидкостями и что первичные спирты нормального строения образуют

линейные цепочечные ассоциаты, то данное уравнение можно обосновать теоретически [1, 2]. Для этого необходимо принять, что в качестве кинетически независимой частицы выступает не мономерная молекула спирта, а указанный выше ассоциат, и в реакцию могут вступать только одна или обе концевые молекулы ассоциата. При этом величина n , определяемая по уравнению (1), приобретает смысл параметра ассоциации, которому прямо пропорциональна средняя степень ассоциации молекул спирта. Если в реакцию вступает одна концевая молекула спирта, то коэффициент пропорциональности равен 1, если обе, то 2. Если в реакцию вступают обе концевые молекулы с разными, но соизмеримыми скоростями, то этот коэффициент находится в промежутке между указанными значениями. Ранее [1] нами принималось, что он равен 1, поскольку предполагалось, что ассоциаты молекул спирта образуются за счет водородных связей и в таком случае концевые гидроксильные группы существенно отличаются друг от друга.

Константы скорости и значения параметра ассоциации в реакциях оксиэтилирования бутанола-1 (I) и гексанола-1 (II) при 100–180°C в отсутствие растворителя

$t, ^\circ\text{C}$	$k_{0,\text{набл}} \times 10^3, \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \text{ с})$		n^0	
	I	II	I	II
100	8.1	4.4	16.5	10.9
125	17.3	7.4	13.0	10.3
150	30.0	21	10.8	9.4
180	63.6	47	9.0	8.6

Примечание. Приведены значения n^0 , отнесенные к чистым спиртам.

С точки зрения химической кинетики величину n можно интерпретировать как меру отклонения порядка реакции по концентрации спирта от 1. При $n = 1$ в соответствии с уравнением (1) реакция имеет первый порядок по концентрации спирта. Чем больше n , тем в большей мере порядок реакции по спирту отличается от 1.

Таким образом, обработка экспериментальных данных по уравнению (1) позволяет наряду с константой скорости определять в рамках данной модели параметр ассоциации спирта. В работе [2] было показано, что найденные таким образом значения $1/n$ меняются пропорционально коэффициентам активности бутанола-1, определенными в несимметричной системе сравнения по исследованию фазовых равновесий бинарных смесей бутанола-1 с гексаном [3]. Пропорциональная зависимость наблюдается также и для предельных значений коэффициентов активности с соответствующими значениями n .

В работе [4] в условиях, аналогичных условиям работы [1], была исследована кинетика реакции оксиэтилирования гексанола-1. В связи с этим представляет интерес выяснить, имеют ли место подобные зависимости и в случае гексанола-1, а также сопоставить результаты, полученные на обоих спиртах, и провести некоторые обобщения.

Результаты обработки по уравнению (1) всех экспериментальных данных, полученных на обоих спиртах [1, 4], представлены в таблице и на рис. 1.

В работе [5] были исследованы фазовые равновесия жидкость–пар в системе гексанол-1–гексан и рассчитаны коэффициенты активности компонентов в интервале 25–70°C при варьировании мольной доли спирта в пределах 0.05–0.91. По этим данным нами с помощью графической экстраполяции, как указано в [6], были получены предельные значения коэффициентов активности гексанола-1, т.е. значения коэффициентов активности, экстраполированные к бесконечному разбавлению.

Ниже приведены предельные значения коэффициентов активности бутанола-1 (γ_1^∞) и гексанола-1 (γ_2^∞) по данным работ [3] и [5] соответственно:

$t, ^\circ\text{C}$	25	50	60	70	75
γ_1^∞	—	19.7	16.8	—	14.5
γ_2^∞	15.2	12.2	11.2	10.8	—

(значение γ_1^∞ при 75°C скорректировано, как указано в [2]).

На рис. 2 предельные значения коэффициентов активности и значения параметра ассоциации представлены в аррениусовских координатах. Видно, что для каждого спирта в пределах по-

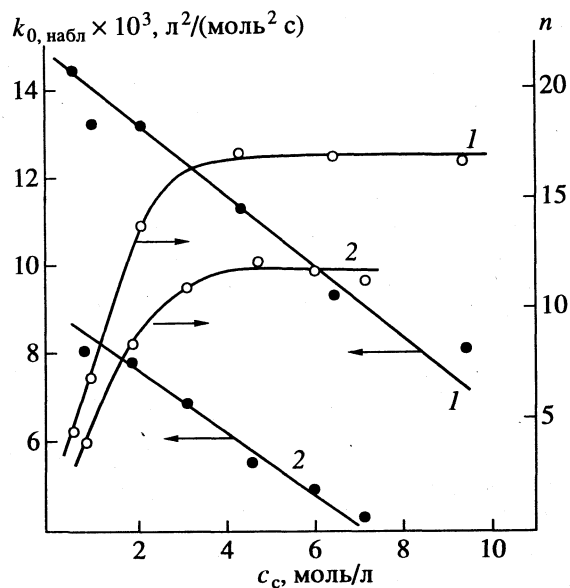


Рис. 1. Зависимости $k_{0,\text{набл}}$ и n от средней в каждой серии экспериментов концентрации c_c^0 бутанола-1 (1) и гексанола-1 (2) в додекане при 100°C по данным работ [1] и [4] соответственно.

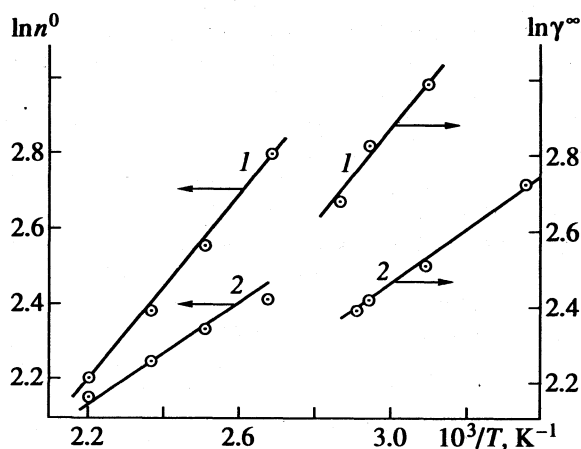


Рис. 2. Зависимости $\ln n^0$ и $\ln \gamma^\infty$ для бутанола-1 (1) и гексанола-1 (2) от обратной температуры. Значения γ_1^∞ взяты из [3], γ_2^∞ — из [5], n_1^0 и n_2^0 — из [1] и [4] соответственно.

грешности эксперимента получаются параллельные прямые. Отсюда следует, что во всем исследованном диапазоне температур влияние температуры на коэффициент активности полностью учитывается через ее влияние на параметр ассоциации. Это дает возможность проэкстраполировать по зависимости Аррениуса значения предельных коэффициентов активности на исследуемый диапазон температур и построить их зависимости от соответствующих параметров ассоциации.

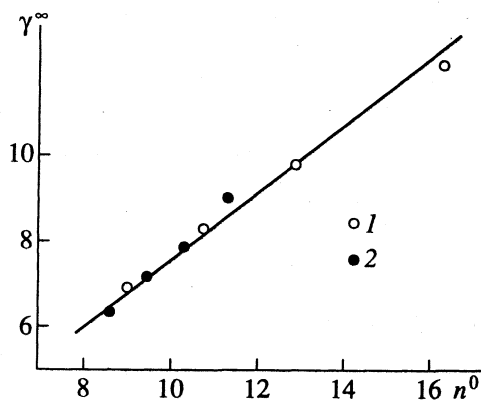


Рис. 3. Зависимость предельных значений коэффициентов активности γ^∞ от параметров ассоциации n^0 в интервале 100–180°C для бутанола-1 (1) и гексанола-1 (2).

Результаты показаны на рис. 3. Видно, что точки для обоих спиртов ложатся около одной прямой линии, уравнение которой имеет вид

$$\gamma^\infty = (0.76 \pm 0.09)n^0 \quad (2)$$

с коэффициентом корреляции 0.99.

Как было показано в [2], для бутанола-1 величина коэффициента активности в несимметричной системе сравнения меняется пропорционально $1/n$ во всем исследованном диапазоне концентраций. То же показывает анализ результатов, полученных для гексанола-1. Известно [6], что $\gamma^\infty = \gamma/\gamma^*$, где γ и γ^* – коэффициенты активности соответственно в симметричной и несимметричной системах сравнения. Поскольку по условиям нормировки для чистого компонента $\gamma = 1$, то с учетом уравнения (2) во всем исследованном диапазоне температур и концентраций

$$\gamma^* = (1.32 \pm 0.11)/n, \quad (3)$$

где n – текущие значения параметра ассоциации для обоих спиртов. Так как по условиям нормировки при бесконечном разбавлении $\gamma^* \rightarrow 1$, то необходимо, чтобы при этом $n \rightarrow 1.32$. С помощью известных соотношений можно рассчитать

и текущие значения коэффициентов активности в симметричной системе сравнения.

Выяснить физический смысл коэффициентов пропорциональности в уравнениях (2) или (3) довольно трудно, поскольку неизвестно точное значение коэффициента пропорциональности, связывающего параметр ассоциации со средней степенью ассоциации. В этих условиях соответствие той или иной выбранной модели ассоциации уравнениям (2) или (3) будет определяться выбором коэффициента пропорциональности. Независимо от этого коэффициент пропорциональности в уравнении (2) или (3) можно, по-видимому, считать некоторым калибровочным коэффициентом данного метода определения коэффициентов активности.

Таким образом во всем исследованном диапазоне температур и концентраций значения параметров ассоциации, которые учитывают влияние ассоциации на отклонение кинетики необратимой реакции оксигенирования спиртов от уравнения первого порядка по концентрации спирта, пропорциональны таким термодинамическим параметрам как коэффициенты активности. Это указывает на связь кинетики данной необратимой реакции с термодинамическими свойствами исследуемых реакционных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стуль Б.Я., Асриев С.Д., Емельянов В.И., Чесноков Б.Б. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 5/6. С. 1036.
2. Стуль Б.Я., Асриев С.Д., Емельянов В.И., Чесноков Б.Б. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 800.
3. Maciel M.R.W., Francesconi A.Z. // Fluid Phase Equilibria. 1989. V. 50. P. 201.
4. Стуль Б.Я., Асриев С.Д., Чесноков Б.Б. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 3. С. 395.
5. Wieczorek S.A., Stecki J. // J. Chem. Thermodynamics. 1978. V. 9. P. 177.
6. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашов И.М., Пукинский Н.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:(54-145:546.881)

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ VOCl_3 В ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ

© 1996 г. В. П. Васильев, П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева

Ивановская государственная химико-технологическая академия

Поступила в редакцию 30.11 94 г.

Измерены энтальпии растворения жидкого VOCl_3 в растворах хлороводородной кислоты концентрации от 1.045 до 4.27 моль/л при 298.15 К. Рассчитаны стандартные энтальпии образования растворов VO_2Cl в хлороводородной кислоте.

Термохимия соединений ванадия в растворах практически не изучена. В данной работе представлены результаты термохимического исследования систем $\text{VOCl}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$ в области концентраций хлороводородной кислоты 1.045–4.277 моль/л и $c(\text{VOCl}_3) \leq 3 \times 10^{-2}$ моль/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения энтальпии растворения жидкого VOCl_3 в растворах хлороводородной кислоты использовали прецизионный калориметр с изотермической оболочкой [1, 2]. Все детали калориметра, соприкасающиеся с агрессивной средой, были изготовлены из металлического тантала и тефлона.

Работу калориметра проверяли по энтальпии растворения в воде дважды перекристаллизованного хлорида калия квалификации “ос. ч.”. Хорошее согласование полученных результатов проверки, например $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}, \text{p-p}, 1600 \text{ H}_2\text{O}, 298.15) = 17467 \pm 16$ Дж/моль, со справочными значениями $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}, \text{p-p}, 1600 \text{ H}_2\text{O}, 298.15) = 17460 \pm 21$ Дж/моль [3], свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей в работе калориметра.

При определении энтальпии растворения VOCl_3 в стаканчик калориметра вносили 40.02 мл раствора хлороводородной кислоты концентрации от 1.045 до 4.277 М. В запаянной стеклянной ампуле находилась навеска жидкого VOCl_3 , взвешенная с точностью ± 0.05 мг на весах марки ВЛР-20. Препарат VOCl_3 имел квалификацию “х. ч.”.

При заполнении ампулы на специальной установке [2] препарат подвергался дополнительной очистке двукратной перегонкой. Анализ очищенного продукта показал, что в нем содержалось (в мас. %) V – 29.40, Cl – 61.34 (теоретически в VOCl_3 присутствует 29.40% V и 61.37% Cl).

Применяемая хлороводородная кислота имела квалификацию “ос. ч.”. Концентрации растворов устанавливали обычными аналитическими методами.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

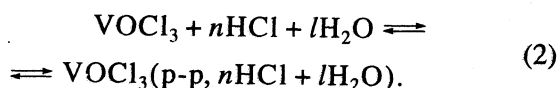
Поскольку содержание основного вещества в препарате составляет 99.95%, какие-либо поправки на присутствие возможных примесей не вводились. Как можно видеть из рис. 1, для каждой концентрации кислоты зависимость энтальпии растворения VOCl_3 ($\Delta_{\text{sol}}H$) от корня квадратного из моляльности ($m^{1/2}$) линейна. Продолжения этих прямых отсекают на оси ординат отрезки, равные энтальпии растворения VOCl_3 при бесконечном разведении по VOCl_3 ($\Delta_{\text{sol}}H'$) и при фиксированной концентрации кислоты (ионной силе раствора). Полученные зависимости можно представить уравнением типа

$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta_{\text{sol}}H' + bm^{1/2}. \quad (1)$$

Значения $\Delta_{\text{sol}}H'$ и b , найденные методом наименьших квадратов, приведены в таблице. Максимальное различие между данными, рассчитанными по уравнению (1) и экспериментальными, не превышает 1 кДж/моль (в среднем 0.5–0.7 кДж/моль).

В термодинамических справочниках данные по энтальпии образования соединений в растворах относятся к концентрациям, обычно выраженным величиной разведения, т.е. числом молей растворителя на моль растворенного вещества. В исследуемых системах растворителями являются водные растворы хлороводородной кислоты. Величина разведения поэтому выражалась числом молей кислоты ($n\text{HCl}$) и числом молей воды ($l\text{H}_2\text{O}$) на один моль VOCl_3 .

С формально-термодинамической точки зрения процесс растворения VOCl_3 в растворах хлороводородной кислоты можно представить схемой:



Согласно схеме (2), стандартная энтальпия образования растворов VOCl_3 в растворах

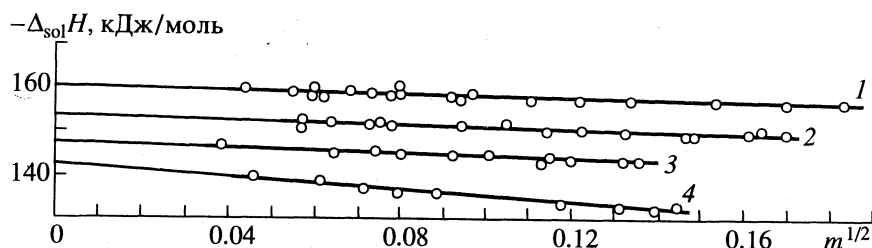


Рис. 1. Зависимости энтальпии растворения VOCl_3 от корня квадратного из моляльности ($m^{1/2}$) при различных концентрациях хлороводородной кислоты: 1 – 1.045, 2 – 2.082, 3 – 3.071, 4 – 4.277 М.

хлороводородной кислоты может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ (\text{VOCl}_3, \text{p-p}, 298.15) = \quad (3)$$

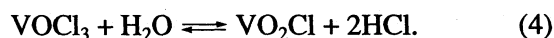
$$= \Delta_f H^\circ (\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15) + \Delta_{\text{sol}} H(298.15),$$

где $\Delta_f H^\circ (\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) = -701.7 \pm 1.3 \text{ кДж/моль}$ – стандартная энтальпия образования VOCl_3 (ж) [4], $\Delta_{\text{sol}} H(298.15)$ – изменение энтальпии при растворении VOCl_3 .

Стандартную энтальпию образования хлороводородных растворов VOCl_3 рассчитывали при целочисленных разведениях по кислоте, используя уравнение (1) и соответствующие для каждой

концентрации кислоты коэффициенты. Полученные значения стандартной энтальпии образования хлороводородных растворов VOCl_3 приведены в таблице.

Однако формально-термодинамическое рассмотрение процесса растворения, хотя и имеет определенную ценность, но недостаточно информативно, так как не отражает реального химизма реакции растворения VOCl_3 . Согласно данным [5–8], процесс растворения VOCl_3 (ж) в растворах хлороводородной кислоты можно представить схемой



Стандартные энтальпии (кДж/моль) образования растворов VOCl_3 и VO_2Cl в хлороводородной кислоте при 298.15 К ($-\Delta_{\text{sol}} H = \Delta_{\text{sol}} H' + bm^{1/2}$)

$\text{VOCl}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$	$m^{1/2} \times 10^2$	$-\Delta_{\text{sol}} H$	$-\Delta_f H^\circ (\text{VOCl}_3, \text{p-p})$	$-\Delta_f H^\circ (\text{VO}_2\text{Cl}, \text{p-p})$
$c_{\text{HCl}} = 1.045 \text{ М}, \Delta_{\text{sol}} H' = -159.61 \pm 0.58 \text{ кДж/моль}, b = 25.75$				
1 : 50 : 2560	14.34	155.92	857.62 ± 1.45	809.98 ± 1.49
1 : 100 : 5120	10.14	157.00	858.70	810.81
1 : 200 : 10230	7.17	157.76	859.46	811.45
1 : 500 : 25580	4.53	158.44	860.14	812.02
$c_{\text{HCl}} = 2.082 \text{ М}, \Delta_{\text{sol}} H' = -152.18 \pm 0.48 \text{ кДж/моль}, b = 23.99$				
1 : 100 : 2540	14.22	148.77	850.47 ± 1.40	802.83 ± 1.45
1 : 200 : 5080	10.06	149.77	851.47	803.58
1 : 400 : 10160	7.11	150.47	852.17	804.16
1 : 600 : 15240	5.80	150.79	852.49	804.44
$c_{\text{HCl}} = 3.071 \text{ М}, \Delta_{\text{sol}} H' = -146.67 \pm 0.49 \text{ кДж/моль}, b = 29.71$				
1 : 200 : 3390	12.08	143.08	844.78 ± 1.40	797.03 ± 1.45
1 : 500 : 8480	7.64	144.40	846.10	798.12
1 : 1000 : 76970	5.41	145.06	846.76	798.69
1 : 1500 : 25450	4.41	145.36	847.06	798.94
$c_{\text{HCl}} = 4.277 \text{ М}, \Delta_{\text{sol}} H' = -140.84 \pm 0.70 \text{ кДж/моль}, b = 70.33$				
1 : 200 : 2370	14.14	130.90	832.60 ± 1.48	784.97 ± 1.54
1 : 500 : 5930	8.94	134.55	836.25	788.35
1 : 1000 : 11870	6.32	136.40	838.10	790.07
1 : 1500 : 17800	5.16	137.21	838.91	790.83

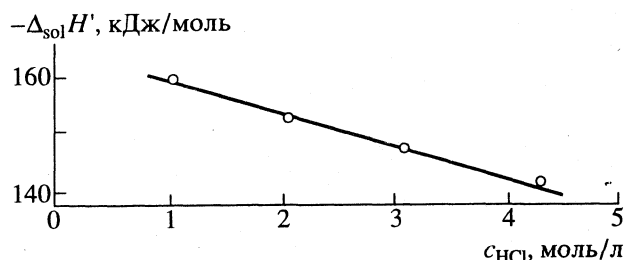


Рис. 2. Зависимость энтальпии растворения VOCl_3 при бесконечном разведении по VOCl_3 от концентрации хлороводородной кислоты.

В соответствии с приведенной схемой стандартная энтальпия образования хлороводородных растворов VO_2Cl рассчитывается по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ (\text{VO}_2\text{Cl}, \text{p-p}, 298.15) = \\ = \Delta_f H^\circ (\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15) + \\ + \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15) - \end{aligned} \quad (5)$$

$$- 2\Delta_f H^\circ (\text{HCl}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15) + \Delta_{\text{sol}} H(298.15).$$

В расчетное уравнение (5) входит энтальпия образования жидкой воды. Поскольку энтальпия растворения жидкой воды (навеска 0.03 г) в исследуемых растворах оказалась равной нулю, энтальпия образования воды в этих растворах была принята равной энтальпии образования жидкой воды, которая по справочнику [3] составила $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль. Стандартную энтальпию образования $\Delta_f H^\circ (\text{HCl}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15)$ брали по справочнику [3] для каждого разведения по окситрихлориду ванадия.

Стандартные энтальпии образования хлороводородных растворов VO_2Cl , рассчитанные для целочисленных разведений по кислоте, приведены в таблице.

На рис. 2 приведена зависимость энтальпии растворения VOCl_3 при бесконечном разведении по окситрихлориду ванадия от концентрации кислоты. Как можно видеть, точки вполне удовлетворительно укладываются на прямую. Линейный характер зависимости неудивителен, так как прочность хлоридных комплексов ванадия невелика ($\beta = 0.53$ для ионной силы $I = 5$ [7, 8]) и энтальпийный вклад за счет образования хлоридных комплексов, по-видимому, не превышает погрешности измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 4. С. 699.
2. Васильев В.П., Воробьев П.Н. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2859.
3. Термические константы веществ / Спр. под ред. В.П. Глушко и др. в 10 т. М.: Наука, 1982. Вып. 10.
4. Васильев В.П., Дмитриева Н.Г., Воробьев П.Н. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1728.
5. Rossotti F.J.C. // Acta Chem. Scand. 1956. V. 10. P. 957.
6. Howarth O.W., Richards R.F. // J. Chem. Soc. 1965. P. 864.
7. Ивакин А.А. // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39. № 2. С. 277.
8. Ивакин А.А., Курбатов Л.Д., Кручинина М.В., Козлов В.А. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 5. С. 1180.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 678.744.72+547.979.733

КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ ПРИРОДНЫХ ПОРФИРИНОВ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ И ЕЕ СМЕСЯХ С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 1996 г. А. Г. Говоров, А. Б. Корженевский, О. И. Кофман

Ивановская государственная химико-технологическая академия

Поступила в редакцию 02.11.94 г.

Установлена возможность протекания реакции комплексообразования иммобилизованных на поливиниловом спирте (ПВС) феофитина *b* и родина *g₇* с ацетатами меди(II), цинка(II) и кобальта(II) в водных и водно-органических растворах. Определены кинетические параметры реакций. Установлено, что при переходе от ледяной уксусной кислоты (HAc) к водным средам скорость реакции падает, вероятно, вследствие побочного процесса комплексообразования иона металла с носителем. Показана возможность применения иммобилизаторов феофитина в качестве селективных на Cu(II) “сорбентов” для смесей ионов металлов в воде и HAc.

Одним из наиболее интенсивно изучаемых в настоящее время классов химических соединений являются порфирины. Интерес к ним обусловлен, в частности способностью к комплексообразованию с ионами металлов в растворах, что может быть использовано, например для очистки жидких сред. К сожалению, большинство синтетических и природных порфиринов не растворимо в воде. Проблема придания порфиринам водорастворимости решается введением на периферию макроцикла нескольких гидрофильных заместителей, однако сделать это сложно. Кроме того, возникают трудности, связанные с выделением образовавшихся металлокомплексов из водных растворов.

Более рациональным подходом является иммобилизация порфиринов на водорастворимом полимерном носителе, что позволяет перевести в водорастворимое состояние даже гидрофобные (в том числе и сравнительно легко доступные природные) порфирины, подавляя при этом их ассоциацию [1]. В результате выделение иммобилизаторов из реакционной смеси значительно облегчается [2]. Так, в водных растворах были получены Co(II)-комплексы тетрафенилпорфина с холиновым мостиком иммобилизованного в фосфолипидной мембране [3, 4] (причем было обнаружено, что при длине мостика меньше 5CH₂-групп комплексообразования не происходит) и Co(II)-комплексы дейтеропорфирина IX, ковалентно иммобилизованного на полиорганосилоксане [5]. Кинетические параметры реакций не определялись.

Однако для целей извлечения металлов из сточных вод необходимо наличие селективности иммобилизованного лиганда. Описаны иммобилизованные на неорганических носителях краун-

эфиры и родственные соединения, способные селективно координировать Cu(II) в присутствии Zn(II), Ni(II), Co(II) в водных растворах [6]. Разделение основано на различии констант устойчивости комплексов с иммобилизованными краун-эфирами, скорость образования комплексов в расчет не принималась.

Для порфиринов характерны существенные различия не только устойчивости, но и скорости образования комплексов с разными металлами, что открывает перспективы создания селективных комплекситов. Нами проведены исследования кинетики процессов комплексообразования иммобилизованных феофитина *b* и его производных в водных и водно-органических средах и оценена возможность использования иммобилизаторов для селективного связывания ионов металлов из водных растворов смесей их солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез использованных в работе иммобилизаторов описан ранее [7, 8]. Уксусная кислота (HAc) марки “ч. д. а.” очищалась вымораживанием, ацетаты металлов марки “ч. д. а.” – перекристаллизацией, вода – дважды дистиллировалась. Спектры поглощения растворов иммобилизаторов и свободных порфиринов в УФ- и видимой областях регистрировались на приборе “Specord M-40”. Содержание металлов в иммобилизатах определялось по их рентгеновским спектрам флуоресценции (РФС), полученным на приборе VRA-30.

Кинетические опыты проводились по методике, аналогичной описанной в [9] для свободного феофитина *a* в органических растворителях.

Таблица 1. Иммунилизаты феофитина *b* ($H_2Xл\ b$) и родина g_7 ($H_2Po\ g_7$), использованные в работе

Обозначение	Порфирин	Носитель	СФ
H1	$H_2Xл\ b$	ПВА	3.14
P2	$H_2Po\ g_7$	ПВС	0.1
П1	$H_2Xл\ b$	ПВС	0.27
П2	$H_2Xл\ b$	ПВС	0.64

Примечание. СФ – степень функционализации носителя порфирином, моль $H_2П$ /100 моль элементарных звеньев носителя; $H_2П$ – порфирин-лиганд; H1 не растворим в воде.

Протекание реакции комплексообразования до конца в растворах иммунилизатов доказано данными анализа продуктов реакции на содержание металла после достижения конечной оптической плотности раствора: полученные металлокомплексы иммунизированного на поливиниловом спирте (ПВС) феофитина *b* переосадились из воды в ацетон, вновь растворялись в воде и обрабатывались 10%-ным NH_4OH (для разрушения комплекса $M(II)$ с ПВС [10]), после чего вторично переосадились в ацетон и промывались этанолом. Аналогично выделялись иммунилизаты после проведения опытов по селективному связыванию ионов металлов из растворов смесей их солей. После выделения снимались РФС продуктов реакции.

Оптическая плотность растворов иммунилизатов измерялась на длине волны 400 нм. Значения pH смесей растворов иммунилизатов и солей металла практически те же, что и pH растворов солей.

Для определения порядка реакции по концентрации иммунизированного порфирина проводились расчеты по кинетическим уравнениям первого, второго и третьего порядков (расчеты велись на ПЭВМ по методу наименьших квадратов).

Порядок реакции по порфирину определялся по минимальному значению суммы квадратов отклонений опытных и расчетных данных. Порядок реакции по концентрации соли металла определялся как тангенс угла наклона зависимости $\ln k_{эф} - \ln [MX_2]$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристики использованных иммунилизатов феофитина *b* и родина g_7 представлены в табл. 1. Во всех опытах по комплексообразованию иммунилизатов сохранялся первый порядок по концентрации порфирина и соли металла. Обнаружено, что в воде реакция комплексообразования протекает с меньшими скоростями, чем в ледяной уксусной кислоте [11] (табл. 2). Различия в кинетических и термодинамических параметрах реакции комплексообразования иммунилизатов с солями меди(II), цинка(II) и кобальта(II) как в воде (табл. 2), так и в ледяной HAc позволяет предположить возможность селективного связывания иммунилизатами данных ионов из раствора их смеси. Для проверки этого предположения были проведены опыты в водных растворах смесей ацетатов меди(II), цинка(II) и кобальта(II), результаты которых представлены в табл. 3.

Необходимо отметить, что во всех опытах в воде и смесях HAc–вода с низким содержанием HAc наблюдался “индукционный период”: оптическая плотность на 400 нм начинала падать через некоторое время после сливания растворов, причем наиболее длительным этот период был в случае $Cu(II)$. В реакции с $Cu(Ac)_2$ в воде наблюдалось также и некоторое увеличение энергии активации E_a и падение $\Delta S^\ddagger$ по сравнению с опытами в ледяной HAc. На основе данных [2, 10] о способности ПВС образовывать в водных растворах комплексы с ионами двухвалентных металлов было предположено, что происходит переход

Таблица 2. Кинетические параметры реакции комплексообразования иммунилизатов феофитина *b* и родина g_7 с ацетатами меди(II), цинка(II) и кобальта(II) в воде ($[M(Ac)_2]_0/[H_2П]_0 = 10$)

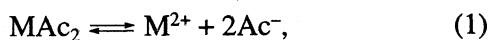
Иммунилизат	$[H_2П]_0 \times 10^5$, моль/л	k_v^{298} , л/(моль с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
$H_2П + Cu(Ac)_2 \rightleftharpoons CuП + 2HAc$				
П1	1.32	0.91 ± 0.17	30 ± 6	-76 ± 9
P2	1.2	1.95 ± 0.42	39 ± 8	-40 ± 7
П2	1.7	1.55 ± 0.30	28 ± 6	-79 ± 13
$H_2П + Zn(Ac)_2 \rightleftharpoons ZnП + 2HAc$				
P2	1.2	2.70 ± 0.40	31 ± 3	-62 ± 6
П1	1.32	0.44 ± 0.12	44 ± 5	-31 ± 4
$H_2П + Co(Ac)_2 \rightleftharpoons CoП + 2HAc$				
P2	1.2	0.18 ± 0.06	92 ± 12	105 ± 15
П1	1.32	0.36 ± 0.12	50 ± 5	12 ± 4

Таблица 3. Результаты опытов по селективному связыванию иммобилизатами феофитина *b* и родина *g7* ионов Cu(II), Zn(II), Co(II) из растворов их смесей в воде и НАс при 298 К

Иммобилизат	Среда	$c_1^0 \times 10^4$	$c_2^0 \times 10^4$	$c_3^0 \times 10^4$	$[H_2P]_0 \times 10^5$, моль/л	c_1	c_2	c_3	C
H1	НАс	2.70	—	2.70	2.70	67	—	33	5.1
П1	вода	1.32	—	1.32	1.32	81	—	19	4.2
П1	вода	1.32	13.2	—	1.32	92	8	—	11.5
П2	вода	1.70	—	1.70	1.70	78	—	22	3.5
P2	вода	1.20	—	1.20	1.20	43	—	57	0.8

Обозначения: c_1^0, c_2^0, c_3^0 — концентрации ионов Cu^{2+}, Co^{2+} и Zn^{2+} в растворе, моль/л; c_1, c_2, c_3 — связанные количества соответствующих ионов, мас. %; C — селективность по ионам Cu^{2+} , мас. % Cu^{2+} /мас. % M^{2+} .

Cu(II) от быстро образующегося, но непрочного комплекса с ПВС ($PVC \cdot M^{2+}$) к значительно более прочному комплексу с иммобилизованным феофитином:



где $k_1 \gg k_2$. В ледяной НАс ацетаты металлов не диссоциированы ($Cu(Ac)_2$, например, находится в виде димера), в результате чего не возникает комплексов с носителем (ПВС), а сразу образуются комплексы металлов с иммобилизованным порфирином:



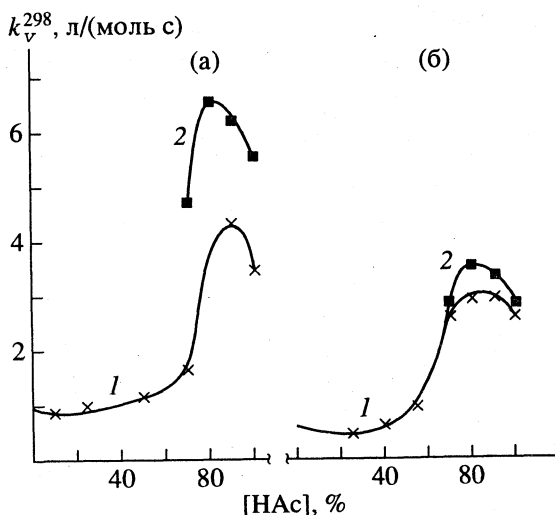
причем $k_3 > k_2$. Таким образом, реакция комплексообразования в воде замедляется, при этом по-

вышается ее энергия активации за счет затрат энергии на разрушение комплекса иона металла с ПВС. Одновременно за счет образования более упорядоченного переходного состояния (ионы металла из раствора связаны с носителем в непосредственной близости от координационного центра иммобилизованного порфирина) понижается энтропия активации. Подобное явление снижения $\Delta S^\ddagger$ реакции комплексообразования наблюдалось и в случае тетра-(*o*-аминофенил)порфина (по сравнению с тетрафенилпорфином) [12], что было объяснено образованием первичных комплексов ионов металла с аминогруппами тетра-(*o*-аминофенил)порфина, после чего металл проник уже в координационный центр порфирина.

С целью проверки данной гипотезы были проведены опыты в смесях НАс–вода, результаты которых представлены на рисунке. Характер зависимостей k_v^{298} от $[HAc]$ для реакции с $Cu(Ac)_2$ подтверждает правильность данного предположения. Начиная с $[HAc]_{крит} = 70\%$ снижение $[HAc]$ до нуля практически не ведет к изменению величины константы, т.е. при достаточно большой концентрации воды начинается процесс диссоциации соли и комплексообразования Cu(II) с носителем, малочувствительный к присутствию НАс. В случае Zn(II) вклад комплексообразования с носителем слабее, о чем свидетельствуют снижение $[HAc]_{крит}$ до 55% и плавное падение констант на всем интервале изменения $[HAc]$.

Интересен факт ускорения реакции комплексообразования (как с $Cu(Ac)_2$, так и с $Zn(Ac)_2$) при небольших добавках воды, аналогичный отмеченному в работе [13] для тетрасульфофенилпорфина и прямо противоположный наблюдавшемуся падению скорости комплексообразования свободного феофитина *a* в 90%-ной НАс [9]. Для установления причины данного явления требуются дальнейшие исследования.

Реакция в НАс ускоряется в присутствии небольших количеств воды в случае феофитина, иммобилизованного как на ПВС, так и на поли-



Зависимости k_v^{298} от $[HAc]$ в реакции комплексообразования $M(Ac)_2$ с иммобилизатором П1 (1) и с иммобилизатором Н1 (2) в смесях вода–НАс; $M = Cu$ (а) и Zn (б).

винилацетате (ПВА). В последнем случае, к сожалению, нижняя граница [HAc] составила 70%, так как при большем содержании воды иммобилизат высаждается из раствора. Некоторое падение константы при [HAc] = 70% объясняется, скорее всего, началом процесса агрегации иммобилизата, предшествующего его высаждению.

Таким образом, наличие полимерного носителя коренным образом меняет поведение феофитина в реакции комплексообразования в бинарной смеси, что объясняется, очевидно, непосредственным участием фрагментов носителя в формировании сольватного окружения переходного состояния реакции.

Строение молекулы порфирина также оказывает существенное влияние на кинетику комплексообразования. Так, в воде иммобилизованный родин g_7 реагирует быстрее, чем феофитин, а в ледяной HAc – наоборот [11].

Данные по селективному связыванию металлов из растворов бинарных смесей их солей позволяют сделать вывод, что селективность в основном определяется кинетическими факторами – доля связанного металла пропорциональна константам скорости комплексообразования с индивидуальными компонентами смеси. Наибольшая полнота связывания меди(II) в воде в присутствии цинка(II) достигнута при использовании иммобилизаторов феофитина b на ПВС. Определенную роль в этом играет, очевидно, и преимущественное “концентрирование” меди на носителе в результате комплексообразования с ним. Довольно высока полнота связывания меди с иммобилизаторами феофитина b на ПВА в ледяной HAc (константы скорости для индивидуальных компонентов смеси приведены в [11]). Малоэффективен для разделения Cu(II) и Zn(II) иммобилизованный на ПВС родин g_7 .

Наибольшая селективность разделения иммобилизованным на ПВС феофитином b в воде достигается в паре Cu(II)–Co(II). Довольно высокая эффективность отделения Cu от Co и Cu от Zn в случае иммобилизаторов феофитина b на ПВС поз-

воляет рекомендовать эти водорастворимые иммобилизаты в качестве селективных сорбентов меди(II) из водных растворов. Кроме того, введение металлов в иммобилизованный безметалльный порфирин может быть использовано для создания как моно-, так и полиметаллических иммобилизованных металлокомплексных катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные реагенты и катализаторы / Под ред. У.Т. Форда. М.: Химия, 1991. 256 с.
2. *Помогайло А.Д.* Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
3. *Groves J., Ungashe S.B.* // J. Inorg. Biochem. 1991. V. 43. № 2–3. P. 83.
4. *Groves J., Newmann R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 8. P. 2900.
5. *Пашкин И.И., Козырев А.Н., Миронов А.Ф.* // Тез. докл. 3-й Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений. Иваново, 1988. Ч. 2. С. 212.
6. *Dudley V., Lindoy L.F., Sallin D.* // Aust. J. Chem. 1987. V. 40. P. 1557.
7. *Говоров А.Г., Корженевский А.Б., Койфман О.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 3. С. 75.
8. *Говоров А.Г., Корженевский А.Б., Койфман О.И.* // Там же. 1993. Т. 36. № 9. С. 86.
9. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. 280 с.
10. *Ушаков С.Н.* Поливиниловый спирт и его производные. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 670 с.; Т. 2. 433 с.
11. *Говоров А.Г., Корженевский А.Б., Койфман О.И.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 10. С. 1776.
12. *Койфман О.И., Березин Б.Д., Шорманова Л.П. и др.* // Коорд. химия. 1978. Т. 4. № 10. С. 1494.
13. *Койфман О.И., Голубчикова Н.Л., Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Химия. и хим. технология. 1977. Т. 20. С. 654.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СО СТЕПЕННОЙ КИНЕТИКОЙ НА ПОРИСТЫХ ГРАНУЛАХ КАТАЛИЗАТОРА

© 1996 г. В. В. Андреев, Н. И. Кольцов

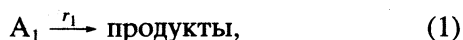
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары

Поступила в редакцию 10.11.94 г.

Установлены основные закономерности протекания простой реакции со степенной кинетикой на пористых неизотермических гранулах катализатора сферической, цилиндрической и пластинчатой форм. При этом учтено сопротивление массо- и теплообмену между потоком реакционной смеси и гранулой катализатора. Найдены условия, при выполнении которых гранулу можно считать изотермичной.

Исследованию эффективности пористых гранул катализатора различных геометрических форм при протекании на них простых реакций посвящен ряд работ (см., например, [1–4]). Однако в этих работах анализ проводился без учета сопротивления массо- и теплообмену между гранулой катализатора и обтекающим ее внешним потоком реакционной смеси. Известно, что в реальных случаях всегда имеется не равное нулю сопротивление массо- и теплообмену между гранулой и реакционным потоком [1, 2]. Поэтому представляет большой интерес провести анализ протекания каталитической реакции на пористой грануле с его учетом.

Рассмотрим реакцию вида



протекающую на пористой грануле катализатора различных геометрических форм. Пусть скорость реакции (1) определяется уравнением

$$r_1 = k_{01} c_1^n \exp(-E_1/(RT)), \quad (2)$$

где k_{01} – предэкспоненциальный множитель, n – порядок реакции, E_1 – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, c_1 – концентрация вещества A_1 в порах, T – текущее значение температуры в грануле.

Квазигомогенная стационарная модель [1] совместного протекания реакции вида (1) на пористой грануле катализатора и диффузии реагентов в порах при наличии сопротивления массо- и теплообмену между гранулой и потоком реакционной смеси имеет вид

$$\frac{d^2 U_1}{dx^2} + \frac{\alpha dU_1}{x dx} = \varphi^2 U_1^n \exp(\gamma_1(1 - 1/\theta)), \quad (3)$$

$$\frac{d^2 \theta}{dx^2} + \frac{\alpha d\theta}{x dx} = -\varphi^2 \beta U_1^n \exp(\gamma_1(1 - 1/\theta))$$

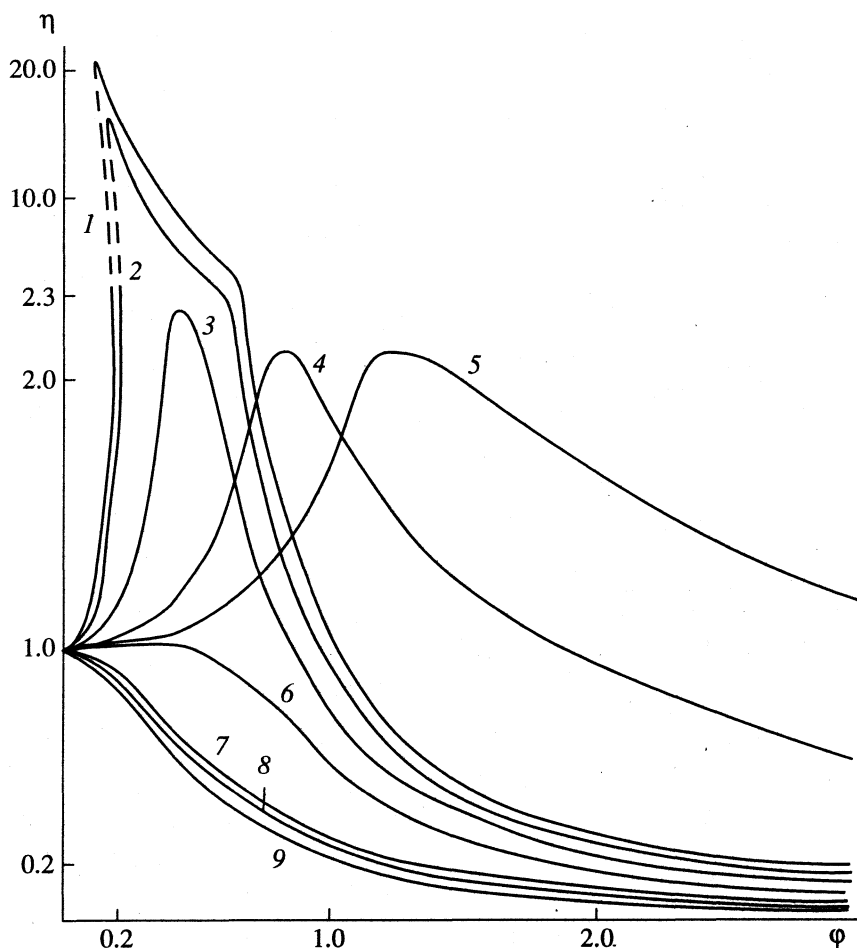
с граничными условиями

$$\begin{aligned} x = 0: \quad dU_1/dx &= d\theta/dx = 0; \\ x = 1: \quad dU_1/dx &= B_1(1 - U_{n1}), \\ d\theta/dx &= B_3(1 - \theta_n), \end{aligned} \quad (4)$$

где x – приведенное текущее расстояние от центра пористой гранулы катализатора радиуса R_n ; $U_1 = c_1/c_{01}$; $U_{n1} = c_{n1}/c_{01}$; c_{01} и c_{n1} – концентрации вещества A_1 в ядре реакционного потока и у внешней поверхности гранулы соответственно; $\theta = T/T_0$; $\theta_n = T_n/T_0$; T_0 и T_n – температуры в ядре потока реакционной смеси и на внешней поверхности гранулы соответственно; $\gamma_1 = E_1/(RT_0)$; $\beta = Q_1 c_{01} D_1^* / (\lambda^* T_0)$; Q_1 – тепловой эффект реакции (1); D_1^* – эффективный коэффициент диффузии вещества A_1 в порах; λ^* – эффективный коэффициент теплопроводности пористой гранулы катализатора; $\varphi = R_n(r_{01}/(c_{01} D_1^*))^{1/2}$ – параметр Тиле, $r_{01} = r_1(c_{01}, T_0)$; $B_1 = R_n \beta_1 / D_1^*$, β_1 – коэффициент массообмена по веществу A_1 между пористой гранулой катализатора и реакционным потоком; $B_3 = R_n \beta_T / \lambda^*$, β_T – коэффициент теплообмена между гранулой и потоком реакционной смеси; α – параметр, определяющийся геометрической формой гранулы ($\alpha = 2$ – сферическая, $\alpha = 1$ – цилиндрическая, $\alpha = 0$ – пластинчатая). В модели (3), (4) предполагается, что величины D_1^* и λ^* не зависят от x , что можно считать [5] вполне допустимым приближением.

Разделим второе уравнение системы (3) на β и сложим его с первым уравнением этой же системы. Тогда, проинтегрировав полученное выражение с граничными условиями (4), находим

$$\theta = 1 + \beta B_1 / B_3 + \beta(1 - B_1 / B_3) U_{n1} - \beta U_1. \quad (5)$$



Зависимость фактора эффективности η от параметра Тиле ϕ для $\alpha = 0$ (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9), $\alpha = 1$ (5), $n = 0.5$ (4, 5), $n = 1$ (1, 2, 3, 6, 7, 8, 9), $\gamma_1 = 10$ (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9), $\beta = -0.2$ (7, 8, 9), $\beta = 0.2$ (3, 4, 5, 6), $\beta = 0.5$ (2), $\beta = 0.6$ (1), $B_1 = 1$ (1, 2, 3, 6, 7, 9), $B_1 = 10$ (4, 5), $B_1 = 20$ (8), $B_3 = 0.5$ (1, 2, 3, 8, 9), $B_3 = 2$ (6, 7), $B_3 = 5$ (4, 5) ($\delta_n = 12.7$ (1), $\delta_n = 10.3$ (2), $\delta_n = 6$ (9), $\delta_n = 5.05$ (8), $\delta_n = 3.3$ (3), $\delta_n = 3$ (7), $\delta_n = 0.85$ (4), $\delta_n = 0.36$ (5), $\delta_n = 0.33$ (6)).

Следовательно, при анализе достаточно использовать первое уравнение системы (3) с соответствующими граничными условиями (4), исключив параметр θ с помощью соотношения (5).

Одним из методов исследования закономерностей протекания реакции (1) с кинетикой (2) на пористых неизотермических гранулах катализатора является нахождение приближенного решения модели (3), (4). В частности, в работе [6] было получено выражение для фактора эффективности пористой гранулы катализатора в виде ряда по степеням радиуса R_n в предположении отсутствия сопротивления массо- и теплообмену между гранулой и внешним потоком реакционной смеси (т.е. $B_1 \rightarrow \infty$ и $B_3 \rightarrow \infty$). Фактор эффективности, согласно работам [1, 2, 6], определяется соотношением

$$\eta = (\alpha + 1)U_1'(1)/\phi^2. \quad (6)$$

Воспользовавшись тем же способом, что и в работе [6], можно получить приближенное выражение для величины η и в случае конечных значений величин B_1 и B_3

$$\eta \approx 1 - \frac{\phi^2}{(\alpha + 1)(\alpha + 3)} \times \{n(1 + (\alpha + 3)/B_1) - \beta\gamma_1(1 + (\alpha + 3)/B_3)\}. \quad (7)$$

Из формулы (7) следует, что фактор эффективности становится больше единицы при выполнении условия

$$n(1 + (\alpha + 3)/B_1) - \beta\gamma_1(1 + (\alpha + 3)/B_3) < 0. \quad (8)$$

В то же время анализ точных решений системы (3) с граничными условиями (4), полученных численным моделированием на ЭВМ (рисунок), показал, что выполнение условия (8) является необходимым для превышения единицы величиной η не только при малых параметрах ϕ , но и при

произвольных их значениях (кривые 1–6). Повышение единицы фактором эффективности η при положительных значениях n происходит за счет того, что увеличение скорости реакции по направлению к центру гранулы, вызванное повышением температуры, превосходит уменьшение скорости вследствие снижения концентрации c_1 в том же направлении. Так как при отрицательных порядках реакции n скорость r_1 с понижением c_1 растет, то, как следует из условия (8), параметр η может быть больше единицы и для эндотермических реакций. Исследования также позволяют установить, что при справедливости неравенства (8) увеличение параметра

$$\delta_n = |n(1 + (\alpha + 3)/B_1) - \beta\gamma_1(1 + (\alpha + 3)/B_3)|/[(\alpha + 1)(\alpha + 3)]$$

приводит, как правило, к возрастанию фактора эффективности для устойчивых стационарных режимов (кривые 1, 2, 3 и 6). При наличии трех стационарных режимов, как было показано в работе [4], средняя ветвь является неустойчивой. В этом случае для неустойчивого режима с увеличением параметра δ_n происходит уменьшение фактора эффективности η (кривые 1, 2).

Зависимости, приведенные на рисунке, также показывают, что при выполнении условия (8) существует определенное значение параметра Тиле ϕ , при превышении которого с увеличением ϕ значение η снижается (кривые 1–6). Это связано с тем, что повышение δ_n вызывает более неоднородное распределение температуры и концентрации c_1 в грануле катализатора. Вследствие этого происходит резкое падение концентрации c_1 в порах уже при небольших значениях параметра Тиле ϕ . Это фактически означает, что реакция (1) при дальнейшем увеличении параметра ϕ протекает только в небольшой внешней области пористой гранулы, а ее внутренняя область практически не используется. Анализ также показал, что наиболее сильное нарушение однородности распределения температуры и концентрации c_1 в пористой грануле катализатора происходит, если повышение параметра δ_n вызвано изменением величин n , B_1 и α (кривые 3, 4, 5). Из этого, в частности, можно сделать вывод, что наиболее неоднородное распределение концентраций веществ и температуры наблюдается в пластинчатой грануле катализатора и наименее неоднородное – в сферической грануле.

Если условие (8) нарушено, то увеличение параметра δ_n ведет к снижению фактора эффективности (кривые 7–9). Это объясняется тем, что в данном случае с ростом δ_n снижение скорости реакции по направлению к центру гранулы становится более интенсивным.

Сравнение приближенных значений фактора эффективности, вычисленных по формуле (7), с точными значениями, полученными численным интегрированием модели (3)–(5), позволяет заключить, что соотношение (7) вплоть до значения параметра Тиле ϕ , при котором $0.8 \leq \eta \leq 1.2$, дает результаты, отличающиеся от точных не более чем на 5–10%. Путем анализа результатов численного решения на ЭВМ модели (3)–(5) удалось также установить, что пористую гранулу катализатора можно считать практически изотермической при выполнении условия

$$|\beta\gamma_1(1 + (\alpha + 3)/B_3)| \leq 0.2\psi, \quad (9)$$

$$\psi = |n(1 + (\alpha + 3)/B_1)| \geq 0.2$$

или

$$|\beta\gamma_1(1 + (\alpha + 3)B_3)| \leq 0.04 \quad (10)$$

в случае $\psi < 0.2$. При соблюдении условий (9) или (10) относительная погрешность в различиях значений фактора эффективности η , полученных в предположении соответственно изотермичности и неизотермичности пористой гранулы катализатора, не превышает 10%.

Другим способом увеличения эффективности пористой гранулы катализатора является осуществление химической реакции на ней в нестационарном режиме [7]. Рассмотрим такую задачу для реакции (1) с учетом неизотермичности катализатора и сопротивления массо- и теплообмену между гранулой и обтекающей ее реакционной смесью. Предположим, что концентрация c_{01} в ядре внешнего потока поддерживается постоянной во времени, а температура $\tilde{T}_0$ меняется по закону

$$\tilde{T}_0(t) = T_0 + \hat{T}_0(t), \quad \int_0^{\tau} \hat{T}_0(t) dt = 0, \quad (11)$$

где T_0 не зависит от времени t . Для облегчения анализа, как и в работе [7], будем считать, что период τ является достаточно большим по сравнению с характерными временами протекания процессов в пористой грануле (условие квазистационарности). В этом случае для описания совместного протекания реакции (1) на пористом катализаторе и диффузии реагентов в его порах также можно использовать стационарную квазигомогенную модель (3), (4). Будем считать, что выполнено условие

$$|\hat{T}_0(t)| \ll T_0 \quad (12)$$

для любых t , чтобы можно было пользоваться разложением скорости r_p в ряд Тейлора по степеням $\hat{T}_0(t)$ до членов второго порядка. Тогда с помощью выкладок, аналогичных приведенным в [6], для модели (3), (4) получается следующее

среднее за период τ выражение для фактора эффективности:

$$\bar{\eta} \approx 1 - \frac{\Phi^2}{(\alpha + 1)(\alpha + 3)} \{ n(1 + \epsilon \gamma_1(3\gamma_1/2 - 1)) \times \\ \times (1 + (\alpha + 3)/B_1) - \beta \gamma_1(1 + \epsilon(3\gamma_1^2/2 - 5\gamma_1 + 3)) \times \\ \times (1 + (\alpha + 3)/B_3) \}, \\ \epsilon = \frac{1}{\tau T_0^2} \int_0^\tau \hat{T}_0^2(t) dt. \quad (13)$$

Очевидно, в стационарном режиме $\epsilon = 0$. Следовательно, из анализа формул (7) и (13) следует, что фактор эффективности в нестационарном режиме больше, чем в стационарном, если

$$n(3\gamma_1/2 - 1)(1 + (\alpha + 3)/B_1) - \\ - \beta(3\gamma_1^2/2 - 5\gamma_1 + 3)(1 + (\alpha + 3)/B_3) < 0. \quad (14)$$

Таким образом, полученные в данной работе результаты позволяют подобрать наиболее опти-

мальные режимы осуществления химических реакций на пористых гранулах катализатора различных геометрических форм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aris R. The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts. Oxford: Clarendon Press, 1975. 443 p.
2. Саттерфилд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
3. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3094.
4. Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинько М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975. 267 с.
5. Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 2. С. 504.
6. Андреев В.В., Кольцов Н.И., Возяков В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 6. С. 117.
7. Müller-Erlwein E. // Chem.-Ing.-Tech. 1987. V. 59. P. 880.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 542.941.7:546.262.3-31:546.718

РЕАКЦИЯ МЕТАНИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА НА АЛЮМОТЕХНЕЦИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 1996 г. Н. М. Панич, Т. А. Лагутина, Г. Н. Пирогова

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 11.11.94 г.

Реакции гидрирования CO и CO₂ на катализаторе Tc/γ-Al₂O₃ проведены в интервале температур 200–420°C, основным продуктом является CH₄. Сняты спектры термодесорбции CO и CO₂ при разных температурах адсорбции. Установлено, что CO и CO₂ различным образом взаимодействуют с поверхностью Tc-катализатора: при $t_{\text{адс}} \sim t_{\text{комн}}$ наблюдается одна форма адсорбции CO и CO₂; при $t_{\text{адс}} > 100^\circ\text{C}$ появляется высокотемпературная форма адсорбции CO, а спектр термодесорбции CO₂ остается без изменения. Предложен механизм реакции метанирования CO, предусматривающий участие прочносвязанной формы адсорбции CO и высокотемпературной формы адсорбции водорода. Предполагается, что реакция гидрирования CO₂ осуществляется, скорее всего, через взаимодействие молекул CO₂ из газовой фазы с адсорбированным водородом.

Каталитические свойства технеция на разных носителях в реакции гидрирования CO исследованы в работе [1]. Установлено, что реакция идет преимущественно в сторону метанирования, а активность контактов зависит от природы носителя. Хотя каталитический синтез CH₄ относительно простая реакция, механизм участия CO и H₂ в реакции гидрирования и в процессах адсорбции на поверхности Tc-катализаторов остается неясным.

В данной работе на примере алюмо-технециевого катализатора анализируется механизм участия CO в реакции гидрирования. Впервые приведены данные по гидрированию CO₂.

ром выход продуктов был постоянным длительное время.

Общую поверхность катализаторов измеряли по методу БЭТ, а удельную поверхность металлического технеция – по хемосорбции H₂ и CO при 25°C (сравнительный метод) [2].

Термодесорбцию проводили в потоке аргона (20 мл/мин). Катализатор обрабатывали при заданной температуре адсорбции в токе исследуемого газа (10 мл/мин, 2 ч), охлаждали до комнатной температуры и продували аргоном (2 ч). Скорость нагрева составляла 20 К/мин в интервале 25–700°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика каталитического эксперимента описана в [1]. Катализаторы получали пропиткой γ-Al₂O₃ водным раствором NH₄TcO₄ с последующей сушкой (100°C) и восстановлением в токе H₂ (500°C) в течение 12 ч.

Каталитическое гидрирование проводили в установке КЛ-1 в импульсном режиме. Величина импульса 0.35 мл. Соотношение компонентов исходной газовой смеси варьировали. Обычно смесь имела состав по объему CO : H₂ = 1 : 2, CO₂ : H₂ = 1 : 4. Продукты анализировали на хроматографе “Цвет-100”. Анализ исходного газа проводили с использованием катарометра (колонка заполнена молекулярными ситами 5 Å, 1 м, 25°C). Газообразные продукты анализировали на колонке, заполненной полисорбом-1 (3 м, 70°C, пламенно-ионизационный детектор). Импульс (CO + H₂) в токе He (40 мл/мин) пропускали через катализатор (1 см³). Измерения производили при установлении стационарного режима, при кото-

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные характеристики катализаторов 0.1% Tc/γ = Al₂O₃ и 1.0% Tc/γ = Al₂O₃ следующие: $S_{\text{Kr}} = 73.8$ и 69.0 м²/г, $S_{\text{H}_2} = 375.5$ и 35.0 м²/г Tc соответственно. В реакции гидрирования CO и CO₂ основным продуктом является метан. Реакция (CO + H₂) начинается при ~200°C. Кроме CH₄ в продуктах содержится небольшое количество высших углеводородов (C₂H₆, C₃H₈) (табл. 2) и CO₂. Содержание CO₂ меняется с температурой незначительно от 16.5% при 210°C до 19.0% при 420°C.

Реакция (CO₂ + H₂) начинается при ~250°C и идет с заметной скоростью в области 300–400°C. В продуктах, кроме CH₄, содержится C₂H₆. Других углеводородов и CO не обнаружено. С ростом температуры (≥300°C) увеличивается степень превращения CO и CO₂, выход CH₄ возрастает, а содержание других углеводородов быстро убывает.

Соотношение CO : H₂ в некоторых опытах составляло 1 : 4. Уменьшение содержания CO сопро-

вождается увеличением общей степени превращения CO, однако выход углеводородов C₂–C₃ заметно уменьшается (таблица). Отметим, что производительность работы катализатора по метану (в мл CH₄/ч см³ катализатора) тем не менее остается без изменения, а селективность по метану возрастает.

Уменьшение концентрации Тс приводит к сдвигу температуры начала реакции в область более высокой температуры, однако температурный интервал синтеза CH₄ и других углеводородов остается в пределах 300–420°C (таблица).

Взаимодействие CO (0.35 мл) и (H₂ + CO) с поверхностью γ-Al₂O₃ не сопровождается образованием CO₂ в области 180–420°C. При взаимодействии CO (0.35 мл) с 1.0% Тс/γ-Al₂O₃ при 210°C наблюдается сильное поглощение CO, на хроматограмме появляется CO₂. Степень превращения CO (~50% при 210°C) растет с температурой, и при 350°C достигается практически количественное разложение до CO₂ (α_{CO} ~ 100%). Скорее всего имеет место процесс диспропорционирования CO (или реакция Будуара): 2CO = CO₂ + C, который вызывают почти все переходные металлы. Образование карбидов Тс мало вероятно, так как они образуются при очень высоких температурах [3].

В присутствии H₂ (160–200°C) также наблюдается сильное поглощение CO, которое не сопровождается образованием углеводородов и CO₂. Такое явление наблюдали и в работе [4], CO₂ появляется только при более высокой температуре, одновременно с появлением углеводородов (210°C). Оценить степень превращения CO → CO₂ в этом случае трудно. В ходе реакции гидрирования CO возникает сложная система, в которой одновременно идет несколько процессов: образование углеводородов, водяного газа, диспропорционирование CO [5].

Взаимодействие CO₂ (0.35 мл) с поверхностью алюмо-технециевого катализатора приводит к небольшому поглощению CO₂ (~20% при 200°C) без появления других продуктов.

Методом термопрограммированной десорбции и хемосорбции получены данные об адсорбционных свойствах катализаторов по отношению к исходным реагентам. На рисунке представлены термодесорбционные спектры CO и CO₂ (при разных температурах адсорбции) и H₂ (t_{адс} ~ t_{комн}).

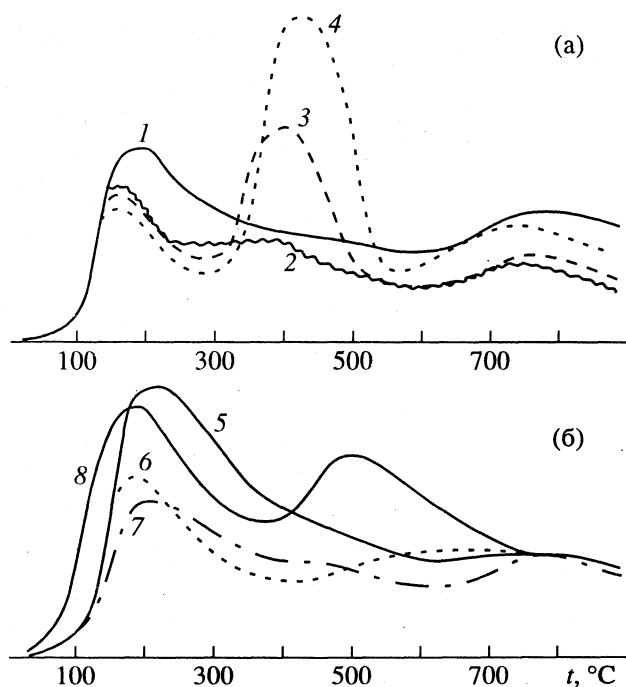
При t_{адс} = 25°C в ТПД-спектре CO обнаружен один пик (с максимумом при ~180°C) (рисунок). С повышением температуры адсорбции >100°C в спектре появляется и растет высокотемпературный пик (с максимумом при ~460°C), который указывает на появление прочносвязанных с поверхностью форм адсорбции CO. Причем при t_{адс} ~ 300°C большая часть CO находится в прочносвязанной форме. Поскольку при пропускании CO (0.35 мл) через Тс-катализатор CO₂ образуется во всем ин-

Гидрирование CO и CO₂ на катализаторе Тс /γ-Al₂O₃

$t, ^\circ\text{C}$	Состав углеводородов, об. %			Конверсия, % $\text{CO}-\text{CH}_4$
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	
$\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2, 1.0\% \text{ Тс}$				
200	69.0	24.0	7.0	2.0
230	72.8	22.8	4.4	9.0
260	79.0	19.2	1.8	18.5
300	100.0	—	—	22.8
330	100.0	—	—	39.5
400	100.0	—	—	43.0
420	100.0	—	—	43.0
$\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 4, 1.0\% \text{ Тс}$				
200	77.0	18.0	5.0	3.0
230	79.7	16.7	3.6	12.0
260	85.0	13.0	2.0	26.5
300	100.0	—	—	50.0
330	100.0	—	—	56.0
400	100.0	—	—	60.5
420	100.0	—	—	60.5
$\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2, 0.1\% \text{ Тс}$				
290	74.1	21.5	4.4	1.0
330	78.9	19.5	1.6	9.0
360	85.0	14.0	1.0	19.1
400	96.0	4.0	—	37.0
420	98.6	1.4	—	39.0
$\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4, 0.1\% \text{ Тс}$				
250	90.5	9.5	—	4.3
300	95.5	4.5	—	16.1
350	99.6	0.4	—	31.9
400	100.0	—	—	36.0
420	100.0	—	—	36.0

тервале исследуемых температур, вероятно, обе формы адсорбции CO участвуют в реакции диспропорционирования и образуют углеродные частицы соответственно I и II типа. Предположения о существовании поверхностного углерода в разных формах высказывались и в [6].

В области температур, где растет содержание прочносвязанных форм CO, увеличивается выход CH₄ и CO₂. В термодесорбционном спектре H₂ также есть высокотемпературный пик. Эти данные позволяют нам сделать предположение, что в образовании CH₄ участвуют прочносвязанные формы CO и H₂. На основании этого можно утверждать, что взаимодействие CO и H₂ идет на поверхности контакта в адсорбированном состоянии с образованием CH_x-интермедиатов, из которых образуются CH₄ и другие углеводороды.



Спектры термодесорбции СО (а), CO_2 (б) при разных температурах адсорбции (1–7) и H_2 при 25°C (8) с поверхности катализатора 1.0% $\text{Tc}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 – 25, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 300; 5 – 25, 6 – 300, 7 – 500°C.

Возможно, в образовании частиц CH_x участвуют углеродные частицы II типа. Однако корреляция между каталитической активностью и количеством такого углерода не устанавливалась.

Отметим влияние концентрации СО в смеси на каталитическую активность. Установлено, что СО адсорбируется на Тс-катализаторе в значительно больших количествах по сравнению с H_2 . Из данных хемосорбции видно, что эта разница значительна даже при комнатной температуре: 1 г нанесенного Тс в катализаторе 1.0% $\text{Tc}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ адсорбирует до 480 мкмоль H_2 и 1020 мкмоль СО. Поэтому изменение концентрации СО влияет на адсорбцию H_2 и селективность процесса.

На рисунке 6 показаны спектры термодесорбции CO_2 . Наблюдали только один пик десорбции с максимумом при 180–200°C. Реакция гидрирования CO_2 протекает при более высоких температурах. Изменение величины $t_{\text{адс}}$ не приводит к появлению дополнительных форм адсорбции. Таким образом, существует различие во взаимодействии СО и CO_2 с поверхностью катализаторов, которое

было обнаружено и на других контактах [7, 8]. В литературе обсуждаются разные механизмы гидрирования CO_2 : через образование промежуточных соединений СО и С [9], участие CO_2 в адсорбированном состоянии без предварительной диссоциации CO_2 [8]. Авторы [10] полагают, что CO_2 вообще не адсорбируется на поверхности катализаторов. В [11] установлено, что три формы адсорбированного водорода взаимодействуют с CO_2 .

В наших опытах по гидрированию CO_2 не обнаружено СО. Адсорбция CO_2 на катализаторах более слабая по сравнению с H_2 и СО. Мы считаем, что на катализаторе $\text{Tc}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ гидрирование CO_2 осуществляется путем взаимодействия между водородом (высокотемпературная форма), адсорбированном на поверхности контакта, и молекулами CO_2 из газовой фазы (т.е. реализуется так называемый “ударный механизм”).

Таким образом, мы полагаем, что механизм метанирования СО и CO_2 на катализаторе $\text{Tc}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ различен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панич Н.М., Лагутина Т.А., Пирогова Г.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1992. № 7. С. 1507.
2. Пирогова Г.Н., Прохорец Н.М., Коростелева Р.И., Воронин Ю.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 3. С. 681.
3. Trzebiatowski W., Rudzinski J. // Z. Chemie. 1962. В. 2. № 5. S. 158.
4. Шниро Е.С., Ткаченко О.П., Беляцкий В.Н. и др. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 4. С. 950.
5. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. // Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир, 1987. С. 176.
6. Мефед Н.М., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 793.
7. Григорьев В.В., Алексеев А.М., Голосман Е.З. и др. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 4. С. 975.
8. Ибраева З.А., Некрасов Н.В., Гудков Б.С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1990. Т. 26. № 5. С. 620.
9. Peebles D.E., Goodman D.W., White J.M. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 22. P. 4378.
10. Власенко В.М., Юзефович Г.Е., Русов М.Т. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 5. С. 938.
11. Бабенкова Л.В., Кульевская Ю.Г. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2358.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124-16:546.815'171.8

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ АЗИДА СВИНЦА

© 1996 г. А. В. Ханефт

Кемеровский государственный университет

Поступила в редакцию 15.11.94 г.

Проведен кинетический анализ первого максимума скорости термического разложения азидов свинца в вакууме. Показано, что молекулярный азот N_2 при разложении азидов свинца образуется по реакции второго порядка. Обоснован механизм образования N_2 при разложении азидов свинца.

Кинетическая кривая газовой выделенности при термическом разложении (ТР) азидов свинца (PbN_6) в вакууме имеет S-образный характер, что соответствует двум пикам скорости разложения. После короткого индукционного периода и периода ускорения разложение PbN_6 описывается уравнением сокращающегося объема. Период ускорения обусловлен автокатализом реакции разложения металлическими ядрами свинца, образующимися на поверхности [1–7]. О природе первого максимума скорости ТР в литературе нет единого мнения. Считают, что он обусловлен десорбцией H_2O , CO_2 , распадом карбонатов свинца, а также собственно термическим разложением азидов свинца [1, 2, 5, 6]. Его длительность составляет десятки минут. Даже многочасовая тренировка образцов PbN_6 в вакууме не приводит к исчезновению первого максимума скорости ТР. Причем максимум скорости ТР совпадает со временем установления квазистационарной проводимости PbN_6 [8]. По-видимому, можно предположить, что первый пик скорости термического разложения PbN_6 обусловлен нарушением динамического равновесия в ионной и электронной подсистемах кристалла при изменении температуры образца. Это показано экспериментально для бинарных кристаллов группы A^2B^6 путем изменения внешних условий испарения [9, 10].

В [5, 6] изучалось ТР азидов свинца PbN_6 в интервале 523–543 К в режиме непрерывной откачки вакуумной системы. В этом случае измеряемое давление p пропорционально скорости разложения v . Кинетические кривые разложения PbN_6 в первом максимуме из работы [5] приведены на рис. 1. Методом динамической масс-спектрометрии установлено, что при температуре выше 443 К предварительно тренированные при умеренной температуре в вакууме образцы азидов свинца разлагаются практически без побочных реакций, и основным продуктом разложения является молекулярный азот. В пользу того, что первый пик скорости ТР обусловлен именно разложением PbN_6 , свидетельствуют также результаты работы [11], в ко-

торой показано, что даже при малых временах ($t \sim 10^{-2}$ – 10^{-1} с) основным продуктом разложения является N_2 . Таким образом, первый пик скорости ТР обусловлен в основном образованием N_2 . Выяснение кинетических закономерностей разложения азидов свинца в [5] не проводилось. Обработка кинетических кривых, изображенных на рис. 1, показывает, что релаксация скорости разложения в первом максимуме происходит по гиперболическому закону (рис. 2)

$$v = v_m / (1 + t/\tau)^2, \quad (1)$$

где v_m – скорость разложения PbN_6 в максимуме ($v/v_m = p/p_m$); τ – характерное время релаксации скорости разложения. Концентрацию молекул азота c_m в вакуумной ячейке при давлении p_m и параметр τ характеризуют аррениусовские зависимости (рис. 3). Концентрация c_m рассчитана в предположении, что время выравнивания давления между вакуумной ячейкой, в которой происходит разложение навески PbN_6 , и манометром намного меньше τ . В этом случае $c_m = p_m/k_B T$ [12],

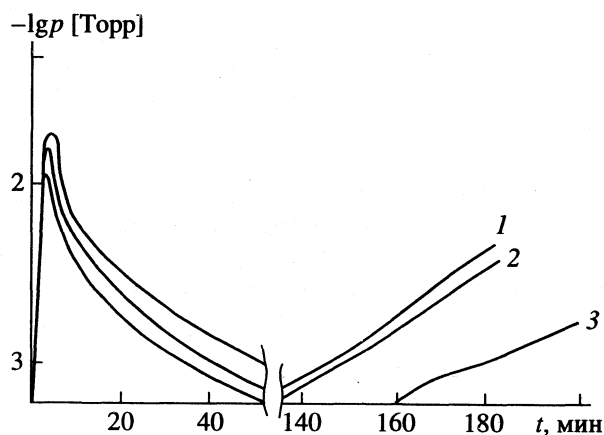


Рис. 1. Кинетические кривые [5] термического разложения азидов свинца в вакууме при 523 (1), 533 (2) и 543 К (3).

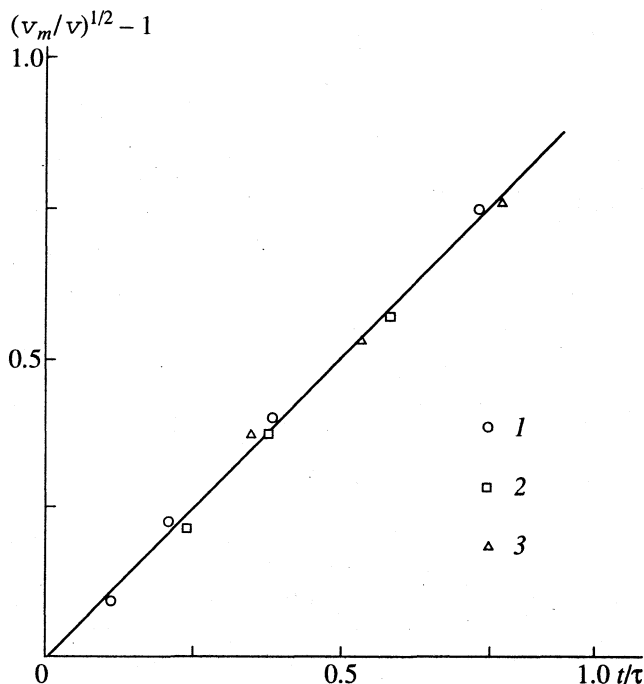


Рис. 2. Зависимость релаксации скорости термического разложения азид свинца в вакууме при 523 (1), 533 (2), 543 К (3).

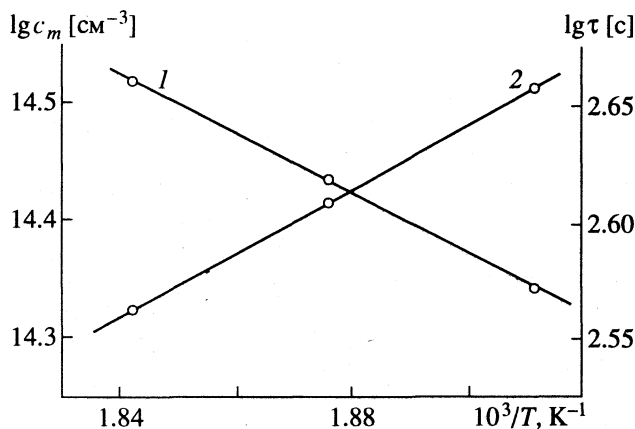


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации молекул азота c_m (1) в вакуумной ячейке и времени релаксации τ (2) скорости термического разложения азид свинца.

где T – температура газа в ячейке; k_B – постоянная Больцмана. Температура T полагалась равной температуре термического разложения PbN_6 . Тогда, учитывая, что в молекулярном режиме течения газа $v_m \sim c_m(p_m)$, имеем

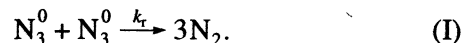
$$v_m = v_0 \exp(-0.487/k_B T),$$

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-0.264/k_B T),$$

где v_0 – предэкспонент скорости разложения; $\tau_0 = 1.31$ с – предэкспонент времени релаксации ско-

рости термического разложения PbN_6 . Энергии активации $v_m(E_v)$ и $\tau^{-1}(E_\tau)$ приведены в эВ.

Уравнению (1) соответствует формально образование молекул N_2 по реакции второго порядка. Согласно [7], образование N_2 происходит при рекомбинации двух азид-радикалов N_3^0 на поверхности PbN_6



Из стадии (I) следует система кинетических уравнений для концентраций N_3^0 и N_2

$$d[N_3^0]/dt = -2k_r[N_3^0]^2, \quad (2)$$

$$d[N_2]/dt = 3k_r[N_3^0]^2. \quad (3)$$

Интегрируя уравнение (2), получим гиперболический закон гибели радикалов

$$[N_3^0] = [N_3^0]_m / (1 + 2k_r[N_3^0]_m t), \quad (4)$$

где $[N_3^0]_m$ – концентрация радикалов, соответствующая максимуму скорости ТР. Подставляя (4) в уравнение для скорости термического разложения (3), получим соотношение

$$d[N_2]/dt = 3k_r[N_3^0]_m^2 / (1 + 2k_r[N_3^0]_m t)^2, \quad (5)$$

подобное уравнению (1). Из сравнения выражений (1) и (5) имеем

$$v_m = 3k_r[N_3^0]_m^2, \quad \tau^{-1} = 2k_r[N_3^0]_m. \quad (6)$$

Образование радикалов N_3^0 на поверхности PbN_6 происходит путем захвата дырок p поверхностными уровнями азид-анионов N_{3s}^-



При установлении равновесия в электронной подсистеме концентрация азид-радикалов на поверхности равна

$$[N_3^0] = [N_{3s}^-] \exp[-(F - E_t)/k_B T], \quad (7)$$

а выражения для энергий активаций v_m и τ^{-1} имеют вид

$$E_v = E_r + 2(F - E_t), \quad (8)$$

$$E_\tau = E_r + F - E_t. \quad (9)$$

Здесь F – положение уровня Ферми в PbN_6 ; E_t – энергия поверхностного уровня азид-аниона в запрещенной зоне PbN_6 ; E_r – энергия активации константы рекомбинации двух радикалов на поверхности PbN_6 . Из выражений (8) и (9) имеем

$$E_r = 2E_\tau - E_v = 0.04 \text{ эВ},$$

что хорошо согласуется с энергией активации скорости фотолиза азид свинца (0.03 эВ) [13].

При $F \approx 1.1$ эВ [14], $E_i \approx 0.9$ эВ [7] и $E_r \approx 0.04$ эВ из выражения (8) имеем $E_v \approx 0.44$ эВ, что близко к экспериментальному значению энергии активации скорости v_m .

В случае образования при разложении ядер свинца на границе раздела металл-диэлектрик возникает энергетический барьер ΔW для выхода дырок на поверхность

$$\Delta W = W_D - W_M,$$

где $W_D = 4.6$ эВ – работа выхода электронов из PbN_6 [14]; $W_M = 4.0$ эВ – работа выхода электронов из Pb [15]. Выражение (7) для концентрации азид-радикалов при наличии энергетического барьера ΔW для дырок изменится и будет иметь вид

$$[N_3^0] = [N_{3s}^-] \exp[-(F + \Delta W - E_i)/k_B T],$$

а энергия активации E_a скорости разложения азид-свинца в периоде ускорения будет равна

$$E_a = E_v + 2\Delta W \approx 1.64 \text{ эВ},$$

что хорошо согласуется с экспериментальным значением энергии активации скорости термического разложения PbN_6 в периоде ускорения (1.6 эВ) [7].

Как видно, независимая оценка энергий активаций E_v и E_a хорошо согласуется с экспериментальными значениями энергий активаций скорости разложения PbN_6 в первом максимуме и в периоде ускорения, что служит веским доказательством наличия стадий (I) и (II) в механизме разложения азид-свинца. Стадии, подобные стадиям (I) и (II), рассмотрены в [16] для объяснения кинетики термического разложения гидрида алюминия: $p + H_s^- \rightleftharpoons H^0, H^0 + H^0 \rightarrow H_2$.

С участием стадий (I), (II) разработан механизм низкопорогового инициирования PbN_6 неодимовым лазером [17], кратко суть которого следующая. Под воздействием квантов света лазерного импульса происходит переход электрона с поверхностного уровня азид-аниона на поверхностный уровень катиона (энергии кванта лазера для генерации электрон-дырочных (n-p) пар в объеме кристалла не хватает). Образующиеся при этом радикалы рекомбинируют до молекулярного азота в возбужденном состоянии (N_2^*). Это показано еще в тридцатые годы Одюбером при изучении разложения азидов [18]. При переходе N_2^* в основное состояние излучаются кванты света, часть потока которых поглощается в объеме кристалла с образованием n-p-пар. Дырки захватываются анионами N_{3s}^- , образуя радикалы. Таким образом, механизм имеет положительную обратную связь через излучение фотонов возбужденными молекулами N_2^* .

Оценим предэкспоненты скорости разложения азид-свинца v_0 и константы бимолекулярной реакции азид-радикалов $k_r(0)$. Согласно выражениям (6) и (7), имеем

$$v_0 = 3[N_{3s}^-]/2\tau_0, \quad k_r(0) = (2\tau_0[N_{3s}^-])^{-1}.$$

При $[N_{3s}^-] \sim 6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и $\tau_0 \sim 1.3$ с имеем $v_0 \sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_r(0) \sim 10^{-15} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Оцененное значение предэкспоненты бимолекулярного взаимодействия радикалов аномально мало по сравнению с предэкспонентами поверхностной диффузии частиц или их ассоциативной рекомбинацией [19].

Оценим для сравнения предэкспонент v_0 скорости разложения PbN_6 , исходя из кинетической теории газов и параметров экспериментальной вакуумной установки. Согласно [12], поток газа через диафрагму равен

$$J = u(p_2 - p_1)/k_B T_0,$$

где u – проводимость диафрагмы; p_2, p_1 – давление газа на входе и выходе диафрагмы соответственно ($p_2 = p$); T_0 – температура газа в диафрагме. Проводимость диафрагмы в молекулярном режиме течения газа равна [12]

$$u = 38.1(d^3/l)(T_0/M)^{1/2},$$

где d и l – диаметр и длина диафрагмы, выраженные в м; M – масса газа, кг/кмоль. При $d = 0.2$ мм, $l = 4$ мм и $T_0 = 300$ К получим $u \approx 2.5 \times 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$. В случае непрерывной откачки вакуумной системы и малой проводимости диафрагмы $p_2 \gg p_1$. В этом случае поток газа через диафрагму равен

$$J \approx up/k_B T_0$$

и для $p = p_m = 1.5 \times 10^{-2}$ Торр, что соответствует ТР образца PbN_6 при $T = 533$ К, имеем $J \sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$. С другой стороны, в силу непрерывности потока газа, поток J должен равняться потоку газа с образца

$$J = smv_0 \exp(-E_v/k_B T),$$

где s – удельная поверхность образца; m – масса навески. При $m = 10$ мг и $s \sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$ получим $v_0 \sim 4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что близко к величине v_0 , определенной из предлагаемого механизма образования N_2 при разложении PbN_6 .

Аномально малое значение $k_r(0) \sim 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ получено в [16] для константы поверхностной рекомбинации атомов водорода при термическом разложении гидрида алюминия. Столь малое значение $k_r(0)$ в [16] объясняют не диффузией атомов водорода по поверхности AlH_3 , а перескоком электронов по поверхностным состояниям H_s^- . Малое значение предэкспоненты в этой реакции, согласно [16], является следствием неадиабатичности процесса. Частотный фактор константы

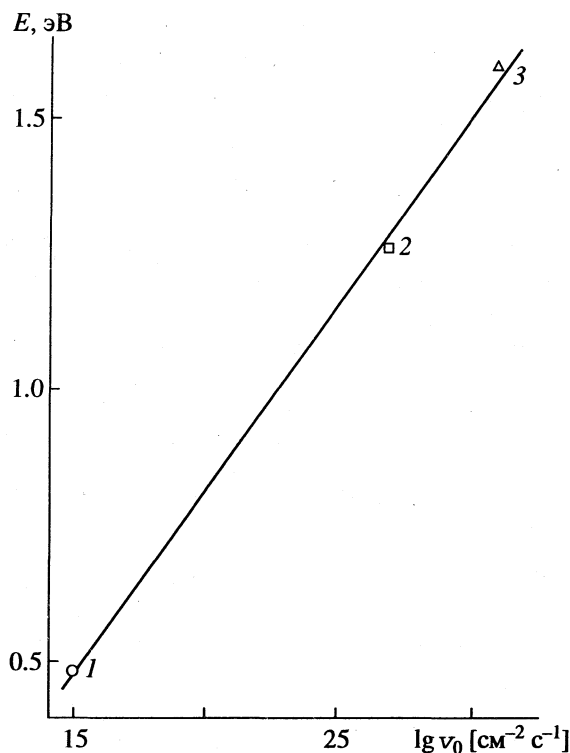


Рис. 4. Компенсационный эффект при термическом разложении азидов свинца. Зависимость энергии активации скорости ТР образца PbN_6 на различных участках кинетической кривой от предэкспоненты v_0 : 1 – разложение в первом максимуме скорости ТР (настоящая работа), 2 – разложение в начальный момент времени ($t \sim 10^{-2}$ – 10^{-1} с) [11], 3 – разложение в периоде ускорения [7].

перескока электронов по поверхностным состояниям вследствие неадиабатичности процесса составляет 10^2 – 10^3 с^{-1} , что как раз и обеспечивает уменьшение константы поверхностной реакции примерно на десять порядков.

Однако применение теории неадиабатичности процесса для объяснения anomalously малой величины $k_t(0)$ при термическом разложении PbN_6 встречает ряд принципиальных затруднений. Во-первых, это данные [11], где измерена скорость ТР образца PbN_6 при $t \sim 10^{-2}$ с и получено значение $v_0 \sim 7.4 \times 10^{26}$ см^{-2} с^{-1} , что свидетельствует о “нормальной” величине $k_t(0)$. Во-вторых, оценка $k_t(0)$ в периоде ускорения скорости ТР [7] согласуется с допустимыми значениями предэкспоненты бимолекулярной гетерогенной реакции на поверхности твердого тела [19].

Одна из причин этого противоречия может быть объяснена компенсационным эффектом. И в самом деле, согласно рис. 4, имеем следующую зависимость энергии активации скорости ТР азидов свинца от предэкспоненты v_0 :

$$E \sim \lg(v_0).$$

Компенсационный эффект может быть обусловлен, например, как изменением энергетической неоднородности поверхности азидов свинца в процессе разложения, так и тем, что энтропия и энтальпия реакции разложения взаимосвязаны [20].

Автор благодарит Ю.Р. Морейнса за консультацию по методике эксперимента и экспериментальной установке для изучения термического разложения азидов тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда и Российского правительства (грант № J9B100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Griffiths P.J.F., Grocock J.M. // J. Chem. Soc. 1957. P. 3380.
2. Jach J. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. № 484. P. 947.
3. Yong D.A. // J. Chem. Soc. 1964. P. 3141.
4. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. С. 264.
5. Шечков Г.Т., Захаров Ю.А. и др. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 3. С. 623.
6. Захаров Ю.А., Шечков Г.Т. и др. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. “Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле”. Минск, 1975. С. 111.
7. Ханефт А.В. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1772.
8. Шечков Г.Т., Захаров Ю.А., Баклыков С.П. // Материалы III областной научной конференции ВХО им. Д.И. Менделеева. Томск: Изд ТГУ, 1972. С. 82.
9. Пикус Г.Я., Тальнова Г.Н. // Физика твердого тела. 1979. Т. 18. № 10. С. 2934.
10. Тальнова Г.Н., Пикус Г.Я. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 12. С. 3107.
11. Fox P.G. // J. Solid State Chem. 1970. V. 2. № 4. P. 491.
12. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высш. шк., 1990. С. 320.
13. Захаров Ю.А. и др. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 1. С. 61.
14. Захаров Ю.А., Колесников Л.В. и др. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. № 4. С. 725.
15. Фоменко В.С., Подчерняева И.А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. М.: Атомиздат, 1975. С. 320.
16. Пошевнев В.И., Галицын Ю.Г., Михайлов Ю.Н., Болдырев В.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 4. С. 904.
17. Ханефт А.В., Кригер В.Г. // Доклады IV Всесоюзного совещания по детонации. М.: ОИХФ АН СССР, 1988. Т. 2. С. 205.
18. Одюбер Р. // Успехи химии. 1938. Т. 7 № 12. С. 1858.
19. Жданов В.П., Павличек Я., Кнор З. // Поверхность. 1986. № 10. С. 41.
20. Браун М., Доллимор, Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. С. 360.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 548;541.8

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ HNO_3

© 1996 г. В. С. Сперкач*, Ю. П. Скляр**

* Киевский государственный университет им. Тараса Шевченко

** Медицинский университет им. О.О. Богомольца, Киев

Поступила в редакцию 04.11.94 г.

Исследованы концентрационные и температурные зависимости поглощения и скорости распространения звука в водных растворах HNO_3 . Определена зависимость времени структурной релаксации от температуры и концентрации. Показано, что время релаксации в интервале температур $T < 313$ К уменьшается, а при $T > 313$ К увеличивается с ростом концентрации соли. Установлено, что температурная зависимость времени релаксации проходит через минимум. Это объяснено влиянием коллективных процессов, активизирующихся с повышением T и приводящих к росту η_v .

Ограниченность описания структурно-динамических свойств водных растворов электролитов связана с достаточно существенным разрывом между объемом накапливаемой информации о свойствах растворов разной природы и их обобщением на основе учета взаимодействий в них [1–6]. Тесная связь акустических параметров растворов с характером межмолекулярных взаимодействий и с молекулярно-кинетическими процессами, протекающими в них при тепловом движении, позволяет применять метод акустической спектроскопии для исследования структурно-динамических свойств растворов электролитов [1, 5].

Наличие ионов в растворах электролитов приводит к существенным изменениям структуры растворителя. В связи с этим исследования концентрационных и температурных зависимостей поглощения и скорости звука дают возможность глубже понять природу взаимодействия между растворенным веществом и растворителем.

В данной работе представлены результаты исследования концентрационных и температурных зависимостей поглощения и скорости распространения звука водных растворов HNO_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были изучены растворы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ с концентрациями ϕ от 0.25 до 7.7 М в интервале температур от 278 до 413 К. Акустические измерения проводили в диапазоне частот от 5 до 2800 МГц по методикам, описанным в работе [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерения показали, что в водных растворах (до 6.0 М) в изученном диапазоне частот и температур амплитудный коэффициент поглощения

звуча (α) пропорционален квадрату частоты, т.е. акустическая релаксация не наблюдается. Для концентраций больше 6.0 М наблюдается частотная зависимость величин поглощения (αf^{-2}), т.е. в системе протекает акустический релаксационный процесс.

На основе данных о плотности ρ , коэффициенте сдвиговой вязкости η_s и скорости распространения звука рассчитаны значения поглощения звука, обусловленного коэффициентом сдвиговой вязкости ($\alpha_{\text{кл}} f^{-2}$) и отношение η_v/η_s [1]:

$$\alpha_{\text{кл}} f^{-2} = 26.3 \eta_s / \rho c_0^3, \quad (1)$$

$$\eta_v \eta_s^{-1} = \frac{4}{3} \left[\frac{\alpha - \alpha_{\text{кл}}}{\alpha_{\text{кл}}} \right]. \quad (2)$$

Результаты расчета величин $\alpha_{\text{кл}} f^{-2}$ и η_v/η_s приведены в таблице. Как следует из таблицы, экспериментальные величины поглощения αf^{-2} больше $\alpha_{\text{кл}} f^{-2}$, что свидетельствует о наличии в растворах высокочастотного релаксационного процесса, который непосредственно мы не можем наблюдать.

Анализ результатов таблицы показал, что скорость распространения звука зависит от концентрации и температуры. При концентрациях соли меньше 7.7 М температурная зависимость скорости звука при постоянной концентрации ($\phi = \text{const}$) проходит через максимум (T_{max}). Необходимо отметить, что при $T < T_{\text{max}}$ скорость звука увеличивается с ростом концентрации соли, а при $T > T_{\text{max}}$ наблюдается обратная зависимость. Концентрационная зависимость поглощения звука при $T = \text{const}$ проходит через минимум. Характер температурных зависимостей величин αf^{-2} и η_v/η_s при постоянной концентрации ($\phi = \text{const}$) для водных растворов такой же, как и для воды [8, 9].

Зависимость физических свойств водных растворов HNO_3 от концентрации и температуры

T, K	$\eta_s \times 10^3, \text{Па}\cdot\text{с}$	c, м/с	$\alpha_{\text{кл}} f^{-2}$	$\alpha_{\text{экл}} f^{-2}$	$\frac{\eta_v}{\eta_s}$	$\tau_{\text{пр}} \times 10^{12}, \text{с}$	g
			$\times 10^{15} \text{М}^{-1} \text{с}^2$				
0.25 М							
278	1.51	1430	13.3	40.0	2.7	12.8	—
283	1.33	1450	11.2	32.7	2.6	10.9	—
293	1.02	1485	8.3	24.6	2.6	8.4	—
313	0.69	1531	5.0	14.8	2.6	5.1	—
333	0.47	1548	3.4	10.0	2.6	3.6	—
353	0.38	1552	2.6	8.1	2.8	2.9	0.16
373	0.30	1438	2.2	7.5	3.3	2.7	0.30
393	0.24	1510	1.9	7.4	3.8	2.6	0.48
413	0.20	1483	1.7	7.3	4.4	2.6	0.56
2.0 М							
278	1.56	1447	12.6	33.0	2.1	10.6	—
283	1.38	1463	10.8	28.9	2.3	9.5	—
293	1.05	1490	7.8	22.9	2.6	7.6	—
313	0.74	1527	5.1	15.8	2.8	5.3	—
333	0.53	1545	3.6	11.8	3.0	4.0	0.05
353	0.44	1547	3.0	10.0	3.1	3.5	0.20
373	0.35	1530	2.5	9.5	3.7	3.3	0.33
393	0.28	1500	2.2	10.0	4.7	3.5	0.51
413	0.26	1465	2.2	10.9	5.3	3.8	0.63
3.0 М							
278	1.63	1458	12.6	34.0	2.3	10.2	—
283	1.44	1469	10.9	29.9	2.3	8.8	—
293	1.13	1490	8.2	22.8	2.4	7.3	—
313	0.81	1520	5.6	16.0	2.5	5.1	0.03
333	0.62	1535	4.2	12.4	2.6	4.1	0.12
353	0.47	1534	3.2	10.9	3.2	3.6	0.25
373	0.38	1516	2.7	10.4	3.8	3.5	0.40
393	0.31	1487	2.4	11.3	4.9	3.9	0.56
413	0.28	1453	2.4	13.9	6.4	4.7	0.70

Согласно представлениям, изложенным в [8–11], любой макроскопический образец исследованных растворов в течение времени релаксации (τ_r), по существу, представляет собой динамическую трехмерную коллективную систему – квазимолекулу, строение которой варьирует в ходе теплового движения. Малые фрагменты квазимолекулы (молекулы, ассоциаты, ионы) соединены друг с другом слабыми связями типа $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$, $\text{N} \cdots \text{O} \cdots \text{H}$ и др. В течение времени $t \gg \tau_r$ система (раствор) находится в состоянии термодинамического равновесия. Звуковая волна вызывает в растворе сжатия и разрежения, т.е. локальные отклонения от термодинамического равновесия, которые сопровождаются процесса-

ми разрыва и образования слабых связей между малыми фрагментами квазимолекулы. Их можно описать элементарными мономолекулярными реакциями вида [8–11]:



Здесь M_i и M_j – образец раствора до и после реакции (3), k_1 и k_1' – константы скорости прямой и обратной реакции (3) соответственно, M_i отличается от M_j различным количеством слабых связей.

Отсутствие релаксационных процессов на частотах ниже 2800 МГц означает, что характери-

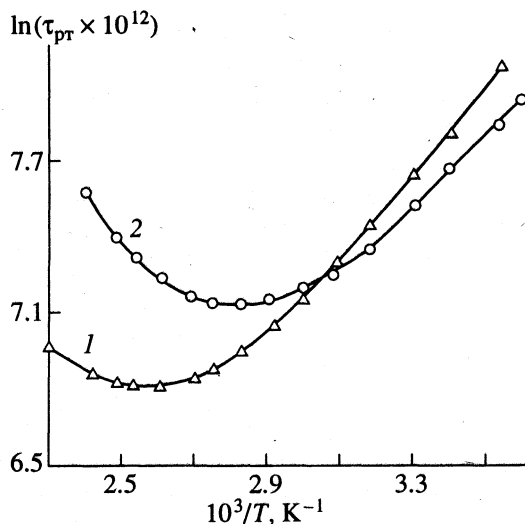
ческие времена процессов, определяющих коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости растворов, по порядку величины не превышают 10^{-11} с. Поэтому можно предположить, что релаксация сдвиговой и объемной вязкости в растворах есть следствие одной и той же реакции (3). Здесь естественная реакция (3) играет роль нормальной реакции, и согласно [8–10], времена релаксации сдвиговой и объемной вязкости определяются уравнением:

$$\tau_{\text{рт}} = \frac{\alpha}{f^2} \frac{c_0 C_p^0}{2\pi^2 C_p^\infty} \quad (4)$$

Здесь C_p^0 – равновесная молярная теплоемкость при постоянном давлении, c_0 – скорость звука при $\omega t \ll 1$, C_p^∞ – молярная теплоемкость при постоянном давлении и $\omega t \gg 1$. Для исследованных нами растворов $C_p^\infty = 2R$ [8, 9].

С помощью экспериментальных значений αf^{-2} , c_0 и C_p^∞ мы рассчитали времена акустической релаксации по формуле (4). Значения C_p^0 заимствованы из [12]. Результаты расчета величин $\tau_{\text{рт}}$ приведены в таблице. Из таблицы следует, что величина $\tau_{\text{рт}}$ проходит через минимум с повышением температуры.

На рисунке изображена зависимость $\ln \tau_{\text{рт}}$ от T^{-1} для чистой воды и водного раствора HNO_3 концентрации 3.0 М. Из рисунка следует, что между 303 и 313 К начинаются заметные отклонения температурной зависимости $\tau_{\text{рт}}$ от уравнения Аррениуса. Вблизи 308 К и при более высоких температурах процессы, обуславливающие поглощение звука, постепенно становятся все более и более коллективными. Эти процессы можно описывать с помощью перекрестной коллективной реакции, т.е. такой, элементарные акты которой представляют собой результат корреляции простых актов прямой реакции (3) с простыми актами обратной реакции (3) соответственно. Именно такие коллективные процессы способствуют возникновению чисто объемных деформаций всестороннего локального разрежения или сжатия среды. Это должно приводить к возрастанию относительного числа локальных чисто объемных деформаций по сравнению с числом чисто сдвиговых локальных деформаций, а значит, и увеличению отношения отношений η_v/η_s , что и наблюдается экспериментально (см. таблицу). Можно полагать, что при $T > 308$ К процессы, протекающие в растворах и описываемые реакцией (3), в основном неколлективные. В этом ин-



Зависимость величины $\ln \tau_{\text{рт}}$ от обратной температуры для воды (1) и водного 3.0 М раствора HNO_3 (2).

тервале температур константа скорости реакции $k = \tau_{\text{рт}}^{-1}$ следует уравнению [11]

$$k = 34.4 \kappa \frac{k_B T}{h} \exp \left[-\frac{\Delta G_\alpha^*}{RT} \right] = 34.3 \kappa \frac{k_B T}{h} \exp \left[\frac{\Delta S_\alpha^*}{R} \right] \exp \left[-\frac{\Delta H_\alpha^*}{RT} \right], \quad (5)$$

где κ – трансмиссионный коэффициент, k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, ΔS_α^* и ΔH_α^* – изменение энтропии и энтальпии неколлективной реакции.

Пользуясь соотношением

$$\Delta H_\alpha^* = -\partial \ln k T / \partial (T^{-1}),$$

получаем для воды и водных растворов концентрации 0.25, 2.0 и 3.0 М значения (κ Дж/моль): $\Delta H_\alpha^* = 18.7$, $\Delta H_{0.25}^* = 15.1$, $\Delta H_{2.0}^* = 11.6$ и $\Delta H_{3.0}^* = 11.3$.

Примем [8, 9, 11], что при температуре плавления раствора происходит изменение механизма реакции (3) и в точке плавления

$$\Delta H_\alpha^* = T_{\text{пл}} \Delta S_\alpha^*, \quad (6)$$

т.е. температура плавления $T_{\text{пл}}$ для реакции (3) совпадает с колебательной температурой $T_{\text{кол}}$ реакционного центра активного комплекса реакции (3). Из уравнений (5) и (6) следует, что при $T = T_{\text{пл}} = T_{\text{кол}}$ величина $\Delta G_\alpha^* = \Delta H_\alpha^* - T_{\text{кол}} \Delta S_\alpha^* = 0$ и

$$\kappa = k_{\text{пл}} h / 34.3 k_B T_{\text{кол}}, \quad (7)$$

где $k_{\text{пл}}$ – константа скорости реакции (3) при $T = T_{\text{пл}} = T_{\text{кол}}$. Пользуясь уравнением (5) и значениями температур плавления исследованных растворов [12], получаем $\kappa = 3.4 \times 10^{-4}$.

Флуктуация (ΔE^+) текущей энергии колебательного возбуждения, необходимая для разрыва слабых межмолекулярных связей в исследованных растворах вблизи температур плавления, может быть определена с помощью соотношения [8, 9, 11]

$$\kappa = 0.5 \exp[-0.5(\Delta E^+ / RT_{\text{кол}})^2]. \quad (8)$$

Результаты расчета показали, что с увеличением концентрации соли значения ΔE^+ уменьшаются. Так, для воды $\Delta E^+ = 8.2$ кДж/моль. Отношение $\Delta E^+ / RT_{\text{кол}}$ для воды равно 4 [8, 9], а для исследованных растворов – 3.8. Независимость отношения $\Delta E^+ / RT_{\text{кол}}$ от концентрации соли в исследованных растворах дает основание предполагать, что молекулярные механизмы процессов, описываемых реакцией (3), сходны.

Выше показано, что при $T > 308$ К реакция (3) постепенно преобразуется в перекрестную коллективную реакцию. В [8, 9] рассмотрена теория коллективных реакций. Время реакции $\tau_{\text{рт, кол}}$, обусловленное коллективной реакцией, согласно [9], описывается уравнением

$$\tau_{\text{рт, кол}}^{-1} = k_1(1 - g). \quad (9)$$

Здесь g – фактор корреляции.

С помощью уравнения (9) рассчитали значение фактора g (см. таблицу). Из таблицы следует, что величина g зависит от концентрации и температуры.

Необходимо отметить, что рассчитанные нами времена $\tau_{\text{рт}}$ при $T < 308$ К в пределах ошибок определения совпадают со значениями τ , определенными по результатам нейтронографических исследований [13, 14].

Анализ механизма акустической релаксации в водных растворах HNO_3 с концентрациями более 6.0 М будет рассмотрен в дальнейших публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов И.Г., Соловьев В.Д., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 514 с.
2. Пальчевский В.В. Водные растворы электролитов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. 176 с.
3. Ионная сольватация / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1987. 320 с.
4. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976. 256 с.
5. Стюэр Дж., Егер Э. // Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968. С. 371–484.
6. Дорош А.К. Структура конденсованных систем. Киев: Высш. школа, 1981. 176 с.
7. Сперкач В.С., Гуца Т.О., Чолпан П.Ф. Экспериментальные методы определения поглощения звука в жидкостях. Киев: УМК ВО, 1989. 68 с.
8. Сперкач В.С., Шахпаронов М.И. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 7. С. 1732.
9. Шахпаронов М.И., Сперкач В.С. // Там же. 1984. Т. 58. № 9. С. 2216.
10. Сперкач В.С., Шахпаронов М.И. // Там же. 1986. Т. 60. № 8. С. 1891.
11. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 352 с.
12. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Спр. М.: Химия, 1989. 416 с.
13. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев: Наук. думка, 1991. 672 с.
14. Булавин Л.А., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Г., Лясковская Г.Н. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 156.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8.541.11.541.67

К ТЕРМОДИНАМИКЕ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1996 г. В. А. Дуров, И. Ю. Шилов

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

Поступила в редакцию 23.11.94 г.

Описан модельный подход, позволяющий рассчитать вклады дипольных и дисперсионных взаимодействий в избыточные термодинамические функции растворов полярных веществ. В рамках предложенной модели рассмотрены термодинамические свойства ряда растворов, образованных неполярным и полярным компонентами (тетрахлорметан, бензол, циклогексан, диметилкетон, трихлорметан, диметилсульфоксид).

Описание термодинамических функций растворов на основе модельных подходов опирается, во-первых, на структурную модель раствора, и, во-вторых, на модель потенциала межмолекулярного взаимодействия [1–4]. Из структурных моделей растворов следует отметить решеточные модели растворов и теорию Скэтчарда–Гильдебранда, которые послужили основой последующих многочисленных модификаций. Что касается моделей потенциала межмолекулярных сил, то широко распространенным является его представление в виде суммы слагаемых, отвечающих отталкивательным, дисперсионным, дипольным и специфическим взаимодействиям [1–4]. Однако данные о потенциалах межмолекулярных взаимодействий в молекулярных жидкостях ограничены и поэтому используемые потенциалы, как правило, имеют приближенный, по существу, полуэмпирический модельный характер.

Так, в наиболее развитом варианте решеточной модели растворов Баркера–Гуггенгейма и ее модификациях взаимодействия молекул описываются полуэмпирическими параметрами типа парных энергий (свободных энергий) взаимодействия ближайших молекул (молекулярных групп). Рассмотрение взаимодействий молекул как близкодействующих не позволяет, например, корректно учесть роль дальнедействующих составляющих дипольных взаимодействий, и поэтому, как можно полагать, оно в наибольшей степени адекватно для жидких систем, состоящих из неполярных или слабополярных молекул [2–4]. Кроме того, модель Баркера–Гуггенгейма не содержит априорного рецепта для определения параметров модели, в частности, энергий взаимообмена, их поиск путем решения обратной задачи не всегда приводит к однозначным результатам, и в целом вопрос об единственности решения для данного случая мало исследован.

Теория регулярных растворов Скэтчарда и Гильдебранда опирается на общие статистикомеханические соотношения для внутренней энергии жидкостей и растворов, которые после ряда

априорных предположений, главное из которых касается характера упорядоченности молекул в растворе (гипотеза об идеальной энтропии смешения), приводят к следующему уравнению для энергии смешения:

$$U^E = V_m \Phi_A^\circ \Phi_B^\circ (\delta_A - \delta_B)^2, \quad (1)$$

где V_m – молярный объем раствора, Φ_A° , Φ_B° – объемные доли компонентов, δ_i – параметры растворимости, рассчитываемые по уравнению

$$\delta_i^2 = (\Delta H_{\text{исп},i} - RT)/V_{m,i}, \quad (2)$$

в котором $\Delta H_{\text{исп},i}$ – энтальпия испарения жидкости, $V_{m,i}$ – молярный объем компонента i . При сопоставлении теории с экспериментом энергия смешения может отождествляться как с избыточной энергией Гиббса G^E , так и с энтальпией смешения H^E , поскольку избыточная энтропия смешения принимается равной нулю: $S^E = 0$.

По существу, основная задача, решаемая в теории Скэтчарда–Гильдебранда, состоит в установлении взаимосвязей между функциями смешения растворов и макроскопическими характеристиками (энтальпиями испарения) образующих их жидкостей. С этой точки зрения уравнение (1) не содержит ни подгоночных параметров, ни представлений о характере межмолекулярных взаимодействий молекул в жидкостях и образуемом ими растворе. Однако в виде выражений (1), (2) теория оказалась применимой в ряде случаев только к растворам неполярных веществ, хотя формально параметр растворимости можно вычислить по уравнению (2) для любых компонентов. Были предложены обобщения уравнения (1) для растворов неполярных веществ в полярных растворителях [5] и для растворов полярных компонентов [6]. Эти обобщения основывались на концепции гомоморфа (неполярного аналога полярного вещества), необходимой для выделения вклада дисперсионных взаимодействий в энергию испарения, и использовали эмпирические корреляции

при нахождении вклада, связанного с индукционными взаимодействиями. Развитый подход применялся для описания коэффициентов активности компонентов при бесконечном разбавлении [5, 6].

Наиболее дискуссионным допущением теории Скэтчарда–Гильдебранда и ее модификаций является постулат о регулярности раствора, т.е. об идеальном значении энтропии смешения. С теоретической точки зрения условие регулярности является термодинамически противоречивым [7]; в свою очередь, опытные зависимости энтальпии смешения H^E и избыточной энергии Гиббса G^E от концентрации раствора во многих случаях отличаются даже качественно, не говоря уже об имеющих место, как правило, количественных отличиях этих величин [1, 7]. Поэтому неудивительно, что условие регулярности выполняется лишь в весьма редких случаях, примером которых может служить система бензол–тетрахлорметан.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Представление межмолекулярного потенциала в виде суммы слагаемых, отвечающих отталкивательным, дисперсионным, дипольным и специфическим взаимодействиям дает возможность связать термодинамические свойства чистых жидкостей и растворов с молекулярными параметрами. В работах [2–4, 8–10] разработан модельный подход для расчета вкладов межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции жидкостей и растворов, включая ассоциированные системы. Отталкивательные взаимодействия описываются в рамках статистики атермических растворов, дипольные взаимодействия описаны в рамках модели реактивного поля, дисперсионные взаимодействия учтены на основе континуального приближения, а специфические взаимодействия – в рамках ассоциативных моделей.

Вычисления вкладов межмолекулярных сил в термодинамические функции (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) ассоциированных жидких систем, выполненные в работах [11–14], показали, что для умеренно полярных веществ типа одноатомных спиртов ($\mu = 1.7$ D) [11, 12] основные вклады вносят дисперсионные взаимодействия и водородные связи, а роль дипольных сил невелика; для сильнополярных N-амидов ($\mu = 3.8$ D) [14] три указанных вклада межмолекулярных сил сопоставимы. Отметим, что в указанных априорных расчетах энтальпия испарения ассоциированных жидкостей, в которых детально учитывалась их молекулярная структура, описывается с хорошей точностью при использовании для потенциала дисперсионных взаимодействий формулы Лондона.

Развитые в работах [2–4, 8–10] методы представляют интерес для модельных теорий растворов в целом, поскольку они, в отличие от используемых эмпирических параметров типа энергий взаимообмена или параметров растворимости,

дают явные взаимосвязи термодинамических характеристик жидкостей и растворов с молекулярными свойствами, и, кроме того, позволяют выйти за рамки представлений о короткодействующем характере молекулярных сил.

В данной работе предлагается метод описания термодинамических свойств неассоциированных бинарных растворов, содержащих полярные компоненты. При отсутствии направленных ориентационных взаимодействий избыточные термодинамические функции растворов компонентов с близкими размерами молекул выражаются в виде:

$$G^E = G^{E, \text{dis}} + G^{E, \text{dip}}, \quad H^E = H^{E, \text{dis}} + H^{E, \text{dip}}, \quad (3)$$

где отдельные слагаемые отражают вклады, обусловленные дисперсионными (индекс dis) и дипольными (индекс dip) взаимодействиями.

Полученные в работах [4, 10] соотношения для дипольных вкладов в термодинамические функции растворов для неассоциированных систем имеют вид

$$G^{E, \text{dip}} = \sum_{i=A, B} x_i^{\circ} (Q_i - \bar{Q}_i), \quad (4)$$

$$H^{E, \text{dip}} = \sum_{i=A, B} x_i^{\circ} (P_i - \bar{P}_i),$$

где величины Q_i, P_i определяются выражениями

$$Q_i = -\frac{4\pi N_A^2 (\epsilon_s - 1)(\epsilon_{\infty, i} + 2)}{9} \frac{\mu_i^2}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty, i}) V_{m, i}}, \quad (5)$$

$$P_i = -\frac{4\pi N_A^2 (\epsilon_s^2 - \epsilon_{\infty}) (\epsilon_{\infty, i} + 2)}{9} \frac{\mu_i^2}{(2\epsilon_s^2 + \epsilon_{\infty, i}^2) V_{m, i}}. \quad (6)$$

Здесь x_i° – мольная доля, μ_i – дипольный момент молекулы, $\epsilon_{\infty, i}$ – деформационная диэлектрическая проницаемость i -го компонента, ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость раствора, N_A – число Авогадро. Черта сверху означает, что данная величина относится к чистому компоненту.

Дисперсионные вклады рассчитываются по уравнению, формально совпадающему с уравнением Скэтчарда–Гильдебранда

$$G^{E, \text{dis}} = H^{E, \text{dis}} = V_m \phi_A^{\circ} \phi_B^{\circ} (\lambda_A - \lambda_B)^2, \quad (7)$$

где параметры λ_i даются формулами

$$\lambda_i^2 = (\Delta H_{\text{исп}, i} - RT - |\bar{P}_i|) / V_{m, i}, \quad (8)$$

в которых величины $\bar{P}_i$ выражают полярные вклады в энтальпию испарения жидкости (см. уравнение (6)).

Наряду с расчетами по формулам (7), (8), в которых вклады дисперсионных взаимодействий оценивались полуэмпирически, проводились также оценки этих величин по соотношению [3, 4]

$$G^{E, \text{dis}} \approx H^{E, \text{dis}} = \beta V_m \phi_A^{\circ} \phi_B^{\circ}, \quad (9)$$

в котором параметр β дается выражением

$$\beta = \frac{N_A}{2} \left(\frac{C_{aa} \Phi_A^2}{V_{m,A}} + \frac{C_{bb} \Phi_B^2}{V_{m,B}} - \frac{2C_{ab} \Phi_A \Phi_B}{(V_{m,A} V_{m,B})^{1/2}} \right), \quad (10)$$

где

$$\Phi_i = (\epsilon_{\infty,i} - 1)/(\epsilon_{\infty,i} + 2) \approx (n_i^2 - 1)/(n_i^2 + 2), \quad (11)$$

n_i — показатель преломления, а величины C_{ij} в уравнении (10) суть коэффициенты в выражении для дисперсионной составляющей межмолекулярного потенциала

$$U_{ij}^w = -\frac{C_{ij} \alpha_i \alpha_j}{R_{ij}^6}. \quad (12)$$

Дисперсионные вклады в энтальпию испарения жидкостей даются формулами: $U_i^{\text{dis}} \equiv H_i^{\text{dis}} \equiv -(N_A C_{ii}/2) \Phi_i^2$, и, таким образом, возможна априорная оценка параметров растворимости Скэтчарда–Гильдебранда δ (1) для жидкостей, образованных неполярными молекулами

$$\delta_i = \left(\frac{N_A C_{ii}}{2V_i} \Phi_i^2 \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Наиболее известны [1, 15] дисперсионные потенциалы Лондона

$$C_{ij} = \frac{3}{2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j}, \quad (14)$$

где I_i — потенциал ионизации, и Слейтера–Кирквуда

$$C_{ij} = \frac{3}{2} \frac{e\hbar}{m_e^{1/2}} \frac{1}{(\alpha_A/n_A)^{1/2} + (\alpha_B/n_B)^{1/2}}. \quad (15)$$

Параметры n_A , n_B в уравнении (15) не имеют однозначного определения: они обозначают либо число валентных электронов в молекулах А и В, либо общие числа электронов в молекулах [1, 15].

Приведенные выражения не содержат экспериментально неопределимых величин, поэтому расчет термодинамических свойств растворов в рамках рассмотренной модели носит априорный характер. Применение соотношений (3)–(8) к описанию свойств неассоциированных растворов представляет как самостоятельный интерес, так и в связи с их использованием в расчетах соответствующих вкладов в термодинамические свойства ассоциированных жидких систем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проверки применимости предложенной модели были использованы данные о термодинамических функциях шести растворов, образованных полярным и неполярным компонентами, в которых, как можно полагать, специфические взаимо-

Таблица 1. Параметры растворимости δ ((Дж/см³)^{1/2}), теплоты испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ (кДж/моль), вычисленные по уравнениям (13), (14), и опытные значения этих величин

Компонент	δ	$\Delta H_{\text{исп}}$	δ	$\Delta H_{\text{исп}}$
	эксперимент		расчет	
Тетрахлорметан	18.06	32.43	18.89	34.70
Бензол	18.81	34.10	18.50	30.60
Циклогексан	16.76	32.89	14.60	23.40

Таблица 2. Параметры λ_i ((Дж/см³)^{1/2}), вычисленные по уравнению (8)

Компонент	λ_i	Компонент	λ_i
Тетрахлорметан	18.06	Трихлорметан	18.64
Бензол	18.81	Диметилкетон	15.64
Циклогексан	16.76	Диметилсульфоксид	20.83

действия не играют заметной роли, а именно, растворы трихлорметан–тетрахлорметан (I), диметилкетон–бензол (II), диметилсульфоксид–бензол (III), диметилкетон–циклогексан (IV), диметилкетон–тетрахлорметан (V), трихлорметан–циклогексан (VI). Необходимые для расчетов параметры, а также термодинамические свойства рассмотренных систем приведены в работах [16–26].

Расчеты вкладов дипольных взаимодействий проводились по формулам (4)–(6), а для вкладов дисперсионных взаимодействий были апробированы оба указанных способа, а именно, во-первых, расчеты проводились на основе полуэмпирических соотношений (7), (8) и, во-вторых, с использованием формул (9)–(13), в которых применялся как потенциал Лондона (14), так и потенциал Кирквуда–Слейтера (15). Результаты расчетов сравнивались с опытными данными и с полученными по формуле Скэтчарда–Гильдебранда (1). Отметим, прежде всего, что расчеты параметров растворимости δ_i ряда неполярных жидкостей на основе формул (4)–(6), (13) показали, что эти величины воспроизводятся с удовлетворительной точностью (табл. 1). Применение этих расчетных параметров растворимости для вычислений избыточной энергии Гиббса и энтальпии смешения показало, что имеется заметный разброс в соответствии опытных и расчетных величин. Причина этого кроется, в конечном итоге, как в приближенном характере дисперсионных потенциалов (14), (15), так и в имеющей место “неустойчивости” соотношений типа (1), (7), (9) по отношению к вариациям входящих в них параметров типа δ_i , поскольку их разность представляет собой малую величину по сравнению с исходными величинами. Поэтому вычисления были проведены на основе полуэмпирических соотношений (3)–(8). Параметры λ_i , используемые в расчетах вкладов дисперсионных сил (см. уравнения (7), (8)) приведены в табл. 2.

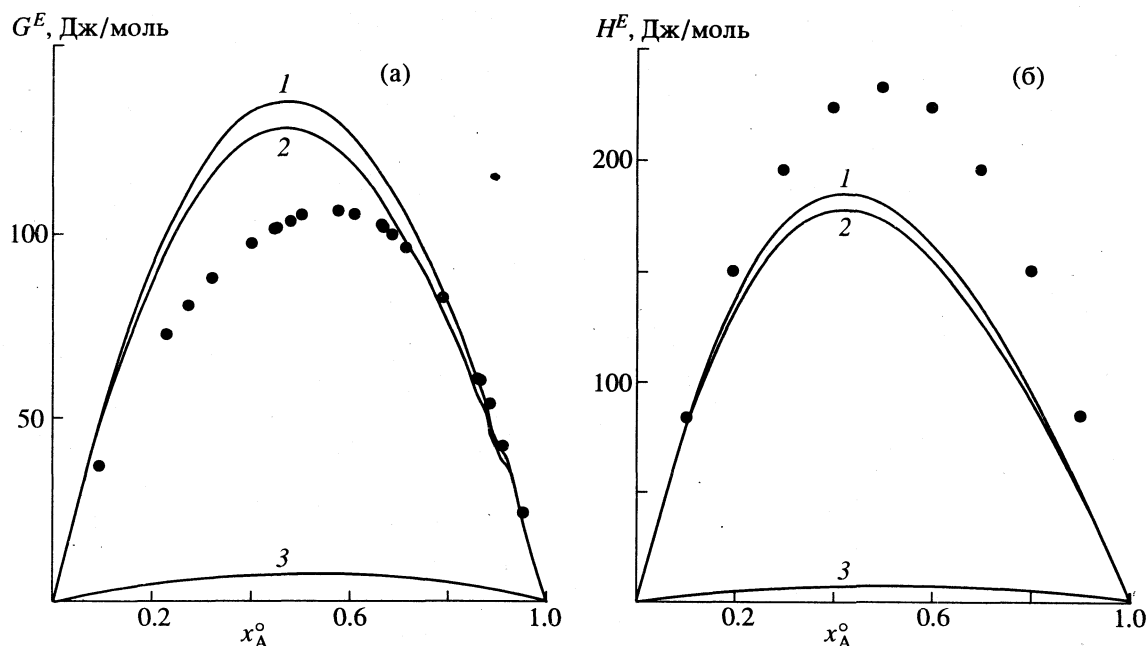


Рис. 1. Избыточные энергия Гиббса G^E (а), энтальпия H^E (б) растворов трихлорметан–тетрахлорметан (x_A^o – мольная доля трихлорметана, $T = 298$ К): 1 – расчет, 2 – вклад дипольных взаимодействий, 3 – вклад дисперсионных сил, точки – экспериментальные данные.

В табл. 3, 4 приведены результаты расчетов избыточной энергии Гиббса G^E и энтальпии смешения H^E для составов, отвечающих максимуму экспериментальной функции. Из приведенных данных следует, что наиболее удачно описываются свойства растворов трихлорметан–тетрахлорметан: отклонение расчетных величин от экспериментальных составляет ~20% (рис. 1). Для остальных систем отклонения более значительны. Расчетные значения отражают увеличение избыточных функций при переходе от раствора, образованного менее полярным веществом, к раствору более полярного компонента в том же неполярном растворителе. Для растворов одного полярного вещества в разных неполярных растворителях модели предсказывает, как правило, близкие значения избыточных функций, поскольку полярный вклад в эти функции доминирует над дисперсион-

ным для всех рассмотренных систем. В то же время опытные значения этих функций могут изменяться в 2–3 раза при замене одного неполярного компонента другим. Максимумы теоретических кривых функций $G^{E, \text{dip}}$ и особенно $H^{E, \text{dip}}$ смещены в сторону неполярного компонента. Эта асимметрия тем значительнее, чем больше дипольный момент полярного компонента (рис. 2).

Таким образом, модель полуколичественно отражает экспериментальные закономерности. Одной из причин расхождений является, вероятно, ряд допущений о структуре жидкости и виде межмолекулярного потенциала, содержащихся в соотношениях (3)–(8) [2–4]. В то же время специального изучения требует вопрос об ассоциативных процессах в растворах таких веществ, как диметилсульфоксид, тетрахлорметан, бензол, поскольку единая точка зрения на характер спе-

Таблица 3. Избыточная энергия Гиббса G^E (Дж/моль) растворов ($G^{E, \text{dis}}$ и $G^{E, \text{dip}}$ – вклад дисперсионных и дипольных взаимодействий, $G^{E, \text{clc}}$ и $G^{E, \text{exp}}$ – расчетное и экспериментальное значение)

Система	$T, \text{ К}$	$G^{E, \text{dis}}$	$G^{E, \text{dip}}$	$G^{E, \text{clc}}$	$G^{E, \text{exp}}$
I	298	8	121	129	106 [21]
II	298	192	641	833	418 [21]
III	298	81	703	784	822 [21]
IV	308	35	777	812	1125 [22]
V	318	127	753	880	562 [21]
VI	313	85	137	222	325 [23]

Таблица 4. Избыточная энтальпия H^E (Дж/моль) растворов ($H^{E, \text{dis}}$ и $H^{E, \text{dip}}$ – вклад дисперсионных и дипольных взаимодействий, $H^{E, \text{clc}}$ и $H^{E, \text{exp}}$ – расчетное и экспериментальное значение)

Система	$T, \text{ К}$	$H^{E, \text{dis}}$	$H^{E, \text{dip}}$	$H^{E, \text{clc}}$	$H^{E, \text{exp}}$
I	298	8	176	184	224 [24]
II	303	206	258	464	146 [24]
III	298	81	115	196	590 [25]
IV	293	35	280	315	1657 [24]
V	318	106	535	641	319 [26]
VI	308	84	182	266	625 [24]

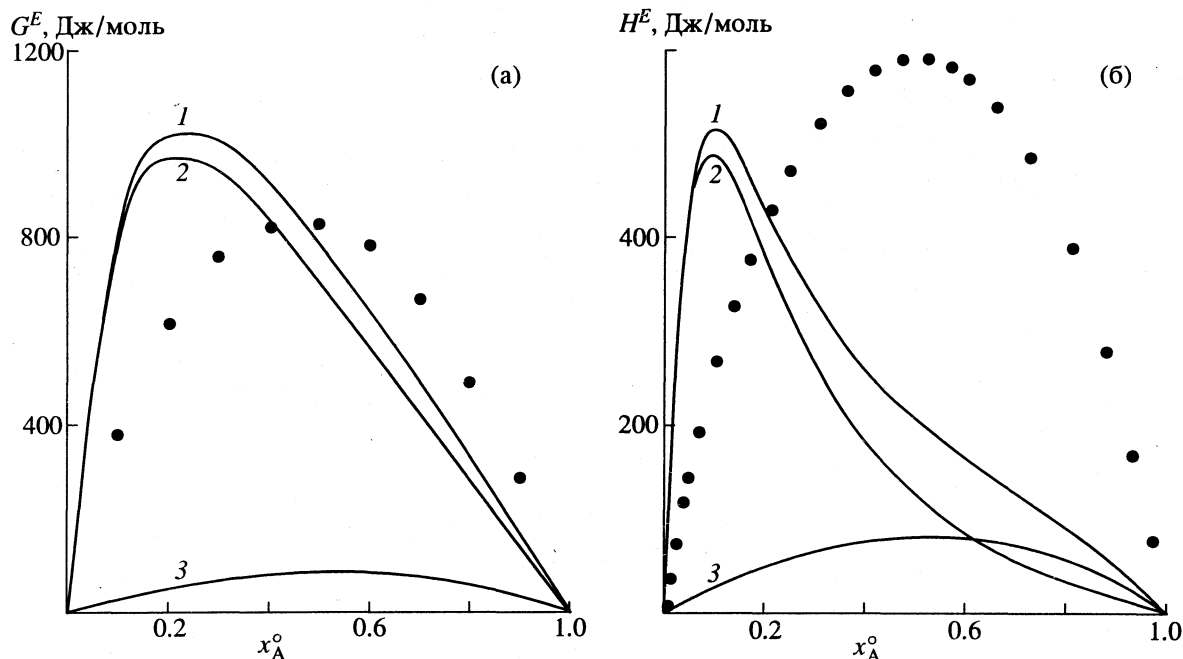


Рис. 2. Избыточные энергия Гиббса G^E (а), энтальпия H^E (б) растворов диметилсульфоксид-бензол (x_A^o — мольная доля диметилсульфоксида, $T = 298$ К): 1 — расчет, 2 — вклад дипольных взаимодействий, 3 — вклад дисперсионных сил, точки — экспериментальные данные.

цифических взаимодействий с участием этих соединений отсутствует [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09053).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
- Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36–102.
- Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 290.
- Дуров В.А. // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1766.
- Weimer R.F., Prausnitz J.M. // Hydrocarbon Processing. 1965. V. 44. № 9. Р. 237.
- Helpinstill J.G., van Winkle M. // Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 1968. V. 7. № 2. Р. 213.
- Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 246 с.
- Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2033.
- Дуров В.А. // Там же. 1989. Т. 63. № 7. С. 1750; 1759.
- Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1994. Т. 68. № 1. С. 184.
- Дуров В.А., Бурсулая Б.Д., Артыков А., Иванова Н.А. // Там же. 1989. Т. 63. № 12. С. 3192.
- Дуров В.А., Бурсулая Б.Д., Иванова Н.А. // Там же. 1990. Т. 64. № 1. С. 34; № 3. С. 620.
- Дуров В.А., Бурсулая Б.Д. // Там же. 1990. Т. 64. № 5. С. 1220.
- Дуров В.А., Бурсулая Б.Д. // Там же. 1991. Т. 65. № 8. С. 2066.
- Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
- Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 414 с.
- Cumper C.W.N. // Tetrahedron. 1969. V. 25. № 15. Р. 3131.
- Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара. М.: Наука, 1981. 216 с.
- Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. Справочник. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.
- Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. Справочник. М.: Наука, 1977. 400 с.
- Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Справочник. Л.: Химия, 1988. 688 с.
- Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. Кн. 1, 2. М.; Л.: Наука, 1966.
- Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. Равновесие жидкость-пар. Справочник. Л.: Химия, 1987. 336 с.
- Nagata I., Katon K., Koyabu J. // Thermochim. Acta. 1981. V. 47. № 2. Р. 225.
- Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Справочник. Л.: Химия, 1970. 254 с.
- Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Справочник. Л.: Химия, 1981. 264 с.
- Fuchs R., Krenzer L., Gaube J. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1984. B. 88. H. 7. S. 642.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7

ДИФФУЗИЯ БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ РАСТВОРА α, α' -ЛУТИДИН-ВОДА

© 1996 г. Г. И. Пожарская, С. П. Самохин, В. П. Скрипов

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

Поступила в редакцию 30.11.94 г.

Методом корреляционной спектроскопии исследована серия растворов α, α' -лутидин-вода-латекс в гомогенной области существования раствора α, α' -лутидин-вода в окрестности критической точки расслаивания $10^{-4.5} < \varepsilon = |T - T_c|/T_c < 10^{-2.5}$. Определены коэффициенты диффузии раствора и броуновских частиц.

При рассмотрении броуновского движения в критической области необходимо учитывать дополнительный характеристический параметр среды – корреляционную длину ξ . Корреляционная длина растет по мере приближения к критической точке и может приводить к изменению характера движения броуновских частиц. Броуновское движение зависит от соотношений между радиусом частицы R и корреляционным радиусом. В работе [1] было замечено замедление броуновского движения частиц размером 1 мкм по мере приближения к критической точке жидкость-жидкость для температур $\varepsilon = |T - T_c|/T_c < 10^{-2.5}$ на примере расслаивающихся систем фенол-вода и метанол-циклогексан. В работе [2] при рассмотрении движения броуновских частиц вблизи критической точки с помощью уравнения Ланжевена делается вывод, что поведение коэффициента броуновской диффузии определяется массой флуктуационного кластера и временем жизни флуктуаций. Поэтому для броуновских частиц достаточно малых размеров R коэффициент диффузии D при приближении к критической точке уменьшается сильнее, чем это обусловлено эффектом изменения вязкости в соответствии с соотношением Стокса-Эйнштейна.

Цель данной работы – исследовать поведение броуновских частиц в критической области расслаивания методами статического рассеяния света и корреляционной спектроскопии.

Для изучения была выбрана бинарная система α, α' -лутидин-вода (L-W), имеющая нижнюю критическую температуру растворения (НКТР) вблизи комнатной температуры, $T_c = 307.25$ К [3]. Лутидин очищали перегонкой, использовали дистиллированную воду. Исследовали образцы критической концентрации x_c . Образцы готовили массовым методом. В качестве броуновских частиц брали частицы полистиролового латекса в воде. Исследовали образцы водного раствора латекса с концентрациями $c_1 = 10^{-5}$ и $c_2 = 2 \times 10^{-4}$ массо-

вых долей латекса. Концентрацию определяли методом выпаривания. Частицы латекса вводили в раствор лутидин-вода. Для этого, приготовляя образцы раствора лутидин-вода с частицами, в качестве второго компонента использовали водный раствор латекса с указанными выше концентрациями. Изучали растворы: L-W-L₁ ($c = c_1$), L-W-L₂ ($c = c_2$).

Исследования проводили методом корреляционной спектроскопии [4] на установке с 64-канальным коррелятором, позволяющей определять статическое интегральное светорассеяние I и корреляционную функцию $g(t)$ для различных углов θ от 30° до 150°.

По теории Орнштейна-Цернике интенсивность светорассеяния на флуктуациях концентрации описывается уравнением

$$I_x \sim (4\pi/\lambda^4)V(\partial n^2/\partial x)/(\partial \mu/\partial x)/(1 + k^2\xi^2), \quad (1)$$

ширина линии Γ рассеянного света на флуктуациях

$$\Gamma = Dk^2(1 + k^2\xi^2), \quad (2)$$

интенсивность светорассеяния на частицах латекса, размер которых соизмерим с длиной волны

$$I_c \sim (4\pi/\lambda^4)V(\partial n^2/\partial c)Mc, \quad (3)$$

ширина линии рассеяния на частицах

$$\Gamma = Dk^2, \quad (4)$$

где n – коэффициент преломления, $\lambda = 6328$ Å – длина световой волны, μ – химический потенциал, $\partial \mu/\partial x$ – восприимчивость раствора, $k = 4\pi \sin(\theta/2)$ – волновой вектор, M – молекулярная масса, V – объем. Коэффициент диффузии латексных частиц может быть вычислен по формуле Стокса-Эйнштейна

$$D = k_B T / 6\pi R \eta, \quad (5)$$

где k_B – постоянная Больцмана, η – вязкость. Корреляционная функция $g(t)$ рассеянного света на флуктуациях концентрации или на латексных ча-

стицах хорошо описывается экспоненциальной функцией

$$g(t) = \exp(-2t/\tau), \quad (6)$$

$$\tau = 1/\Gamma, \quad (7)$$

τ – характерное время корреляции. В системе с флуктуациями и частицами интенсивность I представляли в виде суммы интенсивностей рассеяния на флуктуациях концентрации I_x и на частицах латекса I_c

$$I = I_x + I_c, \quad (8)$$

а корреляционную функцию в виде суммы двух экспонент, другими неэкспоненциальными вкладами пренебрегли

$$g(t) = A + B_x \exp(-2t/\tau_x) + B_c \exp(-2t/\tau_c), \quad (9)$$

B_x и B_c – предэкспоненциальные множители, τ_x и τ_c – времена корреляции соответствующих вкладов. Обработку полученной корреляционной функции проводили методом наименьших квадратов, определяя коэффициенты и τ_x и τ_c . Таким образом разделяли сигналы различной природы.

Температурные зависимости интенсивности I и времени корреляции τ корреляционной функции $g(t)$ для углов $\theta = 60^\circ$ и $\theta = 120^\circ$ в гомогенной области существования раствора, в окрестности критической точки расслаивания измеряли для $10^{-4.5} < \epsilon = |T - T_c|/T_c < 10^{-2.5}$. Результаты измерений корреляционной функции использовали для нахождения ширины линии Γ по уравнению (7), а коэффициента диффузии D по уравнениям (2) и (4). Использовали литературные данные о корреляционной длине в системе α, α' -лутидин–вода $\xi = 2.0 \times 10^{-10} \epsilon^{-0.61}$ м [3]. Критическую температуру раствора лутидин–вода определяли по максимальному светорассеянию и по помутнению. Критические параметры раствора составляют: $T_c = 307.6 \pm 0.01$ К, $x_c = 0.0626 \pm 0.0002$ мол. доли лутидина. В растворах с латексами (L–W–L₁ и L–W–L₂) критическая температура расслаивания не менялась. Размер частиц латекса определяли на электронном микроскопе и методом светорассеяния. В сферическом приближении средний радиус составляет 400 Å.

На рис. 1 представлены температурные зависимости светорассеяния I в логарифмических координатах для раствора лутидин–вода и растворов лутидин–вода с латексом. В растворе L–W зависимость I от температуры описывается скейлинговым соотношением $I \sim \epsilon^{1.1}$. В растворах с латексами происходит переход от поведения, характерного для рассеяния на броуновских частицах, к зависимости, характерной для рассеяния на флуктуациях. В области кроссовера интенсивности равны. В системе L–W–L₁ с малой концентрацией латекса этот переход виден при температуре $\epsilon \sim 10^{-2.5}$ и в исследуемом нами диапазоне тем-

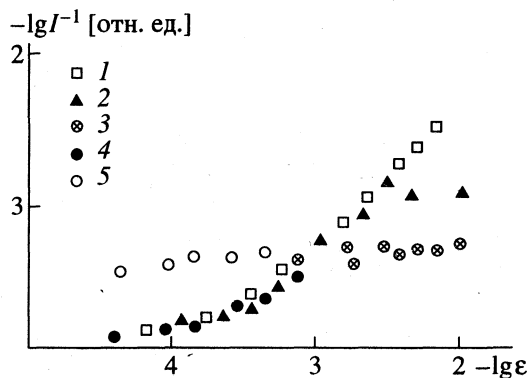


Рис. 1. Температурные зависимости обратной интенсивности светорассеяния Γ^{-1} для растворов: 1 – L–W, 2 – L–W–L₁, 3 – L–W–L₂ (неразделенный сигнал), 4 – L–W–L₂ (вклад флуктуаций), 5 – L–W–L₂ (вклад латекса).

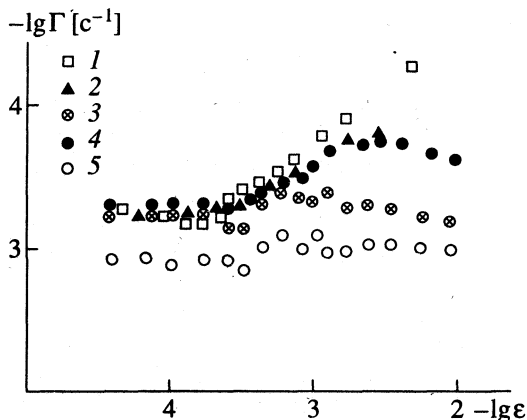


Рис. 2. Температурные зависимости ширины линии Γ для исследованных растворов: 1–5 – см. рис. 1.

ператур температурная зависимость I_x близка к интенсивности в чистом растворе L–W. В растворе L–W–L₂ кроссовер наблюдается в интервале температур $10^{-3.2} < \epsilon < 10^{-2.8}$.

Температурная зависимость ширины линии рассеянного света Γ при подходе к критической точке расслаивания показана на рис. 2. В растворе L–W зависимость имеет вид, характерный для рассеяния на флуктуациях концентрации. В системе L–W–L₁ неразделенная корреляционная функция $g(t)$ близка к корреляционной функции $g(t)$, измеренной в системе L–W. В растворах L–W–L₂ корреляционная функция представляет собой сумму двух сигналов. Вклады от флуктуаций и от частиц в этих системах в исследуемом диапазоне температур соизмеримы. При этом относительный размер вкладов зависит от степени подхода к критической точке.

Температурная зависимость ширины линии Γ претерпевает переход от слабо возрастающей, с ростом ϵ , характерной для броуновских частиц, к

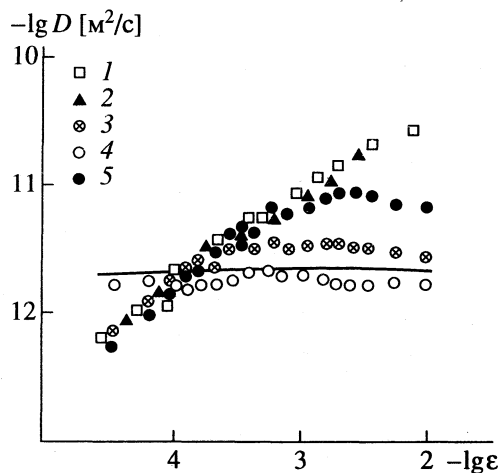


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента диффузии D для исследованных растворов: 1–5 – см. рис. 1, линия – расчет по (5).

степенной функции, характерной для критических флуктуаций. Область кроссовера лежит в интервале температур $10^{-3.2} < \epsilon < 10^{-2.8}$, где интенсивности светорассеяния на флуктуациях I_x и на латексах I_C близки. Для $\epsilon > 10^{-2.8}$, когда флуктуации невелики, вклад обусловлен в основном броуновскими частицами. Для $\epsilon < 10^{-3.2}$ сигнал формируется за счет флуктуаций. В промежуточной области $10^{-3.2} < \epsilon < 10^{-2.8}$ вклады от частиц и от флуктуаций разделяются в приблизительно равном соотношении. Радиус корреляции ξ для этой области порядка 200–300 Å, что составляет $(0.5–0.7)R$, где R – радиус латексных частиц. Для температуры $\epsilon \sim 10^{-4}$, где $\xi = R = 400$ Å, ширины линий рассеянного света на флуктуациях Γ в растворах L–W–L₂ и L–W близки.

Коэффициент диффузии D для раствора лутидин–вода рассчитывали по уравнению (2). Для температур $\epsilon < 10^{-3.8}$ флуктуационная поправка $(1 + k^2\xi^2)$ становится существенной. Температурная зависимость коэффициента диффузии (рис. 3) системы L–W описывается скейлинговым зако-

ном $D = D_0\epsilon^v$, $D_0 = 0.60 \times 10^{-9}$ м²/с, $v = 0.61$. Как видно из рис. 3, температурные зависимости коэффициента диффузии раствора L–W–L₁ и коэффициента диффузии, рассчитанного из вклада в сигнал от флуктуаций в растворе L–W–L₂, укладываются на зависимость $D(T)$ раствора L–W–L₂. Коэффициент диффузии, рассчитанный из вклада от латексных частиц, хорошо описывается соотношением Стокса–Эйнштейна.

Изменение характера броуновского движения, которое существенно изменило бы коэффициент диффузии латексов, может происходить в области критической точки $\epsilon < 10^{-4.0}$, где корреляционная длина $\xi > R$ и масса флуктуационного кластера становится достаточно большой. Но в этой области для исследуемых растворов светорассеяние на флуктуациях I гораздо больше, чем на частицах I_C (рис. 1), вклад в корреляционную функцию от частиц латекса мал.

Дополнительно проведены опыты с растворами α, α' -лутидин–вода–латекс с большей концентрацией латекса, такой, что интенсивности I_x и I_C уравниваются ближе к критической точке, где корреляционный радиус больше радиуса броуновской частицы. Был замечен эффект уменьшения коэффициента диффузии частиц латекса в этой области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-02-16002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынец В.Г., Матизен Э.Г. // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. С. 430.
2. Гутерман М.Ш., Лухт М.К., Штейнберг В.А. // Укр. физ. журн. 1970. Т. 15. № 3. С. 405.
3. Grattoni C.A., Dawe R.A., Sah C.Y., Gray J.D. // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. P. 516.
4. Gulari E., Collings A.F., Schmidt R.L., Pings C.J. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 12. P. 6269.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 1996 г. В. М. Глаздов, Л. М. Павлова, К. В. Резонтов

Московский государственный институт электронной техники (Технический университет)

Поступила в редакцию 17.10.94 г.

Проанализированы особенности характеристик структуры жидкого кремния вблизи температуры плавления, рассчитанных методом молекулярной динамики (МД) с использованием широко известного потенциала межатомного взаимодействия Стиллинджера и Вебера. Отмечено наличие ложного максимума на кривой парной корреляционной функции, в связи с чем проанализировано влияние величины радиуса обрыва на среднее значение координационного числа. Рассчитаны структурный фактор модели, а также семейство функций распределения углов между связями в зависимости от выбора максимальной длины связи.

Обнаружено, что полученные структурные характеристики практически совпадают в пределах экспериментальной ошибки с тестовыми результатами расчетов *ab initio*. Сделан вывод о присутствии ковалентных связей в расплаве вблизи температуры плавления и связанного с ними эффекта послеплавления. Отмечено, что данная модель оказывается способной к “памяти” о первоначальной конфигурации.

Кремний в твердом состоянии отличается рыхлой кристаллической структурой типа алмаза с координационным числом четыре [1]. При переходе в жидкое состояние он заметно уплотняется (на ~10%), главным образом, за счет роста координационного числа (до 6–7) и приобретает металлические свойства [2]. Отметим, однако, что плотность упаковки у жидкого кремния значительно ниже, чем у типичных металлов. Форма структурного фактора для жидкого кремния заметно отличается от наблюдаемой для типичных металлов высотой главного максимума и наличием плеча со стороны больших углов [3–5], что характерно практически для всех веществ (германий, висмут, олово и др.), имеющих рыхлое строение, в связи с присутствием ковалентных связей в кристаллическом состоянии.

По мнению ряда авторов [2, 3, 6, 7 и др.] эти отличительные особенности структуры жидкого кремния указывают на возможность частичного сохранения в расплаве ковалентных связей. Данное обстоятельство свидетельствует о невозможности описания структуры и свойств жидкого кремния с помощью простых потенциалов парного взаимодействия (типа Леннарда-Джонса и ему подобных). Поэтому до последнего времени количественный анализ структуры жидкого кремния на основе классических методов статистикотермодинамического анализа был затруднен вследствие отсутствия форм потенциалов межатомного взаимодействия, позволяющих учитывать присутствие ковалентных связей в жидкости. В настоящее время предложено несколько потенциалов межатомного взаимодействия [8–10], ко-

торые могут быть использованы в компьютерных расчетах структуры и свойств жидкого кремния методами статистической термодинамики (методы молекулярной динамики и Монте-Карло). Из них наиболее удачным считается потенциал Стиллинджера и Вебера [11], который применим для моделирования структуры кремния как в жидком, так и в кристаллическом и аморфном состояниях. Однако наличие в этом потенциале семи подгоночных параметров, которые определяются на основе согласования с экспериментальными данными по температуре плавления и структуре кристаллической и жидкой фаз делает расчеты с его использованием в определенной степени нестрогими, что приводит к несогласованию результатов, а иногда и к прямо к противоположным выводам.

Более выигрышными представляются расчеты структурных характеристик жидкого кремния *ab initio* без подгонки параметров [6, 12]. Однако проведение таких расчетов возможно только при использовании сверхмощной компьютерной техники. Поэтому представляет интерес использовать результаты расчетов *ab initio* как тестовых для оценки надежности расчетов, проводимых более приближенно методом молекулярной динамики (МД) с использованием полупериодических потенциалов межатомного взаимодействия типа потенциала Стиллинджера–Вебера. Цель данной работы – моделирование структурных характеристик жидкого кремния методом МД вблизи температуры плавления (1689 К) с последующим сравнением с результатами расчетов *ab initio*.

Таблица 1. Средние значения температуры и относительные среднеквадратичные отклонения от среднего значения

ν	$\bar{T}$, К	δ
2000	1714.7	0.0384
4000	1707.8	0.0385
6000	1702.2	0.0393
8000	1706.4	0.0415
10000	1712.4	0.0412
12000	1707.8	0.0423
14700	1710.7	0.0419

Обозначения: ν – число временных шагов, $\delta = \left(\frac{1}{\nu} \sum_{\nu} (T_{\nu} - \bar{T})^2 \right)^{1/2} / \bar{T}$.

Согласно [11], потенциал Стиллинджера и Вейбера можно представить как комбинацию двух- и трехчастичного потенциалов межатомного взаимодействия вида:

$$\Phi_2 = \begin{cases} \epsilon A (B r^{-p} - 1) \exp((r-a)^{-1}), & r < a, \\ 0, & r \geq a, \end{cases} \quad (1)$$

$$\Phi_3 = \epsilon (h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj})), \quad (2)$$

где

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda \exp[\gamma(r_{ij}-a)^{-1} + \gamma(r_{ik}-a)^{-1}] (\cos \theta_{jik} + 1/3)^2, & r_{ij}, r_{ik} < a, \\ 0, & r_{ij} \geq a, \quad r_{ik} \geq a, \end{cases} \quad (3)$$

$\epsilon, A, B, p, a, \lambda, \gamma$ – подгоночные коэффициенты потенциала; r_{ij} – приведенное расстояние между i - и j -м атомами; θ_{jik} – угол между векторами $\mathbf{r}_{ij}$ и $\mathbf{r}_{ik}$. Следует отметить, что при тетраэдрическом угле $\cos \theta = -1/3$ значение потенциала $\Phi_3 = 0$.

В уравнениях (1) и (2) расстояния между частицами и энергия безразмерны. В настоящих расчетах за единицу расстояния принималась величина $\sigma = 2.0951 \times 10^{-10}$ м, а за единицу энергии – величина $\epsilon = 3.4739 \times 10^{-19}$ Дж. Численные значения коэффициентов потенциала были заимствованы нами из работы [11]: $A = 7.049556277$, $B = 0.6022245584$, $p = 4$, $a = 1.8$, $\lambda = 21.0$, $\gamma = 1.20$.

Расчеты атомной структуры жидкого кремния при 1728 К проводились на ЭВМ IBM AT386/387DX-40 для системы, содержащей $N = 216$ атомов в основном кубе с периодическими граничными условиями. Длину ребра куба задавали равной $L = 15.88133 \times 10^{-10}$ м, что отвечает экс-

периментальной плотности системы $\rho = 2515$ кг/м³ при избранной температуре, если массу одной частицы считать равной средней атомной массе кремния $m = 46.638643 \times 10^{-27}$ кг.

Количество частиц $N = 216$, использованное в машинном эксперименте, позволяет периодически генерировать совершенную решетку типа алмаза при моделировании [11]. Ньютоновские уравнения движения частиц интегрировали при использовании высокоэффективного алгоритма Верле [13], который был модернизирован нами для быстрой обработки трехчастичных комбинаций. Повышение эффективности достигнуто за счет предварительного отбора пар и триплетов при обновлении списков Верле по следующим критериям:

для пар $|x_i - x_j| < r_M$,

для триплетов $|x_i - x_j|, |x_i - x_k|, |x_j - x_k| < 2r_M$,

где x_i, x_j, x_k – компоненты векторов $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k$; $r_M = a + (0.2-0.5)$ – радиус сферы Верле.

Длина списков Верле при выбранной плотности составляла в среднем 1800 пар и 12 000 триплетов, что позволило проводить расчеты на доступных IBM-совместимых компьютерах типа AT386/387.

Модель жидкого состояния кремния конструировали следующим образом. Начальную конфигурацию системы получали случайным распределением твердых сфер с радиусом σ . Систему выдерживали при 2500 К в течение 5000 временных шагов (шаг интегрирования по времени задавался равным 3.83×10^{-16} с), а затем проводили плавное охлаждение до рабочей температуры (1728 К). После этого производили релаксацию системы в течение 10000 временных шагов, что соответствовало $\approx 4 \times 10^{-12}$ с. Флуктуация по температуре была ограничена $\Delta T = 10$ К. В табл. 1 приведены средние температуры и относительные значения среднеквадратичных отклонений от среднего значения температуры в зависимости от числа временных шагов, сделанных после окончания релаксации при снятом ограничении по температуре.

Данные в табл. 1 свидетельствуют о том, что среднее значение температуры оставалось приблизительно постоянным, а среднеквадратичное отклонение температуры от среднего значения составляло ≈ 70 К. Большое значение флуктуации температуры объясняется, по-видимому, небольшим числом частиц в системе ($N = 216$). График флуктуации температуры во времени показан на рис. 1б. Заметны колебания средней температуры с периодом ≈ 1500 временных шагов. Рассчитанное распределение скоростей соответствует максвелловскому (см. рис. 1а), поскольку значения ширины распределения, взятые на трех уровнях соответствуют теоретическим [14]. Данные результаты указывают на то, что использованный в работе способ моделирования позволяет

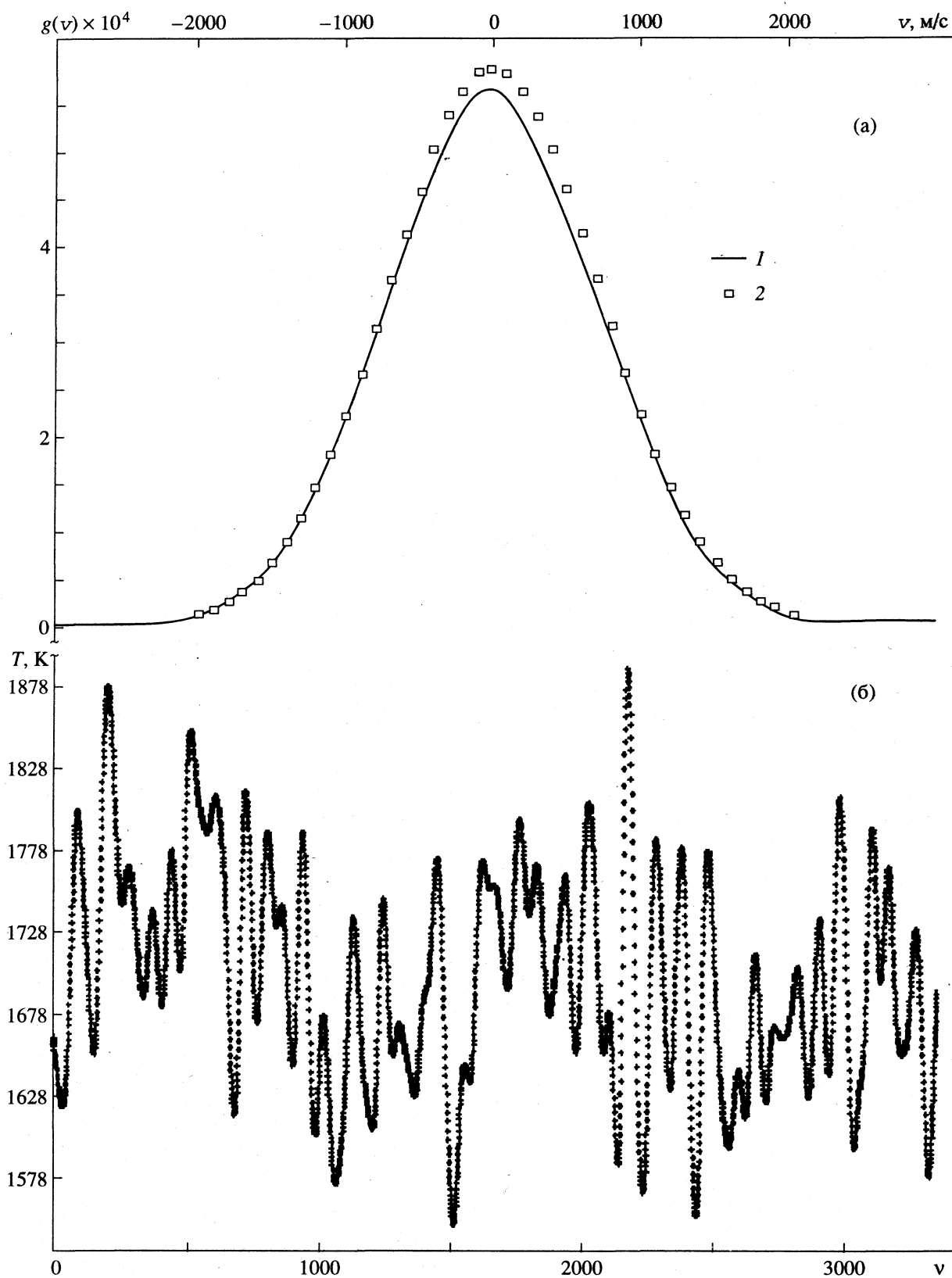


Рис. 1. Усредненное распределение компонент скоростей атомов (а) и флуктуация температуры (б) в расчетной модели после окончания релаксации; 1 – расчетное распределение скоростей, 2 – идеальное распределение Максвелла при 1728 K.

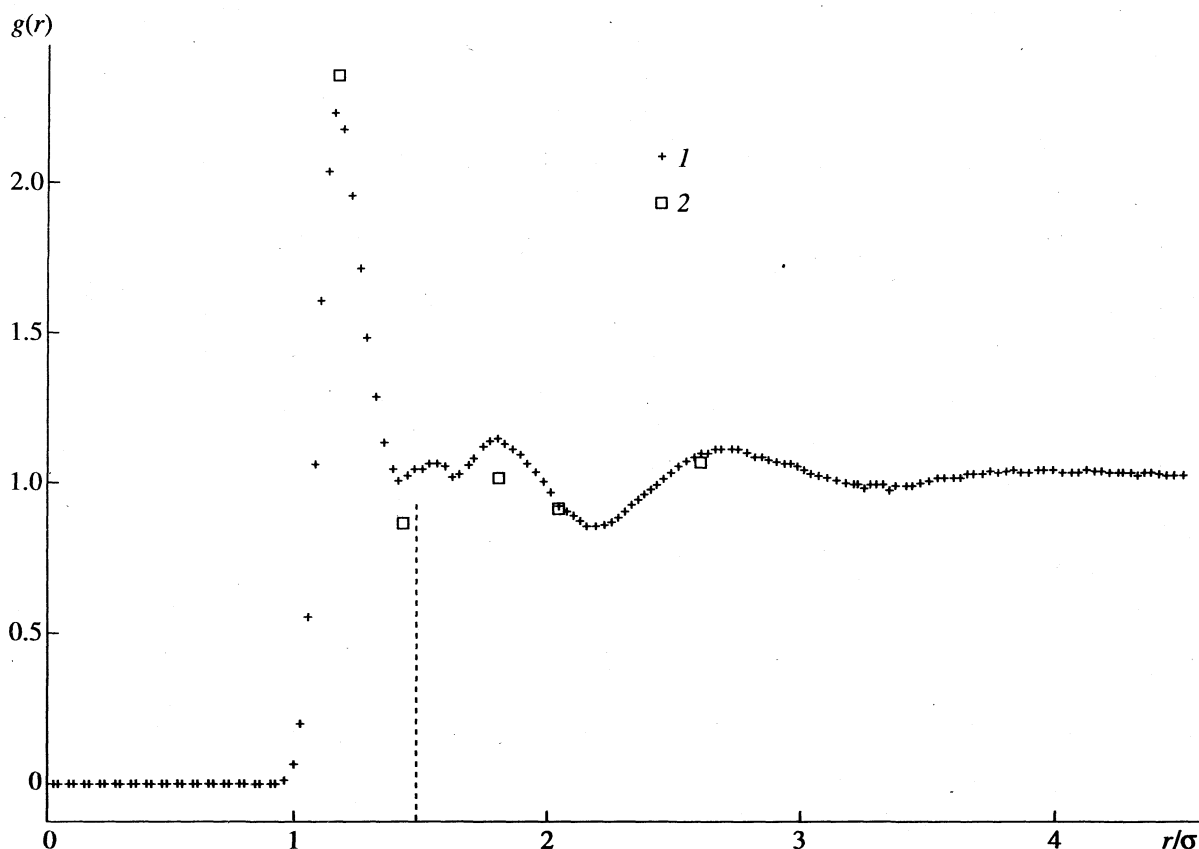


Рис. 2. Усредненная функция радиального распределения расчетной модели (1) в сравнении с экспериментальными данными работы [4] (2). Пунктиром показан аппроксимированный минимум $r = 1.5\sigma$.

рассматривать полученную конфигурацию, как равновесную. Однако при более тщательном анализе было обнаружено, что для достижения постоянства таких структурных характеристик, как функция радиального распределения (ФРР) и структурный фактор, необходимо гораздо большее число шагов, чем для достижения термического равновесия. Поэтому в нашем расчете критерием окончательной конфигурации было выбрано прекращение изменения ФРР, для чего необходимо не менее 5–10 тысяч шагов.

Окончательную ФРР рассчитывали путем усреднения 1000 мгновенных ФРР, которые рассчитывали через каждые 10 временных шагов после достижения равновесия. Расчет $g(r)$ производили при помощи известного соотношения

$$g(r) = \frac{V}{N} \left[\frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right] \quad (4)$$

с шагом $\Delta r = 0.03\sigma$.

Расчитанная нами парная корреляционная функция представлена на рис. 2 в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными [4, 5] и результатами расчетов *ab initio* [6, 12]. Количественные характеристики этой функции приведены

в табл. 2. Представленная на рис. 2 парная корреляционная функция, полученная в наших расчетах для жидкого кремния при 1728 К, отличается наличием трех выраженных максимумов, положение которых достаточно хорошо коррелирует с полученными ранее. Некоторые отличия от экспериментальных данных [4, 5] и расчетов *ab initio* [6, 12] можно отнести на счет различия температур и принимаемых значений плотности расплава кремния при этих температурах.

Следует отметить, что сами данные дифракционных экспериментов нельзя считать вполне надежными, так как они заметно отличаются друг от друга. Особо следует обсудить наличие небольшого по высоте максимума на кривой рис. 2, следующего непосредственно после главного максимума. Мы склонны считать этот максимум ложным, поскольку, во-первых, он отсутствует на всех кривых, с которыми мы сравниваем рассчитанную нами парную корреляционную функцию (рис. 2), а во-вторых, он является, по-видимому, следствием эффекта обрыва потенциала Стиллинджера–Вебера [11] при значении r_{ij} , которое жестко определяется подгоночным параметром a . Как отмечалось выше, эти параметры в работе [11] отбирались на основе согласования

Таблица 2. Координаты максимумов и средние координационные числа ($N_{\text{ср}}$) для функции $g(r)$, показанной на рис. 2, в сравнении с результатами [3–6, 12]

T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\Phi_3, \text{Дж}$	r_1	r_2	r_3	h_1	$N_{\text{ср}}$	Литература
1728	2.515	13×10^{-17}	24.5	37.7	57.1	2.23	6.33	
1693	—	—	25.0	—	—	—	6.3	[3]
1733	—	—	25.0	37.8	52.4	—	6.4	[4]
1703	—	—	25.0	—	53.3	2.23	6.4	[5]
1800	2.59	—	24.6	—	—	—	6.5	[6]
1800	2.59	—	24.3	39.4	56.0	—	6.4	[12]

Обозначения: r_i – положения максимумов, нм; h_1 – высота первого максимума.

с экспериментальными свойствами кремния и, в частности, с температурой плавления.

Однако использованная в работе Стиллинджера и Вебера длина ребра основного куба ($L = 7.64614\sigma$) и масса атома кремния ($m = 4.6457 \times 10^{-26}$ кг) дают плотность системы из $N = 216$ атомов, равную 2441 кг/м^3 , что соответствует температуре 2010 К, принятой авторами [11] за температуру плавления. Однако надежно установленная температура плавления кремния равна 1689 К, а соответствующая ей плотность расплава – 2560 кг/м^3 . В этой связи целесообразно провести повторную параметризацию потенциала Стиллинджера и Вебера с целью устранения указанных противоречий.

Наличие ложного максимума на кривой $g(r)$ усложняет выбор радиуса обрыва при расчете координационного числа. По-видимому, с этим связан разброс средних значений координационных чисел $N_{\text{ср}}$ (от 4.5 до 8) в работах, использовавших потенциал Стиллинджера и Вебера [15].

Нами проанализировано влияние величины радиуса обрыва на значение $N_{\text{ср}}$. Расчет $N_{\text{ср}}$ проводился нами путем прямого подсчета числа ближайших атомов, находящихся на расстоянии не более чем r_m от заданного и усреднением полученного числа по всей системе. Второй способ расчета координационного числа осуществлялся по формуле:

$$N_{\text{ср}} = \frac{4\pi N}{L^3} \int_0^{r_m} g(r) r^2 dr. \quad (5)$$

Оба способа подсчета дали аналогичные результаты.

В табл. 3 показано изменение величины $N_{\text{ср}}$ от радиуса обрыва в районе ложного максимума. Из данных табл. 3 следует, что использование в качестве радиуса обрыва координаты первого минимума ФРР $\approx 1.41\sigma$ дает $N_{\text{ср}} \sim 5.3$, а использование координаты аппроксимированного минимума $\approx 1.50\sigma$ – 6.33, что практически совпадает с экспериментальными данными [3–5] (см. табл. 2).

Для полноты характеристики качества выполненных нами расчетов сопоставим распределение локальных координационных чисел при выбранном радиусе обрыва (1.50σ) с результатами аналогичного расчета методом *ab initio* (табл. 4).

Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что распределение локальных координационных чисел, полученные в нашей работе, и *ab initio*, качественно совершенно идентичны и неплохо совпадают количественно.

Представленное в табл. 4 распределение локальных координационных чисел свидетельствует о сильном разрушении структуры типа алмаза в жидкой фазе при рассматриваемой температуре, поскольку доля атомов с $N_{\text{лок}} = 4$ составляет не более 3–5%, а кроме того, преобладающим координационным числом является $N_{\text{лок}} = 6$, что приближает структуру жидкого кремния к структуре белого олова.

Таблица 3. Изменение координационного числа в зависимости от величины радиуса обрыва

r_m/σ	$N_{\text{ср}}$	r_m/σ	$N_{\text{ср}}$	r_m/σ	$N_{\text{ср}}$
1.33	4.13	1.45	5.79	1.55	7.06
1.4	5.11	1.5	6.33	1.6	7.69

Таблица 4. Распределение локальных координационных чисел ($N_{\text{лок}}$) в жидком кремнии по нашим данным (g) и работы [15] (g')

$N_{\text{лок}}$	g	g'
4	0.028	0.046
5	0.185	0.180
6	0.393	0.333
7	0.250	0.303
8	0.111	0.133
9	0.028	0.127
10	0.005	0.0

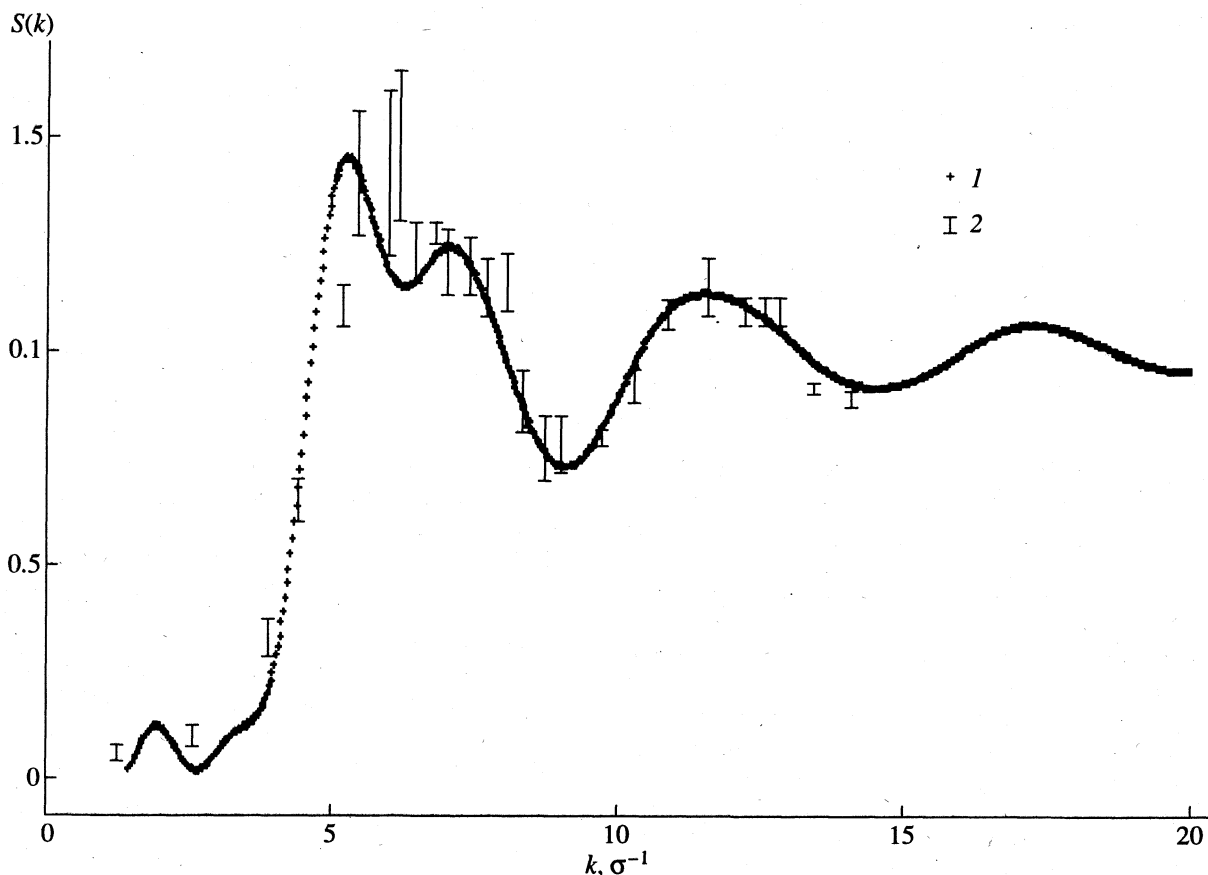


Рис. 3. Структурный фактор расчетной модели (1) в сравнении с результатами расчетов *ab initio* (2) по данным [7].

Помимо приведенных выше нами были проведены расчеты структурного фактора и распределения углов между связями (триплетные корреляции). Расчеты структурного фактора производились по формуле

$$S(k) = 1 + \frac{4\pi N}{L^3} \int_0^{r_m} [g(r) - 1] \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr, \quad (6)$$

где r_m — радиус затухания парной корреляционной функции, принятый в данном расчете равным 6σ. Интегрирование производилось методом Филона [16], а также методом прямоугольников. Результаты расчетов структурного фактора представлены на рис. 3. Характерной особенностью расчетного структурного фактора является расщепление первого максимума с образованием побочного максимума меньшей высоты. Следует отметить, что из экспериментальных работ наличие такого расщепления зафиксировано только в [3], а в [4, 5] в этом интервале волновых чисел отмечается наличие плеча. Результаты расчетов *ab initio* также отличаются от экспериментальных данных.

В работе [12] также обнаруживается тенденция к расщеплению первого максимума. Качест-

венное отличие формы первого максимума на кривой $S(k)$ от данных [4, 5] может быть связано, согласно [12], со сравнительно небольшим размером рассматриваемой системы (216 частиц). Помимо этого, наличие побочного максимума на расчетной кривой $S(k)$ может быть также следствием причин, отмеченных при обсуждении кривой парной корреляционной функции. Высота первого максимума на кривой $S(k)$ несколько ниже по сравнению с экспериментальными данными, но близка к результатам расчетов *ab initio*. В табл. 5 приводится количественное сравнение положения максимумов на кривой $S(k)$ с экспериментальными и расчетными результатами работ [3–5] и [6, 12] соответственно. Из анализа данных табл. 5 видно, что положение первого максимума на кривой $S(k)$ заметно отличается от экспериментальных данных. Положение остальных максимумов отличается от них не более чем экспериментальные результаты разных работ отличаются друг от друга. Наблюдаемые различия в положении первого максимума нельзя, на наш взгляд, связывать с влиянием различий в температуре.

Если же обратиться к работе [11], то можно отметить, что незначительное увеличение ребра куба по сравнению с нашими расчетами приводит

к тому, что первый максимум сдвигается в сторону больших значений k и приближается к экспериментальным данным.

Распределение углов между связями для различных значений радиуса обрыва r_m представлено на рис. 4. Видно, что при малом значении r_m ($1.1\text{--}1.2\sigma$) наблюдается четко выраженный максимум в области тетраэдрического угла ($\theta = 109^\circ 41'$). Это указывает на возможность существования тетраэдрического ближнего порядка в расплаве на таких дистанциях. По мере увеличения r_m (до $1.3\text{--}1.45\sigma$) максимум размывается и сдвигается в направлении $\theta = 90^\circ$. Дальнейшее увеличение r_m ($1.55\text{--}1.7\sigma$) приводит к увеличению высоты максимума при $\theta = 60^\circ$ и слабому сдвигу его в направлении 45° , сглаживанию максимума при 90° и появлению слабого максимума при $140^\circ\text{--}150^\circ$. При $r_m = 1.9\sigma$ остается только максимум при $\theta = 45^\circ$, остальные — практически полностью размываются. Такое поведение функции углового распределения указывает на то, что согласно результатам расчета по принятому способу тетраэдрический ближний порядок в расплаве кремния может существовать только на крайне небольшой дистанции ($\sim 1.4\sigma$) и резко ослабляется с ее ростом, быстро переходя к хаотичному распределению при $r_m > 1.5\sigma$.

Полученная нами функция распределения углов между связями с радиусами обрыва 1.23σ и

Таблица 5. Положения максимумов (k_i , нм) на кривой $S(k)$

T , К	k_1	k_2	k_3	k_4	Источник
1728	24.6	33.2	54.6	82.2	
1693	27.5	34.0	56.0	83.0	[3]
1733	28.0	32.5	57.5	85.0	[4]
1703	27.8	—	57.0	—	[5]
1800	26.8	—	56.0	83.0	[6]
1800	27.2	—	55.0	81.0	[7]

1.53σ практически совпадает с аналогичными функциями, рассчитанными ab initio [17] при использовании значений радиуса обрыва 1.186σ и 1.477σ . Расхождение значений использованных радиусов обрыва связано, по всей видимости, с тем, что расчеты проводились для различных температур, а кроме того, в [17] использовано не вполне корректное значение плотности расплава. Таким образом, на основе проведенных нами расчетов приходим к выводу, что эмпирический потенциал Стиллинджера и Вебера позволяет описать структуру и характер межатомных связей не хуже, чем на основе расчетов ab initio. Наличие тетраэдрических углов на ближних дистанциях ($\sim 1.2\text{--}1.3\sigma$) однозначно указывает на присутствие

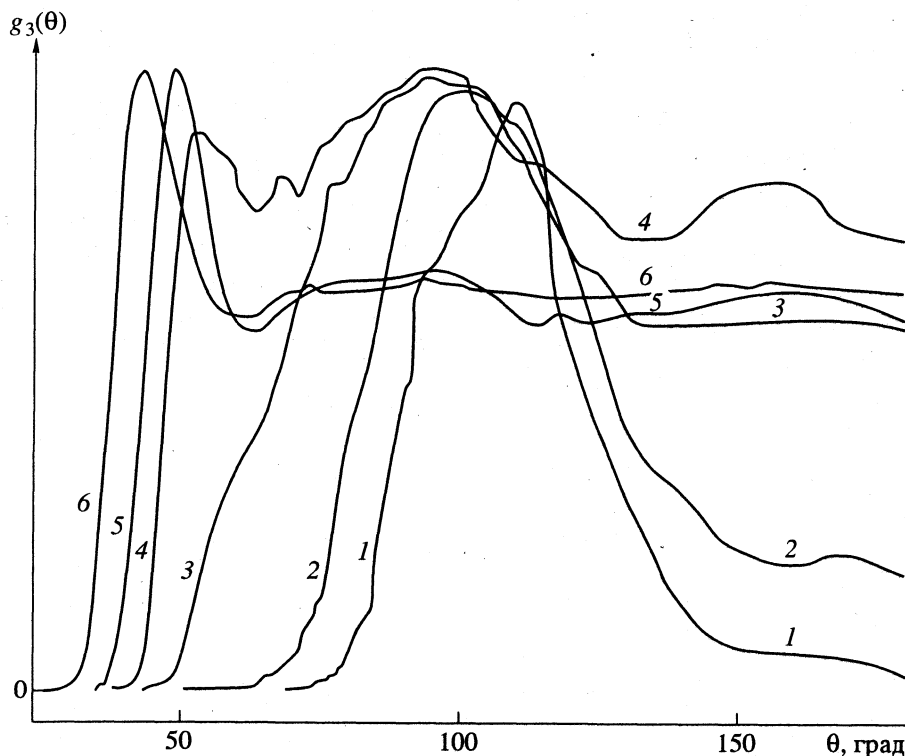


Рис. 4. Усредненные функции распределения углов между связями в расчетной модели, рассчитанные с различными значениями радиуса обрыва r_m : 1 — 1.15 , 2 — 1.23 , 3 — 1.40 , 4 — 1.53 , 5 — 1.7 , 6 — 1.9σ .

в жидком кремнии ковалентных связей (разумеется, в определенном интервале температур), что исключалось в работах [18, 19]. Выводы о возможности существования ковалентных связей в жидком кремнии коррелируют с представлениями об эффекте послеплавления в расплавах веществ, плавящихся, согласно классификации А.Р. Регеля, по типу полупроводник–металл [20], и подробно рассмотренным в работах [21–23].

Возможность существования ковалентных связей в расплаве кремния подтверждается на основе анализа результатов дифракционных исследований [24]. Для проверки зависимости результатов расчета описанным методом от способа построения структурной модели был произведен расчет парной корреляционной функции и структурного фактора с теми же исходными данными, но без предварительной релаксации системы при 2500 К. Выявлено заметное отличие на кривой парной корреляционной функции в области ложного максимума, которое приводит к заметному снижению побочного максимума на кривой структурного фактора.

Подобное поведение структурных характеристик показывает, что потенциал Стиллинджера и Вебера учитывает способность системы к “памяти” о первоначальной конфигурации, что также коррелирует с представлениями об эффекте послеплавления.

Настоящая работа выполнена в рамках программы исследований, поддерживаемой Международным научным фондом (грант M7Q000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боккий Г.Б. Кристаллохимия. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1971.
2. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
3. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А., Керн Э.М. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 1. С. 127.
4. Waseda Y., Suzuki K. // Z. Phys. 1975. B. 20. S. 339.
5. Gabathuler J.P., Steeb S. // Z. Naturforsch. A. 1979. B. 34. S. 1314.
6. Stih I., Car R., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 20. P. 2240.
7. Dharma-Wardana M.W.C., Perrot F. // Modern Phys. Lett. B. 1991. V. 5. № 3. P. 161.
8. Biswas R., Hamann D.R. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2001.
9. Tersoff J. // Ibid. 1986. V. 56. № 8. P. 632.
10. Baskes M.I. // Ibid. 1987. V. 59. № 23. P. 2666.
11. Stillinger F.H., Weber T.A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 8. P. 5262.
12. Chelikovsky J.R., Binggeli N. // Solid State Comm. 1993. V. 88. № 5. P. 381.
13. Verlet L. // Phys. Rev. 1967. V. 159. № 1. P. 98.
14. Rahman A. // Phys. Rev. A. 1964. V. 136. № 2. P. 405.
15. Virkkinen R., Laasonen L., Nieminen R.M. // J. Phys. Cond. Matter. 1991. V. 3. P. 7455.
16. Ухов В.Ф., Ватолин Н.А., Гельчинский Б.Р. и др. Межчастичное взаимодействие в жидких металлах. М.: Наука, 1979. 196 с.
17. Car R., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2471.
18. Аленков В.В., Белащенко Д.К., Кузнецов Г.Д. // Расплавы. 1989. № 4. С. 65.
19. Аленков В.В., Белащенко Д.К., Кузнецов Г.Д. // Тез. докл. научно-техн. семинара “Ближний порядок в металлических расплавах и структурно-чувствительные свойства вблизи границ устойчивости фаз”. Львов, 1988. С. 7.
20. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 307 с.
21. Регель А.Р., Глазов В.М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. 320 с.
22. Регель А.Р., Глазов В.М. // Физика и техника полупроводников. 1983. Т. 17. № 10. С. 1729.
23. Регель А.Р., Глазов В.М. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1984. Вып. 9(194). С. 7.
24. Kita Y., Van Zytveld J.B., Morita Z., Iida T. // J. Phys.: Condens. Matter, 1994. V. 6. P. 811.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1

ОБЩИЙ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ТРАКТОВКЕ
НИЗКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ЖИДКОСТЕЙ

© 1996 г. Н. Г. Бахшиев, В. С. Либов

Государственный оптический институт, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 08.11.94 г.

Предложен общий феноменологический подход к трактовке низкочастотных колебательных спектров жидкостей, основанный на представлениях об изменении эффективного радиуса взаимодействия при межмолекулярных колебаниях. На основании использованного в работе способа вычисления силовой постоянной указанных колебаний путем нахождения второй производной от полного потенциала взаимодействия впервые установлена прямая связь между значениями частот таких колебаний и фундаментальными термодинамическими свойствами жидкостей. На примере ряда неполярных и полярных неассоциированных жидкостей, относящихся к соединениям различных классов, показано, что полученные расчетным путем значения частот межмолекулярных колебаний находятся в хорошем количественном согласии с опытом. Приведены предварительные соображения, свидетельствующие о возможности распространения развиваемого подхода на ассоциированные жидкие системы.

В работе [1] были сформулированы научные предпосылки нового подхода к трактовке низкочастотных колебательных спектров жидкостей, обусловленных межмолекулярными колебаниями (подробнее о молекулярных спектрах этого типа см. в монографиях [2, 3]). Указанный подход базируется на использовании аналитического вида полного потенциала межмолекулярного взаимодействия $\Phi(\xi)$ выделенной молекулы с окружающей средой, где ξ – эффективный радиус взаимодействия в жидкости. Согласно [1, 4, 5], одно из наиболее удачных выражений для потенциала $\Phi(\xi)$, полученное впервые в работах [6, 7], записывается в форме

$$\Phi(\xi) = C\xi_0^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\xi_0}{\xi} \right)^9 - \left(\frac{\xi_0}{\xi} \right)^3 \right], \quad (1)$$

где ξ_0 – равновесное значение эффективного радиуса взаимодействия, отвечающее минимуму полного потенциала, а C – постоянная, которая может быть найдена из термодинамических характеристик жидкости.

Сущность предложенного в [1] нового подхода состоит в том, что низкочастотные спектры жидкостей в области 10–200 см⁻¹ рассматриваются как следствие радиационных квантовых переходов между соответствующими потенциалу (1) энергетическими уровнями, за которые ответственны межмолекулярные колебания, носящие коллективный характер. Последнее вытекает из физического смысла как параметра ξ , являющегося по определению параметром многочастичного взаимодействия, так и обобщенной колеба-

тельной координаты $q = \xi - \xi_0$, представляющей собой, согласно [1], изменение эффективного радиуса межмолекулярного взаимодействия при указанных колебаниях. Развиваемые представления были использованы в [1] для нахождения расчетным путем частот межмолекулярных колебаний нескольких простых неполярных жидкостей, причем было показано, что полученные результаты находятся в хорошем согласии с опытом.

Данная работа посвящена обобщению предложенного в [1] подхода и распространению его на различные классы жидкостей. При этом мы будем исходить из предположения, что аналитический вид полуэмпирического потенциала (1) имеет достаточно общий характер, позволяющий использовать его с равным правом при изучении как неполярных, так и полярных жидких систем. Основанием для этого служит то известное обстоятельство, что в подавляющем большинстве реальных жидкостей преобладающий вклад в полный потенциал взаимодействия вносят межмолекулярные силы дисперсионной природы. С точки зрения рассматриваемых представлений, выражение для частоты гармонического межмолекулярного колебания (ν_0), близкой к частоте основного тона, записывается по аналогии с [1] в виде

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_\Phi}{m} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где K_Φ – силовая постоянная этого колебания, а m – приведенная масса. В свою очередь, согласно [1],

$$K_\Phi = [\partial^2 \Phi(\xi) / \partial \xi^2]_{\xi=\xi_0} = 54 \Delta H / \xi_0^2, \quad (3)$$

$$m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \approx m_1, \quad (4)$$

Таблица 1. Равновесные значения эффективных радиусов межмолекулярного взаимодействия (ξ_0 , Å) в исследованных полярных неассоциированных жидкостях

Вещество	По формуле (5)	По формуле (7)
CHCl ₃	2.8 ± 0.2	2.9 ± 0.2
C ₆ H ₅ Cl	2.8	3.1
(CH ₃) ₂ CO	2.8	2.8
CH ₃ NO ₂	2.6	2.6
CH ₃ CN	2.8	2.5

где ΔH – теплота испарения жидкости, m_1 и m_2 – массы молекулы и окружающей среды ($m_2 \gg m_1$ или $m_2 \rightarrow \infty$). Очевидно, что с помощью формул (2)–(4) можно найти расчетным путем значения частот межмолекулярных колебаний, задавая фактически лишь равновесной величиной эффективного радиуса взаимодействия ξ_0 , поскольку остальные характеристики для большинства жидкостей являются табулированными. В связи с этим особое значение приобретает проблема надежного и единообразного определения основного структурного параметра системы – величины ξ_0 , на чем необходимо остановиться подробнее.

К настоящему времени предложено несколько независимых экспериментальных методов нахождения параметра ξ_0 , основанных на проведении достаточно точных диэлько-, рефракто- и денситометрических, а также спектрально-люминесцентных измерений. Кроме того, в самые последние годы были разработаны термодинамический [6, 7] и корреляционный [5, 8] методы определения этой важной величины, являющиеся весьма общими и относящиеся вместе с тем к категории наиболее простых и эффективных (подробнее об этом см. в [9, 10]). Согласно [5–7, 9, 10], основное соотношение термодинамического метода записывается в виде

$$\xi_0^3 = \frac{1}{2\Delta H} \left[\frac{2\mu^2}{3} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right) + \frac{1}{2} I \alpha \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \right], \quad (5)$$

где μ , α , I – соответственно постоянный дипольный момент, средняя поляризуемость и первый потенциал ионизации молекулы, ϵ_0 и n – статическая диэлектрическая проницаемость и оптический показатель преломления жидкости, а смысл остальных величин ясен из вышеизложенного. При этом дипольный момент молекулы в жидкой фазе (μ_0) с помощью приближенной формулы

$$\mu \approx \mu_0 \left(\frac{2\epsilon_0 + 1}{\epsilon_0 + 2} \right). \quad (6)$$

В свою очередь, основное соотношение корреляционного метода имеет вид [8, 10]

$$\xi_0^3 = (0.76 \pm 0.03) r_{\text{стр}}^3. \quad (7)$$

Здесь $r_{\text{стр}}$ – структурный радиус молекулы, который может быть найден с помощью известного выражения

$$r_{\text{стр}}^3 = 3M/4\pi d N_A, \quad (8)$$

где M и d – соответственно молекулярная масса и плотность жидкости, а N_A – число Авогадро. Как показано в работах [5–7, 10], различные методы определения параметров ξ_0 разнообразных жидкостей приводят в целом к согласующимся результатам, что свидетельствует о достоверности получаемых значений и надежности используемых методов.

Обратимся к сопоставлению вычисленных значений частот межмолекулярных колебаний $\nu_{0(\text{расч})}$ с соответствующими экспериментальными данными $\nu_{0(\text{эксп})}$. Для исследования были выбраны пять полярных неассоциированных жидкостей, относящихся к соединениям различных химических классов (хлороформ, хлорбензол, ацетон, нитрометан, ацетонитрил). Все необходимые для проведения расчетов физико-химические параметры указанных жидкостей и образующих их молекул заимствованы из справочной литературы. В табл. 1 приведены найденные с помощью независимых методов по формулам (5) и (7) равновесные значения эффективного радиуса взаимодействия ξ_0 исследованных жидкостей, находящиеся в хорошем количественном соответствии. При сопоставлении результатов расчета ($\nu_{0(\text{расч})}$) с опытом ($\nu_{0(\text{эксп})}$) необходимо иметь в виду, что потенциал $\Phi(\xi)$ и значения ν_0 , полученные с помощью формул (2), (5) и (6), определяются влиянием межмолекулярных сил статической природы, т.е.

$\nu_0 = \nu_0^{\text{стат}}$, тогда как наблюдаемые на опыте значения $\nu_{0(\text{эксп})}$ формируются под действием не только статических, но и динамических взаимодействий. Напомним, что согласно [1, 3–5], к статическим относятся все виды универсальных и специфических взаимодействий, определяемых физико-химическими свойствами молекул в стационарных состояниях (постоянные дипольные моменты, поляризуемости и др.), а к динамическим – резонансные и индуктивно-резонансные взаимодействия, которые описываются с помощью параметров, характеризующих изучаемую спектральную полосу (дипольный момент перехода, сила осциллятора и т.д.). По этой причине величины $\nu_{0(\text{расч})}$ находились с помощью выражения [3, 5, 9]

$$\nu_{0(\text{расч})} = \nu_0^{\text{стат}} - \Delta\nu_0^{\text{дин}}, \quad (9)$$

где $\Delta\nu_0^{\text{дин}} = \Delta\nu_0^{\text{рез}}$ – длинноволновое смещение низкочастотной колебательной полосы, обусловленное межмолекулярными силами резонансного характера. Значения $\Delta\nu_0^{\text{дин}}$ для всех исследованных жидкостей заимствованы из монографии [3].

Результаты вычисления частот межмолекулярных колебаний $\nu_{0(\text{расч})}$, выполненного с использованием соотношений (2)–(4) и (9), а также материалов табл. 1, представлены в сводной табл. 2. Там же приведены для сравнения экспериментальные значения указанных частот $\nu_{0(\text{эксп})}$. Кроме того, в табл. 2 включены заимствованные из работы [1] данные о частотах $\nu_{0(\text{расч})}$ и $\nu_{0(\text{эксп})}$, относящиеся к нескольким неполярным жидкостям. Анализ материалов табл. 2 показывает, что для всех исследованных жидких неассоциированных систем между результатами расчета и опыта в целом наблюдается хорошее количественное соответствие. При этом наиболее существенной представляется способность развиваемого подхода адекватно предсказывать общую тенденцию изменения частот межмолекулярных колебаний в ряду исследованных жидкостей, относящихся, как уже отмечалось, к соединениям различных химических классов.

В заключение остановимся коротко на результатах, свидетельствующих о возможности распространения рассматриваемых в данной работе представлений на жидкие ассоциированные системы. В качестве объектов исследования были выбраны три ассоциированных жидкости (этанол, метанол, вода), физико-химические параметры которых, как и ранее, заимствовались из справочной литературы. В табл. 3 приведены найденные с помощью выражений (5) и (7) равновесные значения эффективного радиуса взаимодействия ξ_0 указанных жидкостей, которые также находятся в хорошем количественном согласии друг с другом. Результаты вычисления частот межмолекулярных колебаний $\nu_{0(\text{расч})}$, выполненные с использованием соотношений (2)–(4) и (9), а также материалов табл. 3, представлены в предпоследнем столбце табл. 4. В этой же таблице даны для сравнения экспериментальные значения указанных частот $\nu_{0(\text{эксп})}$, заимствованные из [3, 9]. Анализ приведенных материалов показывает, что для ассоциированных жидкостей, как и следовало ожидать, о количественном соответствии между расчетными и опытными значениями говорить трудно, хотя и в этом случае расчет верно отражает основную тенденцию и дает правильный порядок величины колебательных частот. Представляется естественным, что имеющие место расхождения для ассоциированных систем обусловлены недостаточно полным учетом (в рамках использованной модели) межмолекулярных сил специфической природы типа водородной связи, характерных для спиртов и воды.

Таблица 2. Частоты межмолекулярных колебаний в неполярных и полярных неассоциированных жидкостях

Вещество	$\nu_{0(\text{эксп})}$, см^{-1}	$\nu_{0(\text{расч})}$, см^{-1}
CCl_4	45 ± 5	55 ± 5
C_6H_6	70	80
CS_2	70	85
C_6H_{12}	80	90
CHCl_3	50 ± 5	65 ± 10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	55	75
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	70	80
CH_3NO_2	80	85
CH_3CN	90	100

Таблица 3. Равновесные значения эффективных радиусов межмолекулярного взаимодействия (ξ_0 , Å) в исследованных полярных ассоциированных жидкостях

Вещество	По формуле (5)	По формуле (7)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2.1 ± 0.2	2.5 ± 0.2
CH_3OH	2.0	2.3
H_2O	1.7	1.75

Таблица 4. Частоты межмолекулярных колебаний в полярных ассоциированных жидкостях

Вещество	$\nu_{0(\text{эксп})}$, см^{-1}	$\nu_{0(\text{расч})}$, см^{-1}	
		$m \approx m_1$, $\xi_0^3 = \xi_{0(\text{м})}^3$	$m \approx 2m_1$, $\xi_{0(\text{д})}^3 = 2\xi_{0(\text{м})}^3$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	110 ± 10	160 ± 30	90 ± 20
CH_3OH	130	190	110
H_2O	175	320	180

Приведем предварительные соображения, позволяющие более обоснованно использовать развиваемый нами подход в случае ассоциированных жидкостей. Будем исходить из естественного предположения, что в подобных системах основной кинетически самостоятельной структурной единицей является не мономерная молекула, а димер. Из этого следует, что применительно к ассоциированным жидкостям выражение для приведенной массы m_d запишется в виде (ср. с формулой (4)):

$$m \approx m_d = 2m_1. \quad (10)$$

Аналогичное изменение должен претерпеть и эффективный радиус взаимодействия $\xi_{0(\text{д})}$, который может быть оценен по формуле

$$\xi_{0(\text{д})}^3 = 2\xi_{0(\text{м})}^3 = 2\xi_0^3, \quad (11)$$

вытекающей как из физических соображений, так и из общего корреляционного соотношения (7). Здесь $\xi_{0(m)}$ – эффективный радиус взаимодействия, относящийся к мономерной молекуле.

Результаты вычисления частот межмолекулярных колебаний этанола, метанола и воды, основанного на использовании вместо выражений (4) и (7) соответственно формул (10) и (11), приведены в последнем столбце табл. 4. Полученные расчетные значения находятся в хорошем количественном согласии с опытом. Это свидетельствует о возможности распространения развиваемого нами подхода на ассоциированные жидкие системы, что заслуживает, с нашей точки зрения, специального изучения.

Таким образом, предложенный в [1] и развитый в данной работе альтернативный способ оценки частот межмолекулярных колебаний, основанный на использовании весьма общих физических представлений о полном потенциале взаимодействия в жидкости и его зависимости от обобщенных структурных параметров системы, определяемых ее молекулярной динамикой, позволяет, по нашему мнению, существенно углубить знания о природе низкочастотных колебательных спектров конденсированных веществ. Имеются веские основания полагать, что в формирование спектров этого типа должны вносить соответствующие вклады все присущие изучаемой системе виды молекулярной динамики, приводящие к изменению эффективного радиуса межмолекулярного взаимодействия, включая трансляционный и поворотный механизмы. Особое

значение полученные результаты имеют, на наш взгляд, для физики жидкого состояния вещества и спектроскопии межмолекулярных взаимодействий, поскольку могут рассматриваться как серьезное обоснование общего вывода, согласно которому само существование и наиболее важные характеристики низкочастотных колебательных спектров непосредственно определяются фундаментальными термодинамическими свойствами жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахшиев Н.Г., Либов В.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1384.
2. Коффи У., Ивэнс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. М.: Мир, 1987.
3. Либов В.С., Перова Т.С. Низкочастотная спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах. С.-Пб.: Изд. ГОИ, 1992.
4. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987.
5. Сольватохромия: проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989.
6. Винокуров И.А., Аюбян С.Х., Бахшиев Н.Г. // ЖФХ, 1978. Т. 52. С. 949–954.
7. Винокуров И.А., Аюбян С.Х., Бахшиев Н.Г. // Вестн. ЛГУ. Химия. 1978. № 10. С. 114.
8. Городынский В.А., Бахшиев Н.Г., Кардашина Л.Ф. // Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий, вып. 1. Л., 1975. С. 62–82.
9. Либов В.С. // Оптический журн. 1993. № 11. С. 55.
10. Бахшиев Н.Г., Либов В.С. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 7. С. 1167.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

О ПРИМЕНИМОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТОДОВ
ДЛЯ РАСЧЕТА АТОМОВ С ОТКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

© 1996 г. Г. Т. Климко

Национальная академия наук Украины, Институт физико-органической химии и углехимии, Донецк

Поступила в редакцию 08.11.94 г.

Молекулярный подход к расчету состояний вырожденной открытой оболочки с двухиндексными коэффициентами векторной связи (КВС) в функционале энергии и в фокиане обобщен на конфигурации d^N и f^N атома. Дан критерий, выделяющий атомные состояния с КВС, независимыми от номера вырожденной орбитали. Обсуждены особенности уравнений самосогласованного поля для вещественных функций. Показано, что предложенный подход сохраняет сферическую симметрию и в расчетной схеме с несимметричными КВС.

Если теорию электронных атомных оболочек, послужившую источником квантовой механики, рассматривать как частный случай для современных *ab initio* методов расчета молекул [1, 2], основной становится проблема симметрии, внутренне присущей атому. Для молекул она обычно играет вспомогательную роль, так как одноэлектронное приближение используется в основном для состояний с замкнутой оболочкой. Но для атомов основным часто является состояние с открытой оболочкой из вырожденных орбиталей. Поэтому для указанной цели необходим, по возможности, наиболее общий вариант теории для молекул с открытой оболочкой.

Существенным продвижением в этой области явился метод Рутана [3], согласно которому молекулярные орбитали (МО) необходимо определять из вариационного принципа, применяемого к средней энергии $E^{\Gamma s}$ молекулярного термина $2s+1\Gamma$

$$E^{\Gamma s} = \sum_{k, M_s} E_{kM_s}^{\Gamma s} / \sum_{k, M_s} 1, \quad (1)$$

а не к энергии $E_{kM_s}^{\Gamma s}$, его компоненты, где s и M_s – полный спин и его проекция, Γ и k – неприводимое представление (НП) точечной группы и его компонента соответственно. Такой подход гарантирует правильную симметрию орбиталей, определяемых из вариационных уравнений, что уже в [3] было проверено для термов p -оболочки атома и для линейных молекул. Для них получался функционал энергии

$$E = E' + f^2 \sum_{p, q} (2aJ_{pq} - bK_{pq}), \quad (2)$$

$$E' = 2 \sum_i H_i + \sum_{i, j} (2J_{ij} - K_{ij}) + 2f \left[\sum_p H_p + \sum_{i, p} (2J_{ip} - K_{ip}) \right]. \quad (3)$$

Здесь используются те же обозначения, что в [3, 4] и в последующих работах [5–7]. В частности, индексы i, j и p, q нумеруют соответственно орбитали замкнутой и открытой оболочек, a и b – коэффициенты векторной связи (КВС). Минимизация отдельно энергии $E_{kM_s}^{\Gamma s}$ не дает в общем случае правильную симметрию МО. Так, для атома отделение в $E_{kM_s}^{Ls}$ угловых переменных является дополнительным упрощением [8].

Среди обобщений [2, 9, 10] функционала (2) выделяется форма

$$E = E' + \sum_{p, q} (\alpha_{pq} J_{pq} + \beta_{pq} K_{pq}), \quad (4)$$

выведенная Годдардом в [10]. Отличительная черта (4) – зависимость КСВ от индексов p, q : $\alpha_{pq} = 2f^2 a_{pq}$ и $\beta_{pq} = -f^2 b_{pq}$. Вследствие этого каждой вырожденной орбитали ϕ_p , принадлежащей многомерному НП, отвечает свой фокиан F_p , в то время как уравнения Хартри–Фока для атома [11, 12] содержат один фокиан для всех таких орбиталей. Для каждого фокиана F_p возникают дополнительные затруднения с ортогонализацией и заполнением орбиталей [13], отсутствующие в атомной теории и для функционала (2).

Противоречие между (4) и функционалом общего вида, отвечающим усреднению (1), заключается в появлении для ряда состояний четырехиндексных интегралов

$$\langle q|r|pt \rangle = \int \phi_q^*(1) \phi_p(1) r_{12}^{-1} \phi_r^*(2) \phi_t(2) dV_1 dV_2. \quad (5)$$

Но для (1) переход к обычной атомной теории [12, 14] через радиальные функции уже не является дополнительным ограничением. Ниже сформулированы условия, когда это верно и для

функционала (4). Возможно, описанные усложнения породили пессимистическое замечание: “нет никакого способа (по крайней мере, авторы не нашли), за исключением случая состояний, изолированных по спиновой мультиплетности, чтобы эти выражения соответствовали уравнениям типа (4)” [15, р. 120]. Авторы [15] имели в виду выражения с четырехиндексными интегралами для ряда термов в d -оболочке). Нами дано общее решение этой проблемы и вычислены КВС для d - и f -оболочек, а также обсуждена обоснованность теории с несимметричными КВС ($\alpha_{pq} \neq \alpha_{qp}$ и/или $\beta_{pq} \neq \beta_{qp}$) [16, 17] для расчета атомных и молекулярных термов.

Результаты настоящей работы имеют не только академический интерес, но и будут полезными при рассмотрении высокосимметричных молекул, например, икосаэдрической C_{60} , степени вырождения верхней занятой МО которой и d -оболочки совпадают [7, 18], или для проведения тестовых для молекулярных программ расчетов атомных состояний.

СИММЕТРИЯ И ФУНКЦИОНАЛ ГОДДАРДА

Сейчас функционал (4) применяется для расчета атомных состояний даже чаще [2], чем традиционные атомные методы [12, 14, 19], основанные на отделении угловых переменных с самого начала. Для сравнения этих подходов рассмотрим бесспиновую двухчастичную редуцированную матрицу плотности (РМП-2) $R_{uv}^{\Gamma s}(12|1'2')$ между состояниями $2s+1\Gamma_u$ и $2s+1\Gamma_v$. Дополнительные квантовые числа u и v выделяют разные состояния одинаковой симметрии. В случае d -оболочки $2u$ и $2v$ – старшинства и $\Gamma \equiv L$ – полный орбитальный момент. Ниже индексы Γ , s , u и v будем опускать, если их положение очевидно.

Усреднение (1) дает полносимметричную РМП-2 – инвариант групп симметрии системы. Ее часть, относящаяся только к открытой оболочке, имеет вид

$$R_{uv}^{\Gamma s}(12|1'2') = \sum_{L=0}^{2l} \lambda_{Luv}^{\Gamma s} I_L(12|1'2'), \quad (6)$$

$$I_L(12|1'2') = \sum_{M=-L}^L g_{LM}(12) g_{LM}^*(1'2').$$

Разложение (6) следует из теоремы Вигнера [20, 21], применяемой здесь к полносимметричному оператору $R(12)$ с ядром $R(12|1'2') = R(21|2'1')$. Общие для рассматриваемых состояний базисные геминили

$$g_{LM}(12) = \sum_{p,i=-l}^l C_{pi}^{LM} \varphi_p(1) \varphi_i(2) \quad (7)$$

строятся из МО $\{\varphi_p\}$ с помощью действительных коэффициентов Клебша–Гордана (ККГ) (lp , $lt|LM) = C_{pi}^{LM}$). Они симметричны $g_{LM}(12) = g_{LM}(21)$ для четных L и антисимметричны $g_{LM}(12) = -g_{LM}(21)$ для нечетных L . Информация о состояниях и конфигурации заключена в не зависящих от M числах $\lambda_L = \lambda_{Luv}^{\Gamma s}$. Когда оба состояния одинаковы, λ_L – двухчастичные числа заполнения в натуральном разложении (6) для РМП-2.

Подстановка (7) в (6) дает орбитальное разложение для РМП-2

$$R(12|1'2') = \sum_{p,q,r} \alpha_{piqr} \varphi_p(1) \varphi_i(2) \varphi_q^*(1') \varphi_r^*(2') \quad (8)$$

с четырехиндексными коэффициентами

$$\alpha_{piqr} = \sum_{LM} \lambda_L C_{pi}^{LM} C_{qr}^{LM}, \quad (9)$$

отсутствующими в функционалах (2) и (4). Здесь λ_L – собственные значения и ККГ – собственные векторы, диагонализующие матрицу $\alpha_{pi,qr}$.

Ситуации, когда РМП-2 (8) сводится к рутановскому случаю (2), рассмотрены в [4–7]. В [7] КВС a и b определены через квантовые числа s , u , $2l+1$ и число частиц N в открытой оболочке. Старшинства $2u$ не являются “хорошим квантовым числом” [7, с. 762], поэтому для $u \neq v$ возможно существование и переходных РМП-2, и $E_{uv}^{\Gamma s} \neq 0$.

Упрощение более общего вида

$$\alpha_{piqr} = \alpha_{pi} \delta_{pq} \delta_{ir} + \beta_{pq}' \delta_{pi} \delta_{iq} + \beta_{pq}'' \delta_{pi} \delta_{qr}, \quad (10)$$

когда из (8) следует функционал Годдарда (4) с $\beta_{pq} = \beta_{pq}' + \beta_{pq}''$, характерно для состояний открытой оболочки со степенью вырождения МО не выше 3. Тогда в α_{piqr} (см. (9)) два индекса обязательно одинаковы. Оставшиеся два также будут равны друг другу, если орбитали открытой оболочки принадлежат различным одномерным НП подгруппы симметрии системы. Такими подгруппами будут C_{2v} для группы C_{4v} или D_2 – для всех остальных тетрагональных, кубических и икосаэдрических точечных групп. Важно, что для этих подгрупп все НП являются вещественными, и тождественное НП содержится в прямом произведении двух таких НП только при их совпадении. Поэтому для полносимметричной РМП-2 с обязательным равенством в α_{piqr} индексов двух МО, дающих тождественное НП, оставшиеся орбитали должны дать тождественное НП тоже, для чего необходимо их совпадение.

Отмеченные случаи исчерпывают все ситуации (при отсутствии случайных вырождений), когда функционал (4) (или (2) [4, 7]) появляется вследствие требований симметрии. Соответствующие КВС a, b и $\alpha_{pq} = 2f^2 a_{pq}$, $\beta_{pq} = -f^2 b_{pq}$ затабулированы в [6, 7].

В общем случае нет очевидных причин, как отмечалось в [15], для перехода от четырехиндексных коэффициентов α_{pqrs} к двухиндексным α_{pq} и β_{pq} .

ВЫЧИСЛЕНИЕ ДВУХИНДЕКСНЫХ КВС ДЛЯ d - И f -ОБОЛОЧЕК

Для произвольного атомного состояния исходим из функционала

$$E_{uv}^{\Gamma_s} = E' \delta_{uv} + \sum_{pqr} \alpha_{pqr} \langle qr | pt \rangle, \quad (11)$$

отвечающего РМП-2 общего вида (8), (9), а саму возможность применения функционала Годдарда (4) для моделирования результатов точного подхода (5), (11) считаем допустимой, если только тождественно равны соответствующие матрицы градиентов энергии, т.е. уравнений Эйлера. Ниже показано, что следствием такого равенства являются и правильное вырождение МО, и совпадение значений (4) и (11).

Уравнения Эйлера для функционала (4)

$$F_c |\chi_i\rangle = \sum_t |\psi_t\rangle \theta_{it}, \quad (12)$$

$$F_p |\phi_p\rangle = (fF + A_p) |\phi_p\rangle = \sum_t |\psi_t\rangle \theta_{tp},$$

в которых

$$\begin{aligned} F_c &= F + 2fG \left(\sum_{q=-l}^l |\phi_q\rangle \langle \phi_q| \right), \\ F &= H + 2G \left(\sum_j |\chi_j\rangle \langle \chi_j| \right), \\ G(Y) &= J(Y) - K(Y)/2, \end{aligned} \quad (13)$$

$$A_p = \sum_{q=-l}^l (\alpha_{pq} J(|\phi_q\rangle \langle \phi_q|) + \beta_{pq} K(|\phi_q\rangle \langle \phi_q|)),$$

а ортонормированность орбиталей $\{\psi_t\} = \{\chi_i\} \cup \{\phi_p\}$ учтена с помощью множителей Лагранжа $\theta_{ii} = \theta_{it}^*$, $\theta_{ip} = \theta_{pi}^*$ и КВС симметричны: $\alpha_{pq} = \alpha_{qp}$ и

$\beta_{pq} = \beta_{qp}$, отличаются от аналогичных уравнений для (5), (11) только заменой A_p на оператор $A_{(p)}$

$$F_p = fF + A_{(p)}, \quad A_{(p)} |\phi_p\rangle = \sum_q A_{pq} |\phi_q\rangle, \quad (14)$$

$$A_{pq}(1) = \sum_L \lambda_L \sum_{M' r t} C_{p t}^{L M'} C_{q r}^{L M'} \int \phi_t^*(2) \phi_r(2) r_{12}^{-1} dV_2.$$

Вследствие полносимметричности $A_{(p)}$ (независимость от p для $A_{(p)} |\phi_p\rangle$ проверена ниже), стандартный способ отделения угловых переменных [12, 19] и в (5), (11), и (12), (14)

$$\phi_m(\mathbf{r}) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega)/r \quad (15)$$

не ведет к дополнительным ограничениям: угловая часть в вариационных уравнениях сокращается так же, как это продемонстрировано в [8] для замкнутой оболочки. Действительно, в наиболее сложной их части $A_{(p)} |\phi_p\rangle$, $p = nlm$, также остается одно слагаемое, пропорциональное Y_{lm} , $A_{(p)} |\phi_m\rangle =$

$$= \sum_{m'} A_{nlm, nlm'} |\phi_{m'}\rangle = A_{nl} |\phi_m\rangle,$$

$$A_{nl} = \sum_{k=0}^l C_{uv}^{(2k)} F^{(2k)} / (2l+1). \quad (16)$$

Значение $F^{(2k)}$ объясняется ниже (см. (20)). В (16) ККГ из (9) просуммированы с ККГ, появляющимися после учета (15) в (14), что отразилось на зависимости $C^{(2k)}$ от $6j$ -коэффициентов Вигнера

$$\left\{ \begin{matrix} 2k & l & l \\ L & l & l \end{matrix} \right\}$$

$$\begin{aligned} C_{uv}^{(2k)} &= \sum_L (2l+1)(2L+1) \lambda_{Lu v} \times \\ &\times \left\{ \begin{matrix} 2k & l & l \\ L & l & l \end{matrix} \right\} (-1)^L (C_{l0, 2k0}^{l0})^2. \end{aligned} \quad (17)$$

Из (12), (14) и (16) следует $\theta_{it'} = \theta_{nl, n'l'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$.

Для тождественности градиентов (12), (13) и (12), (14) необходимо равенство как диагональных, так и недиагональных матричных элементов соответствующих фокианов, в результате чего

$$\begin{aligned} \langle \phi_q | A_p | \phi_p \rangle &= \langle \phi_q | A_{(p)} | \phi_p \rangle = \delta_{pq} A_{nl}, \\ p &= 1, 2, \dots, 2l+1. \end{aligned} \quad (18)$$

Во всех рассматриваемых ниже случаях равенство нулю недиагональных матричных элементов (18) выполняется автоматически. Из тождеств (18)

и полносимметричности оператора F следует вырождение МО открытой оболочки для фокиана (12).

Применение в (18) той же техники отделения угловых переменных [8], как в (15)–(17), ведет к равенству

$$\sum_{k=0}^l \sum_q (\alpha_{pq} T_{qp}^{(2k)} + \beta_{pq} Q_{qp}^{(2k)}) F^{2k} = \sum_{k=0}^l C_{uv}^{(2k)} F^{2k} / (2l+1) = A_{nl} \quad (19)$$

для каждого p , где F^{2k} – параметр Слэтера–Кондона, получающийся из $F^{(2k)}$ в (16) после умножения на $|R_{nl}(r)|^2$ и интегрирования по r ,

$$F^{2k} = \iint dr dr' r_{<}^{2k} / r_{>}^{2k+1} |R_{nl}(r)|^2 |R_{nl}(r')|^2, \quad (20)$$

$$k = 0, 1, \dots, l.$$

Величины $T_{qp}^{(2k)}$ и $Q_{qp}^{(2k)}$ известны, они затабулированы в [19], как коэффициенты при параметрах F^{2k} в кулоновских (J_{pq}) и обменных (K_{pq}) интегралах соответственно. Здесь важна их связь с ККГ

$$T_{qp}^{(2k)} = t_q^{(2k)} t_p^{(2k)} / (4k+1)^2, \quad (21)$$

$$t_p^{(2k)} = (-1)^p (2l+1) C_{p,-p}^{2k,0} C_{0,0}^{2k,0},$$

$$Q_{qp}^{(2k)} = ((2l+1) C_{q,-p}^{2k,q-p} C_{0,0}^{2k,0} / (4k+1))^2. \quad (22)$$

Из тождеств (19) немедленно следует равенство между (4) и (11)

$$\sum_{k=0}^l F^{2k} \sum_{p=-l}^l \sum_{q=-l}^l (\alpha_{pq} T_{qp}^{(2k)} + \beta_{pq} Q_{qp}^{(2k)}) = E_{uv}^{Ls} - E' \delta_{uv} = \sum_{k=0}^l C^{(2k)} F^{2k}. \quad (23)$$

Таким образом, задача построения модельного функционала (4) в общем случае свелась к определению α_{pq} и β_{pq} из системы уравнений

$$\sum_q (\alpha_{pq} T_{qp}^{(2k)} + \beta_{pq} Q_{qp}^{(2k)}) = C^{(2k)} / (2l+1), \quad (24)$$

$$k = 0, 1, \dots, l, \quad -l \leq p \leq l,$$

следующей из равенства множителей при параметрах F^{2k} в (19).

Чтобы проанализировать допустимые (наиболее близкие к (2)) решения системы (24) и уменьшить количество неизвестных КВС, которых в общем случае $\alpha_{pq} = \alpha_{qp}$ и $\beta_{pq} = \beta_{qp}$ вдвое больше

числа уравнений, положим $\alpha_{pq} = \alpha$. Тогда, учитывая независимость от p суммы

$$\sum_q t_q^{(2k)} = (2l+1) \delta_{k,0}, \quad (25)$$

$$(t_q^{(0)} = 1, \quad t_m^{(2k)} = t_{-m}^{(2k)}),$$

параметр α перенесем в правую часть (24) и получим систему из $(l+1)(2l+1)$ уравнений для такого же числа неизвестных $\beta_{pq} = \beta_{qp}$

$$\sum_q \beta_{pq} (C_{q,-p}^{0,q-p})^2 = C^{(0)} / (2l+1) - (2l+1) \alpha, \quad (26)$$

$$\sum_q \beta_{pq} (C_{q,-p}^{2k,q-p})^2 = \frac{(4k+1)^2 C^{(2k)}}{(2l+1)^3} (C_{0,0}^{2k,0})^{-2}, \quad (27)$$

$$k = 1, \dots, l; \quad p = 0, \dots, \pm l.$$

Матрица этой системы строится из квадратов ККГ $\sim (C_{q,-p}^{2k,q-p})^2$, которых в каждой строке ровно $2l+1$ (остальные нули), и имеет в итоге линейно независимые столбцы. Поэтому она неособенная, и решение системы (26), (27) однозначно определяется ее правой частью.

Наоборот, из предположения $\beta_{pq} = \beta$ и $\alpha_{pq} = \alpha_{qp}$ (в базисе комплексных МО (15)) следует линейная зависимость уравнений для α_{pq} , не имеющих поэтому решения в общем случае. Действительно, равенства

$$\sum_q (C_{q,-p}^{2k,q-p})^2 = \frac{4k+1}{2l+1}, \quad (28)$$

позволяют перенести β в правую часть уравнений (24) и, учитывая определение (21) для $T_{qp}^{(2k)}$, получить систему уравнений

$$\sum_q \alpha_{pq} t_q^{(2k)} / (4k+1)^2 = a^{(2k)} / (2l+1) t_p^{(2k)}, \quad (29)$$

где

$$a^{(2k)} = C^{(2k)} - \beta (2l+1)^2 (C_{0,0}^{2k,0})^2 / (4k+1), \quad (30)$$

$$t_p^{(2k)} \neq 0,$$

для $k = 0, 1, \dots, l$ и $p = 0, \pm 1, \dots, \pm l$. После умножения (29) на $t_p^{(0)} (=1)$, суммирования по p и учета $\alpha_{pq} = \alpha_{qp}$ для повторного применения (29), вследствие равенств (25) для $k > 0$ имеем тождества:

$$a^{(2k)} \sum_p (1/t_p^{(2k)}) = a^{(0)} \sum_q t_q^{(2k)} \equiv 0.$$

Если бы в (29) $t_p^{(2k)} = 0$ для $k > 0$, то $a^{(2k)} \equiv 0$ из (24) и определения (21). Но равенство нулю всех параметров (30) с $k > 0$ возможно, если только

$$C^{(2k)} = C^{(2)} \binom{2k}{k}^2 \binom{2l-2k}{l-k} (2l+3) \times \\ \times (4l^2-1) / \binom{2l+2k}{l+k} (2l+2k+1)(l+1)l, \\ k = 1, 2, \dots, l \quad (31)$$

и

$$\beta = \frac{(2l+3)(2l-1)}{l(l+1)(2l+1)} C^{(2)}. \quad (32)$$

Тогда, учитывая (25), из уравнений (29) получаем независимость КВС α_{pq} от индекса q и соответственно $\alpha_{pq} = \alpha_{qp} = \alpha$. Параметр α удовлетворяет уравнение с $k = 0$ в системе (29), правая часть $a^{(0)}$ которого определяется из (30), (32),

$$\alpha = \left(C^{(0)} - \frac{(2l+3)(2l-1)}{l(l+1)} C^{(2)} \right) / (2l+1)^2. \quad (33)$$

В (31)–(33) учтены явные выражения для ККГ [20].

Следовательно, предположение $\beta_{pq} = \beta$ применимо только для КВС (32) и $\alpha_{pq} = \alpha$ (33) рутановских состояний, параметры Слэтера которых удовлетворяют тождествам (31). Для $l = 1$ тождество (31) не дает дополнительных ограничений и для p -оболочки рутановское решение [3] является общим. Эти же параметры $\alpha = 2f^2a$ и $\beta = -f^2b$ описывают соответствующие состояния в конфигурациях t^N икосаэдрических молекул [7].

Если $C^{(0)}$ и $C^{(2k)}$ с $k > 0$ выразить через a и b из уравнений (31)–(33) и воспользоваться для a и b аналитическими формулами из [7], то получим явные выражения для параметров Слэтера

$$C^{(2k)} = \frac{\binom{2l-2k}{l-k} \binom{2k}{k}^2 (2l+1)^2}{\binom{2l+2k}{l+k} 2l(2l+2k+1)} \times \\ \times \left\{ \frac{N(2l+2-N)}{4l+2} - \left(2s(s+1) + \frac{L(L+1)}{l+1} \right) / (2l+3) \right\}, \\ C^{(0)} = N(N-1)/2, \quad k = 1, 2, \dots, l.$$

где учтен критерий (для рутановского состояния)

$$L(L+1) = (l+1)(u(2l+2-u) - s(s+1)), \quad (35)$$

выделяющий в произвольной конфигурации t^N (по квантовым числам l, s, L и u) тот терм $^{2s+1}_u L$, для которого усреднение (1) ведет к функционалу (2). Стандартный путь вычисления коэффициентов $C^{(2k)}$ требует построения волновых функций для каждого термина.

Возвратимся к решению уравнений (26), (27) для d - и f -оболочек, которыми фактически исчерпываются все атомные состояния. Сохраняя для $\alpha_{pq} = \alpha$ выражение (33), имеем однозначное решение для каждого состояния открытой оболочки. После объединения полученных КВС $\beta_{pq} = \beta_{qp}$ в матрицу $\mathbf{B}$, строки и столбцы которой упорядочены согласно $p, q = 0, +1, -1, +2, -2, \dots, +l, -l$, такое общее решение для любой d -оболочки имеет вид

$$\alpha = (2C^{(0)} - 7C^{(2)})/50, \\ \mathbf{B} = 7(C^{(2)}\mathbf{J} - (C^{(2)} - C^{(4)})\mathbf{D}/10)/10, \\ \mathbf{D} = \begin{pmatrix} 0 & 24 & 24 & -6 & -6 \\ 24 & 0 & -8 & 4 & 24 \\ 24 & -8 & 0 & 24 & 4 \\ -6 & 4 & 24 & 0 & 7 \\ -6 & 24 & 4 & 7 & 0 \end{pmatrix}. \quad (36)$$

Здесь используется стандартное обозначение $\mathbf{J}$ для матрицы, все элементы которой равны 1. Аналогичный результат для f -оболочки, $l = 3$,

$$\alpha = (4C^{(0)} - 15C^{(2)})/196, \\ \mathbf{B} = 15C^{(2)}\mathbf{J}/28 + ((15C^{(2)} - 22C^{(4)})\mathbf{U} + \\ + 0.26(125C^{(2)} - 143C^{(6)})\mathbf{V})/19600 \quad (37)$$

содержит уже две симметричные матрицы $\mathbf{U}$ и $\mathbf{V}$ с нулевыми диагоналями $U_{pp} = V_{pp} = 0$, что позволяет объединить их для краткости в одну

$$\begin{pmatrix} 0 & -900 & -900 & 90 & 90 & 210 & 210 \\ 300 & 0 & -1450 & 1160 & 1755 & 1920 & -2235 \\ 300 & 4150 & 0 & 1755 & 1160 & -2235 & 1920 \\ -30 & -3320 & -5535 & 0 & -556 & -768 & -2325 \\ -30 & -5535 & -3320 & -218 & 0 & -2325 & -768 \\ -1170 & -5040 & 3495 & 2016 & 5505 & 0 & 999 \\ -1170 & 3495 & -5040 & 5505 & 2016 & -3303 & 0 \end{pmatrix}. \quad (38)$$

В (38) под нулевой диагональю расположены элементы матрицы $\mathbf{U}$, а над диагональю – матрицы $\mathbf{V}$. Общая для оболочки структура КВС сосредоточена в постоянных матрицах $\mathbf{D}$ и $\mathbf{U}$, $\mathbf{V}$, а конкретные значения КВС и для диагональных, и для недиагональных по квантовым числам u, v

матричных элементов энергии (23) зависят от соответствующих $C_{uv}^{(2k)}$. Из (31) для рутановских термов d -оболочки следует $C^{(2)} = C^{(4)}$ [16], а для f -оболочки имеем $15C^{(2)} = 22C^{(4)}$ и $125C^{(2)} = 143C^{(6)}$. В результате множители при матрицах D и U , V в формулах (36) и (37) обращаются в нуль и они дают для α и $\beta_{pq} = \beta$ рутановского состояния те же значения, что и выражения (32)–(34).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применение комплексного базиса (15) существенно для получения общего решения уравнений (26), (27). Переход от него к вещественному базису, используемому в стандартных программах [1, 2], связан с разложением

$$\varphi_{\pm m} = (\chi_m \pm i\vartheta_m)/\sqrt{2},$$

где $\{\chi_m, \vartheta_m\}$ – действительные орбитали, $m = 1, 2, \dots, l$, и $\varphi_0 = \chi_0$, $\vartheta_0 = 0$. Тогда аксиально симметричные плотности $|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|$ в (4), (12), (13) заменяются на инварианты подгруппы вращений вокруг оси OZ

$$\rho_0(1|2) = \varphi_0(1)\varphi_0(2);$$

$$\rho_m(1|2) = \chi_m(1)\chi_m(2) + \vartheta_m(1)\vartheta_m(2),$$

$$\tau_m(1|2) = \chi_m(1)\vartheta_m(2) - \vartheta_m(1)\chi_m(2),$$

$$m = 1, 2, \dots, l.$$

В вещественном базисе $\{\chi_m, \vartheta_m\}$ функционал энергии теряет форму (4), но в нем появляются четырехиндексные интегралы только определенного типа:

$$\langle\chi_m\chi_n|\vartheta_n\vartheta_m\rangle = \langle\vartheta_m\vartheta_n|\chi_n\chi_m\rangle \text{ и}$$

$$\langle\chi_m\vartheta_n|\chi_n\vartheta_m\rangle = \langle\vartheta_m\chi_n|\vartheta_n\chi_m\rangle,$$

а в уравнениях (12) для χ_m и ϑ_m вместо $F_p|\varphi_p\rangle$, $p = \pm m$, имеем

$$\begin{aligned} F_m|\chi_m\rangle &= \left(fF_c + \sum_{n=0}^l (\alpha J(\rho_n) + \beta'_{mn}K(\rho_n))\right) \times \\ &\times |\chi_m\rangle - \sum_{n=1}^l \beta''_{mn}K(\tau_n)|\vartheta_m\rangle, \\ F_m|\vartheta_m\rangle &= \left(fF_c + \sum_{n=0}^l (\alpha J(\rho_n) + \beta'_{mn}K(\rho_n))\right) \times \\ &\times |\vartheta_m\rangle + \sum_{n=1}^l \beta''_{mn}K(\tau_n)|\chi_m\rangle, \end{aligned} \quad (40)$$

$m = 1, 2, \dots, l$. В F_m появляются обменные операторы K , зависящие от инвариантов τ_n , и модифицированные КВС

$$\beta'_{mn} = (\beta_{-mn} + \beta_{mn})/2, \quad (41)$$

$$\beta''_{mn} = (\beta_{-mn} - \beta_{mn})/2, \quad m, n = 1, 2, \dots, l.$$

Их симметрия $\beta'_{mn} = \beta'_{nm}$, $\beta''_{mn} = \beta''_{nm}$ следует из тождеств $\beta_{mn} = \beta_{-m, -n}$ и $\beta_{-mn} = \beta_{m, -n}$, обусловленных аналогичными равенствами для коэффициентов $Q_{qp}^{(2k)}$ (22). Естественно, что в F_0 плотность τ_n не появляется

$$F_0|\chi_0\rangle = \left(fF_c + \sum_{n=0}^l (\alpha J(\rho_n) + \beta_{0n}K(\rho_n))\right)|\chi_0\rangle. \quad (42)$$

Вырождение МО для КВС (41) следует из тождеств

$$\begin{aligned} \langle\chi_n|F_m|\chi_m\rangle &= \langle\vartheta_n|F_m|\vartheta_m\rangle = \\ &= \left(-H_m + \left(E' + \sum_k C^{(2k)}F^{(2k)}\right)/(2l+1)\right)\delta_{m,n}, \end{aligned} \quad (43)$$

$$\langle\vartheta_n|F_m|\chi_m\rangle = \langle\chi_n|F_m|\vartheta_m\rangle = \langle\vartheta_n|F_0|\chi_0\rangle = 0, \quad (44)$$

$$m, n = 1, 2, \dots, l.$$

Равенства (43) проверяются применением (41) и уравнений (26), (27) с учетом сферической симметрии основного гамильтониана H , а тождества (44) следуют из аксиальной симметрии плотностей ρ_n , τ_n и соответственно оператора F_m после применения теоремы Вигнера. Модельный подход (39)–(44) с вещественными МО не противоречит вариационному принципу – все фокианы (12) и (40)–(42) получаются варьированием функционала энергии

$$\begin{aligned} E &= E' + \sum_{m,n=0}^l \text{Sp}(\alpha J(\rho_n)\rho_m + \\ &+ \beta'_{mn}K(\rho_n)\rho_m + \beta''_{mn}K(\tau_n)\tau_m), \end{aligned} \quad (45)$$

имеющего те же КВС (41), $\beta'_{0n} = \beta_{0n}$ и $\beta''_{0n} = 0$.

Более сложная структура выражения (45) по сравнению с (4) связана с реализацией в базисе $\{\chi_m, \vartheta_m\}$ двумерного представления аксиальной группы симметрии с инвариантами ρ_m и τ_m (39), в то время как каждая комплексная орбиталь φ_m принадлежит одномерному НП.

Плотности τ_m исключаются из (45) и для функционала энергии восстанавливается форма (4), если

$$\begin{aligned} \alpha_{m,m'} &= \alpha_{-m,m'} = \alpha_{m,-m'} = \alpha_{-m,-m'}, \\ \beta_{m,m'} &= \beta_{-m,m'} = \beta_{m,-m'} = \beta_{-m,-m'}, \end{aligned} \quad (46)$$

где $m, m' \geq 0$. Оставшиеся проекторы ρ_m инвариантны относительно унитарных преобразований подпространства $\{\varphi_m, \varphi_{-m}\} = \{\chi_m, \vartheta_m\}$ и поэтому одинаковы для комплексных и вещественных МО. Вследствие (46) в системе (24) совпадут уравнения для $p = m$ и $p' = -m$ и их будет уже $(l+1)^2$. Но неизвестных КВС $\alpha_{mm'} = \alpha_{m'm}$ и $\beta_{mm'} = \beta_{m'm}$ ста-

новится еще меньше $-2 \binom{l+1}{2}$. Поэтому в ве-

щественном базисе нельзя построить последовательную модель (4), (12), (13) с симметричными КВС, удовлетворяющими уравнениям (24), за исключением случаев (31).

Несимметричные КВС были впервые получены в работах [16, 17] решением на ЭВМ уравнений, которые отражают требование совпадения энергий, вычисляемых по атомной теории [12, 14] и по формуле (4), что эквивалентно (23), и предположение о вырождении МО в форме равенств $\langle \varphi_p | A_p | \varphi_p \rangle = \text{const}$ (ср. с (18)). Число таких уравнений оказалось значительно меньше числа неизвестных. Как показано выше, они являются следствием из (18). Поэтому полученные решения (36)–(38) будут удовлетворять уравнениям из [16], но не наоборот. В [16, 17] не учтены условия (18) на недиагональные матричные элементы фокианов. Так, выражения (12), (13) для симметричных КВС из [17], если в них $\beta = -0.7C^{(2)}/f^2$, переходят в (36). Но выполнение условий (46) для КВС, приведенных, например, в табл. 1 из [16], в вещественном базисе не предполагалось. Поэтому для таких КВС тождества (18) для недиагональных матричных элементов будут дополнительным ограничением. Ни равенства (18), ни уравнения (24) не выполняются для ряда КВС, предложенных для состояний d -оболочки в [2] (см. табл. 2 на с. 59). Трех параметров, через которые они определяются, достаточно, чтобы удовлетворить только равенство (23).

Для $\alpha_{mm'} \neq \alpha_{m'm}$ и/или $\beta_{mm'} \neq \beta_{m'm}$ возникает неприемлемое противоречие: КВС в функционале Годдарда должны быть симметричными, так как они суммируются в (4) с $J_{pq} = J_{qp}$ и $K_{pq} = K_{qp}$, и их асимметричная часть исчезает. Поэтому фокиан с несимметричными КВС не может быть получен варьированием функционала (4) (ср. [22]). Но как показано выше для любых КВС, удовлетворяющих (18), однозначно следуют и вырождение МО (19), и точная энергия (23) для атомного терма. Вследствие этого можно оправдать и применение несимметричных КВС для вещественных орбиталей в следующем модельном подходе. В нем последовательный путь построения расчетной схемы (от приближенных волновых функций состояния через усреднение типа (1) к РМП-2, функционалу энергии и вариационным уравнениям) заменяется

на другой. В последнем с помощью несимметричных КВС (для нерутановских состояний) моделируются точные вариационные уравнения (12)–(14), для чего достаточно удовлетворить условиям (18) (или в рассмотренных выше случаях уравнениям (24)), обеспечивая правильную симметрию МО. Затем с помощью (4), где асимметричная часть КВС уже исчезает, вычисляется энергия терма. Полученное для нее значение (23) будет тем же, что и в последовательной теории с четырехиндексными интегралами, оправдывающим в итоге все построение.

Из уравнений (24) несложно получить несимметричные КВС, удовлетворяющие условию (46). Интересно, что допустимыми теперь будут и решения с $\beta_{mm'} = \beta$, запрещенные в общем случае для симметричных КВС. Если вычисленные $\alpha_{mm'} \neq \alpha_{m'm}$ объединить в матрицу A , строки и столбцы которой упорядочены согласно $m, m' = 0, 1, \dots, l$, то постоянные коэффициенты собираются в матрицы первого ранга. Например, для f -оболочки с $\beta = 15C^{(2)}/28$ из (32) решением (24) будут КВС

$$A = \{ (4C^{(0)} - 15C^{(2)})J + 3(22C^{(4)} - 15C^{(2)})I/14 + 0.13(143C^{(6)} - 125C^{(2)})I/5 \} / 196, \quad (47)$$

где J (см. (36), (37)), I и I' – матрицы первого ранга

$$I = \begin{pmatrix} 7 \\ 42 \\ -6 \\ 14 \end{pmatrix} (6, 1, -7, 3),$$

$$I' = \begin{pmatrix} 3 \\ -4 \\ 10 \\ -60 \end{pmatrix} (20, -15, 6, -1).$$

Для d -оболочки имеется одна несимметричная матрица D'

$$\beta = 7C^{(2)}/10,$$

$$A = ((2C^{(0)} - 7C^{(2)})J - 21(C^{(2)} - C^{(4)})D'/4)/50, \quad (48)$$

$$D' = \begin{pmatrix} 2 \\ -3 \\ 12 \end{pmatrix} (6, -4, 1).$$

В заключение отметим, что определяемые из уравнений (24) КВС останутся неизменными для всех преобразований МО, индуцируемых группой трехмерных вращений. Это следует из аналогичной инвариантности ККГ (см. (3.49) в [8]),

обеспечивающей постоянство коэффициентов (21), (22) в уравнениях (24). Поэтому сферическая симметрия ССП уравнений (12), (13) сохраняется и для несимметричных КВС.

Автор благодарит М.М. Местечкина за постоянное внимание к работе и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peterson M., Poirier R.* MONSTERGAUSS-81, Department of Chemistry, University of Toronto and Memorial University of Newfoundland, St. John's, Newfoundland, Canada.
2. *Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-90 / Ed. by Enrico Clement.* Leiden, 1990.
3. *Roothaan C.C.J.* // *Rev. Mod. Phys.* 1960. V. 32. № 2. P. 179.
4. *Местечкин М.М., Климко Г.Т., Кузьмицкий В.А.* // *Теорет. и эксперим. химия.* 1984. Т. 20. № 6. С. 641.
5. *Кузьмицкий В.А., Климко Г.Т., Местечкин М.М. и др.* // Там же. 1986. Т. 22. № 2. С. 153.
6. *Klimko G.T., Mestechkin M.M., Plakhutin B.N. et al.* // *Int. J. Quantum Chem.* 1990. V. 37. № 1. P. 35.
7. *Klimko G.T., Mestechkin M.M.* // *Ibid.* 1990. V. 37. № 6. P. 753.
8. *Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н.* Теория атома, строение электронных оболочек. М.: Наука, 1989. 327 с.
9. *Davidson E.R.* // *Chem. Phys. Lett.* 1973. V. 21. P. 565.
10. *Hunt W.J., Hay P.J., Goddard W.A.(III)* // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. № 2(1). P. 738.
11. *Fock V.* // *Z. Phys.* 1930. B. 61. S. 126; 1930. B. 62. S. 795.
12. *Hartree D.R.* The Calculation of Atomic Structures. N.Y.: John Wiley & Sons, 1957.
13. *Hirao K., Nakatsuji H.* // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. № 3. P. 1457; *Hirao K.* // *Ibid.* 1974. V. 60. № 8. P. 3215.
14. *Slater J.C.* Quantum Theory of Atomic Structure. N.Y.: McGraw-Hill, 1960. V. I, II.
15. *Domingo L.I., Burgos J.I.* // *Studies in Phys. and Theoret. Chem.* 1989. V. 62. P. 103.
16. *Plakhutin B.N., Zhidomirov G.M., Arbuznicov A.V.* // *Int. J. Quantum Chem.* 1992. V. 41. № 2. P. 311.
17. *Арбузников А.В., Плахутин Б.Н.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67, № 6. С. 1173.
18. *Klimko G., Mestechkin M., Whyman G.* // *Struct. Chem.*, 1991. V. 2. № 5. P. 489.
19. *Condon E.U., Shortley G.H.* The Theory of Atomic Spectra. L.: Cambridge Univ. Press, 1959.
20. *Wigner E.P.* Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra. L.; N.Y.: Acad. Press, 1959.
21. *Петрашень М.И., Трифонов Е.Д.* Применение теории групп в квантовой механике. М.: Наука, 1977. 307 с.
22. *Арбузников А.В., Плахутин Б.Н.* // *Докл. РАН.* 1992. Т. 324. № 2. С. 349.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.8:513.83:519.55

КОРРЕЛЯЦИИ СТРУКТУРА–СВОЙСТВО
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ГРАФОВ

© 1996 г. М. Г. Виноградова, Ю. Г. Папулов, В. М. Смоляков, М. Н. Салтыкова

Тверской государственный университет

Поступила в редакцию 02.11.94 г.

Освещены различные аспекты приложения теоретико-графового подхода к исследованию количественных корреляций структура–свойство, взаимоотношения его с аддитивными схемами расчета и прогнозирования в органической химии. Предложены новые расчетные формулы. Приведены примеры численных расчетов.

Количественные зависимости между свойствами веществ и строением молекул всегда привлекали внимание исследователей (см. работу [1] и приведенные в ней ссылки). Аддитивные схемы расчета и прогнозирования корреляций структура–свойство приведены в [2–9].

За последнее время в решении проблемы структура–свойство (наряду с традиционными методами классической теории химического строения, квантовой химии, статистической термодинамики, молекулярной механики и др.) все большее место занимает теоретико-графовый подход [10–18], причем четко просматриваются три направления его применения – поиск количественных соотношений структура–физические свойства, структура–биологическая активность и структура–реакционная способность. Несомненный интерес представляют такие вопросы этого подхода как физические и математические основы конструирования топологических индексов (ТИ) – инвариантов молекулярного графа (МГ) и пути их рационального использования в корреляциях структура–свойство [17–20], графические зависимости “свойство вещества–ТИ” [6, 11, 12, 17, 18], интерпретация аддитивных схем расчета в терминах теоретико-графовых представлений [17, 18, 20, 21], корреляция физико-химических свойств углеводородов с коэффициентами характеристического полинома матрицы смежности МГ [21–24] и др. [17, 19, 21, 25–28]. В частности, было показано [17], что многие известные ТИ участвуют (как числа параметров) в построении аддитивных схем и что важно использовать в этих схемах не отдельные ТИ (что нередко делается в литературе), а их определенные совокупности.

В данной работе продолжается обсуждение взаимоотношений теоретико-графового подхода с расчетными методами оценки свойства P классической теории химического строения (по мере их усложнения) на примере алканов. Через n обозначим общее число углеродных атомов (число

вершин МГ), через k_i – число атомов C_i (число вершин МГ степени $i = 1, 2, 3, 4$), через n_{ij} – число связей C_i-C_j (число ребер между вершинами степени i и j), через n_{ijm} – число фрагментов $C_i-C_j-C_m$ (число пар смежных ребер с вершинами степени i, j, m , где j – общая вершина) и т.д.

Простые схемы. Они игнорируют взаимное влияние между несвязанными атомами. Если P_{C-C} и P_{C-H} вклады в свойство $P_{C_nH_{2n+2}}$ отдельных связей, то можно записать

$$P_{C_nH_{2n+2}} = (n-1)P_{C-C}^{\circ} + (2n+2)P_{C-H}^{\circ}. \quad (1)$$

Это простая схема по связям или схема Фаянса [29, 30]. Другой распространенной схемой является простая схема по атомам (см., например, [31])

$$P_{C_nH_{2n+2}} = nP_C^{\circ} + (2n+2)P_H^{\circ} \quad (2)$$

(P_C° и P_H° – вклады атомов). Схемы (1) и (2) эквивалентны; их можно представить в виде линейной функции n (т.е. $a + bn$) или в виде

$$P_{C_nH_{2n+2}} = a_0 + b(n-1) = a_0 + bp_1, \quad (3)$$

где

$$a_0 = 4P_{C-H}^{\circ} = P_{C-C}^{\circ} + 4P_H^{\circ}, \quad (4)$$

$$b = P_{C-C}^{\circ} + 2P_{C-H}^{\circ} = P_C^{\circ} + 2P_H^{\circ},$$

а $p_1 = n-1$ – число путей единичной длины в МГ. Здесь всюду фигурирует простейший ТИ – углеродное число n .

Первое приближение. В этом приближении учитывается взаимное влияние атомов, удаленных не далее, чем через один скелетный атом по цепи молекулы. Если J_i – суммарный вклад в

свойство P взаимодействий несвязанных атомов где
через один в группах C_i , то

$$P_{C_nH_{2n+2}} = (n-1)p_{C-C}^{\circ} + (2n+2)p_{C-H}^{\circ} + \sum_{i=1}^4 k_i J_i. \quad (5)$$

Как известно [2, 6],

$$n-1 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 i k_i, \quad 2n+2 = \sum_{i=1}^4 (4-i) k_i. \quad (6)$$

Поэтому (5) можно привести к виду [32–35]

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{i=1}^4 k_i P_i, \quad (7)$$

где P_i – вклады групп C_i

$$P_i = (i/2)p_{C-C}^{\circ} + (4-i)p_{C-H}^{\circ} + J_i. \quad (8)$$

Выражение (7) известно под названием схемы Бенсона [32, 33].

Пусть p_{CC_1} , p_{CH_1} , p_{HH_1} – попарные, а p_{CCC_1} , p_{CCH_1} , p_{CHH_1} , p_{HHH_1} – тройные взаимодействия обозначенных атомов через один. Величины J_i можно записать в явном виде (с учетом пар и троек несвязанных атомов)

$$\begin{aligned} J_i = & \frac{1}{2} i(i-1) p_{CC_1} + (4-i) i p_{CH_1} + \\ & + \frac{1}{2} (4-i)(3-i) p_{HH_1} + \frac{1}{6} i(i-1)(i-2) p_{CCC_1} + \\ & + \frac{1}{2} i(i-1)(4-i) p_{CCH_1} + \frac{1}{2} i(4-i)(3-i) p_{CHH_1} + \\ & + \frac{1}{6} (4-i)(3-i)(2-i) p_{HHH_1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Если p_{C-C} и p_{C-H} – эффективные вклады связей, а Γ_{CC} и Δ_{CCC} – эффективные вклады взаимодействий соответственно пары и тройки атомов С около одного и того же скелетного атома, то

$$\begin{aligned} P_{C_nH_{2n+2}} = & (n-1)p_{C-C} + (2n+2)p_{C-H} + \\ & + \Gamma_{CC} \sum_{i=1}^4 \frac{i(i-1)}{2} k_i + \Delta_{CCC} \sum_{i=1}^4 \frac{i(i-1)(i-2)}{6} k_i, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} p_{C-C}^{\circ} &= p_{C-C}^{\circ} + 6p_{CH_1} - 3p_{HH_1} + \\ &+ 6p_{CCH_1} - 4p_{CHH_1}, \\ p_{C-H}^{\circ} &= p_{C-H}^{\circ} + \frac{3}{2} p_{HH_1} + p_{HHH_1}, \\ \Gamma_{CC} &= p_{CC_1} - 2p_{CH_1} + p_{HH_1} + \\ &+ 2p_{CCH_1} - 4p_{CCH_1} + 2p_{HHH_1}, \\ \Delta_{CCC} &= p_{CCC_1} - 3p_{CCH_1} + 3p_{CHH_1} - p_{HHH_1} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Выражение (10) представляет схему Аллена [36], переходящую в схему Зана [37], если пренебречь тройными взаимодействиями.

Схемы (7) и (10), содержащие по четыре параметра (без метана), эквивалентны, так как [6]

$$\begin{aligned} P_i = & (i/2)p_{C-C}^{\circ} + (4-i)p_{C-H}^{\circ} + \\ & + \frac{1}{2} i(i-1) \Gamma_{CC} + \frac{1}{6} i(i-1)(i-2) \Delta_{CCC}. \end{aligned} \quad (12)$$

Эти схемы можно также представить в виде

$$P_{C_nH_{2n+2}} = a_0' + b' p_1 + \Gamma p_2 + \Delta R. \quad (13)$$

Здесь $a_0' = 4p_{C-H}$, $b' = p_{C-C} + 2p_{C-H}$ (у параметров Γ и Δ опущены нижние индексы); p_2 – число путей длины два, R – число троек смежных ребер (с общей вершиной) [17]

$$p_2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 i(i-1) k_i, \quad (14)$$

$$R = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^4 i(i-1)(i-2) k_i.$$

Другие схемы первого приближения описаны в [6, 7, 38–41].

Второе приближение. В этом приближении учитывается взаимное влияние атомов, удаленных не далее чем через два скелетных атома. Если J_{ij} – суммарный вклад взаимодействий несвязанных атомов через два во фрагментах C_i-C_j , то

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{i=1}^4 k_i P_i + \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} J_{ij}. \quad (15)$$

Это схема Тейлора–Пигноссо–Россини [42]. Поскольку [6, 42, 43]

$$i k_i = n_{ii} + \sum_{j=1}^4 n_{ij} \quad (i = 1, 2, 3, 4), \quad (16)$$

то выражение (15) можно привести к виду

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{i,j=1,i \leq j}^4 n_{ij} P_{ij}, \quad (17)$$

где

$$P_{ij} = \frac{1}{i} P_i + \frac{1}{j} P_j + J_{ij}. \quad (18)$$

Выражение (17) представляет схему Татевско-го¹ [43].

Запишем J_{ij} в явном виде (с учетом пар несвязанных атомов)

$$J_{ij} = (i-1)(j-1)p_{CC_2} + \\ + [(i-1)(4-j) + (j-1)(4-i)]p_{CH_2} + \\ + (4-i)(4-j)p_{HH_2}, \quad (19)$$

(p_{CC_2} , p_{CH_2} , p_{HH_2} — взаимодействия указанных атомов через два). Тогда вместо (15) и (17) получим

$$P_{C_nH_{2n+2}} = a_0 + b''p_1 + \Gamma'p_2 + \Delta R + \tau p_3, \quad (20)$$

где a_0 и Δ те же, что и в (13), а

$$\left. \begin{aligned} b'' &= p_{C-C} + 2p_{C-H} + 9p_{HH_2}, \\ \Gamma' &= \Gamma + 6p_{CH_2} - 6p_{HH_2}, \\ \tau &= p_{CC_2} - 2p_{CH_2} + p_{HH_2}; \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

p_3 — число путей длины три

$$p_3 = \sum_{i,j=1,i \leq j}^4 (i-1)(j-1)n_{ij}. \quad (22)$$

Другие схемы второго приближения можно найти в [2, 6, 7, 41, 44–47].

Третье приближение. В этом приближении учитывается взаимное влияние атомов, удаленных не далее, чем через три скелетных атома. Если J_{ijm} — суммарный вклад взаимодействий несвязанных атомов через три во фрагментах $C_i-C_j-C_m$, то

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{i=1}^4 k_i P_i + \\ + \sum_{i,j=1,i \leq j}^4 n_{ij} J_{ij} + \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1,i \leq m}^4 n_{ijm} J_{ijm}. \quad (23)$$

Это схема Сейфера–Смоленского [48]. Числа n_{ij} связаны с числами n_{ijm} [6, 41, 49]; в результате (23) можно представить в виде² [6, 41, 50]

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1,i \leq m}^4 n_{ijm} P_{ijm}, \quad (24)$$

где

$$P_{ijm} = \frac{1}{i+j-2} P_{ij} + \frac{1}{j+m-2} P_{jm} + J_{ijm}. \quad (25)$$

Запишем J_{ijm} в явном виде (с учетом пар несвязанных атомов)

$$J_{ijm} = (i-1)(m-1)p_{CC_3} + \\ + [(i-1)(4-m) + (m-1)(4-i)]p_{CH_3} + \\ + (4-i)(4-m)p_{HH_3}, \quad (26)$$

(p_{CC_3} , p_{CH_3} , p_{HH_3} — взаимодействия указанных атомов через три). В этом случае вместо (23) или (24) получим

$$P_{C_nH_{2n+2}} = a_0' + b''p_1 + \Gamma''p_2 + \Delta R + \tau'p_3 + \omega p_4, \quad (27)$$

где a_0' , b'' , Δ те же, что и ранее, а

$$\Gamma'' = \Gamma' + 9p_{HH_3}, \quad \tau' = \tau + 6p_{CH_3} - 6p_{HH_3}, \quad (28)$$

$$\omega = p_{CC_3} - 2p_{CH_3} + p_{HH_3};$$

p_4 — число путей длины четыре

$$p_4 = \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1,i \leq m}^4 (i-1)(m-1)n_{ijm}.$$

Другие схемы третьего приближения можно найти в [6, 41, 46, 49–56].

Некоторые обобщения. В четвертом приближении учитывается взаимное влияние атомов, удаленных не далее, чем через четыре скелетных атома, и т.д. Аналогично тому, как это было сделано выше, могут быть учтены взаимодействия несвязанных пар атомов через четыре во фрагментах $C_i-C_j-C_m-C_l$ ($j, m = 2, 3, 4$; $i, l = 1, 2, 3, 4$; $i \leq l$, если $j = m$) и т.п. В итоге (3), (13), (20), (27) обобщаются как

$$P_{C_nH_{2n+2}} = a_0 + b''p_1 + \Gamma''p_2 + \\ + \Delta R + \tau'p_3 + \omega'p_4 + \nu p_5 + \dots \quad (29)$$

Здесь a_0 , b'' , Γ'' , ..., ν — параметры, среди которых

$$\nu = p_{CC_4} - 2p_{CH_4} + p_{HH_4} \quad (30)$$

(p_{CC_4} , p_{CH_4} , p_{HH_4} — взаимодействия указанных атомов через четыре); p_σ — числа путей длины $\sigma = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

Возможны обобщения иного рода. Добавим к J_i (9), J_{ij} (19), J_{ijm} (26) соответственно следующие слагаемые: 1) взаимодействия четверок несвязанных атомов в группах C_i , 2) взаимодействия троек, четверок, пятерок и шестерок несвязанных атомов через два атома во фрагментах C_i-C_j , 3) взаимодействия троек, четверок, пятерок и шестерок несвязанных атомов через три атома во

¹ Схема (17) получена В.М. Татевским иным путем [6, 43].

² Параметры P_{ijm} не являются линейно независимыми [25, 47].

Параметры расчетных схем оценки стандартных энтальпий образования (кДж/моль) и энтропий (в Дж/(моль К)) алканов в газовой фазе (изображение графов см. рисунок)

Граф	Параметр	Число параметров	Значения параметров			
			$\Delta_f H^\circ$ (г, 298К)		S° (298 К)	
			I	II	I	II
1	a	1	-75.155	—	186.066	—
2	b	p_1	-8.196	—	45.056	—
3	Γ P_2	p_2 k_2	-13.773	-104.733	-8.708	268.183
4	Δ P_3	R k_3	5.248	-135.905	-2.622	292.485
5	$\square$ P_4	T k_4	—	-169.320	—	303.865
6	τ_1	$x_1^{(2)} = p_3$	0.980	83.572	9.755	-222.442
7	τ_2	$x_2^{(2)}$	1.353	-81.002	-7.280	225.621
8	τ_3	$x_3^{(2)}$	-0.960	80.942	7.985	-226.357
9	τ_4	$x_4^{(2)}$	0.882	83.006	4.860	-230.218
10	τ_5	$x_5^{(2)}$	-0.635	-82.035	-4.793	235.423
11	τ_6	$x_6^{(2)}$	—	79.734	—	-254.070
12	ω_1	$x_1^{(3)} = p_4$	0.466	0.509	-7.889	-7.737
13	ω_2	$x_2^{(3)}$	0.504	0.645	7.561	7.394
14	ω_3	$x_3^{(3)}$	-0.796	-1.232	-5.517	-5.161
15	ω_4	$x_4^{(3)}$	-1.488	-1.633	-13.147	-12.867
16	ω_5	$x_5^{(3)}$	8.564	8.803	23.416	22.931
17	ω_6	$x_6^{(3)}$	-22.620	-22.701	-65.836	-65.059
	N		46	44	46	44
	$ \bar{\epsilon} $		-0.67	0.65	2.37	2.34
	$\epsilon_{\max}$		-2.75	-2.58	-6.28	-5.93
	D		0.75	0.70	8.45	8.34
	σ		0.86	0.84	2.91	2.89

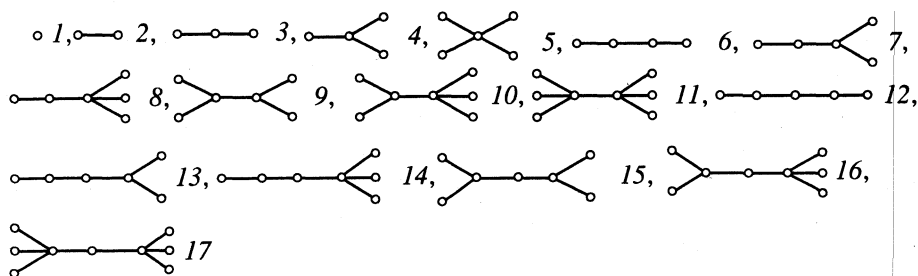
фрагментах $C_i-C_j-C_m$. Число этих взаимодействий можно выразить соответственно через числа k_i, n_{ij}, n_{ijm} . Так, если число пар и троек атомов C через один атом дается выражением (14), то число четверок таких атомов будет

$$T = \frac{1}{24} \sum_{i=1}^4 i(i-1)(i-2)(i-3)k_i = k_4. \quad (31)$$

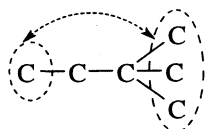
Числа $x_s^{(2)}$ пар ($s=1$), троек ($s=2$) и т.д. атомов C через два атома соответственно выражаются

$$x_1^{(2)} = p_3 = n_{22} + 2n_{23} + 3n_{24} + 4n_{33} + 6n_{34} + 9n_{44},$$

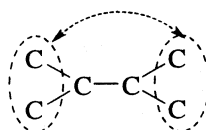
$$x_2^{(2)} = n_{23} + 3n_{24} + 4n_{33} + 9n_{34} + 18n_{44},$$



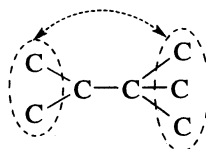
Изображение графов (см. таблицу).



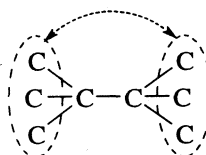
$$x_3^{(2)} = n_{24} + 2n_{34} + 6n_{44},$$



$$x_4^{(2)} = n_{33} + 3n_{34} + 9n_{44},$$



$$x_5^{(2)} = n_{34} + 6n_{44},$$



$$x_6^{(2)} = n_{44}$$

(и подобно для чисел $x_s^{(3)}$ соответствующих пар, троек и т.д. атомов С через три атома). В результате получим

$$P_{C_nH_{2n+2}} = a_0 + b p_1 + \Gamma p_2 + \Delta R + \square T + \sum_{s=1}^6 x_s^{(2)} \tau_s + \sum_{s=1}^6 x_s^{(3)} \omega_s. \quad (32)$$

Здесь $a_0 = \text{const}$, b – эффективный вклад (в свойство P) пары валентно связанных атомов С; Γ , Δ , $\square$ – эффективные вклады соответственно пары, тройки и четверки атомов С около одного и того же скелетного атома; τ_s – эффективные вклады пар, троек и т.д. атомов С через два скелетных атома; ω_s – эффективные вклады пар, троек и т.д. атомов С через три скелетных атома.

Формула (32) содержит 17 параметров, из которых 15 линейно независимы. Мы выбрали два варианта расчета:

1) по (32) без $\square$ (четверок через один) и τ_6 (шестерок через два),

2) по (32), заменяя первые пять слагаемых в этой формуле на три – $k_2 P_2 + k_3 P_3 + k_4 P_4$ (см. схему Бенсона).

Результаты расчета энтальпий образования $\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К) и энтропий S° (298 К) газообразных алканов показаны в таблице, где приведены значения параметров, найденных методом наименьших квадратов, и статистическая обработка вычислений (N – число уравнений, $|\bar{\epsilon}|$ – абсолютная ошибка расчета, ϵ_{max} – максимальное отклонение, D – дисперсия, σ – среднеквадратичное отклонение).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научной программы “Университеты России”, раздел: Университеты как центры фундаментальных исследований; направление: химия (код проекта UNI-043-96).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Креман Р., Пестемер М. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением. Л.: М.: ГОНТИ, МКТП СССР, 1939. 216 с.
2. Татевский В.М., Папулов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 241, 489, 708.
3. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of organic and organometallic compounds. L.; N.Y.: Acad. Press, 1970. P. 525–597.
4. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А., Кнобель Ю.К. Термохимия нитросоединений. М.: Наука, 1970. 168 с.
5. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 536 с.
6. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Физические свойства и химическое строение. Калинин: Изд-во КГУ, 1981. 88 с.
7. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 360 с.
8. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л. Термодинамика и равновесия изомеров. Минск: Изд-во “Университетское”, 1986. 224 с.
9. Татевский В.М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987. 239 с.
10. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 568 с.
11. Seybold P.G., May M., Bagal U.A. // J. Chem. Educ. 1987. V. 64. P. 575.
12. Hansen P.J., Jurs P.C. // Ibid. 1988. V. 65. P. 574.

13. Станкевич И.В. Применение теории графов в химии. Новосибирск: Наука, 1988. С. 7–69.
14. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиоров Н.С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 337.
15. Молекулярные графы в химических исследованиях / Под ред. Ю.Г. Папулова. Калинин: Изд-во КГУ, 1990. 116 с.
16. Randić M. // J. Math. Chem. 1990. V. 4. P. 157.
17. Папулов Ю.Г., Чернова Т.И., Смоляков В.М., Поляков М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 203.
18. Papulov Yu.G., Smoljakov V.M. // Mathematical methods in contemporary chemistry. N.Y.: Cordon and Breach Publishers, 1995. P. 143–180.
19. Papulov Yu.G., Smoljakov V.M. // Abstr. 2nd World Congress of the theoretical organic chemistry. Canada. Toronto, 1990. AA-28.
20. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. // Молекулярные графы в химических исследованиях. Калинин: Изд-во КГУ, 1990. С. 77–78.
21. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Лешина А.Н. // Там же, 1990. С. 79.
22. Papulov Yu.G., Smoljakov V.M., Gerasimova S.L. // Abstr. 8th Conference IUPAC on physical organic chemistry. FRG. Regensburg, 1988. P. 140.
23. Papulov Yu.G. // Abstr. IV Conf. correlation analysis in organic chemistry. Poland. Poznan, 1988. P. 29.
24. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Герасимова С.Л., Ланцева О.В. // Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд-во КГУ, 1988. С. 23–38.
25. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Левин В.П. Термодинамические расчеты. Тверь: Изд-во ТГУ, 1991. 78 с.
26. Смоляков В.М., Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 162.
27. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Поляков М.Н., Талызин И.В. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по теоретической и органической химии. Волгоград, 1991. А-10. С. 86.
28. Смоляков В.М., Поляков М.Н., Талызин И.В., Самушкин В.Н. // Поверхностно-активные вещества. Тверь: Изд-во ТГУ, 1991. С. 134.
29. Fajans K. // Ber. Deut. Chem. Ges. 1920. B. 538. S. 643.
30. Fajans K. // Z. Phys. Chem. 1921. B. 99. S. 395.
31. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. М.: Физматгиз, 1959. 524 с.
32. Benson S.W., Buss J.H. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 546.
33. Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.U. et al. // Chem. Rev. 1969. V. 69. P. 279.
34. Franklin J.L. // Ind. End. Chem. 1949. V. 41. P. 1070.
35. Souders M., Matthews C.S., Hurd C.O. // Ibid. 1949. V. 41. P. 1037.
36. Allen T.L. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1039.
37. Zahn C.T. // Ibid. 1934. V. 2. P. 671.
38. Laidler K.J. // Canad. J. Chem. 1956. V. 34. P. 626.
39. Багдасарьян Х.С. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. С. 1326.
40. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. // Там же. 1972. Т. 46. С. 2933.
41. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Филиппов В.А. и др. // Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд-во КГУ, 1975. С. 3.
42. Taylor W.J., Pignocco J.M., Rossini F.D. // J. Res. Natl. Bur. stand. 1945. V. 34. P. 413.
43. Татевский В.М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. М.: Изд-во МГУ, 1953. 320 с.
44. Bernstein H.J. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 263.
45. Kwang Hsu, Shen Chao // Acta Chimica (Хуасюэсюэбао). 1956. V. 22. P. 426.
46. Папулов Ю.Г. Статическая стереохимия и конформационный анализ. Калинин: Изд-во КГУ, 1978. 88 с.
47. Смоляков В.М. // Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд-во КГУ, 1988. С. 39–68.
48. Сейфер А.Л., Смоленский Е.А. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 202, 2230.
49. Ктикян А.А. // Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд-во КГУ, 1983. С. 22–24.
50. Ктикян А.А., Папулов Ю.Г. // Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд-во КГУ, 1980. С. 21–32.
51. Кнобель Ю.К., Кизин А.Н., Лебедев Ю.А. // Там же. С. 38–47.
52. Папулов Ю.Г., Татевский В.М. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 189.
53. Смоленский Е.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. С. 373.
54. Смоленский Е.А., Кочарова Л.В. // Там же. 1982. Т. 264. С. 112.
55. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. // Вестн. Вологодского науч. центра. Вологда: ЛиС, 1991. С. 45–49.
56. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г. // Строение веществ и физико-химический анализ. Калинин: Изд-во КГУ, 1973. С. 3–11.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.186

ДИССОЦИАТИВНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ Rb В СТОЛКНОВЕНИЯХ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ RbBr

© 1996 г. Ю. М. Смирнов

Московский энергетический институт

Поступила в редакцию 01.12.94 г.

Методом протяженных пересекающихся пучков с регистрацией оптического излучения из области пересечения исследовано диссоциативное возбуждение спектральных линий атома рубидия в столкновениях монокинетичных электронов с молекулами бромида рубидия. Измерены 37 сечений возбуждения Rb при энергии электронов 100 эВ. Для 13 линий зарегистрирована энергетическая зависимость сечений возбуждения в диапазоне энергий электронов 0–100 эВ. Установлено, что поведение сечений возбуждения в спектральных сериях Rb описывается степенным законом. Обсуждены возможные каналы протекания реакций в исследованных процессах.

Одна из важнейших предпосылок успешного развития химии плазмы – информация об атомных постоянных, среди которых существенную роль играют сечения различных процессов. Получение достаточно больших однородных массивов данных о сечениях позволяет: 1) непосредственно использовать численные значения сечений как справочные данные при решении прикладных задач; 2) проводить поиск эмпирических закономерностей в поведении сечений с целью последующего выхода на уровень теоретических закономерностей.

К числу процессов, существенно влияющих на формирование оптических и кинетических характеристик неравновесной плазмы, относится процесс диссоциативного возбуждения атомов и молекул в электрон-молекулярных столкновениях. Хотя исследование этого процесса ведется на протяжении нескольких десятилетий, круг изученных до конца 1980-х годов объектов ограничивался веществами с высоким давлением насыщенного пара при комнатной температуре, включая атмосферные газы. Наиболее подробная сводка результатов этих работ содержится в [1]; молекулы, исследованные в последующие годы, также принадлежат веществам с высоким давлением пара.

Лишь применение метода протяженных пересекающихся пучков [2] позволило исследовать процессы соударений электронов с такими среднетемпературными молекулами, как As_4 , Sb_4 , Se_n , Te_2 (например, [3]), а также с продуктами испарения высокотемпературных окислов Y_2O_3 , La_2O_3 , Al_2O_3 , BaO , SiO_2 (например, [4]). В последующие годы начат цикл исследований с молекулами га-

логенидов щелочных металлов [5–7]. Настоящая работа, выполненная в рамках этого цикла, посвящена изучению диссоциативного возбуждения атома рубидия в столкновениях медленных электронов с молекулами бромида рубидия.

Использован метод протяженных пересекающихся пучков, характерной особенностью которого является увеличение объема области пересечения электронного и молекулярного пучков до 70 см^3 . Поскольку в традиционном варианте метода пересекающихся пучков этот объем составляет $0.1\text{--}1\text{ см}^3$, увеличение объема на 2–3 порядка позволяет либо существенно повысить уровень полезного сигнала при неизменной плотности пучков, либо уменьшить плотность пучков с сохранением благоприятного соотношения сигнала к шуму.

Пучок монокинетичных электронов управляемой энергии формируется низковольтной электронной пушкой с ленточным оксидным катодом косвенного накала. Размеры эмиттирующей поверхности катода $13 \times 190\text{ мм}$, плотность тока эмиссии в настоящем эксперименте не превосходит 0.7 мА/см^2 . Ширина распределения электронов по энергиям, измеренная методом задерживающей разности потенциалов, составляет 0.9 эВ при энергии 100 эВ и 1.0 эВ – при 20 эВ. Приняты специальные меры для снижения роли объемного заряда электронного пучка, подробно обсуждаемые в [8].

Для формирования молекулярного пучка бромид рубидия помещался в танталовый тигель, внешняя поверхность которого нагревалась электронным пучком от плавильной электронной пушки. Для получения более равномерного

Таблица 1. Эффективные сечения диссоциативного возбуждения атома рубидия

λ , нм	Переход	J	E_H , эВ	E_B , эВ	$Q_{100} \times 10^{18}$, см ²	$Q_{\max} \times 10^{18}$, см ²	$E_{\max}$, эВ	ОФВ
358.708	$5s^2S-7p^2P^0$	1/2-3/2	0	3.47	4.30	4.30	90-100	6
359.159	$5s^2S-7p^2P^0$	1/2-1/2	0	3.46	1.80	1.85	70	3
420.185	$5s^2S-6p^2P^0$	1/2-3/2	0	2.95	25.4	25.4	>100	5
421.556	$5s^2S-6p^2P^0$	1/2-1/2	0	2.94	12.5	14.1	50	2
487.112	$5p^2P^0-15d^2D$	1/2-3/2	1.56	4.12	0.26	—	—	—
489.415	$5p^2P^0-14d^2D$	1/2-3/2	1.56	4.10	0.29	—	—	—
490.938	$5p^2P^0-16d^2D$	3/2-5/2	1.59	4.13	0.92	—	—	—
492.370	$5p^2P^0-13d^2D$	1/2-3/2	1.56	4.09	0.41	—	—	—
492.818	$5p^2P^0-15d^2D$	3/2-5/2	1.59	4.12	0.35	—	—	—
495.175	$5p^2P^0-14d^2D$	3/2-5/2	1.59	4.10	0.50	—	—	—
496.245	$5p^2P^0-12d^2D$	1/2-3/2	1.56	4.07	0.60	—	—	—
498.196	$5p^2P^0-13d^2D$	3/2-5/2	1.59	4.09	0.70	—	—	—
501.474	$5p^2P^0-11d^2D$	1/2-3/2	1.56	4.04	0.96	—	—	—
502.162	$5p^2P^0-12d^2D$	3/2-5/2	1.59	4.07	1.04	—	—	—
507.515	$5p^2P^0-11d^2D$	3/2-5/2	1.59	4.04	1.41	—	—	—
508.797	$5p^2P^0-10d^2D$	1/2-3/2	1.56	4.00	1.39	—	—	—
513.244	$5p^2P^0-12s^2S$	3/2-1/2	1.59	4.01	0.33	—	—	—
515.012	$5p^2P^0-10d^2D$	3/2-5/2	1.59	4.00	2.41	2.67	70	13
516.965	$5p^2P^0-11d^2D$	1/2-1/2	1.56	3.96	0.23	—	—	—
519.527	$5p^2P^0-9d^2D$	1/2-3/2	1.56	3.95	2.28	2.47	65	9
523.396	$5p^2P^0-11s^2S$	3/2-1/2	1.59	3.96	0.54	—	—	—
526.003	$5p^2P^0-9d^2D$	3/2-5/2	1.59	3.95	3.48	3.67	60	12
532.237	$5p^2P^0-10s^2S$	1/2-1/2	1.56	3.90	0.50	—	—	—
536.260	$5p^2P^0-8d^2D$	1/2-3/2	1.56	3.88	3.49	3.98	40	8
539.056	$5p^2P^0-10s^2S$	3/2-1/2	1.59	3.90	0.90	—	—	—
543.153	$5p^2P^0-8d^2D$	3/2-5/2	1.59	3.88	6.14	6.60	40	11
557.878	$5p^2P^0-9s^2S$	1/2-1/2	1.56	3.80	1.14	—	—	—
564.810	$5p^2P^0-7d^2D$	1/2-3/2	1.56	3.76	6.57	7.07	30	7
565.374	$5p^2P^0-9s^2S$	3/2-1/2	1.59	3.80	1.92	—	—	—
572.445	$5p^2P^0-7d^2D$	3/2-5/2	1.59	3.76	12.0	12.2	80-90	10
572.495	$5p^2P^0-7d^2D$	3/2-3/2	1.59	3.76		—	—	—
620.631	$5p^2P^0-6d^2D$	1/2-3/2	1.56	3.57	12.4	—	—	—
629.833	$5p^2P^0-6d^2D$	3/2-5/2	1.59	3.57	22.7	—	—	—
629.923	$5p^2P^0-6d^2D$	3/2-3/2	1.59	3.57		—	—	—
740.817	$5p^2P^0-7s^2S$	3/2-1/2	1.59	3.28	18.6	—	—	—
761.893	$5p^2P^0-5d^2D$	1/2-3/2	1.56	3.20	32.2	—	—	—
775.765	$5p^2P^0-5d^2D$	3/2-5/2	1.59	3.20	48.9	—	—	—
780.023	$5s^2S-5p^2P^0$	1/2-3/2	0	1.59	367	408	37	4
794.760	$5s^2S-5p^2P^0$	1/2-1/2	0	1.56	188	205	35	1

температурного поля луч расфокусировался до диаметра 30–40 мм. Концентрация молекул в пучке составляла $4.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при температуре тигля 1000 К. При этом реабсорбция излучения была пренебрежимо малой для всех спектральных линий Rb, включая резонансные, поскольку примесь атомов рубидия в пучке RbBr не обнаружена.

Погрешность относительных значений сечений составляла 5–20%, в зависимости от интенсивности линии и ее положения в спектре. Погрешность абсолютных значений сечений находилась в пределах 20–35%. Указанные числа не включают в себя возможную погрешность, обусловленную неучетом поляризации спектральных линий. Более детальное описание техники и методики эксперимента, а также анализ источников погрешностей содержатся в [2, 5, 9–11].

Как известно [12], молекулы галогенидов щелочных металлов не имеют связанных электронно-возбужденных состояний и вследствие этого не имеют полосатых ровибронных спектров. Однако их энергия связи в основном электронном состоянии достаточно велика, и они могут испытывать колебательное и вращательное возбуждение без изменения электронного состояния. В условиях настоящего эксперимента такое возбуждение осуществляется термическим механизмом уже в источнике молекулярного пучка. Поскольку собственное время жизни молекул в колебательно-возбужденных состояниях значительно превосходит время их пролета от тигля до пространства столкновений, излучательное девозбуждение практически не успевает изменить на этом пути первоначальное распределение по колебательным уровням, имеющееся при вылете молекул из тигля. Расстояние от тигля до пространства столкновений (280 мм) в несколько сотен раз меньше, чем длина свободного пробега молекул в условиях настоящего эксперимента, так что роль столкновительной релаксации также пренебрежимо мала.

Ввиду отсутствия возможностей прямого измерения распределения молекул RbBr по колебательно-вращательным уровням основного состояния ограничимся оценкой, основывающейся на предположении о наличии термодинамически равновесного распределения. Оценка дает следующие значения заселенности N уровней с колебательным квантовым числом ν (% от общего числа молекул в пучке):

ν	0	1	2	3	6	10
N	21.3	16.7	13.1	10.3	5.0	1.9

Заселенность каждого последующего уровня составляет 0.786 от заселенности предыдущего. При оценке взято значение колебательного кван-

та $\omega_e = 168.7 \text{ см}^{-1}$ как среднее для молекул RbBr различного изотопного состава [13]. Вследствие сравнительно малого значения ω_e распределение молекул по колебательным уровням оказывается широким и заселенность уровня с $\nu = 10$ всего лишь на один порядок меньше, чем уровня с $\nu = 0$. Однако не очевидно, каким образом этот факт может повлиять на значения измеряемых сечений, поскольку верхние состояния таких молекул при электронном возбуждении относятся к непрерывному энергетическому спектру.

В диапазоне длин волн 190–850 нм исследован оптический спектр, возбуждаемый монокинетичными электронами с энергией 100 эВ при соударениях с молекулами RbBr. Обнаружены спектральные линии Rb, Rb⁺, Br, Br⁺, возникающие вследствие диссоциативного возбуждения. Результаты измерений для RbI представлены в табл. 1, где даны длина волны λ , переход, внутреннее квантовое число J , энергии нижнего (E_n) и верхнего (E_v) уровней (отсчитанные от основного состояния атома рубидия), значения сечений возбуждения при энергии электронов 100 эВ (Q_{100}) и в максимуме функции возбуждения $Q_{\max}$, положение максимума $E_{\max}$, номер оптической функции возбуждения (ОФВ) согласно нумерации кривых на рис. 1. ОФВ измерены в диапазоне энергий электронов от энергии появления до 100 эВ; в случае, когда максимум ОФВ находится за пределами этого диапазона, в качестве $Q_{\max}$ указано значение сечения при 100 эВ. Каждая кривая на рис. 1 имеет индивидуальный нуль отсчета по оси ординат и нормирована на единицу в максимуме.

В ряде работ при исследовании прямого возбуждения некоторых атомов, включая атомы щелочных металлов, было установлено, что в спектральных сериях сечения возбуждения подчиняются степенному закону:

$$Q = A_i n^{-\alpha_i}, \quad (1)$$

где n – главное квантовое число верхнего уровня; A_i и α_i – постоянные, характерные для каждой из серий. Позднее было впервые показано, что такие же эмпирические закономерности имеют место для процессов диссоциативного возбуждения атомов щелочных металлов в столкновениях электронов с молекулами галогенидов щелочных металлов. Конкретные закономерности были получены для спектральных серий атомов в случаях молекул LiCl [5], KCl [6], LiF [7].

В настоящей работе аналогичные закономерности установлены для S -, P - и D -серий атома рубидия при столкновениях электронов с молекулами RbBr. В логарифмическом масштабе соотношение (1) изображается прямыми. Из рис. 2 видно, что в обсуждаемом случае это имеет место

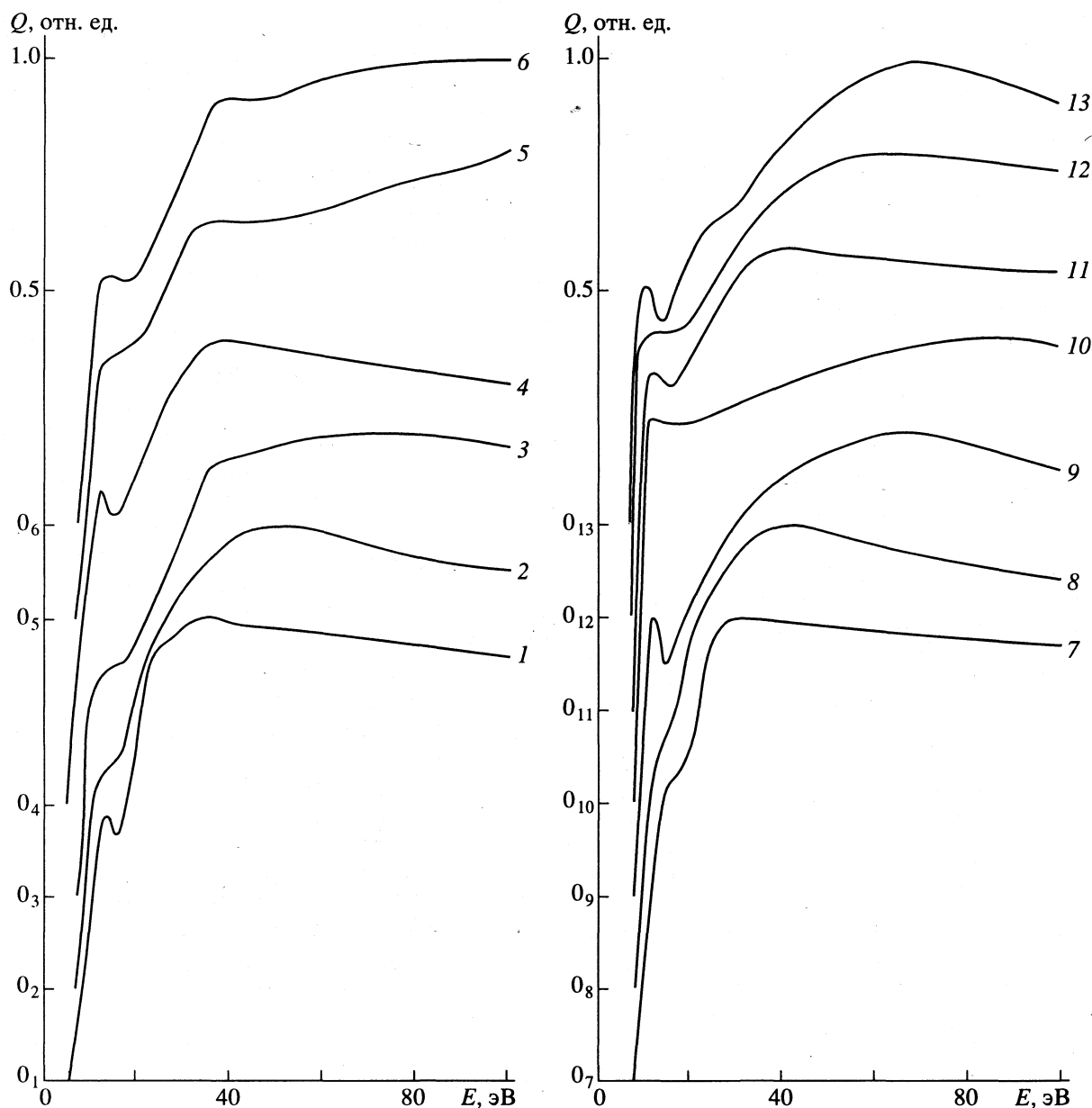


Рис. 1. Оптические функции возбуждения атома рубидия.

для всех измеренных сечений, кроме значения при $n = 7$ в серии $5p^2P_{3/2}^0 - ns^2S_{1/2}$. Наиболее быстрое изменение сечений с ростом n имеет место в P -, а наиболее медленное – в D -сериях, как и для лития [5, 7] и калия [6]. Значения A_i и α_i для исследованных серий Rb даны в табл. 2. Как и для других атомов, установленные эмпирические закономерности для Rb в настоящее время не имеют теоретической интерпретации.

Важной характеристикой процессов столкновений электронов с молекулами является минимальная энергия электронов, при которой происходит исследуемый процесс. В отличие от элек-

трон-атомных столкновений, при которых пороговая энергия определяется достаточно однозначно, фактическая энергия появления в электрон-молекулярных столкновениях может отличаться от своего расчетного значения, определяемого как сумма энергии диссоциации молекулы и энергии возбуждения внутренних степеней свободы атомов – продуктов диссоциации. Это отличие складывается из двух составляющих: 1) часть энергии электрона может переходить в кинетическую энергию тяжелых частиц – продуктов диссоциации; 2) диссоциация молекулы может происходить из состояния не с наименьшей колебательно-вращательной энергией, а из

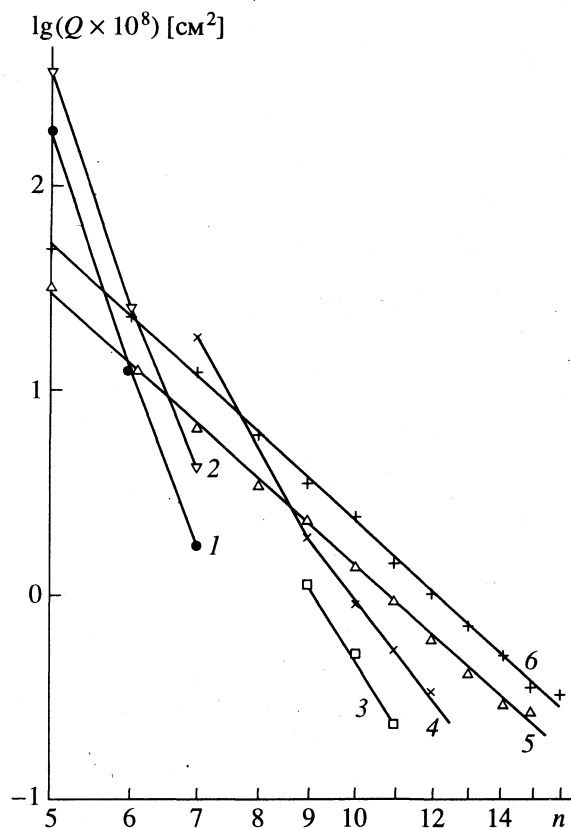


Рис. 2. Зависимость $Q = f(n)$ для спектральных серий RbI (1–6 – номера серий в табл. 2) в столкновениях e –RbBr.

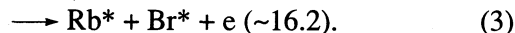
возбужденного, со средней энергией возбуждения $\sim kT$.

Могут быть записаны следующие реакции с минимальными энергиями появления, ведущие к образованию возбужденных атомов рубидия Rb^* и, следовательно, доступные обнаружению в экс-

Таблица 2. Значения A_i и α_i для спектральных серий Rb в столкновениях электронов с молекулами RbBr (энергия электронов 100 эВ)

№	Серия	n	α_i	$A_i, \text{см}^2$
1	$5s^2S_{1/2} - np^2P_{1/2}^0$	5–7	13.8	8.24×10^{-7}
2	$5s^2S_{1/2} - np^2P_{3/2}^0$	5–7	13.3	7.40×10^{-7}
3	$5p^2P_{1/2}^0 - ns^2S_{1/2}$	9–11	8.15	6.78×10^{-11}
4	$5p^2P_{3/2}^0 - ns^2S_{1/2}$	9–12	6.32	2.07×10^{-12}
5	$5p^2P_{1/2}^0 - nd^2D_{3/2}$	5–15	4.47	4.04×10^{-14}
6	$5p^2P_{3/2}^0 - nd^2D_{5/2}$	5–16	4.54	8.02×10^{-14}

перименте по исследованию оптического излучения возбужденных атомов:



Здесь e – налетающий электрон, Br и Br^* – атом брома в основном и возбужденном состояниях соответственно; в скобках – расчетные значения энергии появления в эВ, определенные для линии Rb 794.760 нм; для Br^* взято значение энергии возбуждения, соответствующее низколежащим возбужденным (неметастабильным) уровням.

Хотя точность определения энергии появления в наших экспериментах сравнительно невелика, измеренное для линии 794.760 нм значение энергии появления (5.8 ± 0.3 эВ) в пределах экспериментальной погрешности согласуется с реакцией (2). Однако все зарегистрированные ОФВ имеют сложную структуру с изгибами и дополнительными максимумами. По-видимому, эти особенности обязаны своим происхождением включению новых каналов реакций по мере увеличения энергии электронов. В частности, начало повторного роста ОФВ при энергии электронов около 20 эВ, наиболее вероятно, связано с протеканием реакции (3). Значения энергии появления, измеренные для остальных спектральных линий, также указывают на решающий вклад реакции (2) в области самых низких энергий, при которых возникает оптическое излучение Rb.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zipf E.C. Electron-Molecule Interactions and Their Applications. V. 1. N.Y.: Acad. Press, 1984. P. 335–401.
2. Смирнов Ю.М. Физика электронных и атомных столкновений. Л.: Изд-во ФТИ АН СССР, 1985. С. 183–193.
3. Смирнов Ю.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 55. № 2. С. 315.
4. Смирнов Ю.М. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 3. С. 202.
5. Smirnov Yu.M. // Chem. Phys. 1993. V. 174. № 2. P. 277.
6. Смирнов Ю.М. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 6. С. 3.
7. Смирнов Ю.М. // Там же. 1994. Т. 28. № 2. С. 101.
8. Кученев А.Н., Самсонова Е.А., Смирнов Ю.М. // Автометрия. 1990. № 5. С. 109.
9. Smirnov Yu.M. // J. Phys. II France. 1994. V. 4. № 1. P. 23.
10. Смирнов Ю.М. // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 4. С. 714.
11. Smirnov Yu.M. // Phys. Scripta. 1994. V. 49. № 3. P. 689.
12. Barrow R.F., Caunt A.D. // Proc. Roy. Soc. (L.) Ser. A. 1953. V. 219. № 1. P. 120.
13. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Спр. / Ред. К.С. Краснов. Л.: Химия, 1979. С. 12.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37

ФОРМАЛИЗМ ЛИУВИЛЛЯ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОДСИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЗАВИСЯЩИХ ОТ ВРЕМЕНИ ПРОЕКТОРОВ

© 1996 г. Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 16.01.95 г.

Методом сочетания лиувиллева формализма квантовой теории и зависящих от времени проекционных операторов согласованным образом получены уравнения временной эволюции редуцированных статистических операторов взаимодействующих подсистем (например, молекулы и светового поля). Изложены основы метода. Главный акцент сделан на истолкование физического смысла коэффициентов уравнений в рамках представлений о количественной мере корреляции подсистем.

В последние годы формируется устойчивый интерес исследователей к проблеме управления молекулярной динамикой путем целенаправленного использования различных физических факторов, в основном световых импульсов (см., к примеру, [1–6]). В теоретическом аспекте речь идет о “приготовлении” наперед заданного состояния молекулярной подсистемы под действием световых полей с различными свойствами. Такое приготовление должно быть выполнимо из любого другого (“начального”) состояния за конечный промежуток времени. При этом должны быть также найдены способы контроля эволюции приготовленного состояния. Заметим, кстати, что указанных целей (приготовления и контроля) можно достичь, используя явление резонансного преобразования света в двухфотонных процессах [7].

Таким образом, необходимо, с теоретической точки зрения, исследовать взаимодействие по крайней мере двух подсистем (реально – большего числа: в резонансных процессах существенную роль играют диссипативные резервуары). Одна из подсистем – управляемая, другая – управляющая.

Естественно было бы использовать формализм, позволяющий проследить за динамикой обеих подсистем в сопоставлении, согласованным образом (“на равных”). К тому имеются и веские основания физического характера. Во-первых, чрезвычайно существенно учитывать обратное действие управляемой системы на управляющую. Во-вторых, следует принимать во внимание, что процессы, происходящие в управляющей подсистеме (световом поле), формируют информационный поток, “считываемый” измерительными устройствами. Методы прямого извлечения информации из управляемой (молекулярной) подсистемы неизвестны.

Потребность в такого рода формализме (“на равных”) возникает, очевидно, для чрезвычайно

широкого круга проблем спектроскопии, теории соударений, теории процессов накопления и перераспределения запаса энергии в молекулах, молекулярных кластерах, примесных центрах, а также в других задачах физической химии.

При наличии взаимодействия подсистемы проявляют себя как открытые квантовые системы. Поэтому здесь неизбежно использование лиувиллева формализма [8]. Мы хотели бы обратить внимание на то обстоятельство, что сочетание лиувиллева формализма и техники зависящих от времени проекционных операторов [9] дает чрезвычайно эффективный аппарат для исследования связанных подсистем.

Цель данной работы – изложение основ указанного метода и анализ сопутствующих ему физических представлений. В первую очередь, речь будет идти о влиянии корреляций между подсистемами на их динамику и о количественных характеристиках меры корреляции. Более конкретные результаты, относящиеся к проблеме управления молекулярной динамикой (включая вопросы электронно-ядерных взаимодействий в молекуле), а также к теории комбинационного рассеяния света, предполагается рассмотреть в дальнейших публикациях.

Основы формализма: связанные уравнения эволюции состояний подсистем. Эволюция состояния замкнутой системы как целого описывается уравнением Лиувилля–фон Неймана [8]

$$\partial \rho(t) / \partial t = -i \mathcal{L} \rho(t). \quad (1)$$

В этом уравнении $\rho(t)$ – статистический оператор (СО) системы, $\mathcal{L}$ – независящий от времени супероператор – ее лиувиллиан, связанный с гамильтонианом соотношением

$$\mathcal{L} A = \frac{1}{\hbar} [H, A] = \frac{1}{\hbar} (HA - AH). \quad (2)$$

Всюду ниже принимается, что $\hbar = 1$. Примем, что для исследуемой модели найдено адекватное разделение системы на подсистемы, подлежащие дальнейшему изучению (для простоты – на две, m и f). Это означает, что на основе заранее выбранного критерия все объекты, составляющие систему (частицы, квазичастицы, кластеры, отдельные степени свободы, поля, их моды и т.п.), разделены на две группы, причем известны законы взаимодействия между объектами, в том числе и отнесенными к различным группам. Математически это соответствует представлению гамильтониана в форме

$$H = H_m + H_f + H'. \quad (3)$$

Как известно, состояния подсистем при наличии взаимодействия между ними – всегда смешанные и с максимально возможной полнотой могут быть охарактеризованы соответствующими редуцированными статистическими операторами (PCO)

$$\rho^m(t) = \text{Spur}_f \rho(t), \quad \rho^f(t) = \text{Spur}_m \rho(t). \quad (4)$$

Здесь уместно подчеркнуть, что физические образы, связанные с $\rho^m(t)$ и $\rho^f(t)$ – это открытые подсистемы, в то время как статистические операторы $\rho_m(t)$ и $\rho_f(t)$ (“управляемые” лиувиллианами $\mathcal{L}_m$ и $\mathcal{L}_f$), ассоциируются со свободными (замкнутыми) подсистемами. Следовательно, $\rho^m(t) \rightarrow \rho_m(t)$, $\rho^f(t) \rightarrow \rho_f(t)$ при $\mathcal{L}' = 0$ (т.е. при “выключенном” взаимодействии). Из определений (4) следует также, что $\rho(t) \neq \rho^m(t)\rho^f(t)$ при $\mathcal{L}' \neq 0$. Достаточно очевидно, что PCO отличаются от СО свободных подсистем учетом в усредненной форме какой-то части $\mathcal{L}'$. В этом смысле можно говорить о частичном учете корреляций между свободными подсистемами при описании открытых подсистем в рамках представлений о PCO. Однако и при таком описании всегда остается, образно говоря, какая-то часть взаимодействия “коллективного” типа, которая принципиально не может быть отнесена к отдельным подсистемам. Условимся, что всюду в дальнейшем (если специально не оговорено другое) под корреляцией подсистем мы будем понимать корреляцию между открытыми (модифицированными взаимодействием и описываемыми PCO) подсистемами, обусловленную “остаточной” частью взаимодействия.

Учитывая сказанное выше, СО всей системы можно представить в виде суммы декоррелированной части $\rho_r(t)$ и корреляционной поправки $\rho_i(t) = \Delta_c \rho(t)$

$$\rho(t) = \rho_r(t) + \rho_i(t) = \rho^m(t)\rho^f(t) + \Delta_c \rho(t) \quad (5)$$

(корреляционная поправка принципиально не факторизуема).

Формально такое разбиение СО может быть выполнено с помощью специально подобранных

проекционных операторов. Поскольку обе составляющие СО эволюционируют во времени по разным законам, проекторы должны неизбежно зависеть от времени

$$P(t)\rho(t) = \rho^m(t)\rho^f(t), \quad Q(t)\rho(t) = \Delta_c \rho(t), \quad (6)$$

$$Q(t) = 1 - P(t).$$

Нетрудно убедиться, что равенства (6) могут быть реализованы при выборе проекторов в форме [9]

$$P(t) = \rho^m(t)\text{Spur}_m + \rho^f(t)\text{Spur}_f - \rho^m(t)\rho^f(t)\text{Spur}_m\text{Spur}_f. \quad (7)$$

Зависящие от времени проекторы обладают следующими свойствами:

$$P(t_2)P(t_1) = P(t_2),$$

$$Q(t_2)Q(t_1) = Q(t_2),$$

$$P(t_2)Q(t_1) = 0, \quad (8)$$

$$Q(t_2)P(t_1) = P(t_1) - P(t_2).$$

При $t_2 = t_1$ они удовлетворяют стандартным требованиям, предъявляемым к проекционным операторам. При $t_2 \neq t_1$ они попарно некоммутативны.

Используя соотношения (1), (6) и (7), нетрудно получить систему связанных уравнений для операторов $\rho_r(t)$ и $\rho_i(t)$

$$\dot{\rho}_r(t) + iP(t)\mathcal{L}\rho_r(t) = -iP(t)\mathcal{L}\rho_i(t),$$

$$\dot{\rho}_i(t) + iQ(t)\mathcal{L}\rho_i(t) = -iQ(t)\mathcal{L}\rho_r(t). \quad (9)$$

Эти уравнения, хотя и записанные в операторной форме, напоминают классические уравнения для связанных колебательных систем. По аналогии здесь также можно говорить о свободной и вынужденной эволюции операторов $\rho_r(t)$ и $\rho_i(t)$ (рассматривая однородные и неоднородные уравнения). Свободные эволюции декоррелированной части СО и корреляционной поправки происходят независимо друг от друга, при этом “действующими факторами” служат соответственно супероператоры $P(t)\mathcal{L}$ и $Q(t)\mathcal{L}$. Вынужденные эволюции, напротив, происходят самосогласованным образом. Существенно, что в любой момент времени $t > t_0$ корреляционная поправка к СО отлична от нуля, $\rho_i(t) = \Delta_c \rho(t) \neq 0$ даже в отсутствие (по условиям “приготовления”) начальных корреляций в системе ($\Delta_c \rho(t_0) = 0$). Возникающие в вынужденном режиме эволюции корреляции между подсистемами будем называть динамическими.

Подставляя формальное решение второго уравнения системы (9) в правую часть первого уравнения, получим

$$\dot{\rho}_r(t) + iP(t)\mathcal{L}\rho_r(t) = -\int_{t_0}^t d\tau P(\tau)\mathcal{L}\mathcal{G}_Q(t, \tau)Q(\tau) \times \\ \times \mathcal{L}\rho_r(\tau) - iP(t)\mathcal{L}\mathcal{G}_Q(t, t_0)Q(t_0)\rho(t_0), \quad (10)$$

где

$$\mathcal{G}_Q(t, \tau) = \exp_T \left(-i \int_{\tau}^t Q(\tau') \mathcal{L} d\tau' \right) \quad (11)$$

— модифицированный пропагатор, управляющий временной эволюцией начальных и динамических корреляций в системе. Символ $\exp_T(\dots)$ означает упорядоченную по времени операторную экспоненту (об упорядоченных экспонентах см., например, [10]).

Вычисляя шпуры (по переменным подсистемам m и f) от правой и левой частей уравнения (10), получим уравнения эволюции РСО m - и f -подсистем

$$\dot{\rho}^m(t) + i\Omega^m(t)\rho^m(t) = \\ = \int_{t_0}^t d\tau \Phi^m(t, \tau)\rho^m(\tau) + I^m(t), \quad (12)$$

$$\dot{\rho}^f(t) + i\Omega^f(t)\rho^f(t) = \int_{t_0}^t d\tau \Phi^f(t, \tau)\rho^f(\tau) + I^f(t),$$

где

$$\Omega^m(t) = \mathcal{L}^m(t) = \mathcal{L}_m + \langle \mathcal{L}'(t) \rangle_f, \quad (13)$$

$$\langle \mathcal{L}'(t) \rangle_f = \text{Spur}_f \mathcal{L}' \rho^f(t);$$

$$\Omega^f(t) = \mathcal{L}^f(t) = \mathcal{L}_f + \langle \mathcal{L}'(t) \rangle_m, \quad (14)$$

$$\langle \mathcal{L}'(t) \rangle_m = \text{Spur}_m \mathcal{L}' \rho^m(t);$$

$$\Phi^m(t, \tau) = -\text{Spur}_f \mathcal{L}' \mathcal{G}_Q(t, \tau) Q(\tau) \mathcal{L}' \rho^f(\tau); \quad (15)$$

$$\Phi^f(t, \tau) = -\text{Spur}_m \mathcal{L}' \mathcal{G}_Q(t, \tau) Q(\tau) \mathcal{L}' \rho^m(\tau); \quad (16)$$

$$I^m(t) = -i \text{Spur}_f \mathcal{L}' \mathcal{G}_Q(t, t_0) \Delta_c \rho(t_0); \quad (17)$$

$$I^f(t) = -i \text{Spur}_m \mathcal{L}' \mathcal{G}_Q(t, t_0) \Delta_c \rho(t_0). \quad (18)$$

Начальные условия задаются тройкой операторов, отнесенных к моменту времени t_0 [$\rho^m(t_0)$, $\rho^f(t_0)$, $\Delta_c \rho(t_0)$], что в совокупности равносильно заданию $\rho(t_0)$.

Существенно, что уравнения (12) образуют систему самосогласованных уравнений: коэффициенты первого уравнения определяются решениями второго, и наоборот. Единых приемов реше-

ния подобной системы такого рода нелинейных интегро-дифференциальных уравнений с зависящими от времени коэффициентами, по-видимому, не существует.

В случае слабого взаимодействия между подсистемами можно найти приближенные решения итерациями, используя разложения искомых величин в ряды по малым параметрам. В случае сильного взаимодействия можно использовать в качестве нулевого приближения самосогласованного поля (пренебрегая как начальными, так и динамическими корреляциями модифицированных, открытых подсистем). В этом приближении $\rho(t) = \rho^m(t)\rho^f(t)$ в любой момент времени. Влияние корреляционной составляющей $\Delta_c \rho(t)$ можно учесть в том или ином варианте теории возмущений, поскольку, символически, $Q(t)\mathcal{L}' \ll \mathcal{L}'$.

Для нахождения решений однородных и неоднородных уравнений можно воспользоваться иерархией пропагаторов, специфичных для обсуждаемого круга задач. Эти пропагаторы записаны в следующем виде в порядке убывания “старшинства”

$$\mathcal{G}_Q(t, \tau) = \exp_T \left(-i \int_{\tau}^t Q(\tau') \mathcal{L} d\tau' \right);$$

$$\mathcal{G}_Q^0(t, \tau) = \exp_T \left(-i \int_{\tau}^t Q(\tau') \mathcal{L}^0(\tau') d\tau' \right);$$

$$[\mathcal{L}^0(\tau) = \mathcal{L}^m(\tau) + \mathcal{L}^f(\tau)]; \quad (19)$$

$$\mathcal{G}^0(t, \tau) = \exp_T \left(-i \int_{\tau}^t \mathcal{L}^0(\tau') d\tau' \right);$$

$$\mathcal{G}_0(t, \tau) = \exp(-i(\mathcal{L}_m + \mathcal{L}_f)(t - \tau)).$$

Заменяя пропагаторы высших строк ниже расположенными, можно найти в ряде случаев эффективные аппроксимационные схемы решения системы уравнений (12).

Физическая интерпретация коэффициентов уравнений эволюции. Коэффициенты уравнений (12), передаваемые формулами (13)–(18), имеют достаточно сложную аналитическую структуру и, на первый взгляд, трудно интерпретируемые. На самом же деле все они имеют отчетливый физический смысл.

Коэффициенты $\Omega^m(t)$ и $\Omega^f(t)$ имеют смысл супероператоров мгновенных частот квантовых переходов в соответствующих открытых подсистемах. Такая интерпретация связана с тем, что отличные от нуля матричные элементы $\mathcal{L}_m$ (и $\mathcal{L}_f$) равны частотам переходов в свободных подсистемах (напоминаем, что используется система единиц, в которой $\hbar = 1$). Временная зависимость в выражениях (13) и (14) определяется функцией

с-чисел и имеет неоператорный (классический) характер.

Концепция зависящей от времени частоты квантового перехода (“квазичастоты”) является обобщением понятия квазиэнергии. Последнее широко используется в нелинейной оптике (см., например, [11]). Это обобщение не тривиально: можно показать, что недиагональные (в базисе собственных функций оператора H_m) матричные элементы $\Omega^m(t)$ служат источником информации о суперпозиционном составе излучающего состояния молекулы.

Операторы $I^m(t)$, $I^f(t)$ с известной долей условности можно назвать свободными членами уравнений (12). Каков их физический смысл? Для ответа на этот вопрос заметим, что стоящий в выражениях (17) и (18) пропагатор $\mathcal{G}_Q(t, t_0)$ обуславливает эволюцию начальной корреляционной поправки к декоррелированной части СО. Если ввести, по определению, оператор

$$\Delta_c \rho(t|t_0) = \mathcal{G}_Q(t, t_0) \Delta_c \rho(t_0), \quad (20)$$

то каждый свободный член просто сведется к корреляционной поправке для частично усредненного супероператора взаимодействия

$$I^m(t) = \frac{1}{i} \text{Spur}_f \mathcal{L}' \Delta_c \rho(t|t_0) = \frac{1}{i} \langle \Delta_c \mathcal{L}'(t|t_0) \rangle_f, \quad (21)$$

$$I^f(t) = \frac{1}{i} \text{Spur}_m \mathcal{L}' \Delta_c \rho(t|t_0) = \frac{1}{i} \langle \Delta_c \mathcal{L}'(t|t_0) \rangle_m. \quad (22)$$

Таким образом, свободный член является мерой вклада начальной корреляции в процессе эволюции РСО подсистемы.

Супероператоры $\Phi^m(t, \tau)$ и $\Phi^f(t, \tau)$ обычно называют функциями памяти соответствующих подсистем. По существу они являются двухвременными корреляционными функциями операторов $\mathcal{L}'$ и $Q\mathcal{L}'$. Своеобразие этих корреляционных функций – в частичном усреднении, выполненном лишь по переменным одной из подсистем. Заметим, что воздействие супероператора $Q(\tau)\mathcal{L}'$ на декоррелированную часть СО (т.е. на $\rho^f(\tau)\rho^m(\tau)$) приводит к возникновению принципиально нефакторизуемого выражения, которое мы обозначим символом $\sigma(\tau)$, не прибегая здесь к его детализации

$$(Q(\tau)\mathcal{L}')\rho^m(\tau)\rho^f(\tau) = \sigma(\tau). \quad (23)$$

Связывая временную эволюцию оператора $\sigma(\tau)$ с модифицированным пропагатором $\mathcal{G}_Q(t, \tau)$,

$$\sigma(t|\tau) = \mathcal{G}_Q(t, \tau)\sigma(\tau), \quad (24)$$

можно свести подынтегральные члены в уравнениях (12) к некоторым “псевдосредним” супероператора $\mathcal{L}'$, определенным на функциях $\sigma(t|\tau)$,

$$\begin{aligned} \text{Spur}_f \mathcal{L}' \mathcal{G}_Q(t, \tau) Q(\tau) \mathcal{L}' \rho^f(\tau) \rho^m(\tau) &= \\ &= \text{Spur}_f \mathcal{L}' \sigma(t|\tau) = \langle \langle \mathcal{L}'(t|\tau) \rangle \rangle_f, \\ \text{Spur}_m \mathcal{L}' \mathcal{G}_Q(t, \tau) Q(\tau) \mathcal{L}' \rho^m(\tau) \rho^f(\tau) &= \\ &= \text{Spur}_m \mathcal{L}' \sigma(t|\tau) = \langle \langle \mathcal{L}'(t|\tau) \rangle \rangle_m. \end{aligned} \quad (25)$$

Оператор $\sigma(t|\tau)$ служит вероятностной мерой динамической корреляции подсистем в процессе эволюции их состояний. Сами же интегральные члены в уравнениях (12), по существу, суммируют “память” о начальных значениях операторов $\sigma(t|\tau)$, например,

$$\int_{t_0}^t d\tau \Phi^m(t, \tau) \rho^m(\tau) = \int_{t_0}^t d\tau \langle \langle \mathcal{L}'(t|\tau) \rangle \rangle_f. \quad (26)$$

Таким образом, лиувиллев формализм в сочетании с использованием зависящих от времени проекционных операторов приводит к системе (12) связанных самосогласованным образом уравнений эволюции РСО взаимодействующих квантовых подсистем. В совокупности уравнения (12) эквивалентны исходному уравнению Лиувилля–фон Неймана (1). Что же достигнуто ценой усложнения математической структуры уравнений? Это, во-первых, возможность рассмотрения динамики подсистем симметричным образом, возможность сопоставления их свойств как объектов, сохраняющих некоторую индивидуальность, в один и тот же момент времени. Это, во-вторых, возможность учета обратной связи между подсистемами. В-третьих, это – предпосылки развития высокоэффективных приближенных схем решения, пригодных при различной силе связи между подсистемами. Можно отметить и другие важные аспекты: пригодность метода для подсистем в условиях термодинамической неравновесности, нестационарности исходных квантовых состояний (например, световых полей в суперпозиционных состояниях, не имеющих классических аналогов [12]). Известный интерес представляет и связанное с методом расширение круга используемых физических представлений, таких как модуляция, мгновенная частота, динамическая корреляция. Другими словами, обогащение языка обсуждения результатов.

Результаты легко обобщаются и на более сложные случаи, чем рассмотренные в данной работе. В частности, речь может идти о большем числе взаимодействующих подсистем, одинаковых или различных, равновесных или неравновесных, динамических или диссипативных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-5566) и Международного научного фонда (грант 4895-09-25).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mukamel S., Yan Y.J.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 3. P. 1015.
2. *Jiang X.-P., Brumer P.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 9. P. 5833.
3. *Thomas G.F.* // Ibid. 1991. V. 94. № 10. P. 6928.
4. *Yan Y.J., Gillilan R.E., Whitnell R.M. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 10. P. 2320.
5. *Yan Y.J.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2. P. 1094.
6. *Lai W.K., Stenholm S.* // Optics Commun. 1994. V. 104. № 4-6. P. 313.
7. *Крушинский Л.Л., Шорыгин П.П.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 389.
8. *Blum K.* Density Matrix. Theory and Applications. N.Y.: Plenum Press, 1981 (Перевод: Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. М.: Мир, 1983. 247 с.).
9. *Willis C.R., Picard R.H.* // Phys. Rev. A. 1974. V. 9. № 3. P. 1343.
10. *Kubo R.* // J. Phys. Soc. Jap. 1962. V. 17. № 7. P. 1100.
11. *Коварский В.А., Перельман Н.Ф., Авербух И.Ш.* Многоквантовые процессы. М.: Энергоатомиздат, 1985. 160 с.
12. *Yamamoto Y., Haus H.A.* // Rev. Mod. Phys. 1986. V. 58. № 4. P. 1001.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:541.64

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ТИПА ФУЛЛЕРЕНА

© 1996 г. Н. Г. Подосенова

Ассоциация хроматографистов имени М.С. Цвета, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 03.08.94 г.

Представлены результаты экспериментального исследования влияния элютивной силы элюента и трехмерности строения молекул фуллерена на закономерности адсорбции полициклических молекул. Дана интерпретация полученных данных в терминах энергетических параметров адсорбции с использованием корреляционной теории Снайдера. Предложена модель адсорбции трехмерных полициклических молекул, согласно которой параметром, определяющим разделение гомологов фуллерена, является структура сектора поверхности фуллерена. Справедливость модели подтверждена наблюдаемыми совпадениями экспериментальных значений энергии адсорбции и коэффициентов распределения молекул фуллерена с таковыми у молекул аценафтена и антрацена. Показано, что модель хорошо объясняет низкую эффективность разделения гомологов фуллерена с использованием хроматографической системы: полярная неподвижная фаза и неполярная подвижная фаза.

Публикации [1, 2] представили экспериментальные и теоретические доказательства существования и стабильности трехмерных молекул углерода–фуллерена – нового аллотропного состояния углерода. Появление простого способа получения фуллеренов в макроскопических количествах [3] открыло новую эру химии и физики углерода, в которой плоские полициклические молекулы заменяются на трехмерные. Соответственно начаты широкие исследования физических и химических свойств этих необычных молекул (см. обзор литературы [4]).

В данной работе исследованы адсорбционные свойства молекул фуллерена, знание которых имеет большое научное и практическое значения для обоснованного выбора характеристик хроматографической системы, обеспечивающей высокую селективность разделения молекул фуллерена по их гомологическому составу. Особое внимание уделено выяснению влияния трехмерности структуры фуллерена на закономерности элюирования. Ранее в [5, 6] было описано уменьшение адсорбции полициклических молекул, у которых только одна–две функциональные группы были расположены в плоскостях, составляющих угол, отличный от нуля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Закономерности адсорбции полициклических молекул исследовали с использованием хроматографической системы: силикагель (колонна фирмы Water's, длиной 230 мм, диаметром 7 мм, заполненная porasil 60 Å, диаметр частиц 5 мкм, мертвый объем $V_0 = 0.52$ мл, свободный объем $V_f = 1.16$ мл, активность адсорбента 0.83) – гомологический ряд

алканов, различающихся элюирующей силой (ϵ_0) в 4 раза: пентан ($\epsilon_0 = 0$), гептан ($\epsilon_0 = 0.01$), октан ($\epsilon_0 = 0.02$) и декан ($\epsilon_0 = 0.04$). Растворители предварительно высушивали над гидратом окиси кальция и перегоняли. Объем дозирования и масса образцов, вводимых в колонну, не превышали 0.01 мл и 0.01 мг соответственно, что обеспечивало проведение исследования закономерностей адсорбции в условиях линейной изотермы. Объемную скорость элюирования варьировали в пределах 0.2–0.5 мл/мин, что позволяло реализовать условия равновесной адсорбции. Детектирование закономерностей элюирования полициклических молекул осуществляли УФ-спектрометром на длине волны 313 нм (Praha, Laboratori Pistoje LCD).

Объемы удержания (V_R), приведенные в этой работе, являются средними арифметическими трех независимых определений, что позволяет уменьшить погрешность значений V_R (не более 0.5%). Адсорбцию плоских ароматических циклических структур исследовали с использованием образцов бензола, нафталина, аценафтена, антрацена, фенантрена и перилена, однородность гомологического состава которых подтверждена данными инфракрасной спектроскопии. Основные характеристики молекул даны в табл. 1. Исследование адсорбции трехмерных полициклических ароматических структур выполняли с использованием фуллеренов, экстрагированных из сажи, полученной, в свою очередь, методом испарения графита в аргоне по режиму [3]. Исследованный образец имел следующий гомологический состав: $C_{60} : C_{70} : C_{84} : C_{94} = 7 : 2.4 : 0.3 : 0.3$.

Энергетические характеристики (табл. 2) адсорбции плоских структур с высокой степенью

Таблица 1. Исследованные образцы и их характеристики (I – потенциал ионизации)

Образец	Формула	M	d , г/мл (20°C)	$V_m \times 10^3$, мл/моль	$I \times 10^{16}$, Дж
Бензол	C_6H_6	78	9.879	131	14.8
Нафталин	$C_{10}H_8$	128	1.016	190	13
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	154	–	–	12.83
Флюорен	$C_{13}H_{10}$	166	–	–	12.57
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	178	1.25	213	11.9
Бензперилен	$C_{22}H_{16}$	276	–	–	10.88
Фуллерен	C_{60}	720	1.67	630	12.16
Фуллерен	C_{70}	840	1.73	735	11.9
Фуллерен	C_{84}	1008	–	885	–
Фуллерен	C_{94}	1128	–	960	–

Таблица 2. Энергетические параметры молекул

n	S'_0 (2.3 RT)	A'_X (8.5 Å ²)	S''_0 (2.3 RT)	A''_X (8.5 Å ²)	n_a	W_a	m	m'	A''_X
			(рис. 5)		(1a)		(6)	(6a)	
6	1.5	6	1.5	6	6	1	1	1	6
10	2.07	8.1	2.1	7	10	1	1.35	1.3	7.8
12	2.35	9.7	2.3	10	12	1	1.7	–	–
13	2.5	9.95	2.5	10	13	1	1.7	–	–
14	2.64	10.2	2.6	10	14	1	1.7	1.44	9.6
22	2.87	13.3	2.9	13	16	0.73	2.2	–	–
60	20	16.2	2.4	26	12	0.2	4.3	4.3	25
70	24	18.7	2.65	30	15	0.2	5	5	30
84	28.8	22.2	2.8	40	17	0.2	6.7	6	36
94	32.3	24.7	2.9	45	19	0.2	7.5	6.5	40

достоверности могут быть рассчитаны по соотношениям, полученным Снайдером [5]

$$S'_0 = nq - 0.43(n-6)q, \quad (1)$$

$$A'_X = 6 + 0.8(h-6) + q(n-h). \quad (2)$$

Здесь S'_0 – энергия адсорбции адсорбата в единицах $2.3RT$; A'_X – молекулярная площадка, занимаемая молекулой адсорбата на поверхности адсорбента, в единицах 8.5 Å^2 ; n и h – число атомов углерода и водорода в молекуле полициклического углеводорода вида C_nH_h , q – энергия адсорбции атома углеводорода молекулы метилена, равная 0.25 (в единицах $2.3RT$) на силикагеле [5]. Эти адсорбционные параметры могут быть определены также путем интерпретации экспериментальных данных с использованием уравнений корреляционной теории Снайдера [5]

$$\ln K_d = \ln V_a + \alpha(S''_0 - A''_X \epsilon_0), \quad (3)$$

$$K_d = (V_R - V_0)/(V_f - V_0), \quad (4)$$

где V_a – объем моно слоя растворителя, K_d – коэффициент распределения, α – коэффициент активности поверхности адсорбента. Регрессионный анализ зависимости K_d от ϵ_0 позволяет рассчитать величины S''_0 и A''_X . Дисперсия параметров S''_0 и A''_X зависит, согласно теории регрессионного анализа, от дисперсии коэффициента K_d и объема экспериментальных данных (N). В данной работе $N = 4$ (число элюентов, различающихся значениями ϵ_0). В этом случае дисперсии S''_0 и A''_X превышают таковую для K_d не более, чем в 3 раза. В свою очередь, дисперсия K_d определяется дисперсией V_R . Таким образом, дисперсия экспериментальных значений S''_0 и A''_X не превышает 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Влияние числа углеродных атомов на параметры элюирования полициклических структур. На рис. 1 приведены экспериментальные хрома-

тограммы всех исследованных полициклических структур. Видно, что хроматограммы гомогенных плоских полициклических структур унимодальны, а величины удерживаемых объемов каждого пика систематически возрастают с ростом числа атомов углерода в молекуле. Хроматограмма гетерогенного образца фуллерена полимодальна, а значения V_R разрешенных пиков лежат в интервале значений, соответствующих величинам V_R плоских молекул, содержащих 10–14 атомов углерода.

На рис. 2а приведены зависимости коэффициентов распределения всех исследованных полициклических структур от числа атомов углерода в полулогарифмическом масштабе. Видно, что значение K_d плоских молекул возрастает с увеличением n . В то же время величины K_d трехмерных молекул совпадают с величинами K_d плоских молекул, имеющих, как установлено на рис. 1, число атомов углерода 10–14. Полученный результат качественно согласуется с ранее наблюдаемыми закономерностями адсорбции неплоских полициклических молекул. Так, на примере плоских молекул антрацена и неплоского их изомера фенантрена в работах [5, 6] было установлено, что плоские молекулы адсорбата (или молекулы, которые могут принимать плоскую конфигурацию) будут адсорбироваться плоскими поверхностями адсорбента более сильно (высокие значения K_d и V_R), чем соответствующие неплоские изомеры.

Наблюдаемая корреляция значений K_d плоских и трехмерных молекул позволяет предполагать, что адсорбция осуществляется не всей поверхностью адсорбата, а лишь некоторой ее частью, содержащей 2–3 ароматических шестичленных кольца, что будет соответствовать числу атомов углерода 10–14. При этом энергетические характеристики адсорбции трехмерных молекул фуллерена на силикагеле будут лежать в интервале значений таковых, отвечающим соответствующим плоским молекулам. Это предположение подтверждается характером зависимости коэффициента распределения от потенциала ионизации (I) [6, 7] всех исследованных образцов. Из рис. 2б видно, что с уменьшением значения I молекул, сопровождающим рост размера молекул и числа атомов углерода, наблюдается увеличение K_d . При этом прослеживается единая зависимость K_d-I как для плоских молекул, так и для трехмерных молекул фуллерена. Из рис. 2б и табл. 1 видно, что значения K_d молекул C_{60} и C_{70} совпадают со значениями K_d плоских молекул, имеющих соответственно равные значения потенциалов ионизации.

Корреляция между потенциалом ионизации и энергией адсорбции полициклических молекул,

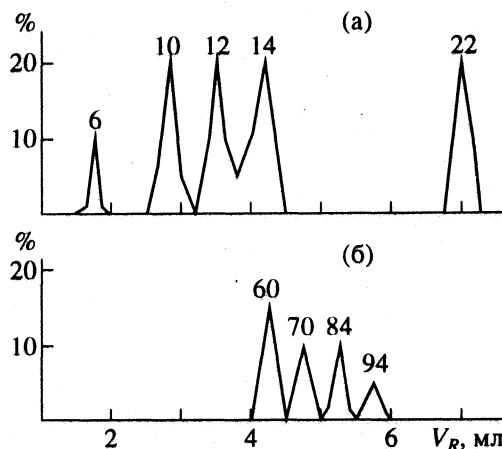


Рис. 1. Экспериментальные хроматограммы молекул плоских (а) и трехмерных полициклических молекул (б). Цифры соответствуют числу атомов углерода в молекулах. Хроматография выполнена с использованием системы Porasil 60 Å (230 мм, диаметр 7 мм) – гептан, скорость элюирования 0.5 мл/мин, температура 23°C, объем дозирования 10^{-2} мл.

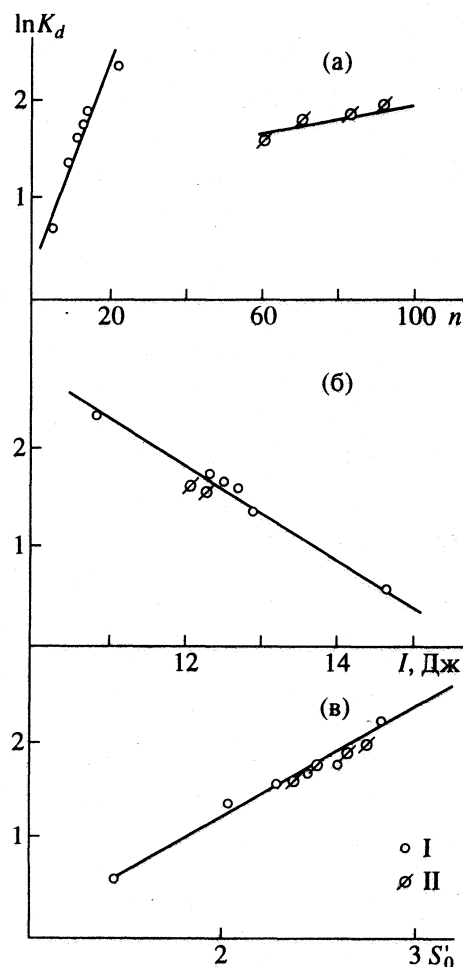


Рис. 2. Зависимости величин K_d плоских (I) и трехмерных (II) полициклических молекул от числа атомов углерода (а), потенциала ионизации (б) и их энергии адсорбции (в). Хроматографическая система аналогична рис. 1.

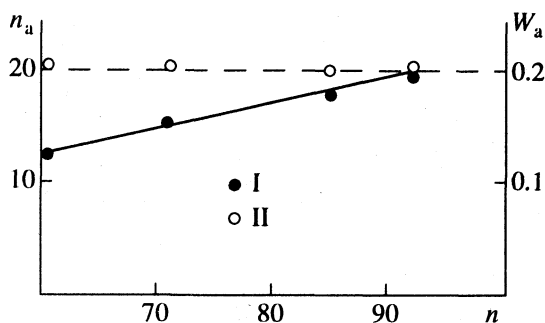


Рис. 3. Зависимости числа атомов углерода, участвующих в одном акте адсорбции (I), и их массовых долей (II) от полного числа атомов углерода в молекуле гомологов фуллерена.

описанная в многочисленных работах и обзорах [5], а также экспериментальные закономерности изменения K_d с I (рис. 2б) позволяют предполагать, что энергия адсорбции трехмерных молекул фуллерена на силикагеле определяется не числом атомов углерода в молекуле, а ее потенциалом ионизации. В соответствии с рис. 2б, она будет близка к таковой плоских молекул нафталина и антрацена.

На рис. 2в представлена зависимость экспериментальных значений K_d плоских полициклических молекул от их энергии адсорбции (S'_0), рассчитанной по формуле (1). Видно, что зависимость K_d – S'_0 в полулогарифмическом масштабе для всех плоских структур носит линейный характер. При этом, как следует из рис. 2в, значения $\ln K_d$ трехмерных молекул фуллерена C_{60} и C_{70} соответствуют значениям S'_0 плоских молекул нафталина и антрацена.

Все экспериментальные закономерности адсорбции трехмерных молекул и результаты их анализа в терминах энергии адсорбции позволяют предполагать, что адсорбция трехмерной молекулы осуществляется некоторой частью ее поверхности, содержащей n_a атомов углерода. Их число и массовая доля (W_a) могут быть рассчитаны с использованием формулы (1), решенной относительно n_a

$$n_a = 1.75S'_0/q - 4.5, \quad W_a = n_a/n_f. \quad (1a)$$

Здесь n_f – полное число атомов в молекуле фуллерена. Результаты расчета величин n_a и W_a приведены в табл. 3 и на рис. 3. Они были получены с использованием формулы (1a) и величин таковых для плоских молекул с тождественными значениями K_d . При расчете W_a предполагали, в соответствии с результатами [8], что разрешенные на хроматограмме фуллерена пики соответствуют молекулам, содержащим 60 (1), 70 (2), 84 (3) и 94 (4) атомов углерода. Из рис. 3 видно, что значения n_a совпадают с таковыми, следующими из анализа зависимостей K_d – n , K_d – I плоских и трехмерных молекул (рис. 2а, 2б). Такое совпадение подтверждает сделанный ранее вывод об определяющей роли в адсорбции трехмерной молекулы только сектора ее поверхности. При этом, как следует из рис. 3, массовые доли адсорбированных атомов углерода не зависят от полного числа атомов углерода в молекуле фуллерена.

Таким образом, проведенные исследования показали, что основная особенность адсорбции трехмерных полициклических молекул состоит в том, что она осуществляется не всей, а только некоторой частью поверхности молекулы. Эти результаты позволили предполагать, что параметрами, определяющими энергию взаимодействия, будут число атомов углерода, содержащихся в не-

Таблица 3. Хроматографические характеристики полициклических молекул

n	V_R , мл	K_d	R_s	V_R , мл	K_d	R_s	V_R , мл	K_d	R_s
	пентан			октан			декан		
6	1.72	1.94		1.57	1.7		1.42	1.46	
10	2.96	3.93	4.8	2.55	3.28	4	2.36	2.97	3.6
12	3.9	5.47	4	3.26	4.42	2.8	2.66	3.45	1.2
13	4.66	6.68	2.8	3.82	5.32	2.4	3.1	4.15	2
14	5.58	8.17	4	4.44	6.33	2.4	3.6	4.94	2
22	7.03	10.5	5.6	5.35	7.82	4	4.1	5.8	2
60	4.24	6		2.9	3.85		2.05	2.46	
70	5	7.25	4.8	2.94	3.9	0.2			
84	5.9	8.74	3.6	3.1	4.15	0.4			
94	6.65	9.9	2.8						

котором секторе молекулы, и структура их организации. Последняя, в свою очередь, является функцией геометрических размеров и формы трехмерной молекулы, а также ее ориентации относительно поверхности адсорбента. Интересно отметить, что описанные закономерности также характерны и для адсорбции плоской молекулы перилена: из зависимости K_d - n (рис. 2а) видно, что экспериментальные величины K_d совпадают с таковыми для структур, содержащих значительно меньшее число атомов углерода. В то же время зависимости K_d - I и K_d - S_0' хорошо совмещаются для всех плоских и трехмерных полициклических структур. Полученный результат указывает на "неплоскостность" молекулы фуллерена.

Влияние элюирующей силы элюента на адсорбцию плоских и трехмерных полициклических молекул. На рис. 4 приведены хроматограммы фуллерена, полученные элюированием растворителями разной элюирующей силы. Видно, что форма хроматограмм и ее параметры претерпевают значительные изменения с ростом величины ϵ_0 . Так, хроматограмма образца, элюируемого пентаном, имеет четыре пика, а деканом – один. Соответственно значительные изменения претерпевают и параметры V_R , K_d , а также эффективность разрешения компонент R_s , равная, согласно теории хроматографии [5],

$$R_s = 2(V_{Ri} - V_{Ri+1})/(\Delta V_i + \Delta V_{i+1}), \quad (5)$$

где ΔV_i и ΔV_{i+1} – ширина пика у основания хроматограммы. Из табл. 3 видно, что наименьшие значения V_R , K_d и R_s имеют молекулы фуллерена при элюировании их деканом ($\epsilon_0 = 0.04$), а наибольшие – пентаном ($\epsilon_0 = 0$). Приведенные закономерности имеют не только практическое, но и научное значение, так как они одновременно выявляют значение элюирующей силы элюента, обеспечивающего высокую эффективность разрешения, и позволяют провести расчеты энергетических характеристик адсорбции молекул фуллерепа с адсорбентом с использованием корреляционной теории Снайтера [5].

На рис. 5 приведены экспериментальные зависимости величин K_d от элюирующей силы элюента (ϵ_0) для всех изученных образцов. Видно, что с ростом ϵ_0 наблюдается уменьшение K_d всех исследованных полициклических структур. При этом наклон зависимости K_d трехмерных молекул значительно больше таковых для плоских структур. Численные значения параметров этих прямых, согласно уравнению (3), равны значениям S_0'' и A_X'' (нм) и приведены в табл. 2. Из табл. 1, 2 и 3 видно, что значения S_0'' всех плоских полицикли-

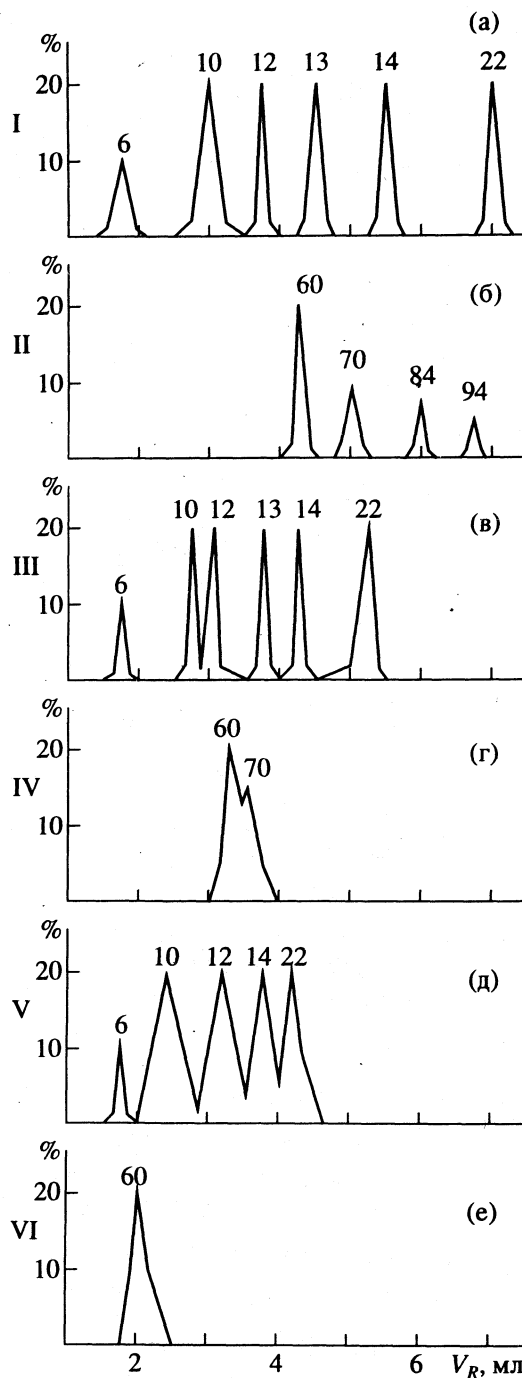


Рис. 4. Экспериментальные хроматограммы плоских (а, в, д) и трехмерных (б, г, е) полициклических молекул, полученные с использованием подвижной фазы: пентан (I, II), октан (III, IV) и декан (V, VI). Условия хроматографии аналогичны рис. 1.

ческих структур возрастают с ростом числа атомов углерода, удерживаемого объема молекул адсорбата и их коэффициентов распределения. Одновременно они хорошо совпадают с величинами S_0' , рассчитанными по формуле (1). В то же время, как следует из табл. 2 и 3, значения S_0''

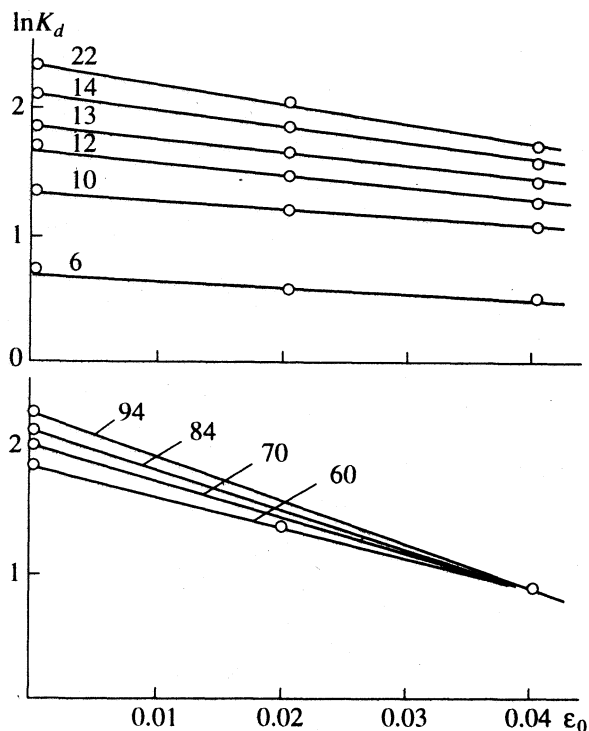


Рис. 5. Зависимости величин K_d от элюирующей силы растворителя. Условия элюирования совпадают с указанными на рис. 1. Цифры соответствуют числу атомов углерода в молекулах адсорбата.

трехмерных молекул также возрастают с ростом n , V_R и K_d молекул, но отличаются более, чем в 10 раз от рассчитанных по формуле (1) значений S_0' для всей молекулы.

Наилучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных величин S_0' достигается при использовании предположения, что в акте адсорбции участвуют не все атомы углерода, а лишь $n_a(W_a)$ атомов углерода, т.е. S_0'' определяется числом атомов углерода (n_a), участвующих в адсорбции, и тогда формула (1) справедлива. Этот результат подтверждает достоверность принятого предположения об определяющей роли в адсорбции трехмерной молекулы только некоторой части атомов углерода молекулы. В соответствии с формулой (4), экспериментальные зависимости $K_d-\epsilon_0$ также позволили рассчитать значение другого энергетического параметра адсорбции — A_X'' .

Согласно корреляционной теории Снайдера, A_X'' равна площади, занимаемой молекулой адсорбата на поверхности адсорбента. Так как при адсорбции молекулы адсорбата вытесняют молекулы элюента с поверхности адсорбента, то их отношение A_X/A_s характеризует число центров

на адсорбенте, занимаемых молекулой адсорбата. Величина A_X , таким образом, характеризует вклад конкурентной адсорбции в энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Величина A_X равна тангенсу угла наклона зависимости $K_d-\epsilon_0$, для всех исследованных структур. Значения A_X' и A_X'' приведены в табл. 2. Видно, что A_X'' плоских молекул возрастает с ростом n и хорошо совпадают с A_X' , рассчитанными по формуле (2). В то же время для A_X'' трехмерных молекул не наблюдается подобного совпадения между экспериментальными значениями A_X'' и A_X' , рассчитанными по формуле (2), как для всей молекулы, так и для её части, соответствующей структуре, содержащей n_a атомов углерода. Так, рассчитанные A_X' для структуры, содержащей n_f атомов углерода, превышает экспериментальные A_X'' , а для структуры, содержащей n_a атомов углерода, ниже A_X'' экспериментальных. При этом видно, что A_X'' трехмерных молекул больше A_X'' плоских примерно в 3 раза, несмотря на то, что значения их S_0'' совпадают с S_0'' молекул фуллерена. Все это позволяет предполагать, что формула (2), полученная для плоских полициклических ароматических молекул, неприменима к трехмерным молекулам. В то же время экспериментальные значения A_X'' возрастают с величинами V_R пиков, разрешенных на хроматограмме фуллерена (рис. 1), и одновременно коррелируют с изменениями размеров и форм молекул, сопровождающими рост числа атомов углерода. Поэтому различие экспериментальных A_X' и расчетных A_X' значений может иметь строгий физический смысл, обусловленный влиянием трехмерности молекул фуллерена на конкурентную адсорбцию молекул фуллерена и элюента с плоской поверхностью адсорбента, покрытого монослоем последнего.

В соответствии с корреляционной теорией Снайдера, число молекул элюента (m), замещенных плоской молекулой адсорбата, адсорбированного поверхностью адсорбента, описывается соотношением:

$$m = A_X/A_s. \quad (6)$$

В случае трехмерных молекул можно предполагать, что число замещаемых молекул элюента равно числу молекул фуллерена, содержащихся в

вытесненном ими объеме элюента. Это число m' описывается соотношением

$$m' = V_{mf}/V_{ms}, \quad V_{mf} = M/d, \quad A_X''' = m'A_s, \quad (6a)$$

где V_{mf} , V_{ms} – объемы молекул адсорбата и элюента ($\text{\AA}^3$) или их молярные объемы ($\text{см}^3/\text{моль}$), M – молекулярная масса молекулы, d – плотность ($\text{г}/\text{см}^3$). Результаты расчета величин m' молекул C_{60} и C_{70} в системе porasil 60 $\text{\AA}$ – гептан по формуле (6a) приведены в табл. 2. Видно, что экспериментальные значения A_X'' близки к таковым, рассчитанным по формуле (6a), учитывающей трехмерность молекул фуллерена. Наблюдаемое согласие экспериментальных и рассчитанных величин указывает, что отношение молярных объемов молекул адсорбата и элюента (но не отношение их молярных площадок в формуле (6)) является параметром, определяющим энергию взаимодействия и величину K_d молекул фуллерена. Одновременно уравнение (6a) предсказывает зависимость величин A_X от M и d молекул адсорбата, в отличие от корреляционной теории Снайдера.

Селективность разделения трехмерных молекул фуллерена по гомологическому составу методом адсорбционной хроматографии. Знание величин S_0'' и A_X'' позволяет решить обратную задачу хроматографии – априори рассчитать селективность хроматографической системы и определить область допустимых значений (ОДЗ) элюирующей силы элюента или их смеси, обеспечивающих заданное разрешение полос. В основе анализа лежит известное соотношение [5], связывающее селективность системы (α) с разностью энергий адсорбции компонент (ΔS_0) и разностью площадей, занимаемых молекулами гомологов на поверхности адсорбента (ΔA_X)

$$\ln \alpha = \ln(K_{d1}/K_{d2}) = \alpha(\Delta S_0 - \varepsilon_0 \Delta A_X). \quad (7)$$

Здесь K_{d1} , K_{d2} – коэффициенты распределения молекул гомологов, содержащих различное число атомов углерода. Тогда разделение происходит с заданной селективностью или заданным разрешением, если значение ε_0 находится в области ОДЗ

$$\varepsilon_0 < (\Delta S_0 - \ln \alpha / \alpha) / \Delta A_X, \quad (7a)$$

$$\Delta S_0 = S_{01} - S_{02}, \quad \Delta A_X = A_{X1} - A_{X2}.$$

Применяя формулы (7) и (7a) к анализу экспериментальных данных табл. 2, получаем, что верхний предел селективности разделения молекул C_{60} и C_{70} достигается при использовании элюента с элюентной силой $\varepsilon_0 = 0$ и разделения молекул C_{60} и C_{70} не происходит при $\varepsilon_0 = 0.06$. Такой узкий интервал значений ε_0 обусловлен тем, что адсорб-

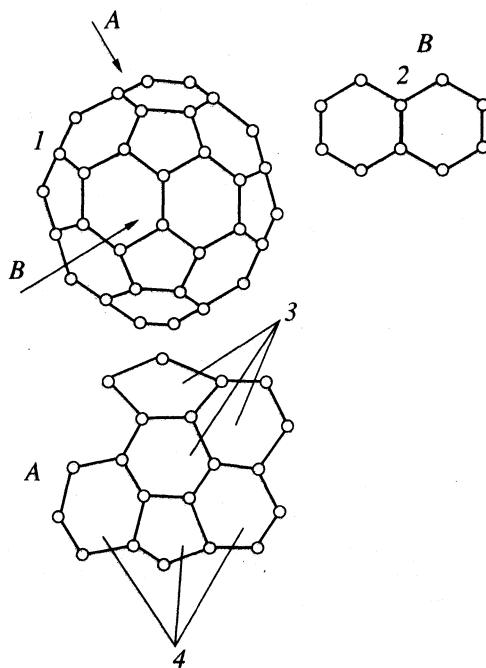


Рис. 6. Структура молекулы C_{60} (1) и проекции сектора ее поверхности на плоскости. Стрелки А и В соответствуют направлению проекции, 2–4 соответствуют возможным структурам плоских молекул: нафталин, аценафтен, флуорен соответственно.

ция фуллеренов поверхностью силикагеля контролируется конкурентной адсорбцией молекул адсорбата и элюента. Последняя описывается вторым слагаемым в уравнении (7), а именно ($\alpha \varepsilon_0 \Delta A_X$), из которого следует, что различие значений ΔA_X (табл. 2) компенсирует малые изменения величин ΔS_0 в ряду гомологов.

К дополнительному снижению селективности приводит зависимость адсорбции молекул от положения центров сорбции в молекуле. В случае трехмерных молекул она, главным образом, определяется структурой сектора поверхности, непосредственно взаимодействующего с плоской поверхностью адсорбента. Влияние геометрической формы молекул фуллерена на структуру сектора рассмотрено на рис. 6 путем анализа их различных проекций поверхности молекулы на плоскость адсорбата. Видно, что на поверхности C_{60} могут быть выделены следующие плоские полициклические структуры, различающиеся числом атомов углерода: бензол ($n = 6$), нафталин ($n = 10$), аценафтен ($n = 12$). В результате величина K_d такой молекулы может изменяться в пределах 1.9–6.7. Вследствие симметрии молекул C_{60} все структуры в значительной степени равновероятны. Из экспериментальных данных табл. 2 следует, что K_d образца C_{60} совпадают с K_d аценафтена, т.е. энергия адсорбции равна таковой для этих

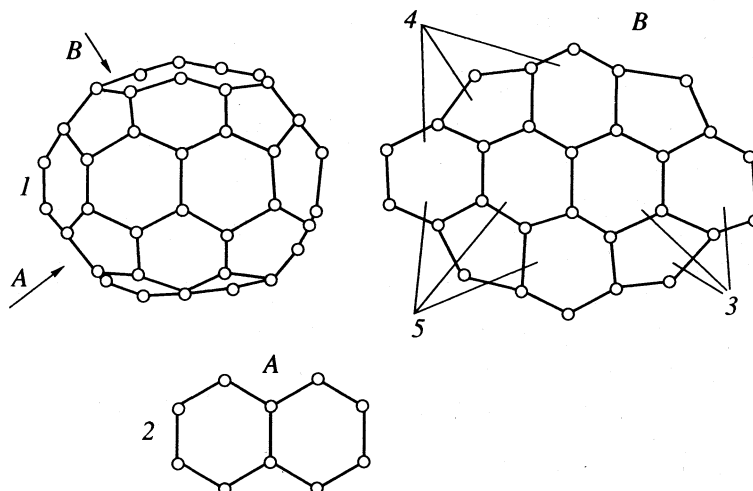


Рис. 7. Структура молекулы C_{70} (I) и проекции сектора ее поверхности на плоскости. Стрелки A и B соответствуют направлению проекции, 2–5 соответствуют возможным структурам плоских молекул: нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен соответственно.

структур. Этот вывод указывает, что взаимодействие молекулы C_{60} с адсорбентом наиболее вероятно осуществляется сектором ее поверхности, имеющего структуру аценафтена.

На поверхности молекулы C_{70} кроме названных структур для молекулы C_{60} также могут быть выделены полициклические структуры типа антрацена, фенантрена, содержащие большее число атомов углерода ($n = 14$) и имеющие соответственно большие значения K_d (рис. 7). В результате молекулы C_{70} могут элюировать в той же хроматографической системе со значениями K_d в интервале 1.9–8.2. Таким образом, молекулы C_{70} , ориентированные к плоскости адсорбента структурой с $n \leq 12$, будут элюировать с K_d , равными K_d молекулы C_{60} , а молекулы, ориентированные структурами с $n = 14$, будут элюировать с большими K_d (примерно равными K_d антрацена). Последние равны значениям K_d второго пика. Если провести аналогичный анализ структур проекций молекул C_{84} и C_{94} , имеющих, согласно [9], еще более вытянутую форму и более плоские боковые поверхности, то кроме всех названных выше структур также могут быть выделены структуры, содержащие еще большее число атомов углерода: $n = 22$. Однако присутствие на поверхности любого гомолога подобных структур, элюирующих с близкими значениями V_R и K_d , приводит к затруднению разделения трехмерных молекул по их гомологическому составу и соответственно к уменьшению селективности.

Проведенные экспериментальные исследования были направлены на изучение закономерностей разделения трехмерных молекул по адсорбционному механизму и позволили обнаружить

две отличительные особенности элюирования трехмерных полициклических молекул в хроматографической системе силикагель–алканы: 1) адсорбция таких молекул осуществляется частью поверхности молекулы, массовая доля которых в пределах принятой калибровки не зависит от числа атомов углерода в молекуле гомолога; 2) число молекул элюента, замещаемых молекулой гомолога, определяется соотношением молярных объемов адсорбата и элюента, а не соотношением площадей, занимаемых этими молекулами на поверхности адсорбента.

Первая особенность, как подробно было рассмотрено выше, обуславливает более низкие значения энергии адсорбции, чем предсказывает соотношение Снайдера, полученное для плоских полициклических молекул. Вторая особенность обуславливает большее число центров адсорбции, замещаемых молекулами адсорбата на поверхности адсорбента, чем предсказывает теория Снайдера, и одновременно объясняет более сильное влияние элюирующей силы элюента на величину K_d . Все названные особенности прогнозируют более слабую адсорбцию и более низкую селективность разделения трехмерных молекул по сравнению с плоскими полициклическими молекулами. Кроме того, установлено, что дополнительное снижение селективности разделения гомологов обусловлено тем, что оно осуществляется не по гомологическому составу, т.е. полному числу атомов углерода, а по числу последних, содержащихся в секторе поверхности трехмерной молекулы, которой она ориентирована к центрам адсорбции адсорбента. Практическая значимость исследования состоит в том, что оно научно обос-

новывает необходимость разделения гомологов в аналитическом и препаративном масштабах по эксклюзивному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brein S.C. et al. // Nature. 1986. V. 318. P. 102.
2. Palmer H., Shelef M. Chemistry and Physics of Carbon. N.Y.: Marcel Dekker, 1967. V. 4. P. 85.
3. Kratchmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
4. Kroto H.W., Allaf A.W., Balm S.P. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 1213.
5. Snyder L.R. Principles of Adsorption Chromatography. N.Y.: Marcel Dekker, 1970.
6. Jinno K., Kawasaki K. // Chromatographia. 1983. V. 17. P. 445.
7. Huffman D.R. // Physics Today. 1991. № 10. P. 22.
8. Aijie H., Alvares M.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 94. P. 8830.
9. Fowler P.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. P. 2073.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.128

МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ АДсорбЦИИ НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ С УЧЕТОМ ЛАТЕРАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ

© 1996 г. Ю. К. Товбин

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 25.08.94 г.

Показано, что увеличение точности описания равновесного распределения латерально взаимодействующих молекул на неоднородных поверхностях связано с увеличением точности учета эффектов корреляции взаимодействующих молекул и с учетом влияния расположения адсорбционных центров разного типа на их распределение. Адсорбция молекул рассмотрена в модели решеточного газа. Предложены модификации матричного метода для приближенного расчета равновесных и кинетических характеристик адсорбции, а также фрагментный метод расчета этих характеристик.

Модель решеточного газа широко используется в теории адсорбции [1–10]. С ее помощью относительно несложно можно получить выражения для любых термодинамических и кинетических характеристик адсорбции и рассчитать их для любых степеней заполнения поверхностей. Реальные адсорбенты как правило неоднородны и для достаточно точного описания процесса адсорбции необходимо совместно учитывать неоднородность поверхности и латеральные взаимодействия молекул адсорбата. В настоящее время основными способами расчета характеристик адсорбции являются кластерный метод [8, 11], позволяющий получить замкнутые системы уравнений в различных приближениях (среднего поля, квазихимическом, суперпозиционном и т.д.), и численный метод Монте-Карло [6, 12]. В данной работе кратко обсуждаются проблемы теории адсорбции и предлагаются подходы для повышения точности описания адсорбционных характеристик на неоднородных поверхностях.

В случае равновесного распределения N_a молекул на N узлах поверхности полная нормированная функция распределения имеет вид

$$\theta_N^l(\{\gamma_f^i\}) = \exp[-\beta E_l(\{\gamma_f^i\})]/Q, \quad (1)$$

$$Q = \sum_{l=1}^B \exp[-\beta E_l(\{\gamma_f^i\})],$$

где l – индекс, характеризующий конкретную конфигурацию N_a молекул на поверхности, эта конфигурация представляется как список состояний занятости узлов молекулами i с помощью величин γ_f^i , $1 \leq f \leq N$, i – сорт молекулы, $1 \leq i \leq s$, s – число различных состояний занятости узла,

включая вакансии $i = s$: $\gamma_f^i = 1$, если в узле находится молекула сорта i , иначе $\gamma_f^i = 0$; $E_l(\{\gamma_f^i\})$ – полная энергия системы в конфигурации l (число конфигураций системы равно $B = s^N$); Q – статистическая сумма системы. Энергия

$$E_l(\{\gamma_f^i\}) = E_l^1(\{\gamma_f^i\}) + E_l^2(\{\gamma_f^i\}),$$

$$E_l^1(\{\gamma_f^i\}) = - \sum_{f,i}^{N,s} \beta^{-1} \ln(a_f^i P_i)^{1/m_i} \gamma_f^i, \quad (2)$$

$$E_l^2(\{\gamma_f^i\}) = - \sum_{f,g} \sum_{i,j} \varepsilon_{fg}^{ij}(r) \gamma_f^i \gamma_g^j / 2,$$

$$a_f^i = (F_f^i)^{m_i} \beta \exp(\beta Q_f^i) / F_i^\circ,$$

где $E_l^1(\{\gamma_f^i\})$ – одночастичный вклад в энергию системы, обусловленный взаимодействием молекул с поверхностью, a_f^i и Q_f^i – локальная константа адсорбции Ленгмюра и теплота адсорбции молекул i на узле с номером f , F_f^i и F_f° – внутренние статистические суммы адсорбата i на узле f и молекулы i_m в газовой фазе, m_i – степень диссоциации молекулы i_m , P_i – парциальное давление компонента i , $\beta = 1/kT$.

Вклад латерального взаимодействия описывается через $E_l^2(\{\gamma_f^i\})$, $\varepsilon_{fg}^{ij}(r)$ – параметр парного взаимодействия частиц i и j , находящихся на узлах f и g на расстоянии r . В решеточной модели расстояния удобно измерять в номерах координационных сфер, $1 \leq r \leq R$, R – радиус действия потенциала. На неоднородной поверхности молекуляр-

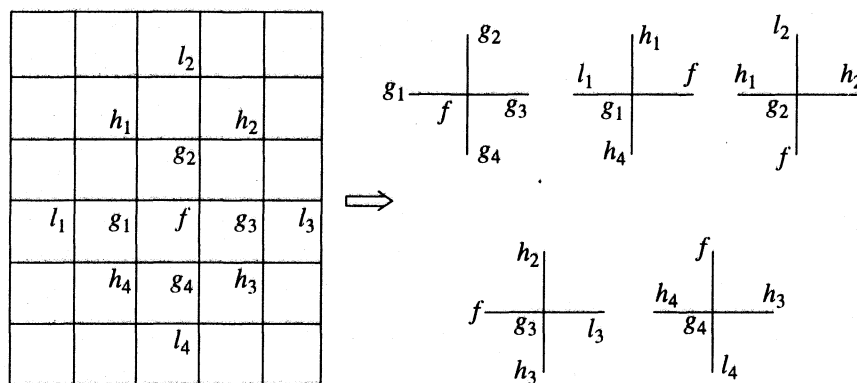


Рис. 1. Отображение фрагмента решетки на кластеры с одним центральным узлом и ближайшими соседями для $R = 1$: узлы g, h, l – первые, вторые и третьи соседи центрального узла f . Состояние занятости любого центрального узла с номером f зависит от типа этого узла и от состояний занятости соседних узлов g (с молекулами которых взаимодействует центральная молекула f). Состояние занятости узлов g в свою очередь зависит от их типов и от состояний занятости своих соседей h , в том числе, включая узел f , с которого начали отсчет, и так далее. В результате вероятность нахождения молекул на конкретных узлах зависит не только от их типов, но и от типов соседних (первых, вторых и т.д.) узлов.

ные параметры a_f^i и $\epsilon_{fr}^{ij}(r)$ могут зависеть от типов узлов. Для простоты ограничимся случаем однокомпонентной адсорбции ($s = 2$): $i = A$ – узел занят и $i = v$ – узел свободен, $a_f^v P_v = 1$. Точное решение задачи о распределении взаимодействующих молекул даже на однородной поверхности возможно только в редких ситуациях [13, 14], поэтому используют приближенные методы.

Кластерный метод (КМ) основан на анализе локальных конфигураций молекул на некотором “центральной” участке поверхности и его окружении. Вся поверхность разбивается на три области: центральную, содержащую центральный кластер, переходную, содержащую ближайшее окружение центрального кластера (ширина переходной области определяется величиной R) и остальную часть поверхности, с которой центральные молекулы не взаимодействуют. В качестве центральных обычно использовались один или два узла. Для конкретного состояния центральных узлов кластера l_k и конкретного состояния окружения l_0 в КМ используется следующее выражение для вероятностей этих конфигураций:

$$\theta(l_k, l_0) = \text{const}(l_0) \exp[-\beta E(l_k, l_0)] / Q, \quad (3)$$

где $E(l_k, l_0)$ – полная энергия центрального кластера, отражающая одночастичные вклады центральных молекул и их латеральные взаимодействия между собой и с молекулами окружения. Эти вклады даются соответствующими слагаемыми (2), где индексы узлов f относятся к центральным узлам кластера, а узлы g представляют узлы, с которыми взаимодействуют центральные узлы, включая их взаимодействие между собой, если число центральных узлов равно или более двух. Величина $\text{const}(l_0)$ в (3) не зависит от состояния центрального кластера и это позволяет связать функции $\theta(l_k, l_0)$

с энергиями $E(l_k, l_0)$, рассматривая попарные отношения (3) для разных l_k при каждом значении l_0 , исключая неизвестные величины Q и $\text{const}(l_0)$. В результате получается точная, но незамкнутая система уравнений для функций (3). Последовательно рассматривая все узлы поверхности в качестве центральных (см. схему на рис. 1) и вводя единый способ замыкания систем уравнений для всех узлов, можно получить единую систему уравнений для всей поверхности. Такой способ позволяет описывать любой тип неоднородности поверхности [8, 11, 15].

При построении аппроксимаций важное значение имеет учет эффектов корреляции между положениями латерально взаимодействующих молекул и учет влияния способа расположения узлов разного типа на характер распределения этих молекул. Первый фактор является “традиционным” в задачах многих тел [2–6, 8], а второй – является “специфическим” для неоднородных систем. Он легко поясняется на примере, приведенном на рис. 1. В зависимости от того, насколько точно учитывается влияние соседних узлов на распределение молекул, будут различаться точности описания характеристик адсорбции [8, 15, 16]. Таким образом, топография неоднородной поверхности играет важную роль и она должна быть отражена в моделях как можно более полно. Парные функции распределения не позволяют достаточно точно учесть топографию поверхности, поэтому ранее было предложено использовать кластерные функции распределения и фрагментное описание неоднородных поверхностей [11, 15–17]. При кластерном описании частично сохраняется информация о локальной топографии решетки для $r \leq R$, но полностью теряется связность решетки для $r > R$. При фрагментном описании поверхности полностью сохраняется топография решетки на рассматриваемом фрагменте, однако его размеры

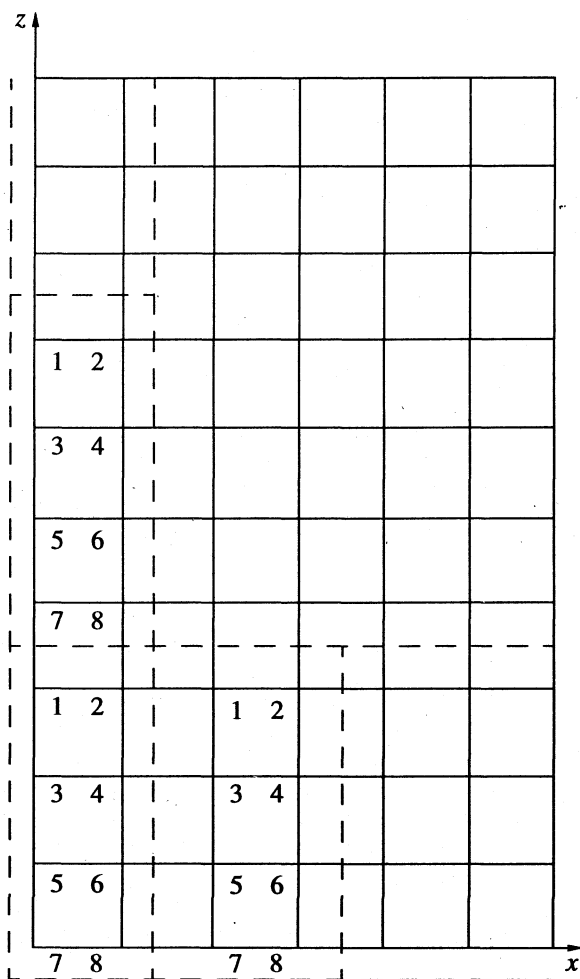


Рис. 2. Участок (фрагмент) поверхности, состоящий из восьми узлов, который с помощью операций трансляции "заполняет" всю поверхность.

ограничены возможностями численного решения замкнутых уравнений в каком-либо приближении (квазихимическом или среднего поля, например). Размер фрагмента может составлять несколько сотен узлов. На фрагментах 10×10 – 20×20 можно рассматривать многие примеры топографий неоднородных поверхностей. Однако точность используемых приближений учета латеральных взаимодействий остается не до конца выясненной.

Метод Монте-Карло (ММК) позволяет исследовать участки поверхности, содержащие от $N_{\text{МК}} \sim 10^4$ до 10^6 узлов. Это число не является макроскопическим, но оно достаточно большое, чтобы результаты, получаемые данным методом, считались практически точными. Указанные значения $N_{\text{МК}}$ позволяют исследовать многие типы топографий неоднородных поверхностей. Однако и этот метод в ряде случаев может приводить к артефактам. Например, в работе [18] получен дополнительный пик термодесорбционного спектра, который отсутствует, если использовать

КМ [9, 19] или матричный метод [20]. Этот артефакт обусловлен сложностью достижения в ММК равновесного распределения молекул по поверхности в области фазового перехода упорядочения. Корректное описание кинетики десорбции молекул в случае их упорядоченного распределения требует больших временных затрат. Метастабильные состояния систем в ММК могут реализовываться в случае разных фазовых переходов даже на однородных поверхностях, и их отсутствие необходимо контролировать специальными методами [6, 12]. На неоднородных поверхностях вероятность существования метастабильных состояний возрастает вследствие локальных неоднородностей. Поэтому помимо ММК следует использовать иные методы расчета адсорбционных характеристик, чтобы оценить достоверность получаемых результатов.

Одним из таких методов может служить матричный метод (ММ) [3, 21–23]. Возможность применения ММ связана с возможностью существования на поверхности периодически повторяющегося в одном направлении (например, вдоль оси x на рис. 2) участка поверхности размера $N_{\text{ММ}}$. Статистическая сумма (1) в ММ представляется в виде

$$Q = \sum_{\delta_1} (P_{\delta_1 \delta_1})^m \equiv \text{Sp}(P_{\delta_1 \delta_1})^m,$$

$$P_{\delta_k \delta_{k+1}} = \exp[-\beta(E_{\delta_k} + E_{\delta_k \delta_{k+1}})],$$

$$E_{\delta_k} = -\sum_{f,i}^{N,s} \beta^{-1} \ln(a_f^i P_i)^{1/m_i} - \sum_{f,g} \sum_{i,j} \epsilon_{fg}^{ij}(r)/2, \quad (4)$$

$$E_{\delta_k \delta_{k+1}} = -\sum_{f,g} \sum_{i,j} \epsilon_{fg}^{ij}(r)/2,$$

где δ_k – номер конфигурации k -го участка, $P_{\delta_k \delta_{k+1}}$ – элемент матрицы перехода между конфигурациями повторяющихся участков, каждый из которых содержит в полосе число рядов $L = N/m$; m – число повторяющихся участков в полосе, содержащей N узлов; макроскопическому объекту отвечает условие $m \Rightarrow \infty$. На рис. 2 участок поверхности ($N_{\text{ММ}} = 8$) транслируется в направлении x , он формирует полосу, состоящую из $L = 4$ рядов. Для $s = 2$ число конфигураций $B = 2^{N_{\text{ММ}}}$, $1 \leq \delta_k \leq B$, $\delta_{m+1} = \delta_1$. Символ $\text{Sp} P^m$ означает шпур – сумму диагональных элементов матрицы перехода в степени m ; E_{δ_k} – полная энергия участка k в конфигурации δ_k , индексы f и g нумеруют узлы участка k ; $E_{\delta_k \delta_{k+1}}$ – энергия латерального взаимодействия молекул в соседних участках k (индексы f) и $k+1$ (индексы g), находящихся в конфигурациях δ_k и δ_{k+1} соответственно.

Матричный метод позволяет одновременно учесть неоднородность узлов поверхности и латеральные взаимодействия адсорбата. В работе [24] рассматривалась регулярная последовательность узлов двух типов на цепочке, а в работе [25] – три соседние цепочки, каждая состоящая из узлов одного типа, моделировали ступень на поверхности. Расчеты в ММ, проведенные для однородной поверхности показали, что полоса из четырех рядов ($N_{\text{ММ}} = 4$) достаточно хорошо описывает термодинамические характеристики бесконечно широкой полосы, в частности отличия от результатов для $N_{\text{ММ}} = 8$ составляют порядка 1% [26]. Периодичность граничных условий по линии связывающей ряды узлов (по оси z на рис. 2) означает, что вся поверхность может быть представлена как совокупность полос. Такая особенность ММ позволяет анализировать некоторые адсорбционные системы с локально неоднородным распределением молекул: а) упорядоченное распределение адсорбата на однородной поверхности [27], б) ступенчатые поверхности, а также другие системы, содержащие повторяющийся участок. Число конфигураций B быстро увеличивается с увеличением размера участка и соответственно возрастают математические проблемы определения наибольшего собственного значения матрицы перехода. Способы решения этой проблемы рассматриваются в работах [28–31]. Максимальный размер участка, использованный в расчетах теплоты адсорбции и скоростей десорбции (термодесорбционные спектры) на гранях монокристаллов [32], равен 12 узлам.

Данное обсуждение показывает, что для уточнения описания характеристик адсорбции на неоднородных поверхностях с различной топографией желательно увеличить число типов топографии поверхностей в ММ и выяснить достаточность учета эффектов корреляции в фрагментном описании. Кроме того, расчет скоростей десорбции в ММ [20, 32] проводился при условии пренебрежения взаимодействием активированного комплекса с соседними молекулами (энергетический параметр этого взаимодействия

$\varepsilon_{fg}^{ij*}(r) = 0$). В КМ такого ограничения нет. Ниже излагаются основы подходов, расширяющие область применения ММ к более широкому классу неоднородных систем; позволяющие снять ограничения на значения параметров $\varepsilon_{fg}^{ij*}(r)$ в ММ; увеличивающие размер участка за счет комбинированного использования ММ и КМ, и наконец, предлагается альтернативное описание участков (фрагментов) поверхности, больших по размеру, чем в ММ, и более точно учитывающее эффекты корреляции, чем в КМ (фрагментный метод). Детали расчетов и сопоставление результатов будут

изложены в следующих работах для однородной [33] и для неоднородных [34] поверхностей.

Первое обобщение области применения ММ касается более сложной топографии неоднородной поверхности. Вместо периодически повторяющегося участка (вдоль оси x на рис. 2) можно рассматривать совокупность повторяющихся участков разного типа, имеющих одинаковый размер $N_{\text{ММ}}$, но разную “внутреннюю” топографию. В этом случае вместо формулы (4) следует использовать иную запись статистической суммы

$$Q = \sum_{\delta_1=1} \dots \sum_{\delta_m=1} \prod_{k=1}^m P_{\delta_k \delta_{k+1}} \quad (5)$$

Формула (5) предполагает прямое последовательное перемножение матриц переходов (4). Молекулярные свойства разных узлов влияют на числовые значения матричных элементов (4). Конкретный тип неоднородности поверхности определяется значениями элементов $P_{\delta_k \delta_{k+1}}$ и последовательностью разных матриц перехода в произведении (5) (в общем случае перестановка сомножителей меняет тип неоднородности поверхности). Формулы (4), (5) представляют собой обобщение формул работы [35], в которой рассматривалась одномерная цепочка, на произвольное число рядов в полосе. Перемножение макроскопического числа матриц m нереально, поэтому при описании неоднородной поверхности возникает вопрос о выборе некоторого минимального числа m' , которое позволяет получить результат, практически не отличающийся от точного. Расчет термодинамических средних осуществляется через вероятности различных событий $\theta_{\delta_k \delta_{k+1} \dots \delta_l}$, характеризующие вероятность того, что участок k находится в состоянии δ_k , участок n находится в состоянии δ_n и так далее до участка l включительно

$$\theta_{\delta_k \delta_{k+1} \dots \delta_l} = (Q)^{-1} \times \sum_{\delta_1=1}^B \dots \sum_{\delta_k=1}^B \dots \sum_{\delta_n=1}^B \dots \sum_{\delta_l=1}^B \prod_{p=1}^m P_{\delta_p \delta_{p+1}}, \quad (6)$$

где символ штрих у знака суммы означает отсутствие суммирования по конфигурациям участка (n , например); состояние этого участка δ_n зафиксировано.

На основании этого выражения можно получить способ расчета скоростей элементарных процессов адсорбции и десорбции с учетом взаимодействия активированного комплекса $\varepsilon_{fg}^{ij*}(r)$ с соседними молекулами. Проиллюстрируем это для случая мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности. Для данной ситуации скорости

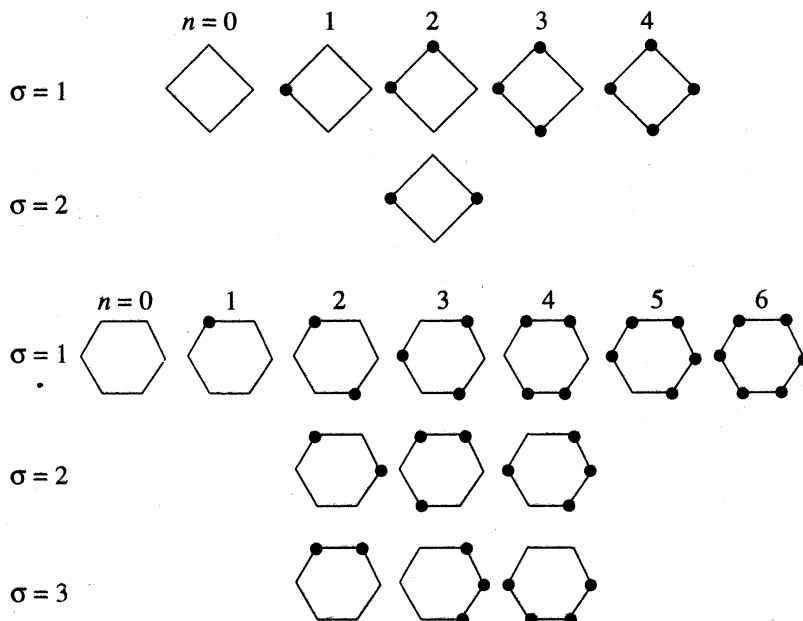


Рис. 3. Типы конфигураций соседних молекул вокруг центральной частицы i для плоских квадратной и гексагональной решеток.

элементарных процессов десорбции и адсорбции запишутся как [8, 36, 37]

$$U_d = k_d \sum_{n, \sigma} \theta_A(n, \sigma) \exp[\beta n (\epsilon_{AA}^* - \epsilon_{AA})] \alpha(n, \sigma), \quad (7)$$

$$U_{ад} = k_{ад} P \sum_{n, \sigma} \theta_v(n, \sigma) \exp[\beta n \epsilon_{AA}^*] \alpha(n, \sigma),$$

где k_d и $k_{ад}$ – константы скоростей десорбции и адсорбции при нулевых заполнениях, когда латеральные взаимодействия не играют роли. Функции $\theta_i(n, \sigma)$ представляют собой вероятности реализации конкретных конфигураций n соседних молекул вокруг центральной частицы i , указанных на рис. 3 для $R = 1$; $\alpha(n, \sigma)$ – весовой фактор конфигурации (n, σ) ; для $R = 1$ значение $\sum_{\sigma} \alpha(n, \sigma) = z!/[n!(z-n)!]$.

Для расчета функций $\theta_i(n, \sigma)$ в формуле (7) следует использовать выражения (6). Например, для плоской квадратной решетки локальные конфигурации (n, σ) находятся в трех соседних линиях. Если считать, что каждый участок представляет собой одну линию, то для расчета функций $\theta_i(n, \sigma)$ необходимо знание полного набора вероятностей $\theta_{\delta_k \delta_{k+1} \delta_{k+2}}$. Затем для некоторого центрального узла в участке $k+1$ фиксируется состояние занятости узла А для расчета скорости десорбции и v – для адсорбции. Вокруг него фиксируются ближайшие соседи: по одному соседу на линиях k и $k+2$ и два соседа на линии $k+1$. По состояниям занятости всех других узлов на ли-

ниях $k, k+1, k+2$ проводится суммирование. В результате для каждого конкретного состояния занятости узлов получается искомая величина $\theta_i(n, \sigma)$. (Если в определении (6) для участков $k, n, \dots, l$ разрешить проведение суммирования по части допустимых конфигураций, то функции типа $\theta_i(n, \sigma)$ можно получить непосредственно на основе такого обобщенного их определения.) Если $\epsilon_{AA}^* = 0$, то скорости адсорбции не зависят от локальных конфигураций молекул на поверхности $U_{ад} = k_{ад} P(1 - \theta)$ и, как отмечено в [1], для расчета скорости десорбции можно избежать расчета функций $\theta_i(n, \sigma)$: значение скорости десорбции можно получить из значения скорости адсорбции и изотермы адсорбции (последняя стандартным образом получается из максимального собственного значения матрицы перехода [3, 5, 14, 21–23]). Этот способ расчета использовался в работах [20, 32].

Для неоднородных поверхностей процедура расчета в принципе остается такой же, хотя неоднородность узлов снимает (частично или полностью) кратность вырождения различных расположений соседних молекул вокруг центрального узла (что меняет значения фактора $\alpha_i(n, \sigma)$) и дополнительно необходимо учитывать различие адсорбционных свойств разных центральных узлов в участках. В итоге имеем

$$U_i = \sum_{f=1}^{N_{MM}} U_f^i / N_{MM}, \quad U_f^i = k_f^i \sum_{(n, \sigma)_f} \theta_f^i(n, \sigma) \times \exp[\beta (\epsilon_{fg}^{iA*} - \epsilon_{fg}^{iA}) \gamma_g^A] \alpha_f(n, \sigma), \quad (8)$$

где U_f^i – локальная скорость процесса i , k_f^i – его константа скорости; $k_f^i = k_f^A$ для $i = A$ и $k_f^i = P k_f^{ad}$ для $i = V$, $\epsilon_{fg}^{Av*} = 0$, $\epsilon_{fg}^{vA*} = \epsilon_{fg}^{AA*}$, $\sum_g \gamma_g^A = n$.

Увеличение размера рассматриваемого участка поверхности можно достичь, применяя комбинированное описание распределения молекул: на части узлов применяется ММ, а на другой части узлов – КМ. Для реализации комбинированного метода необходимо модифицировать выражения для элементов матрицы перехода. Это достигается заменой энергетических вкладов в формуле для E_{δ_k} (4), отвечающих за цикличность граничных условий вдоль линии по оси z на рис. 2, на следующие слагаемые

$$\Delta E_f^i(k) = \sum_h \sum_j t_{fh}^{ij} \epsilon_{fh}^{ij}, \quad (9)$$

где индекс сорта i относится к узлу f , находящемуся в участке k , описываемому ММ, а индекс сорта j относится к группе узлов h , описываемых КМ; t_{fh}^{ij} – условная вероятность нахождения молекулы j в узле h относительно молекулы i в узле f . Наличие в элементах матрицы перехода слагаемых (9) сохраняет в силе все последующие стандартные преобразования, приводящие к конечным формулам ММ [3, 5, 14, 21–23]. Формула (9) обеспечивает “зацепление” описания обеих групп узлов и приводит к необходимости самосогласованного решения уравнений, для распределения молекул на этих узлах. В итоге, увеличение размера участка требует усложнение численного расчета из-за необходимости использования итерационной процедуры поиска решения (по сравнению с неитерационными линейными операциями в стандартном ММ).

В заключение рассмотрим альтернативный метод описания адсорбции, который, с одной стороны, позволяет исследовать топографию участка неоднородной поверхности, большего, чем размер участка в ММ, а с другой стороны, точность описания распределения молекул выше чем в КМ. Данный метод опирается на фрагментное описание в КМ [8, 15–17], поэтому назовем его фрагментным методом (ФМ). Суть его состоит в том, чтобы исключить какие-либо приближения при замыкании систем уравнений для кластерных функций (3). Заметим, что если в уравнении (3) значение $\text{const}(l_0) = 1$, то вероятность реализации некоторой конфигурации молекул l на рассматриваемом фрагменте имеет вид $\theta_l = \exp(-\beta E_l)/Q$, где E_l – полная энергия молекул, рассчитываемая по формуле (2), в которой номера узлов f и g нумеруют узлы фрагмента. Условию $\text{const}(l_0) = 1$ отвечает ситуация с фиксированным состоянием

окружения данного фрагмента, в том числе и случай разрыва всех связей фрагмента с остальной решеткой, либо состояния занятости окружающих узлов связаны с состояниями занятости узлов центральной области в виде периодических граничных условий. Во втором случае фрагмент отражает макроскопическую поверхность, имеющую периодическую топографию (на поверхности находится N/N_Φ фрагментов, где N_Φ – число узлов фрагмента). Внутренняя топография фрагмента может быть произвольной. Если сопоставить каждую конфигурацию молекул на фрагменте с некоторым сортом квазичастицы l ($l \Leftrightarrow \gamma_1^{i_1} \dots \gamma_{N_\Phi}^{i_{N_\Phi}}$), то полный спектр конфигураций можно трактовать как смесь квазичастиц (число сортов квазичастиц равно $B = 2^{N_\Phi}$). Концентрации квазичастиц выражаются как

$$\theta_l = \left[\sum_{\zeta=1}^B \exp\{\beta(E_\zeta - E_l)\} \right]^{-1}, \quad \sum_{l=1}^B \theta_l = 1, \quad (10)$$

т.е. смесь квазичастиц является идеальной и все термодинамические и кинетические функции получаются по формулам идеальных смесей. Вероятности любых локальных конфигураций молекул $\theta_{f_1 \dots f_m}^{i_1 \dots i_m}$, где список $i_1 \dots i_m$ означает состояния занятости m узлов $f_1 \dots f_m$ фрагмента, $m \leq N_\Phi$, получаются из полных вероятностей (10) путем суммирования по состояниям занятости остальных узлов фрагмента $h_1 \dots h_k$, где $k + m = N_\Phi$. Если через n_l обозначить число занятых узлов конфигурации l , то полное заполнение поверхности определяется следующим образом:

$$\theta = \sum_{l=1}^B n_l \theta_l / N_\Phi. \quad (11)$$

Структуру уравнений для скоростей адсорбционных процессов можно представить по аналогии с формулой (8)

$$U_i = \sum_{f=1}^{N_\Phi} U_f^i / N_\Phi, \quad U_f^i = \sum_{l=1}^B \theta_l \gamma_f^i k_f^i \times \exp[\beta \sum_g (\epsilon_{fg}^{ij*} - \epsilon_{fg}^{ij}) \gamma_g^j]. \quad (12)$$

С помощью ФМ можно исследовать широкий спектр топографий участков неоднородных поверхностей, отличающихся значениями локальных констант Ленгмюра и энергиями латеральных взаимодействий адсорбированных молекул. Метод дает точное решение задачи о распределении молекул на конечном числе узлов фрагмента. Максимальное число типов узлов поверхности ограничено сверху и совпадает с числом узлов

фрагмента. Полный набор рассматриваемых топографий фрагмента определяется числом размещений узлов разного типа.

Расчеты на основе уравнений ФМ более простые, чем в ММ. Как и в ММ, число сортов квазичастиц быстро увеличивается с увеличением размера фрагмента. Тем не менее этот метод позволяет рассматривать фрагменты, размер которых превышает размер участка в ММ. Уже простейшие компьютеры типа ЕС 1046 или IBM PC 386/387 позволяют рассматривать фрагменты до 24 узлов, на более качественных компьютерах можно довести размер фрагмента до 30–32 узлов. Результаты расчетов и сравнение результатов с КМ и ММ даны в работах [33, 34].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roberts J.K.* Some Problems in Adsorption. Cambridge: Univer. Press, 1939. 119 p.
2. *Fowler R.H., Guggenheim E.A.* Statistical Thermodynamics. Cambridge: Univer. Press, 1939.
3. *Hill T.L.* Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1956.
4. *Honig J.M.* // The Solid-Gas Interface / Ed. by E.A. Flood. N.Y.: Marcel Dekker, 1967. V. 1. P. 371.
5. *Шулепов Ю.В., Аксененко Е.В.* Решеточный газ. Киев: Наук. думка, 1981. 268 с.
6. *Nicolson D., Parsonage N.G.* Computer Simulation and The Statistical Mechanics of Adsorption. N.Y.: Academ. Press, 1982.
7. *Jaronec M., Madey R.* Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Amsterdam: Elsevier, 1988.
8. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
9. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. P. 1.
10. *Rudzinski W., Everett D.H.* Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. L.: Academ. Press, 1992. 578 p.
11. *Товбин Ю.К.* // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1982. № 9. С. 15; № 10. С. 45.
12. Monte-Carlo Methods in Statistical Mechanics. Topics in Current Physics / Ed. by K. Binder. B.: Springer-Verlag, 1979. V. 7; 1984. V. 36.
13. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 117.
14. *Baxter R.J.* Exactly Solved Model in Statistical Mechanics. L.: Academ. Press, 1982.
15. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 865.
16. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. С. 888.
17. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1984. Т. 277. С. 917.
18. *Sales J.L., Zgrablich G., Zhdanov V.P.* // Surface Sci. 1989. V. 209. P. 208.
19. *Товбин Ю.К., Суровцев С.Ю.* // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1985. № 5. С. 22.
20. *Myshlyavtsev A.V., Zhdanov V.P.* // Chem. Phys. Letters. 1989. V. 162. P. 43.
21. *Kramers H., Wannier G.H.* // Phys. Rev. 1941. V. 60. P. 252.
22. *Montroll E.W.* // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 117.
23. *Монтролл Э.В.* // Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. С. 92.
24. *Hill T.L.* // Polymer Sci. 1957. V. 23. P. 549.
25. *Киселев А.В., Лопаткин А.А., Лоурие Б.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. С. 254.
26. *Derrida B., de Seze L., Vannimenus J.* // Lecture Notes in Physics. B.: Springer-Verlag, 1981. V. 149. P. 46.
27. *Kinzel W., Selke W., Binder K.* // Surface Sci. 1982. V. 121. P. 13.
28. *Domb C.* // Proc. Roy. Soc. 1949. V. 196A. P. 36.
29. *Domb C.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
30. *Rikvold P.A., Kaski K., Gunton J.D., Yalabik M.C.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 6285.
31. *Fush N.H.* // Ibid. 1990. V. 41. P. 2173.
32. *Payne S.H., Zhang J., Kreuzer H.J.* // Surface Sci. 1992. V. 264. P. 185.
33. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
34. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // Там же. В печати.
35. *Балагуров Б.Я., Вакс В.Г., Зайцев О.В.* // Физика твердого тела. 1974. Т. 16. С. 2302.
36. *Товбин Ю.К.* Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1974.
37. *Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 989.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.6

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ С ПОТОКОМ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ РАСТВОРЕННЫЙ КИСЛОРОД

© 1996 г. Н. В. Иванова*, Б. И. Нигматулин**

* Научно-исследовательский энергетический институт им. Г.М. Кржижановского, Москва

** Электрогорский научно-исследовательский центр по безопасности атомных станций

Поступила в редакцию 21.10.94 г.

Методами электронографии, оже-электронной спектроскопии и гравиметрии определены качественный состав и толщина приповерхностных оксидных пленок, а также скорость окисления углеродистой стали при контакте в течение 6.5 ч с потоком глубокообессоленной воды с концентрацией растворенного кислорода менее 30 мкг/л при 95°C. На основании этих результатов получена зависимость скорости окисления стали от толщины образующегося слоя Fe_3O_4 , подтверждающая протекание реакции в начальный период в кинетической области. Проанализирована возможность выделения отдельных фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-FeOOH}$ в верхней части слоя Fe_3O_4 как одна из причин торможения взаимодействия в системе с ростом $t > 150^\circ\text{C}$.

Для оптимизации состава теплоносителя на тепловых и атомных электростанциях проводятся исследования кинетики окисления стали в потоке глубокообессоленной воды [1–5]. Для углеродистой стали известна зависимость скорости окисления металла Q от температуры воды t с максимумом при 150°C и резким уменьшением Q при росте $t > 150^\circ\text{C}$ [1]. Второй фактор, существенно влияющий на значение Q для углеродистой стали в потоке воды – концентрация растворенного в ней кислорода $[\text{O}_2]$. Зависимость $Q([\text{O}_2])$ имеет максимум при $[\text{O}_2] \approx 30$ мкг/л, при росте $[\text{O}_2]$ до 200 мкг/л значение Q уменьшается на порядок [2].

Таким образом, с наибольшими скоростями взаимодействие в системе происходит при $[\text{O}_2] \leq 30$ мкг/л, $t \leq 150^\circ\text{C}$, и при этих условиях необходимо продолжение исследований [6–8] механизма протекающих процессов.

В данной работе проведено исследование приповерхностного слоя, образующегося при контакте стали с потоком воды при $[\text{O}_2] \leq 30$ мкг/л, $t = 95^\circ\text{C}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали поверхность образцов стали марки “сталь-20”, имеющей состав, мас. %: 0.17–0.24 C, 0.17–0.37 Si, 0.35–0.65 Mn, <0.25 Cr, <0.25 Ni, <0.30 Cu, <0.03 S, <0.04 P, остальное – Fe. Образцы зачищали тонкой наждачной бумагой, обезжиривали ацетоном и взвешивали на аналитических весах. Плоские тонкие пластины сворачивали в трубку с внутренним диаметром 17 и наружным 18 мм, длиной 70 мм. С помощью экспериментального устройства [5] внутреннюю и наружную поверхности трубок подвергали воздействию потока (со скоростью $v = 0.1$ м/с) глубокообессоленной (электропроводность k от 0.09 до

0.24 мкСм/см) воды с концентрацией O_2 (оцененной по индигокарминовой методике) до 30 мкг/л и $t = 95^\circ\text{C}$. Во время экспериментов контролировали значения $[\text{O}_2]$, t , v , k , pH воды. По окончании экспериментов образцы взвешивали до и после удаления с их поверхности оксидной пленки, в результате определяли удельную массу пленки $m_{\text{пл}}$ (г/м²) и потерю металла ΔM_{Fe} (г). Скорость окисления Q (г/(м² ч)) рассчитывали по формуле

$$Q = \Delta M_{\text{Fe}} / s\tau, \quad (1)$$

где s – площадь поверхности образца, м²; τ – время выдержки образца в контакте с потоком воды, ч.

В качестве показателя степени протекания взаимодействия в системе рассматривали толщину образующегося оксидного слоя, определенную по формуле

$$h = m_{\text{пл}} / d_{\text{пл}} \quad (2)$$

(где $d_{\text{пл}}$ – плотность пленки), а также непосредственно измеренную методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС).

Исследования отдельного образца методами электронографии и ОЭС проводили на установках Института металлургии им. А.А. Байкова. Электронографический анализ фазового состава приповерхностного слоя проводили с помощью электронографа ЭР-100, съемка на отражение с ускоряющим напряжением. Определение элементного состава приповерхностных слоев методом ОЭС проводили оже-спектрометром фирмы “BALZERS” с четырехсеточным сферическим анализатором (вакуум 10^{-8} мм рт. ст., энергия электронного пучка 3 кэВ при токе 2 мА, ток эмиссии 40 мкА, площадь зонда 0.05 см²). Послойное травление поверхности образцов производили бомбардировкой ионами Ag^+ с энергией 2000 эВ

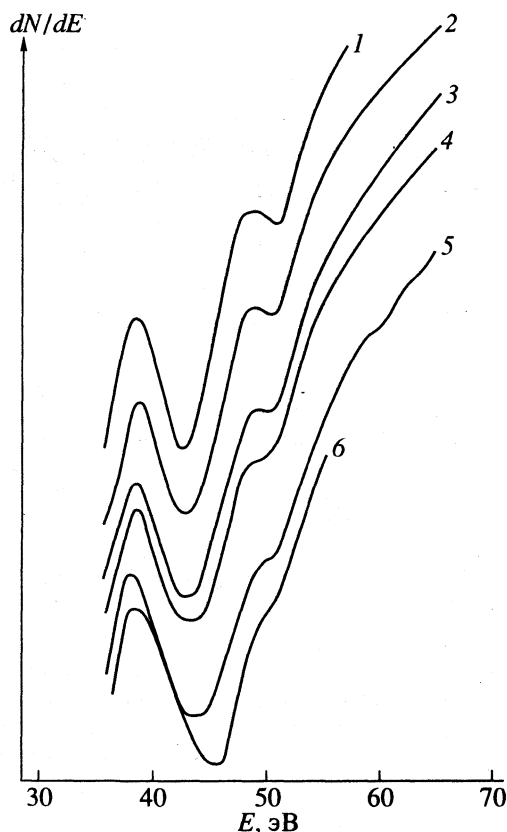


Рис. 1. Оже-электронные спектры стального образца, выдержанного в потоке глубокообессоленной воды при $[O_2] < 30$ мкг/л. Глубина травления: 1 – 900, 2 – 950, 3 – 1000, 4 – 1100, 5 – 1150, 6 – 1200 Å.

при давлении аргона 5×10^{-5} мм рт. ст. и глубиной единичного анализа от 5 до 25 Å. Глубину травления h , Å, оценивали по его скорости 2000 Å/ч.

Обработка результатов электронографического анализа с учетом данных картотеки ASTM

по межплоскостным расстояниям, интенсивностям отражений и параметрам элементарных ячеек соединений, известных в системе железо–кислород, показала, что пленка, сформированная на образце, дает две группы рефлексов, обусловленные присутствием фазы магнетита Fe_3O_4 и фазы твердого раствора кислорода в α -Fe (таблица). Идентификация последней проводилась аналогично [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оже-электронные спектры исследованного образца представлены на рис. 1. С учетом данных [9] для окисленной поверхности стали обнаружено, что в слое от поверхности раздела с водой до глубины ≈ 950 Å железо находится в состоянии полного окисления. На это указывает низкоэнергетический оже-пик Fe с энергией 44 эВ, свойственной его окисленному состоянию [9]. С увеличением глубины травления образца от 950 до 1200 Å количество кислорода монотонно убывает, приближаясь к следовым количествам, свойственным исследуемой стали. Об этом свидетельствуют появление и интенсификация с глубиной низкоэнергетического оже-пика Fe в металлическом состоянии (47 эВ [9], рис. 1). При травлении до глубины ≈ 1200 Å регистрируется только железо в металлическом состоянии, т.е. нижняя граница металла в окисленном состоянии находится на глубине ≈ 1200 Å.

С учетом положения пиков на рис. 1 и их интенсивностей проведена приблизительная оценка распределения концентрации кислорода в образце по глубине (рис. 2). При этом в качестве “состояния полного окисления” в изученных условиях принимался магнетит, в котором содержание кислорода составляет 27.6 мас. %.

Интенсивность отражений и межплоскостные расстояния для исследованного образца

<i>i</i>	I/I_0 , %	R_i , мм	$d_{\text{эксп}}$, Å	Fe_3O_4		α -Fe		d_p , Å
				$d_{\text{табл}}$, Å	I/I_0 , %	$d_{\text{табл}}$, Å	I/I_0 , %	
1	30	9.3	2.97	2.967	30			
2	100	10.9	2.55	2.532	100			
3	20	13.2	2.09	2.099	20			
4	80	13.5	2.05			2.027	100	2.05
5	20	17.1	1.61	1.616	30			
6	30	18.5	1.49	1.485	40			
7	10	18.7	1.47			1.433	19	1.46
8	20	22.8	1.21			1.17	30	1.20
9	5	26.4	1.04			1.01	9	1.04
10	5	32.0	0.86	0.86	8			

Примечание. *i* – номер линии, *I* – интенсивность, *R* – радиус дифракционного кольца, $d = \lambda L/R$ – межплоскостное расстояние, λL – постоянная прибора; Fe_3O_4 – магнетит, кубическая структура, $a_0 = 8.396$ Å; α -Fe – кубическая структура, $a_0 = 2.8664$ Å; d_p – межплоскостное расстояние в твердом растворе кислорода в α -Fe, значения I/I_0 для этого раствора совпадают с приведенными для α -Fe.

На рис. 3 представлены результаты определения значений Q , $m_{пл}$ и h . Монотонный рост значений Q с увеличением h свидетельствует о том, что окисление стали водой в изученных условиях протекает в кинетической области. Если бы реакция тормозилась диффузией в твердом теле, то ее скорость Q уменьшалась бы по мере увеличения толщины слоя твердого продукта h [10]. Зависимость $Q(h)$ имеет обратный этому случаю характер (рис. 3), т.е. наблюдаемая скорость взаимодействия в системе в данных условиях так же, как и в рассмотренном в [10] процессе окисления железа водой в непроточной системе при 97°C, определяется скоростью собственно реакции на поверхности раздела твердых фаз. Таким образом, реализация протока воды со скоростью 0.1 м/с в начальном нестационарном периоде не меняет механизма окисления железа водой, характерного для непроточной системы.

Известно, что с увеличением продолжительности взаимодействия τ в проточной системе значения Q понижаются и при $\tau \approx 200$ ч стабилизируются [1]. Вместе с тем, в результате экспериментов в такой системе продолжительностью более 300 ч наблюдали линейный рост зависимости $h(\tau)$ [11]. При развитии процесса с достижением этого стационарного периода происходит переход в диффузионную область с лимитирующей стадией — диффузией ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} по границам зерен в слое Fe_3O_4 [12, 13].

Переходу реакции в диффузионную область благоприятствует повышение температуры [14]. Из результатов работы [2] следует, что при 150°C уже в первые 10 часов инициирования взаимодействия поверхности стали с потоком воды роль диффузионного торможения может быть существенна. Причиной уменьшения наблюдаемой скорости реакции с ростом $t > 150^\circ C$ [1] может быть усиление диффузионного торможения.

С ростом температуры может также происходить переход и во внешнелдиффузионную область реакции [14]. Для взаимодействия стали с потоком высокотемпературной воды во внешнелдиффузионной области лимитирующей стадией реакции является растворение внешнего слоя магнетита в потоке воды [4]. Таким образом, характер зависимости $Q(t)$ может быть обусловлен переходом из кинетической в диффузионную, а затем во внешнелдиффузионную области реакции с ростом температуры [14].

С учетом особенностей превращения железосодержащих систем в различных температурных областях может быть предложено также следующее объяснение торможения взаимодействия в системе с ростом $t > 150^\circ C$ в различных макрокинетических областях реакции. Известно, что в результате длительного контакта поверхности стали с водой, кроме фазы Fe_3O_4 , образующейся по реакции

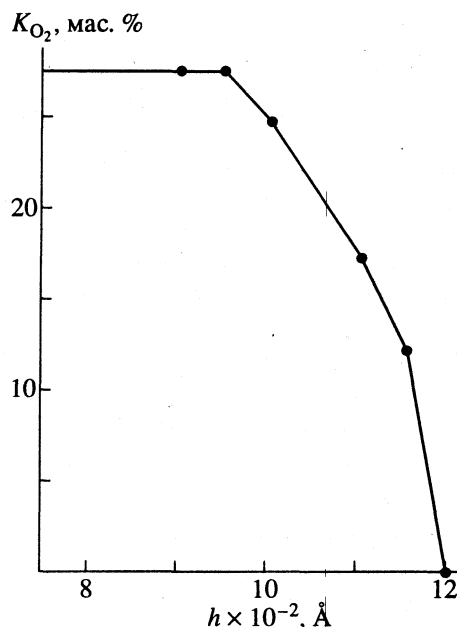
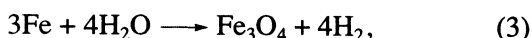


Рис. 2. Распределение концентрации кислорода в окисленной пленке по ее глубине.

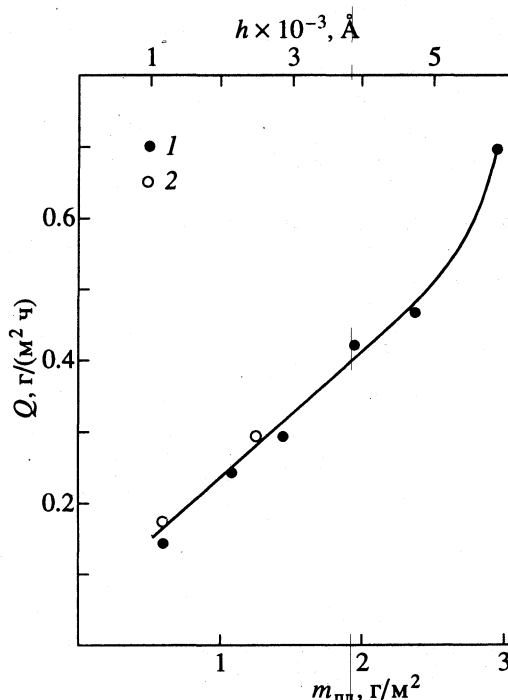
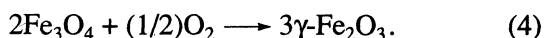


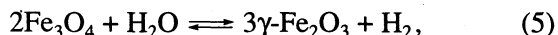
Рис. 3. Зависимость скорости окисления стали от удельной массы поверхностной пленки и ее толщины. Определение толщины пленки: 1 — гравиметрически, 2 — оже-электронно-спектроскопически, по данным [7] и настоящей работы.

возможно формирование также и фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-FeOOH}$ [15–17], в том числе при очень низких значениях $[O_2]$ в воде [15, 16]. Обнаруженная рентгенографически в [15, 16] фаза магемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в следовых количествах могла сформироваться

при 185 [16] и 255°C [15] в результате окисления Fe_3O_4 следовым же количеством O_2 в воде:



Изменение стандартной энергии Гиббса (ΔG_T°) этой реакции при 600 К отрицательно [18], следовательно, реакция в данном температурном интервале возможна. Нельзя также полностью исключить вероятность протекания реакции:



где в роли окислителя магнетита выступает вода.

При 600 К величина ΔG_T° этой реакции имеет, правда, небольшое положительное значение (14.34 ккал/моль [18]), тем не менее, оно входит в гораздо более широкие пределы ΔG_T° со знаком "+", при которых описаны случаи образования продуктов реакций в следовых количествах [19].

Характерно, что при 150°C не удалось электронографически идентифицировать фазу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, независимо от количества O_2 в воде [17].

Проанализируем возможность торможения процесса в различных макрокинетических областях в результате выделения отдельной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В начальный нестационарный период в кинетической области наблюдавшееся в [7] торможение окисления, связанное с зарождением фазы магемита, могло быть обусловлено появлением химических препятствий. Для адсорбционных центров Льюиса этой фазы характерно почти полное экранирование поверхностными ОН-группами, усиливающееся с ростом температуры более 200°C [20]. При переходе в диффузионную область выделение магемита должно усилить диффузионное торможение. Для этой фазы характерны меньшая пористость при большей плотности [18] и меньшая растворимость в воде по сравнению с магнетитом. Известно, что фаза магемита выделяется лишь в верхней части слоя магнетита, на внешней поверхности раздела его с водой [16].

В той же части оксидного слоя на основе Fe_3O_4 локализована и фаза $\gamma\text{-FeOOH}$, рентгенографически идентифицированная на образцах, выдержанных в высокотемпературной воде (350°C) и паре [13], причем авторы отмечают, что эта фаза представляет собой диффузионный барьер для процессов, сопровождающих окисление стали в указанных условиях.

Представленные экспериментальные результаты свидетельствуют о протекании окисления

стали в потоке воды с низкими значениями $[\text{O}_2]$ в начальный нестационарный период в кинетической области. Проведенный анализ показал, что при стабилизации процесса происходит переход в диффузионную область реакции. Одной из причин роста диффузионного торможения с повышением $t > 150^\circ\text{C}$ может быть выделение фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-FeOOH}$ в верхней части слоя на основе Fe_3O_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems. N.Y.: ASME, 1989.
2. Сирота А.М., Латунин В.И. // Теплоэнергетика. 1994. № 7. С. 21.
3. Нигматулин Б.И., Салтанов М.Г. // Там же. 1992. № 2. С. 60.
4. Зайчик Л.И., Нигматулин Б.И., Першуков В.А. // Там же. 1995. № 7. С. 12.
5. Иванова Н.В. // Там же. 1995. № 7. С. 16.
6. Sirota A.M. // Wärme und Stoffübertragung. 1991. В. 26. S. 307.
7. Иванова Н.В., Шицман М.Е. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1580.
8. Иванова Н.В. // Там же. 1994. Т. 68. № 9. С. 1577.
9. Лазарев Э.М., Коротков Н.А., Криччик Г.С., Никитин Л.В. // Физика и химия обработки материалов. 1981. № 4. С. 142.
10. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. М.: Химия, 1974.
11. Bignold G.J., de Whalley C.H., Garbett K., Woolsey I.S. // Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 3. Vol. 1. British Nuclear Energy. L., 1987. P. 214.
12. Tomlinson L. // Corrosion. 1981. V. 37. P. 591.
13. Tomlinson L., Cory N.J. // Corrosion Sci. 1989. V. 29. № 8.
14. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980.
15. Чудновская И.И., Штерн З.Ю. Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках. М.: Энергия, 1978. № 6. С. 55.
16. Kunze E., Nowak J. // Werkstoffe und Korrosion. 1982. В. 33. S. 14.
17. Гашенко В.А., Мацкевич Е.Б., Абакумова О.Н., Дубровский И.С. Атомные электрические станции. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 159.
18. Физико-химические свойства окислов. Спр. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
19. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. школа, 1978.
20. Кузнецов Б.В., Рахманова Т.А., Симанович Е.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1464.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.5:549.67

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО МОРДЕНИТА В ОТНОШЕНИИ ХЛОРИДА ВОДОРОДА

© 1996 г. Т. А. Верещагина, А. М. Ковалев, А. Г. Аншиц

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт химии природного органического сырья, Красноярск*
Поступила в редакцию 01.11.94 г.

Исследованы адсорбционные свойства Закарпатского морденит-клиноптилолитового туфа (месторождение Липча) в многоцикловом и неизобарном процессе извлечения хлорида водорода из газов. Показано, что природный цеолит в Н-форме обладает стабильной емкостью в многоцикловом процессе адсорбции–десорбции HCl, значительной адсорбционной способностью по отношению к HCl (не уступающей синтетическим цеолитам), низкой температурой регенерации (150–170°C) и высокой механической прочностью гранул на раздавливание (7.0 кг/гранула). Изучены изотермы адсорбции хлорида водорода в интервале от 0 до 40°C и рассчитаны значения изостерических теплот адсорбции.

Создание эффективного и дешевого адсорбента для извлечения кислых компонентов промышленных газов, в частности хлорида водорода, позволяет решать вопросы экологической безопасности и утилизации побочных продуктов ряда предприятий. Адсорбент процесса извлечения HCl из газов должен обладать устойчивостью к агрессивному воздействию HCl в широком интервале температур, стабильной адсорбционной емкостью в отношении HCl в многоцикловом процессе, избирательностью адсорбции HCl из многокомпонентных смесей и низкой температурой регенерации. С учетом этих требований заслуживают рассмотрения некоторые виды цеолитов, относящихся к категории кислотостойких, а именно эрионит, морденит, цеолит L и клиноптилолит. Из перечисленных цеолитов лишь морденит и эрионит нашли свое применение в промышленности. В частности фирмой “Линде” (США) выпускается адсорбент на основе эрионита марки AW-500, который применяется для выделения хлорида водорода из смесей с водородом [1]. Однако известно, что эрионит отличается трудностью десорбции HCl, протекающей полностью при 300°C и 10 Торр [2].

В России был разработан адсорбент на основе синтетического морденита марки АМ для извлечения хлорида водорода из многокомпонентной парогазовой смеси производства полупроводникового кремния, содержащей водород, хлорид водорода, ди- и трихлорсиланы, тетрахлорид кремния [3]. В этом процессе морденитовый адсорбент проявляет молекулярно-ситовую селективность в отношении хлорида водорода, обратимо адсорбирует хлорид водорода, удаляемый практически полностью уже при 150–170°C, что позволяет на стадии адсорбции возвращать очищенные газы в процесс водородного восстановления хлорсила-

нов, а на стадии десорбции – получать концентрированный хлорид водорода высокой степени чистоты. Однако в настоящее время производство такого адсорбента не освоено в промышленном масштабе, что является одной из причин его высокой стоимости.

В связи с этим представляло интерес изучить возможность использования для те же целей более дешевого и доступного природного морденита, который может оказаться эффективным в технологиях очистки газов от HCl, не требующих высокой чистоты применяемых реагентов. К тому же в стране имеется ряд цеолитоносных месторождений с высоким содержанием морденитового компонента, что также стимулирует разработки адсорбента на основе природного цеолита. Критерием применимости природного цеолита в качестве адсорбента являются не только высокая адсорбционная емкость в отношении хлорида водорода и устойчивость его структуры в многоцикловом процессе извлечения HCl, но и высокая механическая прочность гранул, позволяющая использовать природный цеолит без дополнительного введения связующего компонента. Среди морденитовых туфов известных месторождений оптимальным сочетанием необходимых качеств, включая кислотостойкость, термостабильность и высокую механическую прочность, отличается Закарпатский природный морденит, содержащий в качестве примесного компонента клиноптилолит.

В настоящей работе представлены результаты исследования адсорбционных свойств и устойчивости модифицированной Закарпатской морденитсодержащей породы в многоцикловом процессе извлечения хлорида водорода из газов.

Таблица 1. Содержание катионов Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} в исходном и модифицированном морденит-клиноптилолитовом туфе, мас. %

Образец	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
Исходный	2.36	2.88	0.41
Декатионированный	—	0.05	0.09

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучаемые образцы получали модификацией цеолитсодержащей породы месторождения Липча (Закарпатье) следующего состава, мас. %: морденит – 75, клиноптилолит – 20, кварц, слюды, полевые шпаты – суммарно 5. Модификация цеолита включала в себя фракционирование и декатионирование. Декатионирование проводили, обрабатывая образцы 1М раствором NH_4Cl по методике [4]. Глубину декатионирования оценивали по содержанию в образцах катионов Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , которое определяли пламенно-фотометрическим методом (табл. 1). Показатель механической прочности на раздавливание цеолита определяли на тензиметрическом прессе ТПА-1М.

Эволюцию структуры изучали по данным рентгеноструктурного анализа. Регистрацию дифрактограмм проводили на дифрактометре “ДРОН-2” с использованием CuK_α -излучения в интервале от 5 до 70° по 2θ . Образцы находились в гидратированном состоянии.

Адсорбцию водяных паров в статических условиях измеряли при 20°C , 1 атм и $p/p_s = 0.1$.

Изотермы адсорбции хлорида водорода определяли при 0, 20 и 41°C . Величину адсорбции HCl на образцах рассчитывали путем интегрирования кривой изменения концентрации хлорида водорода в гелии, пропускавшемся через неподвижный слой адсорбента со скоростью 30–60 $\text{см}^3/\text{мин}$. Исследования проводили в интервале парциальных давлений HCl 30–220 Торр. Десорбцию хлорида водорода с образцов осуществляли в потоке гелия (объемная скорость 40 $\text{см}^3/\text{мин}$), линейно повышая температуру от температуры адсорбции до 450°C со скоростями 5–15 $\text{K}/\text{мин}$. Концентрацию хлорида водорода в гелии регистрировали с помощью детектора по теплопроводности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что при адсорбции хлорида водорода на катионзамещенных формах цеолитов реализуются три типа взаимодействий HCl –цеолит, в двух из которых принимают участие катионы [5, 6]. Так, для цеолитов NaY установлено, что часть катионов Na^+ необратимо связывается с HCl с образованием фазы NaCl , а другая часть катионов, недоступная для прямого воздействия HCl , является центрами обратимой прочной адсорбции HCl , регистрируемой методом термопрограммированной десорбции (ТПД) при $t_{\text{max}} = 180\text{--}200^\circ\text{C}$ [5]. В Н-морденитах адсорбция HCl осуществляется с образованием единственной слабосвязанной формы адсорбции с $t_{\text{max}} = 70\text{--}80^\circ\text{C}$, что позволяет осуществлять практически полную десорбцию HCl уже при $150\text{--}170^\circ\text{C}$ [3]. Поэтому для исключения

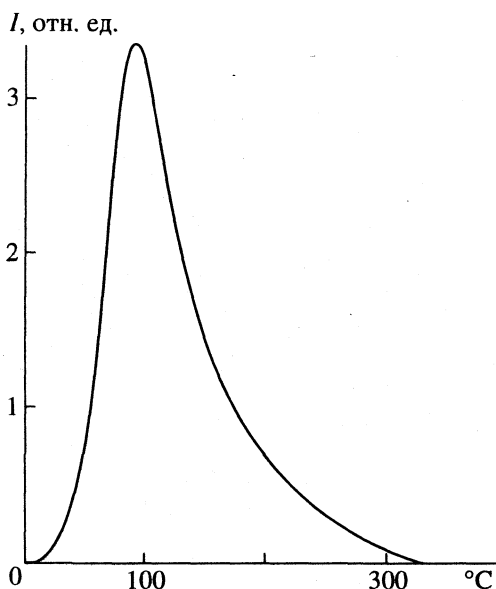


Рис. 1. Кривая ТПД HCl для природного морденита, скорость подъема температуры 9 $\text{K}/\text{мин}$; I – интенсивность сигнала детектора.

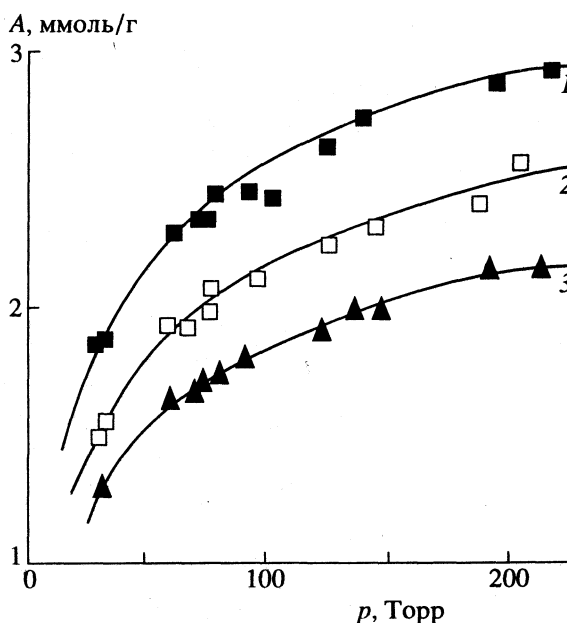


Рис. 2. Изотермы адсорбции HCl на природном мордените при 0 (1), 20 (2) и 41°C (3).

прочных адсорбционных взаимодействий и снижения температуры регенерации адсорбента изучение адсорбционных свойств природного цеолита в отношении HCl проводили на декатионированном образце в Н-форме.

Одна из важных характеристик промышленных адсорбентов – стабильность величины адсорбционной емкости в многоцикловом адсорбционно-десорбционном процессе. Стабильность адсорбционных свойств природного морденита была исследована в 85-цикловом процессе извлечения HCl из газовой смеси HCl–гелий при $t_{\text{адс}} = 20^\circ\text{C}$ и $p_{\text{HCl}} = 35$ Торр. Полученные значения адсорбционной емкости цеолита колеблются вблизи величины 1.6 ммоль/г, на которой стабилизируются после 20 циклов адсорбции–десорбции HCl. Результаты измерения объема микропор цеолита по данным адсорбции паров воды в статических условиях также указывают на сохранение его адсорбционного объема после многоциклового обработки. Так, величина статической емкости по парам воды как для исходного образца, так и для цеолита после 85 адсорбционно-десорбционных циклов составила 0.12 ± 0.02 см³/г.

Вывод о структурной стабильности и сохранении высокой кристалличности образца следует из данных рентгенофазового анализа исходного и отработанного адсорбента. Положения характерных для морденита рентгенографических рефлексов обоих образцов идентичны, аморфная составляющая отсутствует, а наблюдается лишь незначительное различие в интенсивности некоторых линий.

Как и следовало ожидать, на кривых ТПД HCl для изученного образца присутствует один пик с $t_{\text{max}} = 80^\circ\text{C}$ (скорость подъема температуры 9 К/мин), интенсивность которого не меняется с увеличением числа циклов (рис. 1), что подтверждает предположение о наличии одной низкотемпературной формы адсорбции HCl и согласуется с результатами, полученными ранее на синтетическом мордените [3]. Удаление основного количества адсорбированного хлорида водорода происходит, как и в случае синтетического морденитового адсорбента, при 150–170°C, что позволяет проводить регенерацию природного морденита при относительно низких температурах.

Для определения адсорбционных характеристик цеолита в неизобарном процессе извлечения хлорида водорода были измерены изотермы адсорбции HCl при 0, 20 и 41°C (рис. 2). Можно видеть, что изотермы имеют форму, характерную для микропористых адсорбентов, насыщающихся уже при низких парциальных давлениях адсорбата [7]. Полученные данные были рассмотрены в соответствии с теорией объемного заполнения микропор Дубинина [8]. Для расчета предельного

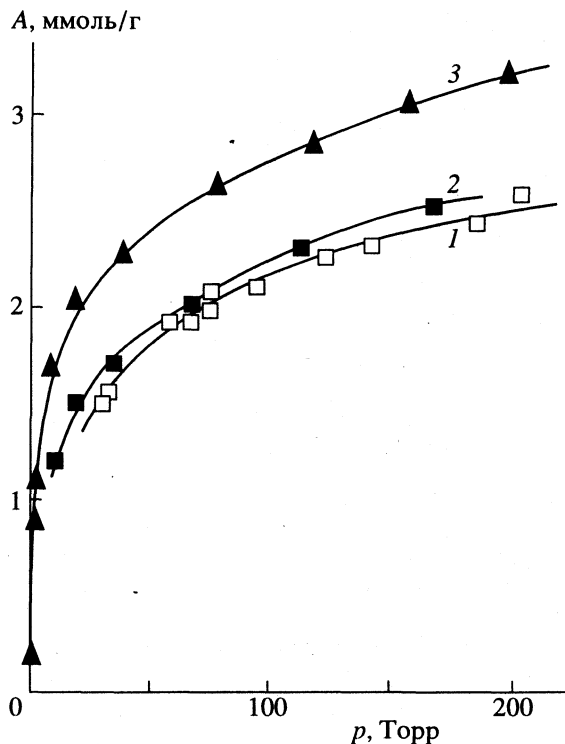


Рис. 3. Изотермы адсорбции HCl при 20°C на природном мордените (1), морденитовом адсорбенте АМ [3] (2) и синтетическом мордените с модулем 13 [2] (3).

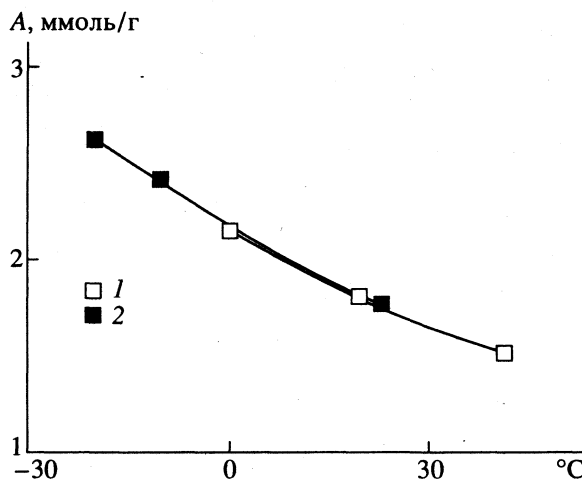


Рис. 4. Изобары адсорбции HCl при 50 Торр на природном мордените (1) и морденитовом адсорбенте АМ [3] (2).

объема микропор W_0 пользовались линейной формой уравнения Дубинина–Радушкевича:

$$\lg A = \lg \frac{W_0}{v} - 0.434B(T/\beta)^2 [\lg(p/p_s)]^2,$$

где A – величина адсорбции, ммоль/г; v – объем 1 ммоль адсорбированного вещества, см³/ммоль;

Таблица 2. Константы W_0 и B уравнения изотерм адсорбции хлористого водорода на природном и синтетических морденитах

Адсорбенты	W_0 , см ³ /г	$B \times 10^6$, град ⁻²
Природный морденит	0.143	1.03
Н-морденит-13 [2]	0.184	0.94
Н-морденит-19 [2]	0.164	1.29
Адсорбент АМ [3] (морденит – 85%, SiO – 15%)	0.161	–

W_0 – предельный объем микропор, см³/г; β – коэффициент аффинности; B – структурная константа адсорбента; p_s – давление насыщенных паров адсорбтива, Торр.

В табл. 2 приведены полученные значения W_0 и B для природного морденита в сопоставлении с литературными данными. Данные параметры слабо отличаются от аналогичных параметров синтетических цеолитов. Так, величина W_0 для природного морденита приближается к аналогичным величинам для синтетических морденитов, включая адсорбент со связующим, и константа B , характеризующая микропористую структуру адсорбента, имеет сопоставимые значения.

Изотерма адсорбции HCl изученных образцов в пределах ошибки измерения практически совпадает с изотермой адсорбции HCl промышленного адсорбента АМ (рис. 3). На близость их адсорбционных свойств указывает также совпадение изобар адсорбции HCl в интервале –20 до 41°C, сопоставленные при $p_{HCl} = 50$ Торр (рис. 4).

Из изотерм адсорбции были построены изостеры и рассчитана изостерическая теплота адсорбции, составляющая 5 ккал/моль при покрытии 2.0 ммоль/г.

Для фракции цеолита размером 2–3 мм до и после обработки 1М раствором хлорида аммония был определен показатель механической прочности на раздавливание. После процедуры декатионирования механическая прочность образца снижается от 8.1–9.4 до 6.7–7.3 кг/гранула. В то же время этот показатель для цеолитов со связующим не превышает 3.0–3.5 кг/гранула.

Таким образом, использование в качестве адсорбента декатионированного Закарпатского морденит-клиноптилолитового туфа оптимальной фракции представляется весьма перспективным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 591 с.
2. Красный Э.Б., Иоцефсон Л.М., Пигузова Л.И. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 42. № 11. С. 2449.
3. Анишиц А.Г., Дубков А.А., Шаронова О.М., Верещагина Т.А. // Сиб. хим. журн. 1992. № 6. С. 124.
4. Vereshchagin S.N., Shishkina N.N., Anshits A.G. // New Developments in Selective Oxidation, Rimini, Italy, 1989. Elsevier Sci. Publ., 1990. P. 483.
5. Верещагина Т.А., Анишиц А.Г. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 1.
6. Barrer R.M., Kanelloupoloulos A.G. // J. Chem. Soc. 1970. № 5. P. 765.
7. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed. N.Y.: Acad. Press, 1982.
8. Dubinin M.M. // J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 23. P. 487.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.128

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕЧЕННЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА В НАСЫЩЕННЫХ ПАРАХ ВОДЫ

© 1996 г. Л. Ю. Куприянов

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 04.11.94 г.

С целью изучения механизмов токопереноса и газочувствительности исследованы вольт-амперные и частотные характеристики спеченных пленок оксида цинка в сухой атмосфере и при контакте с полярной жидкостью (водой). Получены оценки реактивных составляющих импеданса пленок в зависимости от состояния поверхности полупроводника и состава газовой фазы. Показано, что при значениях приложенного электрического напряжения свыше 3 В частотные характеристики погруженных в жидкость пленок имеют нелинейный вид, причем форма характеристик зависит от химического состава газовой фазы. Сделан вывод, что в зависимости от амплитуды приложенного поля имеют место два режима токопереноса и газочувствительности оксидных пленок во влажной среде: в малых полях токоперенос осуществляется только по объему полупроводника и пленка является адсорбционным сенсором компонент газовой фазы; в сильных полях токоперенос осуществляется как по полупроводнику, так и по прилегающему к его поверхности слою жидкости, газочувствительность пленки в этом случае определяется электрохимическими процессами на границе раздела полупроводник–жидкость.

Исследование механизмов токопереноса и газочувствительности оксидных полупроводниковых пленок в жидких средах является одним из актуальных направлений развития химических сенсоров. Успешное решение научных проблем в этой области позволит в перспективе создать недорогие системы мониторинга для контроля содержания кислорода и экологически вредных примесей в природных водоемах и сточных водах промышленных предприятий.

Важным шагом в разработке химических сенсоров в жидких средах явилась серия работ [1, 2]. В эти работы было исследовано поведение электрофизических параметров спеченных пленок оксида цинка в зависимости от полярности окружающей жидкости и присутствия в ней растворенных газов и активных частиц (кислород, метильные радикалы). Были получены уравнения, связывающие электрофизические параметры пленок с концентрацией кислорода в жидкости и в газовой фазе над жидкостью, определены условия, при которых пленки являются пропорциональными детекторами концентрации кислорода.

В то же время в работе [3] было показано, что при определенных значениях параметров напряжения, приложенного к влажной пленке оксида цинка, наблюдаются нелинейные явления, такие как долговременная релаксация переходных характеристик, а также зависимость газочувствительности пленок от частоты и амплитуды приложенного продольного электрического поля.

В данной работе предпринято систематическое исследование механизмов токопереноса спеченных пленок оксида цинка в сухой атмосфере и в полярной жидкости (воде) с целью определения причин возникновения нелинейных явлений при сенсорном детектировании простых газов (кислород, водород) в воде и ее насыщенных парах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования были использованы спеченные в вакууме пленки оксида цинка, полученные окислением цинкового зеркала, нанесенного на кварцевую подложку с впеченными платиновыми контактами. Эксперименты проводили в стеклянной цельнопаяной проточной установке, подробно описанной в [3]. Электрофизические параметры пленок были исследованы методами вольт-амперных (ВАХ) и частотных характеристик в интервале звуковых ($10\text{--}10^5$ Гц) и инфразвуковых ($10^{-3}\text{--}1$ Гц) частот. Измерения проводили как в предварительно осушенных газах (были использованы азот, кислород, водород), так и в газах, насыщенных парами воды. В последнем случае на поверхности пленок конденсировался тонкий слой жидкости, весовая толщина которого по данным пьезокварцевого микровзвешивания составляла порядка 10^{-5} см. Как показано в [1], такая методика позволяет моделировать контакт поверхности полупроводника с полярной жидкостью и в то же время сократить

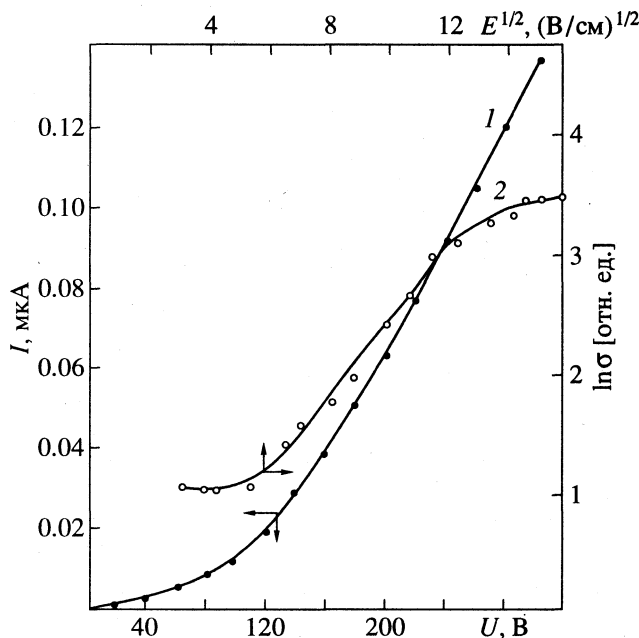


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика пленки ZnO в сухом воздухе (1) и ее изображение в координатах Шкловского (2).

до минимума время диффузии молекул газа из атмосферы к поверхности полупроводника. Все измерения проводились при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первым этапом исследования было изучение токопроводящих свойств пленок оксида цинка в отсутствие конденсированной воды. Типичная вольт-амперная характеристика пленки ZnO в сухой атмосфере показана на рис. 1 (кривая 1). Видно, что она имеет явные отклонения от закона Ома, что свидетельствует о достаточно сложном механизме токопереноса. Анализ полученных ВАХ с точки зрения теории проводимости барьерно-неупорядоченных систем [4] позволяет сделать заключение, что в зависимости от величины подаваемого на пленку продольного электрического поля происходит последовательная смена механизмов токопереноса. На рис. 1, кривая 2 представлена ВАХ пленки, построенная в координатах Шкловского $\ln \sigma - E^{1/2}$ (σ – дифференциальная проводимость, E – напряженность электрического поля). Из рисунка видно, что в слабых полях ($E < 30$ В/см) имеет место омический режим проводимости. Линейный участок при 40 В/см $< E < 160$ В/см указывает на перколяционный механизм проводимости в барьерно-неупорядоченной системе. Дальнейшее увеличение поля приводит к переключению системы в омический режим токопереноса с существенно большим значением проводимости.

Полученный результат может быть объяснен в рамках теории протекания [4] в предположении, что оксидная пленка представляет собой неоднородную разветвленную структуру типа “швейцарского сыра”, токоперенос в которой осуществляется по некоторому бесконечному кластеру (БК), определяемому системой ключевых барьеров, которые лежат на пороге протекания и на которых происходит падение напряжения. При малых полях структура БК остается неизменной и система ведет себя как омический образец с малой проводимостью. По мере увеличения поля открываются более высокие барьеры, БК перестраивается и проводимость приобретает барьерный характер. В сильных полях, когда все барьеры открыты для токопереноса, система вновь приобретает омические свойства с более высоким значением проводимости. Обработка данных по методике, аналогичной [5], позволяет оценить величину и характер распределения барьеров по высоте. Оценка показывает, что исследованные пленки характеризуются примерно равномерным распределением барьеров по высоте в интервале 0.03 – 0.06 эВ, а радиус корреляции БК имеет порядок 10^{-4} см. Малая величина барьеров свидетельствует о том, что они не могут являться межкристаллитными гетеропереходами, для которых характерна высота барьеров 0.4 – 0.7 эВ, а имеют природу тонких мостиков с толщиной порядка длины экранирования в полупроводнике. Отметим, что полученные результаты хорошо согласуются как с экспериментальными данными, полученными ранее методом эффекта Холла [6], так и с теоретической моделью проводимости спеченных пленок ZnO, развитой в [7].

Таким образом, мы можем смоделировать спеченную пленку ZnO случайной сеткой сопротивлений, соответствующих низким барьерам, входящим в БК, а также сеткой емкостей, соответствующих закрытым мостиковым барьерам, межгранульным контактам и емкостным связям между несоприкасающимися структурными элементами пленки. Импеданс такой системы эквивалентен импедансу эффективной RC-цепи, изображенной на рис. 2. Параметры эффективной RC-цепи могут быть оценены из частотной характеристики, представленной на рис. 2, кривая 3, и составляют $R, R_0 \sim 10^7$ Ом, $C \sim 10$ пФ, $C_n < 1$ пФ. Полученные оценки позволяют сделать вывод, что время установления тока при подаче на пленку ступеньки напряжения не должно превышать 10^{-4} с, что и подтверждается измерениями переходных характеристик.

Наличие на поверхности пленки конденсированной воды приводит к изменению ее эффективных электрических параметров за счет ряда процессов. К ним относятся: 1) увеличение емкостной связи между структурными элементами пленки за счет заполнения пор жидкостью с вы-

сокой диэлектрической проницаемостью; 2) формирование двойного электрического слоя на границе раздела жидкость–полупроводник и связанная с этим процессом перестройка областей пространственного заряда в приповерхностных слоях полупроводника; 3) сольватация и удаление с поверхности оксида цинка биографически адсорбированного кислорода [1], сопровождающаяся перезарядкой поверхностных состояний. Сочетание большого числа разнородных факторов не позволяет однозначно судить о том, какие из них являются определяющими. Тем не менее анализ ВАХ, частотных и переходных характеристик системы $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}$ дает возможность оценить электрофизические параметры и характер переноса в этом случае.

На рис. 2, кривая 2 представлена частотная характеристика смоченной водой пленки ZnO в области звуковых частот. Оценка параметров эффективной RC -цепи в этом случае составляет $R, R_0 \sim 10^5\text{--}10^6$ Ом, $C \sim 5 \times 10^2\text{--}1 \times 10^3$ пФ. Соответствующее этим параметрам время установления тока в системе должно составлять порядка 10^{-3} с. В то же время на переходных характеристиках пленок $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}$, описанных в [3], в области напряжений 0.1–1.0 В наблюдаются релаксационные участки с постоянной времени спада тока порядка 100 с, а при напряжениях свыше 3 В процесс релаксации приобретает долговременный нелинейный характер.

С целью выяснения этого противоречия были изучены частотные характеристики пленок ZnO в области инфразвуковых частот ($10^{-3}\text{--}1$ Гц). Оказалось, что пленки ZnO , помещенные в сухой воздух или другой осушенный газ, ведут себя в этой частотной области как активные сопротивления, т.е. их проводимость не зависит от частоты подаваемого напряжения. Другая картина получается, если на поверхности пленки находится конденсированный слой воды. Как и в случае с переходными характеристиками, частотные характеристики имеют принципиально различный вид при больших и малых амплитудах подаваемого на пленку синусоидального напряжения. Частотные характеристики пленки $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}$ на малом сигнале ($U_0 = 0.5$ В) в атмосфере азота, водорода, кислорода соответствуют линейной RC -цепи с эффективной емкостью 30–50 мкФ, что по порядку величины согласуется с оценкой емкости, полученной из переходных характеристик. На большом сигнале ($U_0 = 10.8$ В) частотные характеристики имеют вид, представленный на рис. 3. Очевидно, что в данном случае эффективная емкость пленки является нелинейным параметром, причем величина ее зависит не только от частоты, но и от химической природы газа над пленкой.

Приведенные результаты можно интерпретировать следующим образом. Поскольку эффек-

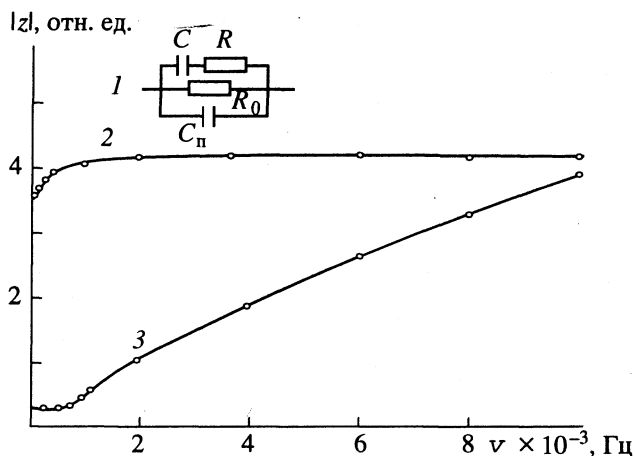


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема пленки ZnO (1) и ее частотные характеристики в насыщенном парах воды (2) и осушенном азоте (3); $|z|$ – модуль импеданса, ν – частота напряжения.

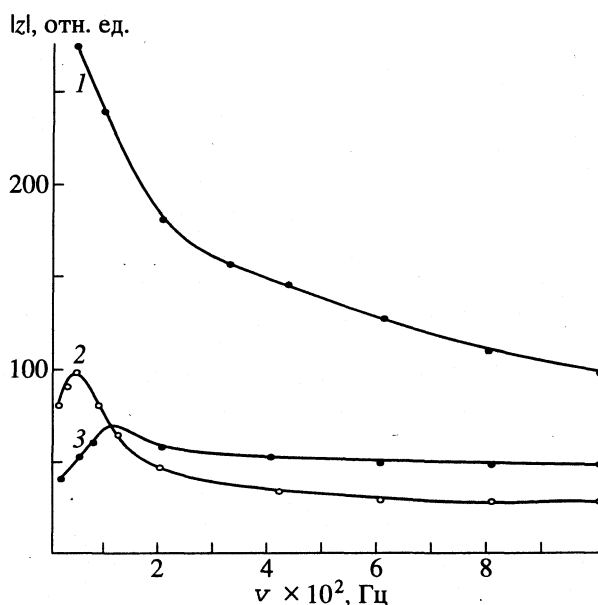


Рис. 3. Частотные характеристики увлажненной пленки ZnO в области инфразвуковых частот при большой напряженности поля в атмосфере различных газов: 1 – водород, 2 – азот, 3 – кислород.

тивная емкость на инфразвуковых частотах проявляется только в случае конденсации полярной жидкости на поверхности пленки, а величина ее при малых напряжениях близка к известной из электрохимии емкости двойного электрического слоя, возникающего при контакте электролита (полярной жидкости) с полупроводником [9], мы можем заключить, что наблюдаемая эффективная емкость есть емкость двойного электрического слоя на границе раздела оксид цинка–вода. Пленка ZnO обладает достаточно малой проводимостью ($\sim 10^{-6}$ Ом $^{-1}$), поэтому при подаче на нее

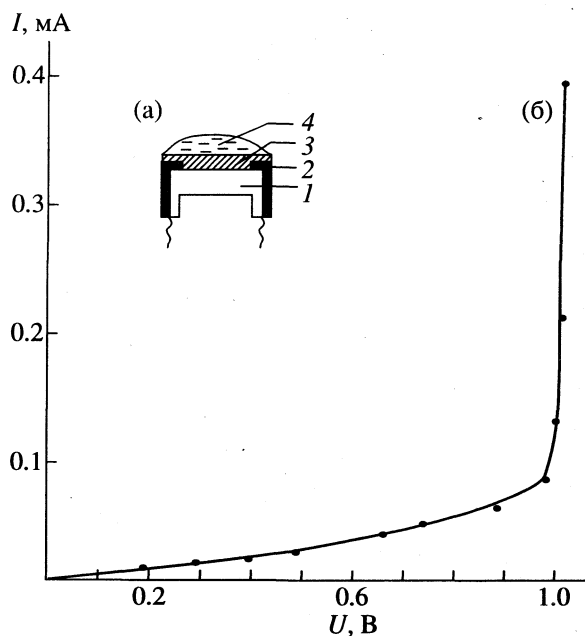


Рис. 4. Схема модельной структуры оксид цинка–электролит (а) и ее вольт-амперная характеристика (б); 1 – кварцевая подложка, 2 – платиновые контакты, 3 – слой оксида цинка, 4 – слой электролита.

продольного напряжения между отдельными структурными элементами пленки возникает разность потенциалов, т.е. возникают электрические поля, нормальные к поверхности полупроводника. Под действием этих полей происходит релаксация двойного электрического слоя. Этот процесс может сопровождаться перезарядкой поверхностных состояний, адсорбционно-десорбционными явлениями, химическими реакциями. На малых напряжениях нормальная составляющая поля на поверхности раздела жидкость–полупроводник полностью компенсируется релаксацией в двойном электрическом слое. По окончании процесса релаксации ток в системе протекает только по бесконечному кластеру пленки ZnO, при этом линии тока нигде не пересекают границу раздела жидкость–полупроводник. В этом режиме пленка ZnO может рассматриваться как химический сенсор адсорбционного типа, так как электропроводность системы полупроводник–жидкость определяется только электропроводностью квазиомичного бесконечного кластера в оксидной пленке, которая непосредственным образом зависит от концентрации и химической природы адсорбированных частиц [10].

Если к пленке приложено большое напряжение, то процессы на границе раздела полупроводник–жидкость приобретают необратимый характер, т.е. начинаются инициированные полем адсорбционно-десорбционные и электрохимические процессы, которые сопровождаются переносом

заряда через слой жидкости. Иными словами, систему полупроводник–жидкость в этом режиме можно рассматривать как аналог электрохимической ячейки. Электропроводность системы в этом случае будет, очевидно, определяться переносом заряда через границу раздела полупроводник–жидкость. На поверхности полупроводника образуются области анодной и катодной поляризации, на которых одновременно протекают различные физико-химические процессы с участием молекул жидкости, ионов, адсорбированных частиц.

Возможно предположить, что процесс поляризации поверхности раздела полупроводник–жидкость характеризуется целым спектром констант скорости различных реакций на поверхности. От соотношения значения константы скорости той или иной реакции и частоты приложенного поля зависит ее влияние на брутто-проводимость системы, складывающейся как интегральный итог действия всех гетерогенных процессов на поверхности раздела. Увеличивая частоту приложенного поля, мы “отсекаем” более медленные реакции и “оставляем” более быстрые. Этим и объясняется нелинейный характер частотных характеристик на рис. 3. Зависимость вида характеристик от состава газовой фазы также может быть объяснена изменением характера электрохимических процессов на поверхности раздела полупроводник–жидкость в зависимости от состава адсорбированного слоя и растворенных в жидкости газов.

Непосредственное экспериментальное наблюдение эффекта переключения режимов токопереноса в системе оксид цинка–вода затруднительно из-за методических трудностей. Дело в том, что вода является слабым электролитом, ее удельная проводимость ($\sim 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ см) по порядку величины совпадает с проводимостью исследованных пленок ZnO. Поэтому в эксперименте невозможно различить, какая часть тока протекает по полупроводнику, а какая – по жидкости. Чтобы обойти эту трудность, мы исследовали вольт-амперные характеристики пленки ZnO с нанесенной на поверхность каплей сильного электролита. Капля на поверхность пленки наносилась так, чтобы избежать шунтирования электролитом токосъемных контактов (рис. 4а). В качестве электролита использовали 1 М раствор хлористого натрия. Во избежание длительных релаксационных процессов измерения проводили на синусоидальном сигнале частотой 2×10^{-2} Гц. Вольт-амперная характеристика системы ZnO–электролит представлена на рис. 4б. По абсциссе отложена амплитуда падения напряжения на пленке, по ординате – амплитуда тока, через нее протекающего. Видно, что при значениях амплитуды напряжения менее 0.7 В вольт-амперная характеристика имеет экспоненциальный характер, присущий системам с надбарьерным переносом носителей

тока. При напряжениях свыше 1 В на рисунке хорошо видна область пробоя. В этой области барьер на границе раздела полупроводник–электролит более не является препятствием для носителей тока и пленка ZnO шунтируется слоем электролита. Этот эксперимент, на наш взгляд, может служить подтверждением вывода о переключении режимов токопереноса в системе оксид цинка–вода в зависимости от величины приложенного к пленке продольного электрического поля.

Суммируя изложенный материал, можно сформулировать следующие выводы.

В системе пленка ZnO/H₂O в зависимости от величины приложенного напряжения имеют место два режима токопереноса и газочувствительности.

При малых напряженностях продольного электрического поля (до 1 В/см) токоперенос осуществляется только по объему полупроводниковой пленки. Газочувствительность полупроводника в этом режиме определяется процессами адсорбции и десорбции газов и активных частиц на поверхности раздела полупроводник–жидкость. Таким образом, мы имеем в этом случае классический адсорбционный сенсор, аналогичный исследованному в [1, 2].

При напряженностях поля свыше 3 В/см токоперенос осуществляется как по объему полупроводника, так и через объем жидкости. При этом линии тока пересекают поверхность раздела полупроводник–жидкость, на которой при этом протекают процессы поляризации, а также электрохимические реакции. В этом режиме пленка ZnO/H₂O является аналогом электрохимической ячейки, ее электрофизические и газочувствительные свойства определяются, в основном, электрохимическими процессами.

Интервал напряженности поля 1–3 В/см является переходной областью, где происходит переключение режимов токопереноса. Конкретные параметры момента переключения, очевидно, зависят от геометрии системы, состояния поверхности, состава газовой фазы и других факторов. Изучение механизмов токопереноса и газочувствительности пленок ZnO/H₂O в этой области

представляется сложной задачей и должно являться предметом дальнейших исследований.

В заключение отметим, что описанный в данной работе эффект переключения механизмов токопереноса и газочувствительности пленок ZnO/H₂O открывает новые возможности улучшения метрологических характеристик оксидных сенсоров для анализа газов и активных частиц в воде и, вероятно, в других полярных жидкостях. Путем варьирования формы, амплитуды и частоты приложенного напряжения можно управлять чувствительностью и селективностью сенсора, использовать его в режимах адсорбционного датчика и электрохимической ячейки. Таким образом, увеличивается объем информации о состоянии среды, который можно получить с помощью одного сенсора.

Автор выражает благодарность С.А. Завьялову и Б.Ш. Галямову за обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 1283, 2053.
2. Мясников И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1517.
3. Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. // Там же. В печати.
4. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
5. Винников А.Я., Мешков А.М., Савушкин В.Н. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 10. С. 2989.
6. Агаян Б.С., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 4. С. 980.
7. Сухарев В.Я., Мясников И.А. // Там же. 1986. Т. 60. № 10. С. 2385; 1987. Т. 61. № 2. С. 302.
8. Акимов И.А. // Спектроскопия фотопревращений в молекулах. Л.: Наука, 1977. С. 239–256.
9. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 313 с.
10. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 326 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ РЯДА ПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

© 1996 г. А. Ю. Фадеев, О. Р. Борисова, Г. В. Лисичкин

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

Поступила в редакцию 15.11.94 г.

Исследован ряд пористых кремнеземов, для которых методами адсорбции из газовой фазы и хемосорбции трехзамещенных хлорсиланов определена удельная поверхность при помощи адсорбатов с посадочными площадками от 0.162 до 1.450 нм². На основании адсорбционных данных показано, что в данном интервале масштабов поверхность исследованных кремнеземов является фрактальной; найдены величины фрактальной размерности.

Силикагели и кремнеземные порошки находят широкое применение в катализе, хроматографии и других областях науки и техники [1, 2]. Традиционными характеристиками, описывающими геометрическую структуру кремнеземных и других оксидных носителей, являются удельная поверхность (измеренная, как правило, для одного адсорбата, чаще всего азота), средний диаметр пор, кривая распределения объема пор по размерам, удельный объем пор или пористость [1, 3–5].

В последние годы появились работы, в которых предлагается новый подход для описания поверхности дисперсных твердых тел, использующий представления фрактальной геометрии [6, 7]. Так, авторы [8–11] высказывают предположение, что поверхность большинства дисперсных твердых тел является фрактальной и предлагают использовать новый параметр – фрактальную размерность для количественного описания геометрической неоднородности поверхности пористых твердых тел.

Фрактальный анализ рассматривает резко разупорядоченные объекты, в которых разупорядоченность становится внутренним свойством системы [6, 7, 12]. Фундаментальным свойством фрактальных объектов является их самоподобие при изменении масштаба. Другими словами, фракталы сохраняют все особенности и детали своей структуры, т.е. повторяют сами себя при изменении масштаба рассмотрения. Количественной характеристикой, отображающей разупорядоченность системы, является фрактальная размерность D . Применительно к адсорбции, монослойная адсорбция N_m следующим образом зависит от сорбционной площадки адсорбата [9, 11, 12]:

$$N_m(\sigma) \sim \sigma^{-D/2}. \quad (1)$$

Случай с $D = 2$ соответствует адсорбции на идеально плоской поверхности, ситуация с $D = 3$ описывает поглощение вещества всем объемом ад-

сорбента. Фрактальной поверхности соответствует случай дробной размерности $2 < D < 3$.

В литературе известны работы, в которых фрактальную размерность поверхности кремнеземов определяют по данным физической адсорбции из газовой или жидкой фазы [8, 9, 13], ртутной порометрии [8], малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [14] и другие.

В данной работе исследован ряд пористых кремнеземов, для которых методами адсорбции из газовой фазы и хемосорбции трехзамещенных хлорсиланов определена удельная поверхность для ряда адсорбатов с различными посадочными площадками. На основании адсорбционных данных найдены фрактальные размерности поверхности исследованных кремнеземов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка кремнеземов. В работе исследовали семь кремнеземных носителей: силикагели отечественного производства (Нижегородский опытный завод), а именно ШСМ, КСК-Г, КСК-1, КСС-3; силикагель производства ЧСФР (Silica Gel L); аэросилогель Силохром С-120 (Ставропольский завод люминофоров); силикагель Т-Sil, полученный из термообработанного золя кремневой кислоты (любезно предоставлен Н.В. Трухановой).

Все образцы кремнеземов были размолоты, отсепарированы, отмыты 10%-ным раствором соляной кислоты от следов железа, дистиллированной водой, а затем высушены в сушильном шкафу в течение 4 ч при 180°C.

Химическое модифицирование хлорсиланами. Триметилхлорсилан и дифенилэтилхлорсилан (продажные реактивы) дополнительно очищали перегонкой. Тригексилхлорсилан синтезировали по известной методике [15]. Химическое модифицирование кремнеземов проводили по стандарт-

Таблица 1. Структурные характеристики кремнезёмов (d – средний диаметр пор, V – объём пор, P – пористость)

Кремнезёмы	d , нм	V , см ³ /г	P , см ³ /см ³
Sil-L	7.0 ± 0.5	0.70 ± 0.05	0.60
T-Sil	7.5 ± 0.5	0.23 ± 0.05	0.33
KCC-3	8.0 ± 0.5	0.88 ± 0.05	0.66
ШСМ	10.1 ± 0.3	0.74 ± 0.05	0.62
КСК-Г	10.5 ± 0.5	0.95 ± 0.05	0.68
КСК-1	17.5 ± 1.0	1.05 ± 0.05	0.70
C-120	35.0 ± 3.0	1.00 ± 0.05	0.69

ной методике, описанной в работах [2, 5, 16], используя толуол в качестве растворителя и морфолин в качестве активатора.

Удельную поверхность по данным прививки силанов определяли по формуле [2]

$$s_{уд}, \text{ м}^2/\text{г} = 6P_C\sigma / (1200n_C - P_C M),$$

где P_C – количество привитого углерода в образце, %; n_C – число атомов углерода в образце; M – молярная масса хлорсилана за вычетом массы хлора, г; σ – посадочная площадка хлорсилана, нм² [1, 17].

Термодесорбция азота. Для всех образцов кремнезёмов определяли удельную поверхность методом термодесорбции азота, как описано в [18]. В качестве эталона был выбран образец КСК-Г, для которого независимо была определена удельная поверхность по данным низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ, равная 380 м²/г.

Адсорбция метанола и бензола. В работе были получены изотермы адсорбции бензола на образцах КСК-Г, ШСМ, КСК-1, T-Sil, KCC-3, C-120 и адсорбции метанола на образцах КСК-Г, Sil-L, ШСМ, КСК-1. Удельную поверхность определяли по методу БЭТ, средний диаметр пор по десорбционной ветви адсорбционного гистерезиса, как описано в [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбранный в работе ряд кремнезёмов содержит мелкопористые силикагели (Sil-L, T-Sil, ШСМ); среднепористый силикагель KCC-3, крупнопористые силикагели КСК-Г и КСК-1 и широкопористый аэросилогель силохром C-120. Структурные характеристики образцов приведены в табл. 1.

Для перечисленных кремнезёмов были получены значения удельной поверхности по данным об адсорбции азота, метанола и бензола и хемосорбции хлорсиланов. В литературе описано применение триметилхлорсилана для определения удельной поверхности [1, 5]. В данной работе кроме триметилхлорсилана использовали также дифенилэтил- и тригексилхлорсиланы. Все использованные силаны являются трехзамещенными с одинаковыми или близкими по размеру заместителями. И мы предполагали, что значения их посадочных площадок не изменяются при изменении пористой структуры при переходе от одного кремнезёма к другому. Результаты измерений удельной поверхности образцов, определенной различными способами, приведены в табл. 2.

При адсорбции на геометрически однородно-плоской поверхности величина $s_{уд}$, доступная для самого объемного из хлорсиланов, должна быть равна величине удельной поверхности, определенной, например, по адсорбции азота. Для геометрически неоднородной поверхности это не так и различие в величинах $s_{уд}$, определенных при помощи молекул разного размера, очевидно, характеризует степень геометрической неоднородности поверхности. Согласно [8–11], эту неоднородность можно выразить количественно, при помощи фрактальной размерности D . А именно, если поверхность кремнезёма является фракталом, то выполняется следующее соотношение, которое непосредственно получается из уравнения (1):

$$s_{уд} \sim \sigma^{(2-D)/2} \quad (2)$$

Таблица 2. Удельная поверхность кремнезёмов ($s_{уд}$, м²/г) по адсорбционным данным и по данным химического модифицирования хлорсиланами

Адсорбат	σ , нм ²	KCC-3	T-Sil	Sil-L	КСК-Г	ШСМ	C-120	КСК-1
Азот	0.162	484 ± 50	118 ± 10	449 ± 50	380 ± 38	353 ± 50	169 ± 20	171 ± 15
Метанол	0.199	–	–	347 ± 35	370 ± 37	458 ± 46	–	201 ± 20
ТМС	0.416	383 ± 43	58 ± 36	339 ± 42	408 ± 45	323 ± 45	183 ± 33	216 ± 40
Бензол	0.490	417 ± 42	87 ± 9	–	355 ± 36	322 ± 32	–	178 ± 18
ДФЭС	0.727	240 ± 17	76 ± 14	308 ± 16	325 ± 18	323 ± 17	159 ± 26	193 ± 21
ТГС	1.450	224 ± 24	40 ± 22	289 ± 24	334 ± 52	293 ± 25	135 ± 22	187 ± 22

Примечание. Величина $s_{уд}$ по азоту получена из изотерм адсорбции азота методом БЭТ, для остальных образцов эта величина определена методом термодесорбции азота; ТМС – триметилхлорсилан, ДФЭС – дифенилэтилхлорсилан, ТГС – три-*n*-гексилхлорсилан.

Таблица 3. Фрактальная размерность D поверхности кремнезёмов

Кремнезем	D	Кремнезем	D
КСК-1	2.05 ± 0.05	Sil-L	2.33 ± 0.13
C-120	2.14 ± 0.10	T-Sil	2.70 ± 0.15
ШСМ	2.16 ± 0.10	KCC-3	2.90 ± 0.10
КСК-Г	2.19 ± 0.05		

или в логарифмической форме:

$$\lg s_{\text{уд}}(\sigma) = \frac{(2-D)}{2} \lg \sigma + \text{const}, \quad (3)$$

где σ – посадочная площадка адсорбата; $s_{\text{уд}}(\sigma)$ – удельная поверхность, измеренная при помощи этого адсорбата; D – фрактальная размерность поверхности.

Для всех образцов кремнезёмов в логарифмических координатах были построены графики зависимостей $s_{\text{уд}}$ от σ . Все полученные зависимости удовлетворительно спрямляются в указанных координатах. По углу наклона этих графиков были определены значения фрактальной размерности D кремнезёмов, представленные в табл. 3.

Для исследованных кремнезёмов D принимает значения от 2.05 ± 0.05 до 2.90 ± 0.10 .

Примечательно, что полученные результаты противоречат мнению авторов [8–11] о том, что фрактальная размерность поверхности связана со средним диаметром пор, а именно: чем меньше диаметр пор, тем больше фрактальная размерность. На наш взгляд, средний диаметр пор и фрактальная размерность поверхности являются в известных пределах независимыми параметрами, характеризующими пористый образец. Так, широкопористый силохром C-120 и мелкопористый силикагель ШСМ имеют практически одинаковые фрактальные размерности поверхности.

Довольно неожиданным оказался тот факт, что поверхность силикагеля КСК-1 является практически однородно-плоской. Действительно, значение $s_{\text{уд}}$ почти не меняется с увеличением размера адсорбата. Таким образом, силикагель КСК-1 может быть рекомендован в качестве стандарта для определения удельной поверхности различными методами и для определения неиз-

стных посадочных площадок по величине адсорбции. Остальные кремнезёмы с разной чувствительностью реагируют на изменение масштаба рассмотрения их поверхности.

В качестве вывода можно сказать, что в интервале посадочных площадок от 0.162 (N_2) до 1.450 nm^2 ($\text{ClSi}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$) исследованные кремнезёмы являются фрактальными объектами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант MEL000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 1128 с.
2. Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
3. Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 176 с.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Наука, 1984. 310 с.
5. Unger K.K. Porous silica, its properties and use as a support in a column liquid chromatography (J. Chromatogr. Libr. V. 16). Amsterdam: Elsevier, 1979. Ch. 3.
6. Mandelbrot B.B. Fractal Geometry of Nature. S.F.: Freeman, 1982. 322 p.
7. Drake J.M., Levitz P., Sinha S. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1986. V. 73. P. 305.
8. Pfeifer P., Avnir D. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 3558.
9. Pfeifer P., Avnir D., Farin D. // Ibid. 1983. V. 79. P. 3566.
10. Pfeifer P., Avnir D. // Nature. 1984. V. 208. P. 261.
11. Pfeifer P. // Preparat chemistry using supported reagents / Ed. by P. Laszlo. N.Y.: Acad. Pr. Inc., 1987. P. 13.
12. Avnir D. (Editor) The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry. N.Y.: Wiley, 1992. 442 p.
13. Ludlow D.K., Moberg T.R. // Anal. Instrument. 1990. V. 19. P. 113.
14. Schmidt P.W., Hohv A., Nenmann H.B. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 5016.
15. Gilmon et al. // J. Org. Chem. 1959. V. 24. P. 219.
16. Berendsen G.E. Ph. D. Thesis. Delft: Delft University, 1980.
17. Kirkland J.J., Glaich J.L., Farlec K.D. // Anal. Chem. 1987. V. 61. P. 2.
18. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. 448 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЧЕЛОВЕЧЕСКОМ СЫВОРОТОЧНОМ АЛЬБУМИНЕ СТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 1996 г. В. В. Горбачук, Б. Н. Соломонов

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 22.11.94 г.

Предложена методика определения изотерм адсорбции органических соединений на белке статическим методом парового газохроматографического анализа. С помощью этой методики определены изотермы адсорбции *n*-пропанола и *n*-ундекана на человеческом сывороточном альбумине (ЧСА). Для проверки методики определены изотермы адсорбции *n*-октана, *n*-пропанола и толуола на пористой двуокиси кремния Cabosil M5. По уравнению БЭТ для изученных систем рассчитаны объем монослоя сорбата, константа адсорбции и удельная поверхность. Показано, что в отличие от пористой двуокиси кремния, где удельный объем монослоя практически не зависит от типа сорбата, для ЧСА объем монослоя *n*-ундекана почти на два порядка меньше объема монослоя *n*-пропанола и почти в 400 раз меньше соответствующего значения для монослоя воды на сывороточном альбумине лошади и на других белках.

Изучение адсорбции органических соединений на белках является актуальной проблемой вследствие значимости этого процесса для исследований по энзиматическому катализу в неводных растворителях. Так, известно [1, 2], что энзиматическая активность белков, суспендированных в органических растворителях, существенно зависит от природы органического окружения. Влияние органического растворителя может быть обусловлено, с одной стороны, десорбцией воды с белкового препарата в объем органического растворителя [3–5], а с другой – взаимодействием молекул органического растворителя с белком [6].

Первый аспект этой проблемы – термодинамика адсорбции воды на белках – был объектом исследования в ряде работ, затрагивающих как адсорбцию воды на белке из газовой фазы, так и адсорбцию воды из водно-органических смесей [7–10]. В работе [11] показано, что тепловой эффект внесения белкового препарата в органические среды может включать в себя помимо вклада десорбции воды составляющую, которая связана со взаимодействием белок–органическая молекула. Однако в настоящее время практически отсутствуют сведения о термодинамических характеристиках взаимодействия твердых белковых препаратов с органическими молекулами.

Следует отметить, что традиционные экспериментальные методы определения изотерм адсорбции в данном случае оказываются неприменимыми. Так, гравиметрический метод [7, 12] и метод релаксации механических колебаний [13], применяемые для установления изотерм адсорбции

воды на белках, для определения изотерм адсорбции органических соединений недостаточно чувствительны и селективны. Манометрический метод, используемый в работах [14, 15], позволяет определять изотермы адсорбции только летучих соединений. Летучие примеси на белке, в том числе присутствующая вода, способны существенно искажать результаты измерений, выполненных этим методом. Применяемый для определения изотерм адсорбции органических соединений на твердых адсорбентах и полимерах [16, 17] динамический метод газовой хроматографии оказывается неприменимым для белков из-за того, что скорость установки адсорбционного равновесия на белке является очень низкой.

Цель данной работы – разработать методику, позволяющую посредством статического парового газохроматографического анализа определять изотерму адсорбции органических веществ на белках и оценивать с ее помощью способность белка к взаимодействию с соединениями различной структуры.

В качестве исследуемого белка выбран человеческий сывороточный альбумин (ЧСА). Выбор адсорбатов определялся на основании оптимального соотношения между давлением насыщенного пара вещества и коэффициентом его распределения между конденсированной фазой и паром. Для проверки применяемого метода определения термодинамических параметров адсорбции были установлены изотермы адсорбции *n*-пропанола, толуола и *n*-октана на адсорбенте Cabosil M5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбентов были взяты человеческий сывороточный альбумин (ЧСА) фирмы "Reanal" (Венгрия) и пористая двуокись кремния Cabosil M5 (Fluka, кат. № 20830, удельная поверхность по азоту $200 \pm 25 \text{ м}^2/\text{г}$). Сорбаты *n*-пропанол, *n*-октан, *n*-ундекан, толуол (марки "ч") содержали не менее 99% основного вещества. Этанол, используемый для разбавления *n*-ундекана модификации "х. ч. для хроматографии") содержал не менее 99.8% основного вещества.

Анализ паровой фазы осуществляли с помощью устройства отбора и ввода проб паровой фазы в капиллярный газовый хроматограф, описанного в работах [18, 19]. В комплект газового хроматографа входит капиллярная хроматографическая колонка из плавленного кварца с внутренним диаметром 0.4 мм и длиной 30 м (неподвижная жидкая фаза: Лукопреп-102), а также пламенно-ионизационный детектор. Особенностью устройства является отсутствие контакта пробы пара, отбираемой из ампулы с образцом, с металлическими и ненагреваемыми поверхностями на пути в хроматографическую колонку. Это усовершенствование существенно уменьшает "эффект памяти дозатора" (влияние предыдущих доз из одной и той же ампулы с образцом на результаты хроматографического анализа последующих), связанного с адсорбцией компонентов пробы паровой фазы на внутренних частях дозатора. Применяемое устройство обеспечивает высокую воспроизводимость (0.5–1.0%) площадей и высот хроматографических пиков компонентов анализируемой паровой фазы, а также их отношений.

Подготовка образцов системы белок–адсорбат заключалась в следующем. Предварительно высушенный в эксикаторе над пятиокисью фосфора в течение суток при комнатной температуре белок ЧСА взвешивали равными порциями по 0.300 г в пенициллиновые ампулы объемом в 14.5 мл. Навески ЧСА в открытых ампулах сушили в вакуум-эксикаторе при давлении 1 мм рт. ст. над P_2O_5 в течение 1 ч с применением масляного насоса и затем выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Затем в каждую ампулу на ее стенки микрошприцем наносили определенное количество жидкого сорбата: *n*-пропанола или раствора *n*-ундекана в этаноле. При этом объем наносимого раствора был примерно постоянным: около 1 мас. % от массы белка в ампуле. Варьировали концентрацию раствора: от 1 до 3 об. % *n*-ундекана. Этанол взят в качестве разбавителя для *n*-ундекана, поскольку, как мы полагаем, этанол и *n*-ундекан сорбируются на разных центрах белка и адсорбция этанола не влияет на величину адсорбции *n*-ундекана в условиях эксперимента. Применение *n*-гексана в качестве разбавителя не

позволяет получить изотерму адсорбции *n*-ундекана, близкую по форме к изотерме БЭТ.

Сразу после нанесения сорбата каждую ампулу закрывали фторопластовой и силиконовой прокладками и герметизировали в специальном металлическом патроне, имеющем отверстие для полый иглы парофазного дозатора. Патроны осторожно без перемешивания помещали в воздушный термостат, где их термостатировали при 298 К в течение 24 ч. Через 6, 16 ч после начала термостатирования и непосредственно перед анализом содержимое патронов осторожно встряхивали без переворачивания с тем, чтобы белок не попал на горлышко ампулы и фторопластовую прокладку.

Адсорбент Cabosil M5, предварительно высушенный в эксикаторе над P_2O_5 , взвешивали порциями по 0.100 г в 8–10 пенициллиновых ампулах и сушили при 250°C. Ампулы с адсорбентом охлаждали в эксикаторе над P_2O_5 , добавляли в каждую заданное количество сорбата и герметизировали в патронах. Патроны с ампулами термостатировали при 298 К в течение 4–5 ч с периодичным встряхиванием во время термостатирования.

Относительное парциальное давление (p/p_0) вещества в паровой фазе определяли по отношению площади (высоты) хроматографического пика сорбата в паровой фазе ампулы с навеской адсорбента и в паровой фазе ампулы с 1 мл чистого сорбата в жидком состоянии. Путем сравнения отношения площади хроматографического пика сорбата к его высоте для паровой фазы чистого жидкого сорбата и паровой фазы системы сорбат–белок было установлено, что анализируемые хроматографические пики не являются результатом наложения хроматографических пиков сорбата и летучих микропримесей, содержащихся в белке. Паровая фаза пористой двуокиси кремния Cabosil M5, высушенной описанным выше образом, не содержит летучих примесей, определяемых на используемой установке с помощью пламенно-ионизационного детектора.

Исходя из определенного относительного парциального давления пара (p/p_0), а также известной величины давления насыщенного пара сорбатов p_0 в условиях эксперимента [20], количества сорбата, вводимого в ампулу с адсорбентом, и объема ампулы рассчитано количество сорбата в паровой фазе и на адсорбенте $V_{\text{адс}}$ в каждой ампуле.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–5 приведены изотермы адсорбции *n*-октана, толуола и *n*-пропанола на адсорбенте Cabosil M5, *n*-пропанола и *n*-ундекана на ЧСА.

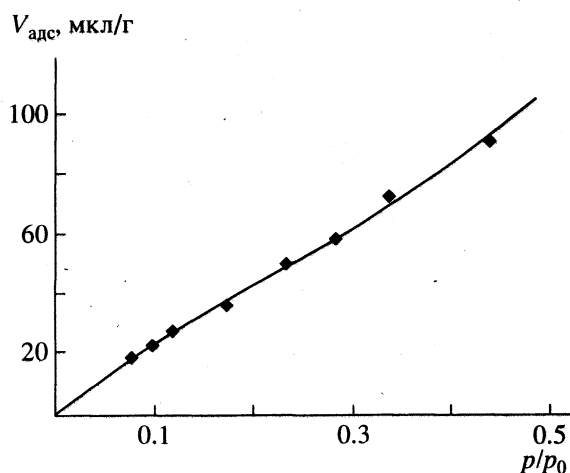


Рис. 1. Изотерма адсорбции *n*-октана на адсорбенте Cabosil M5 при 298 К.

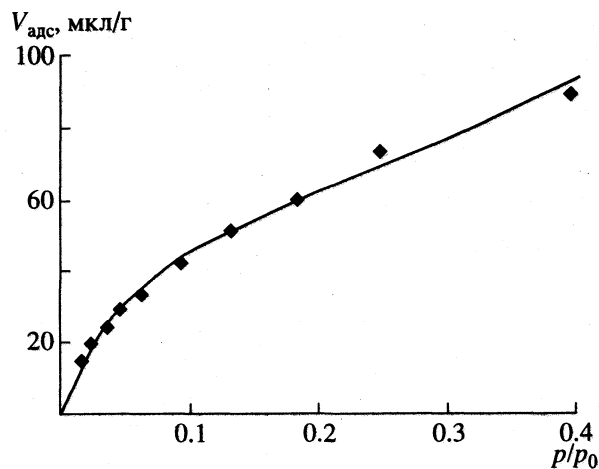


Рис. 2. Изотерма адсорбции толуола на адсорбенте Cabosil M5 при 298 К.

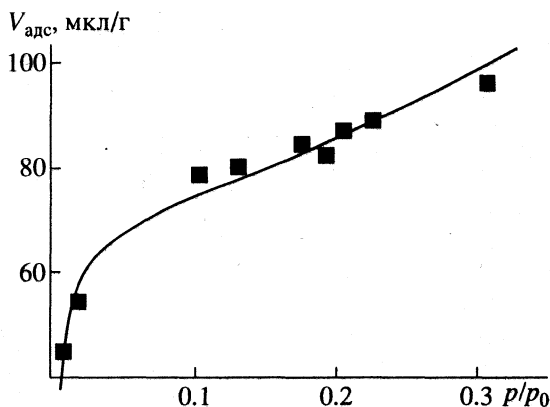


Рис. 3. Изотерма адсорбции *n*-пропанола на адсорбенте Cabosil M5 при 298 К.

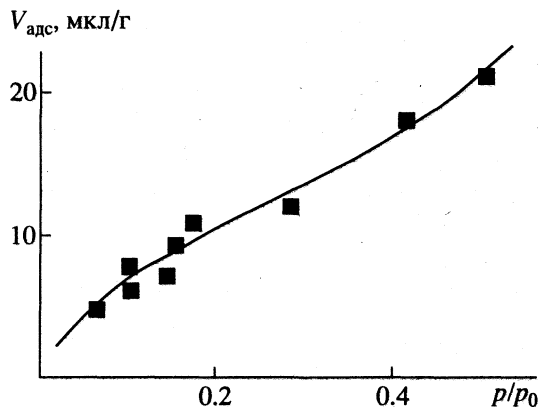


Рис. 4. Изотерма адсорбции *n*-пропанола на ЧСА при 298 К.

В таблице приведены параметры этих изотерм (объем монослоя V_m , константа адсорбции c), определенные по нелинеаризованному уравнению БЭТ [21]

$$V_{\text{адс}} = (p/p_0) \left[\left(\frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \right) \left(1 - \frac{p}{p_0} \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

аппроксимацией нелинейным методом наименьших квадратов с целью избежать ошибок, связанных с неэквивалентностью статистических весов экспериментальных точек в линейной форме уравнения БЭТ. Сплошные линии на рисунках соответствуют изотермам адсорбции, рассчитанным по уравнению (1) с параметрами, которые были получены в результате аппроксимации.

Удельные поверхности обоих адсорбентов, определялись по уравнению:

$$S, \text{ м}^2/\text{г} = (V_m/\bar{V}) N_A \sigma, \quad (2)$$

где $\bar{V}$ – мольный объем сорбата, N_A – число Авогадро, σ – величина поверхности, занимаемой молекулой сорбата. Значение σ оценивалось в предположении, что его молекула располагается на поверхности адсорбента так же, как и на воображаемой плоскости в объеме жидкости. Согласно

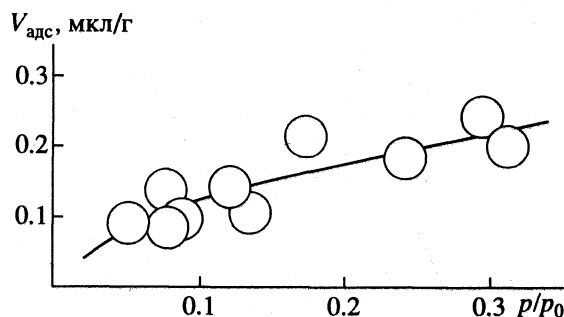


Рис. 5. Изотерма адсорбции *n*-ундекана на ЧСА при 298 К.

Параметры изотерм адсорбции органических соединений на адсорбентах Cabosil M5 и сухом ЧСА при 298 К

Сорбат	V_m , мкл/г	c	RSD	S , м ² /г
Cabosil M5				
<i>n</i> -Октан	69 ± 5	4 ± 0.8	1.6	117
Толуол	61 ± 4	18 ± 2	1.9	119
<i>n</i> -Пропанол	70 ± 10	213 ± 26	2.3	153
ЧСА				
<i>n</i> -Пропанол	12 ± 2	10 ± 2	0.87	26
<i>n</i> -Ундекан	0.18 ± 0.07	14 ± 7	0.025	0.28

Примечание. Для удельного объема монослоя и константы адсорбции после знака ± указаны стандартные отклонения. В графе RSD приведены остаточные стандартные отклонения.

работе [17], выражение для величины поверхности, занимаемой молекулой сорбата, при выполнении этого условия имеет вид

$$\sigma = 1.091 (\bar{V}/N_A)^{2/3} \times 10^{14}, \quad (3)$$

где 1.091 – фактор упаковки. Величины σ , рассчитанные по уравнению (3): 0.456 нм² для *n*-октана, 0.343 нм² для толуола, 0.272 нм² для *n*-пропанола и 0.543 нм² для *n*-ундекана, – близки к данным, приведенным в работе [16].

Рассчитанные по этим параметрам изотермы БЭТ показаны на рисунках сплошными линиями. Результаты определения удельной поверхности пористой двуокиси кремния Cabosil M5 согласуются с величиной удельной поверхности этого адсорбента по азоту (200 ± 25 м²/г), приводимой изготовителем. Это факт, а также анализ дисперсии экспериментальных точек на графиках изотерм адсорбции показывает, что применяемый экспериментальный метод определения термодинамических параметров адсорбции позволяет получить удовлетворительные результаты для классической системы твердый адсорбент–газообразный сорбат.

Применение данного метода для изучения адсорбции органических соединений на белке показывает, что для соединения (*n*-пропанола), способного к специфическому взаимодействию с белком (ЧСА), статический парофазный газохроматографический анализ позволяет получить количественные данные об изотерме адсорбции. Для соединения, практически не сорбирующегося на белке (*n*-ундекана), применяемый метод дает полуколичественные результаты.

Полученные в настоящей работе параметры изотерм адсорбции *n*-пропанола и *n*-ундекана на человеческом сывороточном альбумине можно сопоставить с полученными ранее параметрами изотермы адсорбции воды на сывороточном альбумине лошади (объем монослоя $V_m = 67.3$ мкл/г, константа адсорбции $c = 11.25$, удельная поверх-

ность $S = 238$ м²/г) [7]. Близкие по порядку величины результаты получены в работе [7] для адсорбции воды на ряде других белков.

Как следует из таблицы, в отличие от пористой двуокиси кремния Cabosil M5, где удельный объем монослоя практически не зависит от типа сорбата, для ЧСА объем монослоя *n*-ундекана почти на два порядка меньше объема монослоя *n*-пропанола и почти в 400 раз меньше соответствующих литературных значений для монослоя воды на сывороточном альбумине лошади и на других белках. Этот результат согласуется с представлениями об особом характере взаимодействия воды с белками, отличающем ее от органических соединений.

Авторы выражают благодарность М.Д. Борисову и Д.В. Захарычеву за ценные замечания, сделанные при выполнении этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klibanov A.M. // Trends Biochem. Sci. 1989. V. 14. № 4. P. 141.
2. Zaks A., Klibanov A.M. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1985. V. 82. P. 319.
3. Yamane T., Ichiryu T., Nagata M. et al. // Biotechnol. Bioeng. 1990. V. 36. P. 1063.
4. Goldberg M., Thomas D., Legoy M.-D. // Eur. J. Biochem. 1990. V. 190. P. 603.
5. Cassels J.M., Halling P.J. // Enzyme Microb. Technol. 1988. V. 10. P. 486.
6. Fitzpatrick P.A., Klibanov A.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3166.
7. Bull H.B. // Ibid. 1944. V. 66. № 9. P. 1499.
8. Halling P.J. // Biochim et Biophys. Acta. 1990. V. 1040. P. 225.
9. Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N. // J. Phys. Org. Chem. 1993. V. 6. P. 251.
10. Борисов М.Д., Сироткин В.А., Соломонов Б.Н. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 882.

11. *Sirotkin V.A., Borisover M.D., Solomonov B.N.* // Abstracts of IUPAC 12th Conference on Physical Organic Chemistry. Padova, Sept. 1994. P. 319.
12. *Leeder J.D., Watt I.C.* // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 48. № 2. P. 339.
13. *Pineri M.H., Escoubes M., Roche G.* // Biopolymers. 1978. V. 17. P. 2799.
14. *Goncalves de Silva A.M., Soares V.A.M., Calado J.C., Carvalho M.B.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1991. V. 87. № 23. P. 3799.
15. *Goncalves de Silva A.M., Soares V.A.M., Calado J.C.* // Ibid. 1991. V. 87. № 5. P. 755.
16. *Laub R.J., Pecsok R.L.* Physicochemical Applications of Gas Chromatography. N.Y.: A Wiley-Interscience Publication, 1978. 300 p.
17. *Kontominas M.G., Gavara R., Giacini J.R.* // Eur. Polym. J. 1994. V. 30. № 2. P. 265.
18. *Горбачук В.В., Смирнов С.А., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 1200.
19. *Горбачук В.В., Смирнов С.А., Вишняков И.М. и др.* Устройство отбора и ввода проб равновесного пара в газовый хроматограф: А. с. 1567973 СССР // Б. И. 1990. № 20.
20. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1971. 1072 с.
21. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЛЮКОЗОЙ

© 1996 г. Л. И. Дерновая, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 01.11.94 г.

Методом газовой хроматографии изучены свойства поверхности кремнезема, предварительно химически модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисилоном, а затем глюкозой. Для выявления способности модифицированного кремнезема к различным типам межмолекулярных взаимодействий определены физико-химические характеристики адсорбции молекул разной природы в области Генри. Показано, что прививка аминопропильных радикалов, изменяя природу адсорбционных центров, приводит к уменьшению специфичности поверхности кремнезема по отношению к спиртам, а дополнительное модифицирование глюкозой увеличивает адсорбционный потенциал взаимодействия молекул с полярными функциональными группами.

В настоящее время работы по созданию и изучению новых поверхностно-модифицированных материалов представляют большой интерес. Система вещество на носителе часто представляет собой новый материал со свойствами, которыми не обладали ни носитель, ни модификатор. Исследованию структуры и поверхностных свойств модифицированных кремнезёмов посвящено много работ [1–9].

В данной работе изучены адсорбционные свойства кремнезема, последовательно модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисилоном (АПТЭС), а затем глюкозой. Аминированный силохром находит широкое применение как сорбент, наполнитель, а также как полупродукт для дальнейшего модифицирования. Целью модифицирования глюкозой было получение материала, свойства которого определяются природой модификатора, что играет важную роль при иммобилизации ферментов, в хроматографии белков и вирусов [5]. В работе также проведен сравнительный анализ структуры слоя модификатора и свойств ранее изученного силохрома С-120 [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы кремнезема аминированного (СА) и затем модифицированного глюкозой (САГ) были любезно предоставлены Т.В. Хохловой (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова). Методика модифицирования кремнезема описана в [4, 5]. Удельная поверхность образцов, определенная по адсорбции азота, составляла для образцов САГ – 132, СА – 100 и кремнезема (С-120) – 145 м²/г. В качестве модельных тестовых веществ использовали *n*-алканы, ацетон, алифатические спирты, бензол, нитроалканы.

Работу проводили на газовом хроматографе “ЦВЕТ-162” с пламенно-ионизационным детектором. Скорость газа-носителя (гелия) составляла 30 см³/мин. Масса образцов в колонне составляла ~0.3 г. Перед опытами образцы тренировали

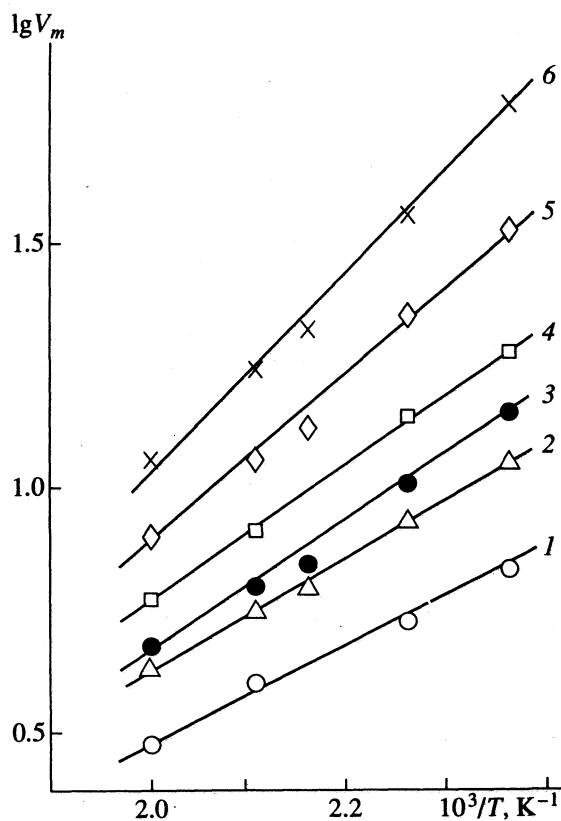


Рис. 1. Зависимости $\lg V_m$ от обратной температуры тестовых веществ на САГ: 1 – *n*-гексан, 2 – *n*-гептан, 3 – бензол, 4 – *n*-октан, 5 – *n*-нонан, 6 – *n*-декан.

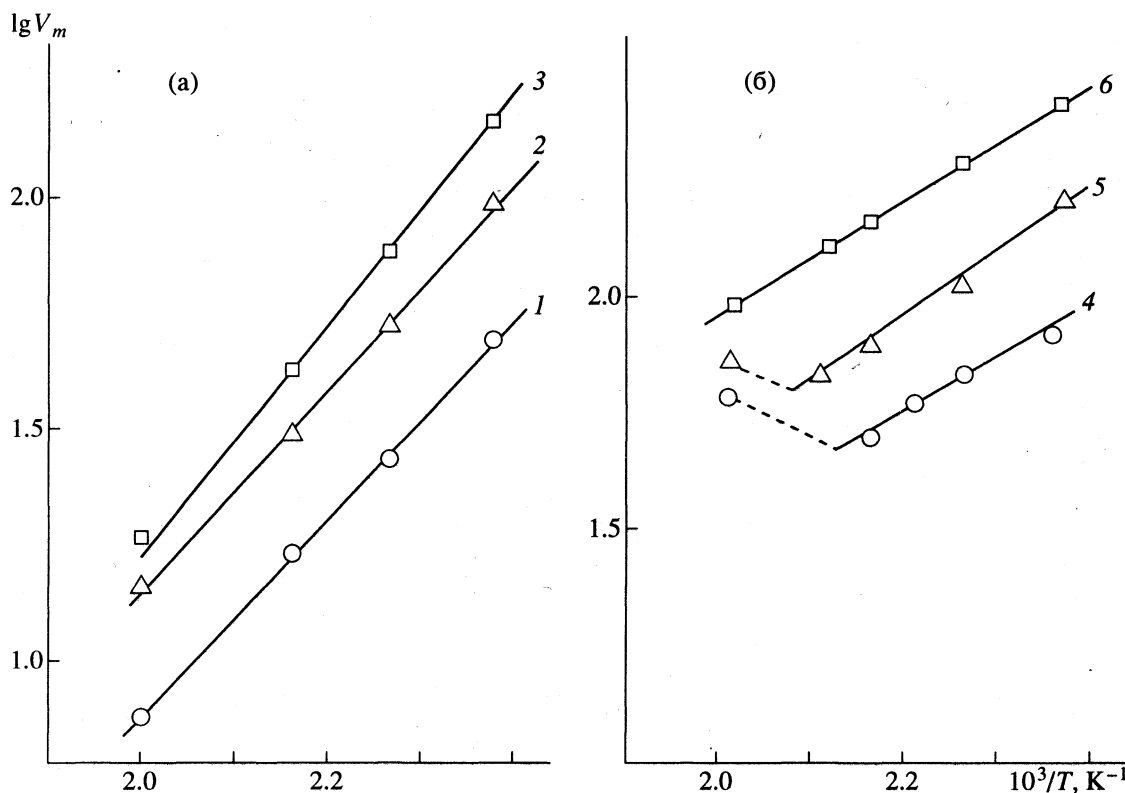


Рис. 2. Зависимости $\lg V_m$ от $1/T$ на аминоклюкозном образце нитроалканов (1 – нитроэтан, 2 – нитропропан, 3 – нитропропан) и спиртов (4 – метанол, 5 – этанол, 6 – пропанол).

в токе гелия при 220°C . Пары тестовых веществ вводили в дозатор микрошприцем на 1 мкл. Хромотографические пики были узкие и симметричные, времена удерживания адсорбатов не зависели от величины вводимой дозы, что указывает на достижение области Генри. В интервале температур $150\text{--}220^\circ\text{C}$ определены удельные удерживаемые объемы V_m изученных адсорбатов. Из наклона температурной зависимости $\lg V_m$ от $1/T$ (рис. 1, рис. 2) рассчитаны величины $-\Delta U$ – дифференциальной внутренней энергии адсорбции. По формуле

$$-\Delta S = \Delta F - \Delta U$$

вычислены значения изменения энтропии при адсорбции, где $\Delta F = RT \ln V_s$ – изменение свободной энергии при адсорбции. Специфичность поверхности оценивали по отношению удерживаемых объемов V_m специфически адсорбирующихся полярных тестовых веществ к величине V_m n -гексана и по величинам приращения $\Delta(-\Delta U)$ дифференциальной энергии адсорбции, рассчитанных как разность в величинах $-\Delta U$ полярных адсорбатов и n -алканов при одном и том же значении полярности молекул.

Кроме того, было проведено термогравиметрическое исследование гидроксильированного и

модифицированных кремнезёмов с применением автоматизированного прибора ТГА-7, серии Дельта (Перкин-Элмер, США) с автоматической регистрацией изменения массы образца при нагревании. Скорость нагрева 10 K/мин , интервал температур измерения массы образцов от 50 до 800°C . Навеска образцов составляла $10\text{--}15\text{ мг}$. Потери в массе в изученном интервале температур составили для исходного гидроксильированного кремнезёма С-120 – 1.5% , для аминированного (СА) образца – 5.2% и для модифицированного глюкозой (САГ) – 6.3% (рис. 3). В случае немодифицированного силохрома С-120 потерю в массе следует отнести за счет удаления частично адсорбированной воды (40%) и частично за счет удаления силанольных групп (60%). При этом дегидратация протекает достаточно быстро в интервале температур от 50 до 140°C , тогда как дегидроксилирование поверхности кремнезёма происходит медленно в широком интервале температур.

В случае модифицированных кремнезёмов нагревание до 140°C сопровождается также, по-видимому, удалением адсорбированной воды, что составляет 12 и 15% образцов СА и САГ от общей потери в массе. Следует обратить внимание на термоустойчивость образцов СА и САГ до температур 300 и 450°C соответственно. Высокий процент потери в массе образцов СА и САГ указывает на

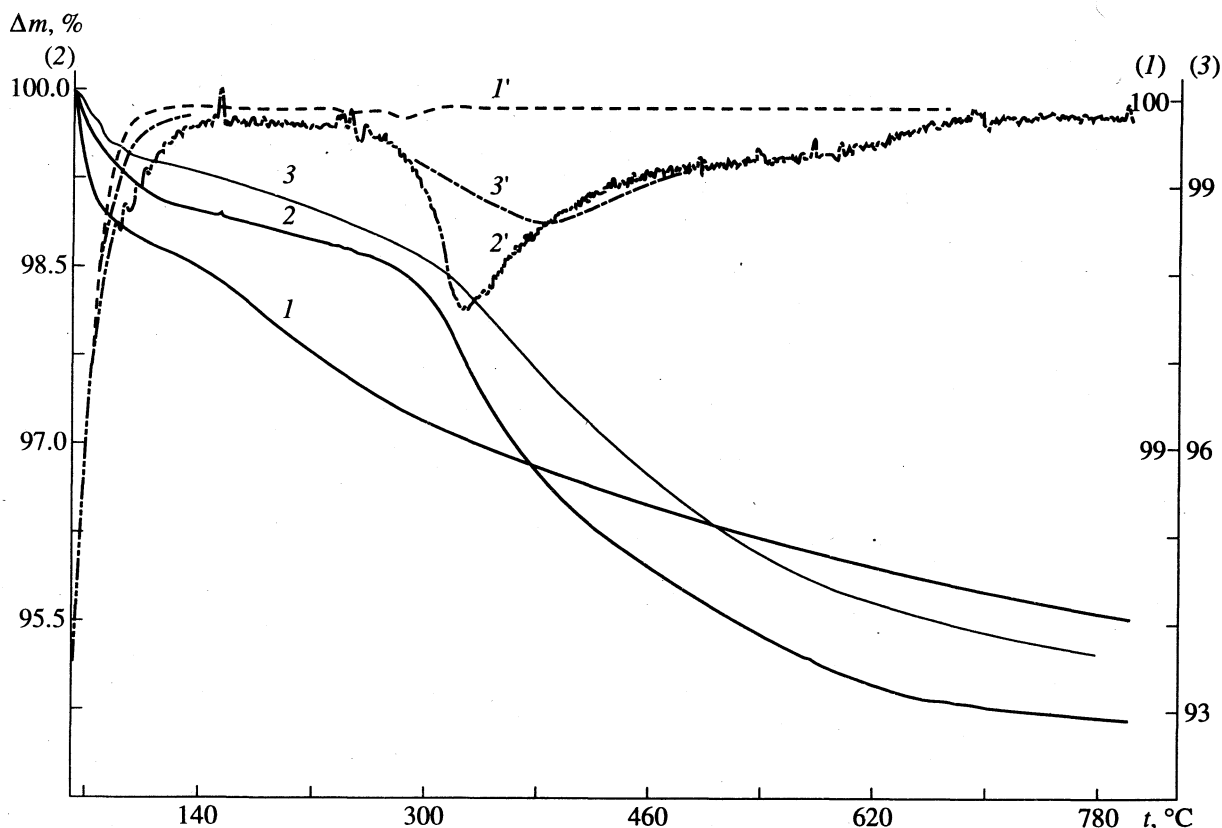


Рис. 3. Термогравиметрические кривые, полученные для кремнезема, модифицированного γ -АПТЭС и затем глюкозой. Интегральные (1–3) и дифференциальные (1'–3') термогравиметрические кривые для исходного гидроксированного кремнезема С-120 (1, 1'), аминированного образца (2, 2') и модифицированного глюкозой (3, 3').

сравнительно плотное образование модифицирующих слоев на поверхности кремнезема, если предположить, что основное изменение в массе образцов осуществляется за счет разложения слоя модификатора и удаления этокси- и глюкозных групп.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция *n*-алканов. Представленные в табл. 1 термодинамические характеристики адсорбции *n*-алканов характеризуют способность поверхности изученных образцов к неспецифическому взаимодействию молекул насыщенных углеводородов и структуру модифицирующего слоя. Сравнение величин V_s исходного кремнезема (С) и аминированного (СА) образца показывает, что замещение силанольных групп исходного кремнезема на большие по размеру аминопропильные радикалы способствует росту константы адсорбционного равновесия Генри. Увеличение значений удерживаемых объемов *n*-алканов, происходящее несмотря на удаление адсорбирующихся молекул от кремнеземного каркаса, указывает на образование дополнительных центров адсорбции в результате модифицирования. Рост дифференциальной внутренней энергии адсорб-

ции ($-\Delta U$) *n*-алканов на аминированном кремнеземе по сравнению с исходным гидроксированным указывает на усиление адсорбционного потенциала, вероятно, за счет дополнительного взаимодействия проникающих в модифицирующий слой молекул с углеродными атомами АПТЭС. Результаты исследования аминированного кремнезема, приведенные в [6], также показывают увеличение теплот адсорбции на СА по сравнению с С. Подробное газохроматографическое и ИК-спектрометрическое изучение свойств силохромов с привитыми аминопропильными радикалами в работе [7] показало стабильность в свойствах поверхности различных партий модифицированных образцов.

Однако последующее модифицирование СА глюкозой приводит к снижению дифференциальной энергии адсорбции *n*-алканов по сравнению с аминированным и исходным образцами, что указывает на образование модифицирующего слоя, который экранирует поверхность носителя, в результате чего на САГ значения $-\Delta U$ существенно ниже, чем на СА и С-120. Об этом также свидетельствуют различия в величинах энтропии адсорбции ($-\Delta S$) для этих образцов (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики адсорбции *n*-алканов на модифицированных и исходном кремнеземах

Адсорбат	V_s , см ³ /г (150°C)			$-\Delta U$, кДж/моль			$-\Delta S$, Дж/(моль К)		
	С	СА	САГ	С	СА	САГ	С	СА	САГ
<i>n</i> -Гексан	0.024	0.03	0.05	37.3	42.2	21.0	57	71	25
<i>n</i> -Гептан	0.045	0.06	0.09	41.1	47.7	24.5	73	89	38
<i>n</i> -Октан	0.092	0.11	0.15	45.0	53.0	28.4	86	112	51
<i>n</i> -Нонан	0.16	0.19	0.27	48.0	59.0	32.5	100	134	66
<i>n</i> -Декан	0.28	0.30	0.50	53.1	65.0	36.6	115	160	81

Таблица 2. Значения абсолютных V_s и относительных (к *n*-гексану) $V_{отн} = V_s/V_0$ удерживаемых объемов полярных тестовых веществ на образцах С, СА, САГ

Адсорбат	<i>M</i>	α	μ	V_s , см ³ /г (150°C)			$V_{отн}$		
	С	СА	САГ	С	СА	САГ	С	СА	САГ
<i>n</i> -Гептан	100	13.6	0	0.05	0.06	0.09	2.0	2.0	1.8
Бензол	78	10.3	0	0.06	0.04	0.11	2.5	2.0	2.2
Нитрометан	61	4.9	3.46	0.10	0.06	0.41	5.0	3.0	8.2
Метанол	32	3.29	1.7	0.16	0.21	0.6	8.0	7.0	12.0
Этанол	46	5.06	1.7	0.34	0.11	1.27	17.0	3.7	25.4
Ацетон	58	6.32	2.73	0.43	0.54	2.1	21.5	23.3	48.0

Адсорбция полярных веществ. Результаты изучения взаимодействия молекул полярных тестовых веществ, чувствительных к изменениям химии поверхности, позволяют оценить относительную роль специфических взаимодействий на образцах САГ, СА и С.

Сравнение с *n*-алканами значений V_s и $V_{отн}$ полярных тестовых веществ (табл. 2) указывает на проявление специфического взаимодействия с поверхностью образцов С-120, СА и САГ. Однако величины $V_{отн}$ на СА снизились для бензола с 2.5 до 2, нитрометана с 5 до 3, этанола с 17 до 4, что свидетельствует об изменении в характере межмолекулярного взаимодействия полярных веществ. При этом теплоты адсорбции бензола и нитрометана на СА несколько выше, чем на С, а значения $\Delta(-\Delta U)$ приблизительно одинаковы. Эти данные позволяют предположить, что ослабляется взаимодействие с поверхностью носителя, но наличие на поверхности аминогрупп, также способных к специфическому взаимодействию, приводит к усилению взаимодействия бензола и нитрометана на образце СА. Ацетон проявляет специфическое взаимодействие с поверхностью СА в большей степени, чем другие полярные молекулы.

Снижение значений V_s и $V_{отн}$ на СА спиртов указывает на то, что при замещении гидроксильных групп поверхности кремнезема на аминопропильные радикалы взаимодействие молекул, адсорбирующихся с образованием водородных связей, ослабляется. Значения теплот адсорбции

спиртов на СА, а также величины $\Delta(-\Delta U)$ свидетельствует о том, что аминные группы модификатора практически не проявляют специфического взаимодействия с ОН-группами спиртов, а малые значения теплот адсорбции обусловлены в основном дисперсионным характером взаимодействия их с поверхностью носителя и модификатора.

Модифицирование образца СА глюкозой способствует увеличению величин V_s и $V_{отн}$ полярных веществ, что указывает на изменение концентрации и природы адсорбционных центров. Величины удерживания бензола выросли на САГ по сравнению с аминированным кремнеземом, а величина $-\Delta U$, напротив, снизилась, однако при этом вклад специфического взаимодействия дифференциальной внутренней энергии адсорбции $\Delta(-\Delta U)$ на САГ больше, чем на СА и С.

Удаление адсорбирующихся молекул бензола от поверхности носителя приводит к уменьшению дисперсионного взаимодействия бензола с поверхностью САГ, в то же время наличие полярных ОН-групп в молекуле глюкозы приводит к увеличению специфической составляющей при адсорбции бензола. Снижение величины $-\Delta S$ указывает на уменьшение подвижности адсорбированных молекул бензола.

Таким образом, из приведенных для САГ данных следует, что уменьшение силовых центров адсорбции в результате модифицирования аминокремнезема глюкозой компенсируется появлением центров специфической адсорбции, что более

Таблица 3. Термодинамические характеристики адсорбции полярных адсорбатов на образцах С, СА и САГ

Адсорбат	$-\Delta U$, кДж/моль			$\Delta(-\Delta U)$, кДж/моль			$-\Delta S$, Дж/(моль К)		
	С	СА	САГ	С	СА	САГ	С	СА	САГ
Бензол	41.1	44.2	29.7	7.0	6.7	12.2	72	76	41
Нитрометан	44.2	45.2	47.0	22.0	24.2	41.0	85	96	132
Метанол	35.9	9.2	21.1	17.0	—	19.0	70	9	46
Этанол	37.8	13.8	27.7	15.0	—	19.7	80	14	53
Пропанол	39.7	—	29.2	13.0	—	19.0	87	—	64

всего сказывается на взаимодействии полярных молекул нитрометана, этанола и ацетона. Из табл. 2 и 3 видно, что адсорбция нитрометана на САГ характеризуется значительно большими значениями V_s , $V_{отн}$ и $\Delta(-\Delta U)$ по сравнению с исходным и аминированным кремнеземом. Взаимодействие нитрометана с поверхностью САГ в основном обусловлено образованием прочных донорно-акцепторных связей как с группами NH_2 аминокремнезема, так и с активными группами глюкозы. Существенное снижение энтропии свидетельствует об уменьшении подвижности молекул нитрометана.

Аналогичный характер взаимодействия на САГ проявляется для этанола. Величины V_s , $V_{отн}$ этанола на САГ увеличились по сравнению с образцом СА, что свидетельствует об увеличении числа акцепторных центров адсорбции в результате модифицирования. Значения $-\Delta U$ этанола на САГ по сравнению с исходным кремнеземом указывают на снижение дисперсионного неспецифического взаимодействия спирта на слоях модификатора, в то же время величина $\Delta(-\Delta U)$ свидетельствует об увеличении вклада специфического взаимодействия с акцепторными центрами на глюкозокремнеземе.

При адсорбции ацетона на САГ также наблюдается значительное увеличение в величинах удерживания. Удерживание кетонов может быть обусловлено большим вкладом ориентационного взаимодействия с образованием донорно-акцепторных комплексов.

Следовательно, при адсорбции на аминоглюкозном кремнеземе преобладающее влияние оказывают гидроксильные группы в молекулах глюкозы, что приводит к увеличению специфичности поверхности по отношению к изученным полярным молекулам по сравнению с кремнезе-

мом и аминокремнеземом и образованию рыхлой однородной поверхности с более низким адсорбционным потенциалом к дисперсионным взаимодействиям.

Таким образом, газохроматографическое изучение адсорбции молекул органических веществ на модифицированном кремнеземе позволило выявить особенности структуры и изучить свойства поверхностных слоев исследованных образцов. Рассчитанные значения термодинамических величин удерживания и вкладов специфического взаимодействия показали различия в поведении адсорбированных молекул на поверхности модифицированных кремнезёмов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворошилова О.И., Киселев А.В., Никитин Ю.С. // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 2. С. 223.
2. Лисичкин Г.В., Никитин Ю.С., Сердан А.А. и др. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1829.
3. Kiselev A.V., Khokhlova T.D., Nikitin Yu.S. // J. Chromatogr. 1984. V. 18. № 2. P. 69.
4. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1966.
5. Айлер Р.К. Химия кремнезема: Пер. с англ. Л.Т. Журавлева / Под ред. Прянишникова. М.: Мир, 1988.
6. Дерновая Л.И., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1843.
7. Dernovaya L.I., Eltekov Yu.A. // J. Chromatogr. 1990. V. 520. P. 47.
8. Никитин Ю.С., Рощина Т.М., Шония Н.К. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 442.
9. Давыдов В.Я., Рощина Т.М., Хрусталева Н.М., Мандругин А.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 12. С. 2428.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

ЗАВИСИМОСТЬ КРИТЕРИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЗОН ДВУХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ ИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 1996 г. В. Г. Березкин

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

Поступила в редакцию 08.11.94 г.

Получены уточненные уравнения для зависимости степени хроматографического разделения двух соединений от их хроматографических характеристик и проведена оценка расхождения величин степени разделения, получаемых по точному уравнению и уравнению Пернелла, в зависимости от различия в ширинах хроматографических зон двух разделяемых соединений. Предложено приближенное уравнение для зависимости отношения ширин хроматографических зон разделяемых соединений от коэффициента емкости и других переменных, используемых в уравнении Голя.

Одним из основных уравнений современной хроматографии, которые широко используются на практике, является зависимость степени разделения хроматографируемых соединений от их хроматографических характеристик. Как известно (см., например, [1–4]), для описания степени разделения используется следующее уравнение:

$$R_{21} = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{1/2(w_{b1} + w_{b2})} = \frac{t'_{R2} - t'_{R1}}{1/2(w_{b1} + w_{b2})}, \quad (1)$$

где t_{R1} и t_{R2} – величины удерживания первого и второго элюируемых соединений соответственно; w_{b1} и w_{b2} – ширины хроматографических зон у основания первого и второго соединений соответственно; t'_{R1} и t'_{R2} – исправленные величины удерживания первого и второго соединений соответственно; $t'_{R1} = t_{R1} - t_m$, $t'_{R2} = t_{R2} - t_m$ (t_m – мертвое время колонки).

Наиболее широко в современной литературе (см., например, [1–6]) для описания зависимости величины R_{21} от хроматографических характеристик используется уравнение Пернелла [7]

$$R_{21}(P) = \frac{1}{4} n_2^{1/2} \frac{\alpha_{21} - 1}{\alpha_{21}} \frac{k_2}{k_2 + 1}. \quad (2)$$

В этом уравнении приняты следующие обозначения:

$$R_{21} = (t_{R2} - t_{R1})/w_{b2}, \quad (3)$$

$$n_2 = 16(t_{R2}/w_{b2})^2 \quad (4')$$

или

$$n_2^{1/2}/4 = t_{R2}/w_{b2}, \quad (4'')$$

$$\alpha_{21} = (t_{R2} - t_m)/(t_{R1} - t_m), \quad (5)$$

$$k_2 = (t_{R2} - t_m)/(t_m), \quad (6)$$

где t_{R1} и t_{R2} – времена удерживания соединений 1 и 2 соответственно; t_m – мертвое время колонки; $w_{b1} = w_{b2}$; α_{21} – относительное удерживание соединений 2 и 1 (характеристика селективности колонки); k_2 – коэффициент емкости колонки для соединения 2. Особо следует отметить, что уравнение Пернелла [7] не является строгим, оно было получено в предположении, что величины полуширин хроматографических зон двух разделяемых соединений одинаковы ($w_{b1} = w_{b2}$).

Автор работ [8, 9] впервые сделал попытку для получения точного решения следующей функциональной зависимости:

$$R_{21} = f(n_2, \alpha_{21}, k_2). \quad (7)$$

Однако вывод полученного уравнения фактически не приводится, а приводимое решение неточно. Задачей данной работы являлось получение точного решения с целью оценки различия между точным решением и уравнением Пернелла.

Вначале преобразуем уравнение (1), которое соответствует определению величины R_{21}

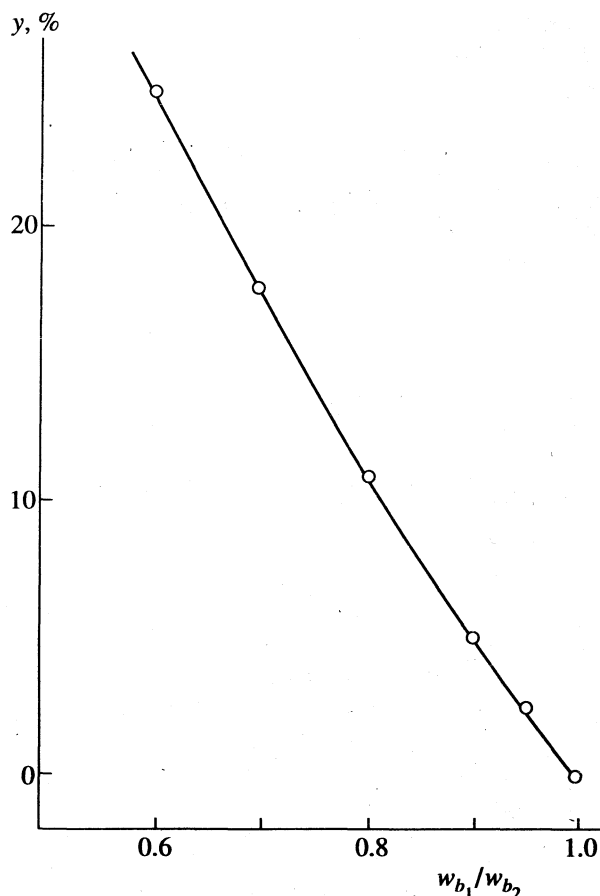
$$R_{21} = \frac{2}{(1 + w_{b1}/w_{b2})w_{b2}} \frac{t_{R2} t_{R2} - t_{R1}}{t_{R2}}. \quad (8)$$

Отметим, что последний член уравнения (8) можно преобразовать

$$\frac{t_{R2} - t_{R1}}{t_{R2}} = \frac{\alpha_{21} - 1}{\alpha_{21}} \frac{k_2}{k_2 + 1}. \quad (9)$$

Используя уравнения (9) и (4''), продолжим преобразование уравнения (8)

$$R_{21} = \frac{2}{1 + w_{b1}/w_{b2}} \frac{1}{4} \times \times n_2^{1/2} \frac{\alpha_{21} - 1}{\alpha_{21}} \frac{k_2}{k_2 + 1} = ZR_{21}(P), \quad (10)$$



Зависимость различия в коэффициентах разделения при расчетах по точному уравнению и уравнению Пернелла (y) в зависимости от соотношения ширины пиков первого и второго компонентов (w_{b1}/w_{b2}).

где

$$Z = \frac{2}{1 + w_{b1}/w_{b2}}. \quad (11)$$

Уравнение (10) впервые получено в данной работе. Отметим, что при условии $w_{b1} = w_{b2}$ коэффициент $Z = 1.0$ и, следовательно, общее решение (см. уравнение (10)) переходит в уравнение Пернелла (2)

$$R_{21} = R_{21}(P). \quad (12)$$

Поскольку при точном (см. уравнения (10) и (11)) решении $w_{b1} \neq w_{b2}$, а в реальных условиях $w_{b1} < w_{b2}$, то, вообще говоря, $Z > 1$, и, следовательно,

$$R_{21} > R_{21}(P). \quad (13)$$

Таким образом, уравнение Пернелла (2) дает несколько заниженные результаты для величины степени разделения $R_{21}(P)$ по сравнению с ее точным значением R_{21} .

Рассмотрим изменение величины $y = (R_{21} - R_{21}(P)/R_{21}) \times 100\%$ от значения соотношения w_{b1}/w_{b2} , т.е. зависимость

$$y = \varphi(w_{b1}/w_{b2}). \quad (14)$$

Эта зависимость отражает ошибку, связанную с использованием уравнения Пернелла, по сравнению с точным выражением для степени разделения (см. уравнение (10))

$$y = \frac{R_{21} - R_{21}(P)}{R_{21}(P)} \times 100 = (Z - 1) \times 100\%. \quad (15)$$

На рисунке приведена зависимость (14).

Как следует из приведенных данных, отличие в ширинах пиков разделяемых соединений на 10% дает различие в степенях разделения $y = 5.0\%$ и соответственно для 20% различие составляет ~11.1%, для 30% различие равно 18% и для 40% различие составляет 25%. Таким образом, по-видимому, в большинстве случаев при отношении w_{b1}/w_{b2} менее 0.90 можно для оценки степени разделения приближенно использовать уравнение Пернелла (2).

Следующей нашей задачей было получение точного выражения для величины R_{21} , используя только такие традиционные хроматографические параметры как число теоретических тарелок для первого и второго разделяемых соединений n_1 и n_2 , коэффициенты емкости колонки для первого и второго разделяемых соединений k_1 и k_2 , относительное удерживание (второго соединения к первому) α_{21} . Представим вначале R_{21} (см. уравнение (10)) в следующей форме:

$$R_{21} = 1/2 n_2^{1/2} \frac{\alpha_{21} - 1}{\alpha_{21}} \left[\frac{k_2}{k_2 + 1} \right] \frac{1}{1 + w_{b1}/w_{b2}}. \quad (16)$$

Затем преобразуем второй член в выражении знаменателя последнего множителя (Z) в уравнении (16)

$$\frac{w_{b1}}{w_{b2}} = \frac{t_{R2} t_{R1} w_{b1}}{t_{R1} t_{R2} w_{b2}} = \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{1/2} \frac{k_1 + 1}{k_2 + 1}. \quad (17)$$

Подставляя выражение (17) в уравнение (16), получим

$$R_{21} = 1/2 n_2^{1/2} \frac{\alpha_{21} - 1}{\alpha_{21}} \frac{k_2}{k_2 + 1} \left[1 + \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{1/2} \frac{k_1 + 1}{k_2 + 1} \right]^{-1} \quad (18)$$

или

$$R_{21} = 2 R_{21}(P) \left[1 + \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{1/2} \frac{k_1 + 1}{k_2 + 1} \right]^{-1}, \quad (19)$$

или

$$R_{21} = 2 R_{21}(P) \frac{n_1^{1/2} (k_2 + 1)}{n_1^{1/2} (k_2 + 1) + n_2^{1/2} (k_1 + 1)}. \quad (20)$$

Уравнения (18)–(20) позволяют, используя экспериментально определенные значения хрома-

тографических параметров α_{21} , k_2 и k_1 , n_2 и n_1 , определить точное значение для степени разделения R_{21} .

Третьей задачей нашего сообщения являлось рассмотрение зависимости w_{b1}/w_{b2} от коэффициентов емкости хроматографируемых соединений и других хроматографических параметров, входящих в уравнение Голя [2, 3, 10]. Последнее уравнение можно представить в форме следующей зависимости:

$$H = B/u + (C_g + C_l)u, \quad (21)$$

где H – высота, эквивалентная теоретической тарелке; B – коэффициент, обусловленный размытием хроматографической зоны ($B = 2D_g$, D_g – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в газе-носителе); C_g и C_l – коэффициенты сопротивления массопередаче хроматографируемого вещества в газовой и жидкой фазах соответственно; u – линейная скорость газа-носителя в колонке

$$C_g = \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1+k)^2} \frac{r^2}{D_g} = \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1+k)^2} \bar{C}_g, \quad (22)$$

$$C_l = 2/3 \frac{k}{(1+k)^2} \frac{d_l^2}{D_l} = 2/3 \frac{k}{(1+k)^2} \bar{C}_l, \quad (23)$$

$$\bar{C}_g = r^2/D_g, \quad (24)$$

$$\bar{C}_l = d_l^2/D_l, \quad (25)$$

где r – внутренний радиус капиллярной колонки, D_g – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в газе-носителе, d_l – толщина слоя неподвижной жидкой фазы (НЖФ) на внутренней стенке капилляра, D_l – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в НЖФ.

Принимая во внимание приведенные уравнения (21)–(25), преобразуем соотношение (17) в предположении, что величины коэффициентов диффузии хроматографируемых соединений могут быть приняты одинаковыми ($C_{g1} = C_{g2} = C_g$; $C_{l1} = C_{l2} = C_l$; $B_1 = B_2 = B$)

$$\begin{aligned} \frac{w_{b1}}{w_{b2}} &= \frac{k_1 + 1}{k_2 + 1} \left(\frac{H_2}{H_1} \right)^{1/2} = \\ &= \frac{k_1 + 1}{k_2 + 1} \left[\frac{B + (C_{g1} + C_l)u^2}{B + (C_{g2} + C_l)u^2} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (26)$$

С целью упрощения выражения (26) разложим его в ряд Тейлора, полагая, что $k_2 = k_1 + \Delta k$ и ограничивая получаемый ряд двумя его первыми членами. Найденное в результате преобразований уравнение представлено ниже:

$$\begin{aligned} \frac{w_{b1}}{w_{b2}} &\approx 1 - \left\{ 1 + \left[\frac{1}{48} \bar{C}_g (5 + 11k_1) + \frac{1}{3} \bar{C}_l \right] u^2 / (1 + k_1)^2 \times \right. \\ &\quad \left. \times [B + u^2 (C_{g1} + C_{l1})] \right\} \frac{\Delta k}{1 + k_1}. \end{aligned} \quad (27)$$

Уравнение (27) показывает, что соотношение w_{b1}/w_{b2} определяется как значением коэффициента емкости разделяемых соединений, так и другими параметрами, входящими в уравнение Голя. Отметим, что с увеличением коэффициента емкости влияние параметра $\Delta k = k_2 - k_1$ на соотношение ширин пиков уменьшается, что согласуется с экспериментом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 342 с.
2. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Ч. I. М.: Мир, 1990. 562 с.
3. Guiochon G., Guillemin C.L. Quantitative Gas Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1988.
4. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др. Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.
5. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 399 с.
6. Schoenmakers P.J. Optimization of Chromatographic Selectivity. Amsterdam: Elsevier, 1986.
7. Purnell J.H. // J. Chem. Soc. (London). 1960. P. 1268.
8. Struppe H.G. // Handbuch der Gas-Chromatographie. Herausgegeben von E. Leibnitz, H.G. Struppe. 3. Überarbeitete und stark erweiterte Auflage. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig K.-G., 1984. S. 32.
9. Штруппе Х.Г. // Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. С. 69.
10. Golay M.J.E. // Gas Chromatography / Ed. by V.J. Coates, H.J. Noebels, I.S. Fagerson. N.Y.: Academ. Press, 1958. P. 1.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.182+541.81+536.653

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИЗУЧЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ**

© 1996 г. Д. А. Суслов, Э. Г. Яркова, Б. Н. Соломонов

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 29.11.94 г.

При 298 К методом статического газохроматографического анализа равновесного пара определены коэффициенты распределения (K) бутанона, гексанона-2, октанона-2, деканона-2 и серии n -алканов от пентана до додекана включительно в водных мицеллярных растворах додецилсульфата натрия (ДДС), бромидо додецилтриметиламмония (ДТАБ) и Тритона X-100. На основе данных по давлению пара растворенного вещества над раствором и чистым соединением определены свободные энергии сольюбилизации вышеперечисленных веществ. Методом ИК-спектроскопии проведено исследование кетонов в мицеллярных растворах ДДС, ДТАБ и Тритона X-100 с целью изучения влияния мицеллярного окружения на поглощение валентных колебаний карбонильной группы. Показано соответствие термодинамических и спектральных данных по сольюбилизации кетонов.

Проблема сольюбилизации органических соединений мицеллами поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеет по меньшей мере два важных аспекта. Во-первых, энергетический, который определяет характер распределения органического вещества между водной и мицеллярной фазой. Во-вторых, структурный, который связан со структурой мицеллярной фазы, расположением молекулы сольюбилизата в мицелле. Следует отметить, что отдельные аспекты термодинамики сольюбилизации органических соединений довольно обстоятельно изучаются уже почти двадцать лет [1–4]. Накоплен большой экспериментальный материал, сделаны попытки выяснить влияние структурных параметров молекул сольюбилизата на термодинамические параметры сольюбилизации [3–7]. Огромное количество исследований различными физико-химическими методами посвящено изучению структуры мицелл. Однако известно лишь несколько работ, где сделаны попытки определить месторасположение молекул сольюбилизата внутри мицеллы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [8–12]. Иногда определенные выводы о месторасположении молекул сольюбилизата внутри мицеллы делают на основе термодинамических данных [13]. Это, по-видимому, малооправдано, хотя положение молекулы сольюбилизата в мицелле несомненно определяется термодинамическими параметрами межмолекулярного взаимодействия.

Данная работа посвящена совместному термодинамическому и ИК-спектральному изучению сольюбилизации алифатических кетонов в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия (ДДС), бромидо додецилтриметиламмония (ДТАБ) и Тритона X-100 с целью выяснения возможностей сопоставления термодинамических и спектральных

результатов. Алифатические кетоны выбраны в качестве объектов исследования вследствие высокой чувствительности частоты валентных колебаний карбонильной группы от природы растворителя [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коэффициенты распределения кетонов и алканов в водных растворах ПАВ определяли статическим газохроматографическим анализом равновесной паровой фазы при 298 К по методике, описанной в работе [6]. Величина коэффициента распределения K растворенного соединения A определяется соотношением

$$K = x_{\text{миц}}/x_{\text{вод}}, \quad (1)$$

где $x_{\text{миц}}$ и $x_{\text{вод}}$ – концентрации сольюбилизата в мицеллярной и водной фазах соответственно, выраженные в мольных долях. Концентрация растворенного вещества в мицеллярном растворе не превышала 10^{-4} моль/л, что соответствует условиям предельного разбавления, когда межмолекулярные взаимодействия между молекулами сольюбилизата пренебрежимо малы. Коэффициенты распределения измерялись в децимолярных растворах ПАВ, полученные величины представляют собой средние значения трех–четырех параллельных измерений. Экспериментальная точность измерения давления насыщенного пара сольюбилизата составляет 0.7%, давления пара над раствором – 2%.

Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре “Specord-M80”, сопряженном с компьютером “Искра 1033”. Изучали область валентных колебаний карбонильной группы кетонов в области $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Ввиду сильного

Таблица 1. Свободные энергии переноса из водной в мицеллярные фазы ДДС, ДТАБ и Тритона X-100 ($\Delta G_{\text{п}}^{\text{А}}$), свободные энергии сольubilизации ($\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{А/миц}}$) алканов и алифатических кетонов (кДж/моль, 298 К)

N	Соединение	$-\Delta G_{\text{п}}^{\text{А}}$			$\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{А/миц}}$		
		ДДС	ДТАБ	Тритон	ДДС	ДТАБ	Тритон
1	Бутанон	10.4	10.0 9.7 [16]	8.5	-8.0	-7.7	-6.2
2	Гексанон-2	17.2 17.0 [16]	15.3	14.6	-13.1	-11.2	-10.5
3	Октанон-2	22.6	19.8	20.5	-16.8	-14.0	-14.7
4	Деканон-2	29.2	27.5	26.7	-21.2	-19.5	-18.7
5	Этан	14.5 [16]	—	—	11.1	—	—
6	Пропан	17.7 [16]	—	—	8.4	—	—
7	Бутан	21.5 [16]	—	—	5.1	—	—
8	Пентан	25.5	25.7	26.9	2.1	2.0	0.7
9	Гексан	27.8	28.0	29.9	0.8 0.9 [17]	0.5	-1.3
10	Гептан	32.7	32.6	33.4	-3.8	-3.8	-4.5
11	Октан	36.6	36.3	37.4	-6.6	-6.3	-7.4
12	Нонан	40.0	39.6	41.2	-9.0	-8.6	-10.2
13	Декан	43.2	43.0	43.8	-12.0	-11.9	-12.6
14	Ундекан	49.4	47.8	48.9	-14.9	-13.3	-14.4
15	Додекан	49.5	49.2	48.6	-17.2	-16.9	-16.3

поглощения обычной воды в данной области, обусловленного деформационными колебаниями молекул H_2O , нами во всех случаях использовалась D_2O . Концентрации растворенных веществ составляли 0.004–0.008 моль/л. Точность определения волнового числа составляла 2 см^{-1} . Вычитание спектров поглощения растворов ПАВ производили с помощью компьютера.

Очистку растворяемых соединений осуществляли по методикам, описанным в работе [15]. Додецилсульфат натрия – продукт фирмы “Serva” (Research Grade) перед употреблением высушивали в вакууме в течение 20 ч при $t = 60^\circ\text{C}$. Бромид додецилтриметиламмония (“Sigma”, Research Grade) и Тритон X-100 (“Ferah”) использовали без дополнительной очистки. Средняя степень оксигенирования используемого образца Тритона, определенная нами методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе “Laboratori Pristroje” (шприцевой насос HPP 4001, УФ-детектор LCD 2563), равнялась 9.8.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены литературные и полученные нами данные по свободным энергиям переноса из водной в мицеллярную фазу ($\Delta G_{\text{п}}^{\text{А}}$), расчи-

танные из соотношения

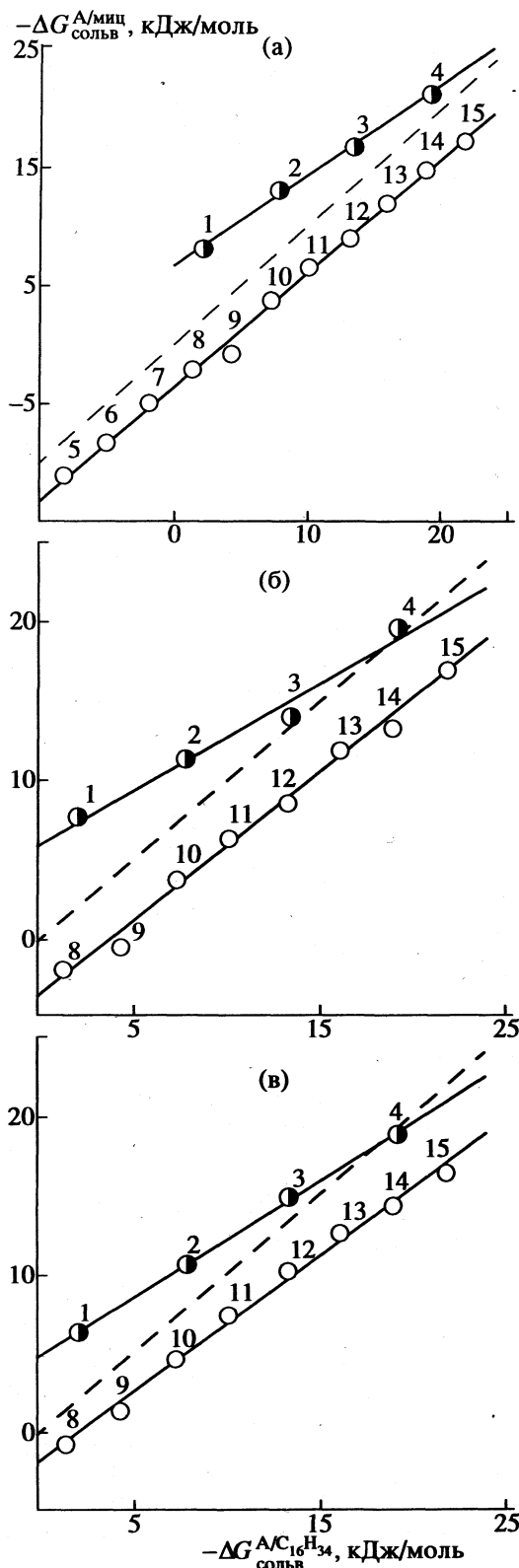
$$\Delta G_{\text{п}}^{\text{А}} = -RT \ln K \quad (2)$$

и свободным энергиям сольubilизации ($\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{А/миц}}$) алканов и алифатических кетонов в мицеллах ДДС, ДТАБ и Тритона X-100. Свободные энергии сольubilизации рассчитывались по уравнению

$$\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{А/миц}} = \Delta G_{\text{п}}^{\text{А}} + \Delta G_{\text{гидр}}^{\text{А}} \quad (3)$$

Данные по свободным энергиям гидратации взяты из работы [18].

Согласно современным представлениям, в области небольших концентраций ПАВ (до 0.2–0.5 М) мицелла представляет собой компактное, почти сферическое образование либо с малополярным ядром внутри и полярными группами ПАВ на поверхности раздела фаз [19], либо, в случае обращенных мицелл, с полярными группами внутри и углеводородными радикалами на поверхности [20]. Поэтому процесс сольubilизации можно рассматривать как сольватацию растворимого вещества в “сложном” многокомпонентном растворителе. Состав этого “сложного” растворителя будет зависеть от структуры молекул ПАВ, его полярной и неполярной части.



Зависимости между свободными энергиями сольватации в гексадекане ($\Delta G^A/C_{16}H_{34}_{\text{сольв}}$) и сольюбилизации ($\Delta G^A/\text{миц}_{\text{сольв}}$) в мицеллах ДДС (а), ДТАБ (б), Тритона Х-100 (в) *n*-алканов и алифатических кетонов. Нумерация точек соответствует табл. 1.

Строение мицеллярной фазы может быть сравнительно простым, как в случае ДДС и ДТАБ, и значительно более сложным для неионогенных ПАВ, в частности, Тритона Х-100. Кроме того, в состав мицеллы входит вода, которая может присутствовать не только в виде гидратной оболочки поверхностного слоя мицеллы, но и проникать внутрь углеводородного ядра [21], влияя на процесс сольюбилизации.

Анализ термодинамических данных, представленных в табл. 1, целесообразно провести путем сопоставления свободных энергий сольюбилизации алифатических кетонов и алканов с данными по свободным энергиям сольватации этих соединений в алкане, поскольку, во-первых, неполярная часть мицеллы как правило образована алькильными радикалами ПАВ, а, во-вторых, было показано, что энтальпия и свободная энергия сольватации органических неэлектролитов в алкане связаны простыми соотношениями с электронной поляризуемостью растворенного вещества [15, 22].

На рисунке проведено сопоставление свободных энергий сольюбилизации и сольватации в гексадекане ($\Delta G^A/C_{16}H_{34}_{\text{сольв}}$) алканов и алифатических кетонов. Данные по гексадекану взяты из работы [23]. Пунктирная линия, проведенная под углом 45°, характеризует энергетическую эквивалентность сольюбилизации в мицелле и сольватации в алкане. Корреляционные прямые проведены в соответствии с уравнениями для алканов

$$\text{а) } -\Delta G^A/\text{миц}_{\text{сольв}} = -0.97\Delta G^A/C_{16}H_{34}_{\text{сольв}} - 3.5, \\ s_0 = 0.6, \quad r = 0.998, \quad n = 11;$$

$$\text{б) } -\Delta G^A/\text{миц}_{\text{сольв}} = -0.94\Delta G^A/C_{16}H_{34}_{\text{сольв}} - 3.5, \\ s_0 = 0.7, \quad r = 0.996, \quad n = 8;$$

$$\text{в) } -\Delta G^A/\text{миц}_{\text{сольв}} = -0.87\Delta G^A/C_{16}H_{34}_{\text{сольв}} - 1.8, \\ s_0 = 0.6, \quad r = 0.996, \quad n = 8;$$

для кетонов

$$\text{а) } -\Delta G^A/\text{миц}_{\text{сольв}} = -0.76\Delta G^A/C_{16}H_{34}_{\text{сольв}} + 6.7, \\ s_0 = 0.5, \quad r = 0.998, \quad n = 4;$$

$$\text{б) } -\Delta G^A/\text{миц}_{\text{сольв}} = -0.64\Delta G^A/C_{16}H_{34}_{\text{сольв}} + 6.3, \\ s_0 = 0.1, \quad r = 0.999, \quad n = 4;$$

$$\text{в) } -\Delta G^A/\text{миц}_{\text{сольв}} = -0.74\Delta G^A/C_{16}H_{34}_{\text{сольв}} + 4.8, \\ s_0 = 0.2, \quad r = 0.999, \quad n = 4.$$

Как следует из результатов, представленных на рисунке, мицеллой алканы сольватируются хуже, чем гексадеканом. Это свидетельствует о том,

Таблица 2. Спектральные характеристики $\nu(\text{C}=\text{O})$ алифатических кетонов в серии растворителей (см^{-1})

Растворитель	Бутанон	Гексанон-2	Октанон-2	Деканон-2
ДДС (мицеллы)	1699	1697 1691	1720 1697 1691	1720 1697 1691
ДТАБ (мицеллы)	1699	1720 1696 1691	1720 1697 1691	1720 1697 1691
Тритон (мицеллы)	1698	1713 1696 1691	1713 1708 1696 1691	1713 1708 1696 1691
Тритон (ж)	1713	1715	1715	1715
Диоксан	1715	1716	1716	1716
Бензол	1715	1718	1718	1718
Декан	1721	1724	1724	1724
D ₂ O	1698	1696 1691	—	—

что углеводородное ядро мицеллы даже в случае ДДС и ДТАБ существенно отличается от алкана-растворителя. Причина худшей сольватации алканов в мицелле по сравнению с гексадеканом заключается, по-видимому, в том, что за счет гидрофобного взаимодействия ядро мицеллы становится более структурированным по сравнению с алканом-растворителем [24]. И как следствие этого, энергетические затраты на образование полости в ядре мицеллы и гексадекана будут различными [25].

В случае алифатических кетонов большая по сравнению с алканом экзотермичность сольватации обусловлена, как будет показано ниже, наличием водородной связи между карбонильной группой кетона и молекулами воды. Следует отметить, что тангенсы углов наклона корреляционных прямых (рисунок) как для алканов, так и для кетонов меньше единицы. Это, по-видимому, означает, что с ростом длины алифатической цепи растворяемого алкана несколько меняется его микроокружение, и как следствие этого, растут энергетические затраты на образование полости.

Вполне понятно, что термодинамические параметры сольватации тесно взаимосвязаны с месторасположением молекулы сольватизата в мицелле, которое может быть определено с помощью ИК-спектроскопии. В табл. 2 приведены спектральные характеристики поглощения карбонильной группы кетонов в мицеллярных растворах ПАВ, полученные после вычитания спектров поглощения растворов ПАВ в D₂O. Для сравнения даны данные по поглощению бутанона и гексанона-2 в D₂O. Ввиду низкой растворимости

октанона-2 и деканона-2 нам не удалось получить их спектры в D₂O, однако можно ожидать, что характер поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ будет аналогичным спектрам поглощения гексанона-2.

Поглощение валентных колебаний карбонильной группы бутанона (полоса 1698 см^{-1}) одинаково во всех случаях, мы относим его к диводородно-связанной карбонильной группе. Удлинение алифатической цепочки кетонов приводит к существенному изменению характера поглощения карбонильной группы. Начиная с гексанона-2, у всех кетонов во всех растворах ПАВ наблюдается двойная полоса в областях 1696 и 1691 см^{-1} , которая также относится к карбонильной группе, образующей две водородные связи с молекулами воды. Аналогичные результаты получены и в работах [9, 21] при исследовании поглощения длинноцепочечных кетонов в мицеллярных растворах ДДС и октаоата натрия. Появление полосы 1708 см^{-1} у октанона и деканона в растворе Тритона, соответствующей моноводородно-связанной карбонильной группе, свидетельствует о меньшем содержании воды в мицеллах данного ПАВ.

Из данных ИК-спектроскопии можно на качественном уровне оценить влияние длины алифатической цепи кетонов на их месторасположение в мицелле. В системах, содержащих ионогенные ПАВ, наблюдается появление (в виде малой интенсивности плеча у гексанона) и увеличение относительной интенсивности полосы 1720 см^{-1} , соответствующей свободным, неводородно-связанным молекулам кетона, при одинаковой концентрации составляющих, т.е. с увеличением

длины алифатической цепи увеличивается доля кетона, карбонильные группы которого имеют алкановое микроокружение, полностью свободное от воды. При сопоставлении интенсивностей полос поглощения I в области 1720 см^{-1} было также установлено, что у октанона и деканона в мицеллах ДТАБ наблюдается большее количество свободных карбонильных групп ($I_{\text{ДТАБ}}/I_{\text{ДДС}} = 1.8$). Это полностью соответствует полученным нами термодинамическим данным, в частности, дает объяснение меньшему значению тангенса угла наклона линии кетонов в ДТАБ по сравнению с ДДС (рисунок).

В мицеллярном растворе Тритона X-100, начиная с гексанона, наблюдается четко выраженное поглощение в области 1713 см^{-1} . Для отнесения этой полосы нами были определены частоты поглощения карбонильной группы кетонов в серии растворителей, результаты представлены в табл. 2. Выбор данной серии растворителей продиктован тем соображением, что, исходя из молекулярной структуры Тритона, значения $\nu(\text{C}=\text{O})$ в его мицеллярной фазе могут быть близкими к величинам $\nu(\text{C}=\text{O})$ в одном из этих растворителей, в зависимости от преобладающего типа межмолекулярных взаимодействий. Полученные результаты позволяют говорить о предпочтительной сольватации неводородносвязанных карбонильных групп кетонов оксипропиленовыми звеньями Тритона. В то же время, в отличие от ДДС и ДТАБ, в мицеллах Тритона в ИК-спектрах не проявляются межмолекулярные взаимодействия между карбонильной группой и углеводородным радикалом поверхностно-активного вещества.

Все перечисленные факты позволяют прийти к заключению, что движущей силой сольubilизации кетонов являются два основных фактора: гидрофобные взаимодействия и образование водородных связей между водой, входящей в состав мицеллы, и карбонильной группой кетона. Действие этих факторов находит свое отражение как в термодинамических зависимостях, так и в спектральных характеристиках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayase K., Hayano S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. V. 50. № 1. P. 83.
2. Bunton C.A., Sepulveda L. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 6. P. 680.

3. Treiner C., Chattopadhyay A.K. // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 109. № 1. P. 101.
4. Lee B.H., Christian S.D., Tucker E.E., Scamehorn J.F. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 1. P. 360.
5. Lee B.H., Christian S.D., Tucker E.E., Scamehorn J.F. // Langmuir. 1990. V. 6. № 1. P. 230.
6. Суслов Д.А., Соломонов Б.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 757.
7. Суслов Д.А., Соломонов Б.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 8. С. 1611.
8. Hayakawa S., Matsui T., Tanaka S. // Appl. Spectrosc. 1987. V. 41. № 8. P. 1438.
9. Casal H.L., Martin A. // Can. J. Chem.. 1989. V. 67. P. 1554.
10. Ulmius J.V., Lindman B., Lindblom G., Drakenberg T. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 65. № 1. P. 88.
11. Suckling C.J., Wilson A.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. № 12. P. 613.
12. Ganesch K.N., Mitra P., Balasubramanian D. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 22. P. 4291.
13. Nagarajan R., Chaiko M.A., Ruckenstein E. // Ibid. 1984. V. 88. № 13. P. 2916.
14. Redondo M.I., Garcia M.V. // Interact. Ionic and Non-ionic Hydrates: Proc. Symp. honour 65th Birthday W.A.P. Luck, Marburg, 2–3 Apr. 1987. P. 271.
15. Соломонов Б.Н., Гобачук В.В., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 12. С. 2688.
16. Treiner C., Mannebach M.-H. // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 118. № 1. P. 243.
17. Smith G.A., Christian S.D., Tucker E.E. // Ibid. 1989. V. 130. № 1. P. 254.
18. Abraham M.H. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1984. V. 80. P. 153.
19. Русанов А.И. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 2. С. 30.
20. Ravey J.C., Buzier M., Picot C. // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 97. № 1. P. 9.
21. Casal H.L. // JACS. 1988. V. 110. № 15. P. 5203.
22. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 45.
23. Abraham M.H., Whiting G.S., Fuchs R., Chambers E.J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. Pt. 2. 1990. P. 291.
24. Bacaloglu R., Bunton C.A., Cerichelli G., Ortega F. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 4. P. 1490.
25. Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 3. С. 696.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.124+543.422.25.27

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ
В МЕМБРАНАХ ТИПА НАФИОН МЕТОДАМИ ЭПР И ЯМР

© 1996 г. Н. Я. Штейншнейдер

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 27.05.94 г.

Проведено качественное сравнение результатов и выводов, полученных разными авторами, независимых ЭПР- и ЯМР-релаксационных исследований элементарных движений парамагнитных зондов и молекул воды в мембранах типа Нафион. Обнаружено, что экспериментальные результаты качественно близки, при существенно различающихся их интерпретации и выводах о механизмах релаксации и элементарных движениях. На основании проведенного сравнения показана возможность количественного согласования результатов и выводов литературных работ.

Многочисленные применения мембран типа Нафион в различных физико-химических процессах определяют интерес к исследованию элементарных движений молекул и ионов в них с помощью разных методов магнитного резонанса [1–8]. В данной работе анализируется качественная общность и различие экспериментальных результатов, их интерпретаций и выводов в этих и других публикациях.

Сопоставление и обсуждение ЭПР-результатов было опубликовано в нашей предыдущей статье [1]. В ней было проведено сравнительное ЭПР-исследование элементарных движений иона ванадила и его окружения в перфторированной сульфокатионитовой мембране (типа Нафион) и в вязких водно-глицериновых растворах. Установлено, что в мембране, как и в водно-глицериновых растворах, в интервале температур $T = 200\text{--}350\text{ K}$ комплекс иона ванадила $\text{VO}^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (радиус $r = 3.5\text{ \AA}$) изотропно диффузионно вращается. Времена корреляции вращения τ_{VO} (рис. 1) описываются не аррениусовской

$$\tau = \tau_0 \exp(E/T), \quad (1)$$

а следующей зависимостью:

$$\tau_2^{\text{rot}} = 4\pi r^3 \eta / 3kT, \quad (2)$$

где η – вязкость. В исследованной мембране вязкость пропорциональна вязкости водно-глицеринового раствора с содержанием 70 мас. % глицерина, $\eta_m = C\eta_{70}$. Кривую a на рис. 1 $\tau_\eta = \tau_2^{\text{rot}}(\eta_m)$ можно характеризовать энергией активации (1), но зависящей от температуры $E(T)$. За исключением самой низкотемпературной области $210\text{--}220\text{ K}$ с $E^\circ = 3900\text{ K}$, наблюдается плавное изменение значения E от низкотемпературного $E^{\text{II}}(225\text{ K}) = 8500\text{ K}$ до высокотемпературного $E^{\text{HT}}(350\text{ K}) =$

$= 2800\text{ K}$ значения. В отличие от водно-глицериновых растворов, в мембране при 260 K размораживается дополнительное анизотропное, предположительно скачкообразное трансляционное более заторможенное движение, сосуществующее с вращательным диффузионным при более высоких температурах.

В работе [2] проведено ЭПР-исследование нитроксильных зондов в мембранах типа Нафион. Была предложена аррениусовская (1) зависимость времен корреляций. Сделан вывод об анизотропном ($\tau_\perp^{\text{rot}}/\tau_\parallel^{\text{rot}} = 3\text{--}40$, $E_\parallel = E_\perp$ и близко к значению E^{HT} в [1]) диффузионном вращении. Несовпадение рассчитанных и экспериментальных спектров предположительно относят к возможному (в несколько раз) разбросу величин τ^{rot} в высокотемпературной области, хотя и при нем не получено удовлетворительного совпадения спектров. Для уточнения различающихся предположительных выводов работ [1] и [2] необходима дополнительная информация, пути получения которой при ЭПР-исследованиях обсуждены в [1].

Дополнительную информацию также представляют ЯМР-релаксационные исследования движений молекул воды [3–9]. Цель данной работы – качественное сравнение результатов и выводов различных ЭПР- и ЯМР-исследований. На основе этого в работе [10] проведено количественное согласование результатов, корректировка их интерпретаций и выводов об элементарных движениях в мембранах типа Нафион и близких системах.

Рассматриваемые ЭПР- и ЯМР-результаты относятся к одной области значений $\tau = 10^{-6}\text{--}10^{-11}\text{ с/рад}$, но к разным, частично перекрывающимся, приближением теории магнитной

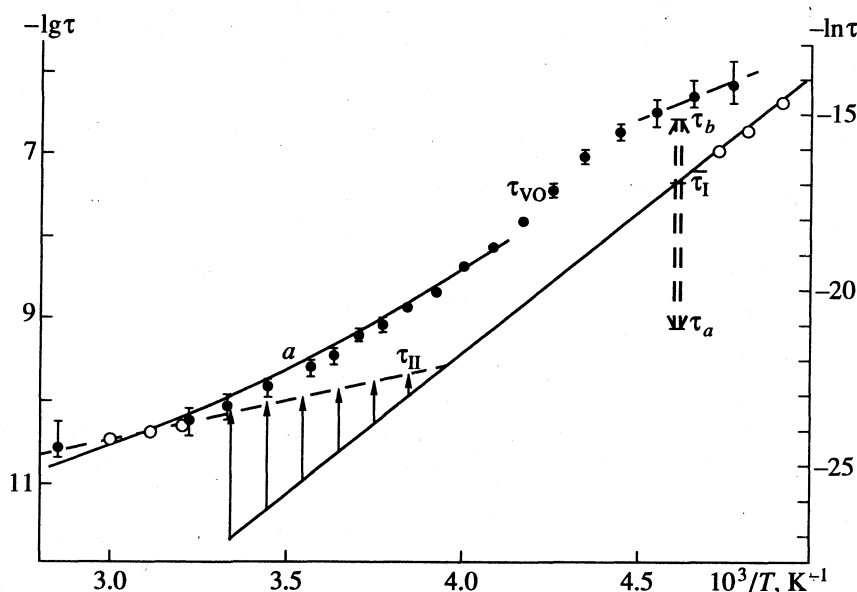


Рис. 1. Температурные зависимости времен корреляций τ_c . Для мембраны с влагосодержанием $n = 10$ по данным работы [1]: для вращательной диффузии иона ванадила — $\tau_{VO_2^+}$, сплошная линия $a - \tau_\eta \sim \eta_{70}/kT$, где η_{70} — вязкость водно-глицеринового раствора с содержанием 70 мас. % глицерина. Для $n = 20.5$ по данным работы [8] для протонов молекул воды τ_I и τ_{II} .

релаксации [11–13]; ЯМР-приближение коротких времен корреляций имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} 1/\tau - \omega_p &= 5.6 \times 10^8 \gg \Delta\omega_{\max}^{\text{rot}} = \\ &= 9\hbar\gamma^2/4b^3 = 4.3 \times 10^5 \gg \Delta\omega_{\max}^{\text{tr}} = \\ &= 9\hbar\gamma^2/4d^3 = 3.7 \times 10^4 \text{ рад/с}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta\omega$ — анизотропия спиновых ($I = 1/2$) дипольных взаимодействий протонов на расстоянии $b = 1.58 \text{ \AA}$ в одной и $d' = d = 2r = 3.48 \text{ \AA}$ в разных молекулах воды, γ — гиромагнитное отношение; величина $\omega_p = \gamma H = 2\pi\nu$ приведена для ЯМР-частоты протона $\nu = 90 \text{ МГц}$; ЭПР — от длинных и промежуточных до коротких времен корреляций

$$1/\tau(<, \sim, >) \Delta\omega_{\max}^{\text{VO}} = 9 \times 10^9 \text{ рад/с}, \quad (4)$$

$\Delta\omega^{\text{VO}}$ — анизотропия электронного зеемановского и сверхтонкого взаимодействий для иона VO^{2+} . В этом плане сравнение результатов с учетом нескольких движений разной частоты, одновременно и существенно влияющих и на ЭПР, и на ЯМР, представляют интерес и с точки зрения теории магнитной релаксации [1, 11–16], позволяя сравнивать разные ее модели и приближения и их адекватность эксперименту.

Результаты ЯМР-исследований. В приближении экспоненциальной функции корреляции (с одним временем τ_c) модулируемых движениями магнитных дипольных взаимодействий спинов протонов молекул воды, скорости продоль-

ной $1/T_1$ и поперечной $1/T_2$ магнитной релаксации [11] имеют вид

$$\frac{1}{T_1} = Q \left\{ \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right\},$$

$$\frac{1}{T_2} = Q \left\{ \frac{3}{2} \tau_c + \frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right\}, \quad (5)$$

$$Q = 9\hbar^2 \gamma^2 \Delta\omega_{\max}^2 / 4.$$

В логарифмическом масштабе выражения $1/T_1(\tau_c)$ представляют треугольную зависимость с асимптотиками в областях сильного ($\omega\tau_c \ll 1$) и слабого ($\omega\tau_c \gg 1$, $\Delta\omega\tau_c \ll 1$) сужений

$$1/T_1^0 = 5Q\tau_c, \quad 1/T_1^\infty = 2Q/\omega^2 \tau_c \quad (6)$$

и закругленным максимумом

$$\omega\tau_c^{\max} = 0.616, \quad 1/T_1^{\max} = 1.425Q/\omega. \quad (7)$$

Зависимости $1/T_2(\tau_c)$ — представляют собой два участка параллельных прямых

$$1/T_2^0 = 1/T_1^0 = 5Q\tau_c, \quad 1/T_2^\infty = 3Q\tau_c/2 \quad (8)$$

с перегибом в области максимума $1/T_1$ и скачком, известным как “эффekt 10/3”.

При отсутствии собственных частот и относительно небольших анизотропиях движений качественно аналогичная зависимость наблюдается

для большинства механизмов движений, для многих из которых экспоненциальное приближение является точным [12]. При учете плавной зависимости $\tau_c(T)$ такой вид характерен для большинства экспериментальных зависимостей $1/T_{1,2}(T)$. Поэтому для определения механизма движений используют не качественный вид и совпадение этих зависимостей, а количественные характеристики, такие как τ_c , $\omega\tau_c^{\max}$, $1/T_1^{\max}$, $1/T_{1,2}^{0,\infty}$.

Например, в работе [9] в водно-глицериновом растворе исследованы времена корреляций движений, полученные магнито-резонансными методами: нитроксильного радикала τ_N – методом ЭПР и протонов τ_c – методом ЯМР-продольной релаксации, в сравнении со временем τ_D , полученным методом диэлектрической релаксации. Учитывая, что в ЯМР-релаксацию могут давать вклады разные виды движений, например, ориентационные и трансляционные, расчеты в приближении экспоненциальной функции с одним временем τ_c авторы [9] используют для качественных выводов о механизмах движений при высоких и низких температурах. Получены аналогичные зависимости $\tau_{vo}(T)$, приведенной на рис. 1, вогнутые с низкотемпературным изломом (при T_0) зависимости $\tau_N(T)$ и $\tau_c(T)$ с близкими энергиями активации в высокотемпературной области – $E_N^{hT} \approx E_c^{hT}$ и низкотемпературной области – $E_N^{lT} \approx E_c^{lT}$. Из рис. 2 в работе [9] мы оценили, что отношение τ_N/τ_c в этих областях отличается примерно в 10 раз

$$(\tau_N/\tau_c)^T/(\tau_N/\tau_c)^{hT} \approx 10. \quad (9)$$

Наблюдаемый для других систем [1, 17, 18] низкотемпературный излом с относительным укорочением времен τ_N и τ_c и уменьшением энергии активации $E^o < E^T$ в [9] исследуется в сравнении с зависимостью $\tau_D(T)$ без излома. Установлена близость времен $\tau_D^{hT} \sim \tau_N^{hT} \sim \tau_c^{hT}$ при высоких температурах и отличие до нескольких порядков величин $\tau_D^{lT} \gg \tau_c^{lT}$, τ_N^{lT} – при низких. Сделан вывод о существовании при низких температурах высокочастотных движений, дающих вклад в магнитную релаксацию, но не в величину τ_D , что приводит к появлению дополнительного пика диэлектрических потерь. Эти движения связывают с образованием в переохлажденных жидкостях и стеклах жидкоподобных кластеров молекул, упорядоченных по типу метастабильной жидкости, наряду с существованием упорядочения по типу кристалла. Температура излома T_0 заметно выше температуры стеклования T_g .

В работах [3–6] исследовали скорости продольной $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ и поперечной $1/T_2$ релаксации

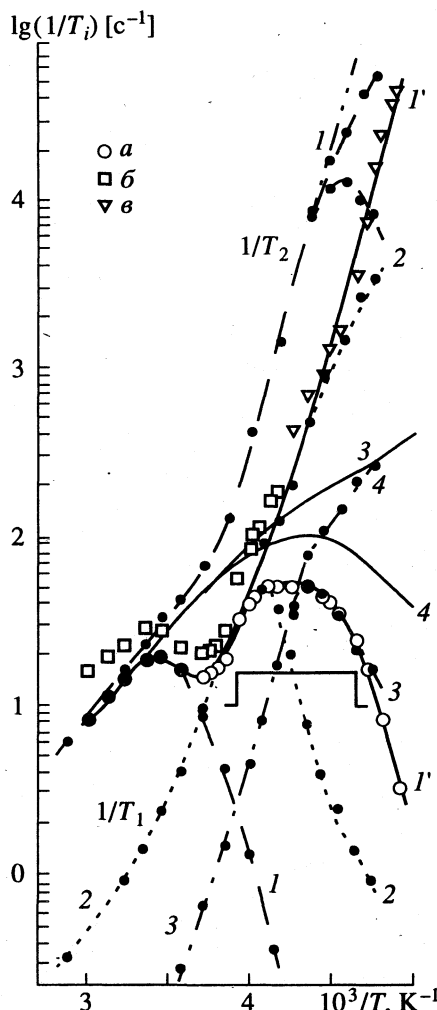


Рис. 2. Температурные зависимости скоростей $1/T_{1,2}$ ЯМР-релаксации протонов молекул воды в мембране с $n = 20.5$: а – по данным работы [8] экспериментальные значения $1/T_1$, а также $1/T_2$ – полученные методом спинного эха (б) и из спада сигнала свободной индукции (в); линии 1' – рассчитанные величины; линии 1–4 – результаты, рассчитанные в настоящей работе.

протонов воды в мембранах типа Нафилон. Получили двухэкспоненциальную релаксацию при низких и одноэкспоненциальную – при промежуточных и высоких температурах. Интерпретация результатов проведена в приближении экспоненциальной функции корреляции с целью установления качественной картины [4] релаксации и вызывающих ее движений. Авторы отмечают, что для количественных выводов полученных результатов недостаточно. Вслед за ними, в работах [7, 8] были проведены аналогичные исследования скорости $1/T_{1,2}$ в перфторированных сульфокатионитовых мембранах и получены, по существу, аналогичные результаты, но при одноэкспоненциальной релаксации при всех температурах.

В данной работе мы не обсуждаем возможность существования в [8] неразрешенной низкотемпературной двухэкспоненциальной релаксации, в том числе вследствие отличных от [3–6] применяемых импульсных последовательностей, мы считаем это отличие не принципиальным. Поэтому будем сравнивать результаты и выводы этих работ, исходя из одноэкспоненциальности релаксации в [8].

Экспериментальные скорости релаксации $1/T_{1,2}$ по данным работы [8] для Li^+ -формы мембраны с влагосодержанием $n = 20.5$ (число молекул воды на одну SO_3^- -группу мембраны) изображены на рис. 2. Авторам [8] надо было интерпретировать следующие главные эффекты: 1) разные наклоны кривых $1/T_1$ при низких ($E_1 = 7900$ К) и при высоких ($E_{II} = 2300$ К) температурах, 2) широкий трапециевидный низкотемпературный максимум – плато $1/T_1$ при 231–247 К, 3) второй, высокотемпературный при 294 К максимум скорости $1/T_1$ и сопровождающие его максимум $1/T_2$ при 300 К и минимумы $1/T_{1,2}$ при 270 К.

Аналогичные результаты в работах [3–6] качественно интерпретировались на основе модели Рейзинга [19], предложенной для других систем. Двухэкспоненциальную релаксацию при низких температурах связывают с существованием двух типов центров в мембранах, отличающихся подвижностью τ_a и τ_b и временами релаксации молекул воды. Разные наклоны связывают с условием $E_a < E_b$ при $\tau_{0a} > \tau_{0b}$. Необменивающиеся молекулы воды с $\tau_a < \tau_b$ при низких температурах дают двухэкспоненциальную релаксацию, $1/T_{2a} < 1/T_{2b}$ и, в случае неразрешившихся максимумов $1/T_{1a}$ и $1/T_{1b}$, их суперпозиция напоминает плато. В аналогичных рис. 2 промежуточных температурах (260–290 К) происходящий вследствие молекулярной диффузии химический обмен молекул воды между этими центрами становится эффективным в усреднении времен релаксации, он приводит к одноэкспоненциальной релаксации. Этот обмен усредняет компоненту $1/T_{2b}$ в направлении теперь уже большей скорости $1/T_{2a}$, относительному и/или абсолютному ее увеличению и образованию скорее “плеча” или небольшого максимума (с минимумом) разной ширины (для разных мембран) в $1/T_2$ (300 К). При частоте обмена $1/\tau_{ex} \sim \omega_p$ наблюдается второй максимум скорости $1/T_1$ (294 К), разная ширина которого предположительно объясняется разным распределением τ_{ex} .

Подчеркнем (в отличие от рис. 2), что высокотемпературные максимумы $1/T_1$ и $1/T_2$ не обязательно близки по температуре, они объясняются разными причинами. По существу, рассматриваются два вида движений, приводящие к величинам τ_a , τ_b и к химическому обмену τ_{ex} . Выбирая разную скорость изменения $\tau_{ex}(T)$, можно полу-

чить больший или меньший максимум разной ширины или “плечо” в $1/T_{1,2}$ и без предположения распределения τ_{ex} . Существенно также, что качественная модель Бойля [4] не требует именно аррениусовской зависимости (1) для величин τ_a и τ_b , а лишь выполнения условия $E_a < E_b$.

В работе [8] предприняли попытку количественной интерпретации экспериментальных результатов, приведенных на рис. 2. Однако авторы излишне доверчиво отнеслись к полученной одноэкспоненциальности релаксации. Для ее объяснения они предположили наличие быстрого обмена при всех температурах. Природа этого обмена остается неясной при сравнении работ [7] и [8]. В результате авторы [8] необоснованно изменили качественную модель Бойля [4], не предложив удовлетворительной своей; они излишне буквально приняли используемую для качественных целей аррениусовскую зависимость величин τ_a , τ_b в [4], хотя для количественного ее использования в [8] нет никаких оснований.

Как и в [4], в работе [8] ввели два разных характера движения с двумя временами τ_I и τ_{II} , но, в отличие от [4], в [8] предположили, что τ_I и τ_{II} действуют в разных областях температур – низких и высоких соответственно (см. рис. 1). Основанием для существования разных времен τ_I и τ_{II} служат лишь разные наклоны $1/T_1$ рис. 2 E_I и E_{II} , каждый из которых определен по трем экспериментальным точкам, нанесенным нами на рис. 1 светлыми кружками. Основная промежуточная область вполне объясняется обычными для вязких систем вогнутыми зависимостями, как, например, τ_{VO} (рис. 1) или описанными выше зависимостями τ_N , τ_c в [9]. Необоснованно буквально, причем количественно, трактуется в [8] и экспоненциальное приближение функции корреляции с одним временем τ_c , при этом не конкретизируемого движения. Учитывая, что в величину τ_c могут давать отличные (при разных температурах) вклады различные виды движений, использование аррениусовской зависимости тем более необосновано. Из рис. 1 получаем отношение

$$(\tau_{VO}/\tau_I)^T/(\tau_{VO}/\tau_{II})^{hT} = 20, \quad (10)$$

качественно аналогичное (9).

Таким образом, нет оснований для предположенного в [8] и связываемого с величинами τ_I и τ_{II} наличия разного распределения I и II молекул воды в мембране, существующего при низких и высоких температурах, так же как и для перехода между этими распределениями I $\rightarrow$ II и движениями $\tau_I \rightarrow \tau_{II}$ при промежуточных температурах 260 $\rightarrow$ 290 К. Нанеся на рис. 1 вертикальными стрелками этот переход, мы обнаружили, что он соответствует удлинению времени τ_c . Таким образом, в рассматриваемом в [8] экспоненциальном приближении с одним временем корреляции

переход соответствует замедлению движения, что невозможно при повышении температуры.

Для объяснения низкотемпературного плато $1/T_{1T}^{\max}$, в отличие от двух времен τ_a , τ_b в [4], в [8] ввели особенное непрерывное распределение τ_1 между τ_a и τ_b : широкое ($\tau_b/\tau_a = 300$), прямоугольное для $\ln \tau_0$, при постоянстве $E_a = E_b = E_1$, $\bar{\tau} \doteq (\tau_b - \tau_a) \ln 300 \approx \tau_b/5.7$. Нанеся это распределение на рис. 1 и 2, мы обнаружили, что оно почти совпадает (двойной вертикальный пунктир на рис. 1) с интервалом изменения τ_1 в области I и приводит к распределению максимумов $1/T_1$ (П-образная кривая на рис. 2) в интервале 215–255 К, $\Delta T = 40$ К, сравнимым со всей областью I (205–260 К, $\Delta T = 55$ К). Необоснованность введения этого распределения также подтверждается изображенным на рис. 2 и рассмотренным в работе [10] более простым предположением существования всего двух времен корреляции τ^2 и τ^3 , приводящих к максимумам в $1/T_1$ при 231 и 247 К, с существенно меньшими значениями $\tau^2/\tau^3 = 12.4$ и $\Delta T = 16$ К.

Распределение τ_1 только усиливает вывод о замедлении движений, поскольку, как видно на рис. 1, значение τ_1 в три раза больше середины времени $\tau_{1/2}$ распределения – $\bar{\tau} = \tau_b/5.7 > \tau_{1/2} = (\tau_a \tau_b)^{1/2} = \tau_b/17.3$. Этот вывод также непосредственно следует из выражений (6), (8): для области сильного сужения увеличение $1/T_{1,2}$ возможно либо при увеличении Q , не меняемого в [8], либо – τ_c . Из выражений для промежуточной области в [8]

$$1/T_{1,2} = P_I(T)/T_{1,2}^I + P_{II}(T)/T_{1,2}^{II},$$

$$P_I(T) + P_{II}(T) = 1,$$

следует $1/T_{1,2} = 5Q[\bar{\tau}_I + (\tau_{II} - \bar{\tau}_I)P_{II}(T)]$, и совпадение здесь рассчитанных и экспериментальных зависимостей связано с выбором зависимости $P(T)$, аналогично обсужденным выше – $\tau_{ex}(T)$ в [4]. В отличие от [4], в [8] максимумы $1/T_1$ и $1/T_2$ объясняются одной причиной и не соответствуют условию $\omega_p \tau_c \sim 1$. В этом легко убедиться, если рассмотреть продолженные нами линиями 4 на рис. 2 кривые $1/T_{1,2}(\tau_{II})$ в область $T < 300$ К.

Единственным обоснованием сделанным в [8] предположениям является совпадение рассчитанных и экспериментальных зависимостей рис. 2. Однако, как отмечалось выше, это совпадение не является критичным и может быть достигнуто в рамках многих моделей и механизмов релаксации и движений. Критичными здесь могут быть лишь рассмотренные выше количественные величины, на основе которых необходимо провести переинтерпретацию экспериментальных результатов рис. 2, которая будет проведена в работе [10] на основании следующего раздела настоящей статьи.

Качественная общность разных результатов и моделей. Результаты работ [1–9] представляют необходимую, дополняющую друг друга независимую ЭПР- и ЯМР-информацию. Отметим общие ее черты. 1) Близость в [1] и [8] энергий активации: $E^T \approx E_I$, $E^{HT} \approx E_{II}$. 2) Более или менее резкое увеличение скоростей релаксации $1/T_{2m}^{II}$ ЭПР в [1] и $1/T_{1,2}$ ЯМР в промежуточной области температур (соответствующих 260–290 К, рис. 2) в [3–6, 8]. 3) Неразрешенный при 247 К максимум $1/T_1$ в [8] может быть сопоставлен с некоторым увеличением значения $1/T_{2m}^I$ при 240–260 К в [1]. Последний эффект находится на пределе ошибки рис. 3 в [1], и без ЯМР-результатов [8] о нем нельзя было говорить. 4) Однородное уширение ЭПР в [1] соответствует одноэкспоненциальной релаксации ЯМР в [8]. Действительно, неоднородное уширение соответствует суперпозиции сигналов и неэкспоненциальной релаксации.

Существует также общность в моделях [1, 2, 4, 8]. В [1] и [2] пришли к одному выводу об анизотропии, но для разных движений: в [1] – трансляционного, в [2] – вращательного. В [1, 2, 4, 8] пришли к выводу о недостаточности рассмотрения одного вида движений при всех температурах и необходимости введения дополнительной причины. В [1, 4, 8] эта причина действует при промежуточных температурах: размораживание τ_c в [1], $\tau_{ex}(T)$ в [4], $P(T)$ в [8]. В [2] эта причина – анизотропия τ_{rot} – действует при всех температурах, однако существенно проявляется также при промежуточных температурах.

Эта общность результатов и моделей дает основания для количественного согласования результатов этих работ с целью установления механизмов релаксации и элементарных движений. Попытка этого предпринята в следующей работе [10] на основе публикаций [1] и [8], в которых проведено ЭПР- и ЯМР-исследования одной перфторированной сульфокатионитовой мембраны, различающейся лишь влагосодержанием $n = 10$ и $n = 20.5$ соответственно.

Благодарю О.Н. Викторovu за помощь в выполнении расчетов и рисунков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штейншнейдер Н.Я., Викторова О.Н. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 895.
2. Martini G., Ottaviani M.F., Ristori S., Visca M. // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 128. № 1. P. 76.
3. Boyle N.G., Coey J.M.D., McBrierty V.J. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 86. P. 16.
4. Boyle N.G., McBrierty V.J., Douglass C.D. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 75.
5. Boyle N.G., McBrierty V.J., Eisenberg A. // Ibid. 1983. V. 16. P. 80.

6. Boyle N.G., McBrierty V.J., Eisenberg A. // Ibid. 1984. V. 17. № 7. P. 1331.
7. Волков В.И., Нестеров И.А., Чичагов А.В. и др. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 5. С. 644.
8. Волков В.И., Нестеров И.А., Тимашиев С.Ф. и др. // Там же. 1989. Т. 8. № 1. С. 128.
9. Дзюба С.А., Кригер Ю.Г., Эргашов У.У., Семенов А.Р. // Там же. 1988. Т. 7. № 6. С. 752.
10. Штейншнейдер Н.Я. // Журн. физ. химии. В печати.
11. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 511 с.
12. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1975. 400 с.
13. Александров И.В., Хазанович Т.Н. // Теоретические проблемы химической физики. М.: Наука, 1982. С. 290.
14. Штейншнейдер Н.Я. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 11. С. 1491.
15. Штейншнейдер Н.Я. // Там же. 1988. Т. 7. № 5. С. 612.
16. Штейншнейдер Н.Я., Викторова О.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 180.
17. Штейншнейдер Н.Я., Чижанов С.А., Яковлева Т.Н. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 516.
18. Чижанов С.А., Тимошенко В.И., Томишко М.М., Штейншнейдер Н.Я. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 2. С. 406.
19. Resing H.A. // Adv. Mol. Relaxation Processes. 1968. V. 1. P. 109.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 517.958

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ БИНАРНОГО ГАЗА
УМЕРЕННОЙ ПЛОТНОСТИ

© 1996 г. А. В. Латышев, О. В. Тимченко

Московский педагогический университет

Поступила в редакцию 01.12.94 г.

Построена система двух кинетических уравнений, описывающих состояние бинарной газовой смеси умеренной плотности; основой моделирования служит модельное уравнение Больцмана с оператором столкновений в форме БГК (Бхатнагара, Гросса и Крука). Система приведена к одномерному векторному уравнению типа уравнений переноса. Для него в пространстве обобщенных функций найдены собственные векторы и исследован спектр собственных значений соответствующего характеристического уравнения. Установлено существование и единственность разложения по собственным векторам. В качестве приложения найдена скорость изотермического скольжения бинарного газа вдоль плоской поверхности.

Задача определения скорости изотермического скольжения разреженного газа, или задача Крамерса, является классической задачей кинетической теории (см., например, [1, 2]). Эффект изотермического скольжения газа вдоль плоской поверхности вызывается градиентом массовой скорости, заданным вдали от поверхности. Все перечисленные результаты в [1–4] посвящены простому (одноатомному) газу, описываемому модельным уравнением Больцмана с интегралом столкновений в форме БГК (Бхатнагара, Гросса и Крука). В случае бинарного газа задачу Крамерса для разреженного газа решить удалось сравнительно недавно одному из авторов данной статьи [5, 6].

Цель настоящей работы – построить систему кинетических уравнений, описывающих поведение функции распределения бинарного газа умеренной плотности и дать аналитическое решение граничной задачи изотермического скольжения в полупространстве над плоской поверхностью.

Проблема построения интеграла столкновений для плотных газов вызывает большой интерес в последние годы [7]. В данной работе известная БГК-модель интеграла столкновений обобщается на плотные газы. При этом рассматривается случай так называемых умеренно плотных газов, когда эффективный диаметр молекул много меньше средней длины свободного пробега.

Обобщение БГК-интеграла столкновений должно учитывать нелокальность столкновений. Для умеренно плотного газа это приводит к тому, что интеграл столкновений будет зависеть не только от пространственных производных этой величины. Подобный интеграл столкновений впервые рассмотрен в работах [8, 9], в которых для решения кинетических уравнений использо-

вался приближенный моментный метод. Аналитического решения задачи о скольжении плотного газа до сих пор не было получено, нашей целью является восполнить этот пробел.

Рассмотрим умеренно плотный газ, занимающий полупространство $x > 0$. Будем считать, что макроскопические параметры не меняются вдоль оси y . Плоскость (y, z) совмещена с плоской поверхностью, а ось x перпендикулярна ей. Пусть вдали от плоской неподвижной стенки задан градиент z -проекции среднемассовой скорости

$$K = \left(\frac{dU_z}{dx} \right)_{x=\infty}.$$

Тогда газ движется вдоль оси z . Линеаризованные уравнения Больцмана с модельным оператором столкновений в форме БГК запишутся в виде:

$$C_{ix} \frac{\partial \phi}{\partial x} = \theta_i \left[2C_{iz} \beta_i^{1/2} U_z(x) + \frac{2\alpha}{\theta_i} \times \right. \\ \left. \times C_{iz} C_{ix} \beta_i^{1/2} \frac{dU_z(x)}{dx} - \phi_i \right], \quad i = 1, 2, \quad (1)$$

где $C = (C_{ix}, C_{iy}, C_{iz})$ – молекулярная скорость, $\beta_i = m_i/2kT$, m_i – масса i -й молекулы, k – постоянная Больцмана, $T = \text{const}$ – температура, $\theta_i = \beta_i^{1/2} v$ – средняя частота столкновений, $U_z(x)$ – среднемассовая скорость, ϕ_i – возмущение к функции распределения, т.е. $f_i = f_{0i}(1 + \phi_i)$, f_{0i} – абсолютный максвеллиан, величина α пропорциональна плотности газа.

Учитывая, что вдали от стенки функция распределения должна переходить в разложение

Чепмена–Энскога [1], и вычисляя среднемассовую скорость, запишем систему (1) в векторном виде:

$$\mu \frac{\partial}{\partial x} Y(x, \mu) + \Sigma Y(x, \mu) = \pi^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\mu'^2) \times \\ \times \left[CY(x, \mu') + \alpha \mu \Sigma^{-1} C \frac{\partial}{\partial x} Y(x, \mu') \right] d\mu'. \quad (2)$$

Здесь

$$Y(x, \mu) = \begin{bmatrix} Y_1(x, \mu) \\ Y_2(x, \mu) \end{bmatrix}, \quad \Sigma = \begin{bmatrix} \theta_1 & 0 \\ 0 & \theta_2 \end{bmatrix},$$

$$\sigma^2 = m_1/m_2,$$

$$C = [C_{ij}] = \frac{1}{\rho} \begin{bmatrix} \theta_1 \rho_1 & \sigma \theta_1 \rho_2 \\ \sigma^{-1} \theta_2 \rho_1 & \theta_2 \rho_2 \end{bmatrix},$$

$\rho = \rho_1 + \rho_2$, $\rho_i = n_i m_i$, n_i – числовая плотность i -го компонента.

Будем считать, что молекулы отражаются от стенки с максвелловским распределением скоростей, тогда получим граничное условие на стенке

$$Y(0, \mu) = -U_{sl} \begin{bmatrix} \sigma \\ 1 \end{bmatrix} + K\mu \begin{bmatrix} \theta_1^{-1} \sigma \\ \theta_2^{-1} \end{bmatrix}, \quad \mu > 0. \quad (3)$$

Граничное условие вдали от стенки вытекает из сравнения с распределением Чепмена–Энскога и имеет вид

$$Y(\infty, \mu) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mu < 0. \quad (4)$$

Цель работы состоит в нахождении скорости изотермического скольжения U_{sl} . Ее можно искать, решая граничную задачу (2) и (3), (4). Однако мы поставим более общую задачу, состоящую в решении уравнения (2) с граничными условиями

$$Y(0, \mu) = Y_0(\mu), \quad \mu > 0, \quad (5)$$

$$Y(\infty, \mu) = U_{sl} \begin{bmatrix} \sigma \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \mu < 0, \quad (6)$$

где $Y_0(\mu)$ – заданная вектор-функция с элементами, удовлетворяющими условию Гельдера при

$0 < \mu \leq \infty$, а вектор $\begin{bmatrix} \sigma \\ 1 \end{bmatrix}$ есть решение исходного

уравнения (2).

Перейдем к решению граничной задачи (2) и (5), (6). Затем, как частный случай, получим решение задачи Крамера.

Если искать решение уравнения (2) в виде

$$Y_\eta(x, \mu) = \exp(-x/\eta) F(\eta, \mu), \quad \eta \in \mathbb{C},$$

то получим характеристическое уравнение

$$(\eta \Sigma - \mu I) F(\eta, \mu) = \pi^{-1/2} (\eta I - \alpha \mu \Sigma^{-1}) C n(\eta), \quad (7)$$

где I – единичная матрица, а

$$n(\eta) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\mu^2) F(\eta, \mu) d\mu \quad (8)$$

есть неособый нормировочный интеграл с элементами $n_1(\eta)$, $n_2(\eta)$.

Исследуя решения уравнения (7) при $\eta \in \mathbb{R}$, находим, что нормировочный вектор (8) удовлетворяет уравнению

$$\Lambda(\eta) n(\eta) = 0,$$

в котором матрица-функция $\Lambda(\eta)$ называется дисперсионной матрицей. Вычисляя ее в явном виде, находим

$$\Lambda(z) = I + \text{diag}\{f_1(z), f_2(z)\} C,$$

где

$$f_i(z) = \pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\theta_i^2 \mu^2) \frac{z - \alpha \mu}{\mu - z} d\mu.$$

Множество всех нулей дисперсионного уравнения

$$\lambda(z) \equiv \det \Lambda(z) = 0$$

образует дискретный спектр характеристического уравнения. Полученная дисперсионная функция $\lambda(z)$ имеет двойной нуль в бесконечной точке. Этому нулю отвечают два собственных решения уравнения (2):

$$Y_+(x, \mu) = \begin{bmatrix} \sigma \\ 1 \end{bmatrix}$$

и

$$Y_-(x, \mu) = \begin{bmatrix} \sigma \\ 1 \end{bmatrix} x + (\alpha - 1) \Sigma^{-1} \begin{bmatrix} \sigma \\ 1 \end{bmatrix} \mu.$$

С помощью принципа аргумента [10] можно легко доказать, что других нулей в $\mathbb{C} \setminus \mathbb{R}$ функция $\lambda(z)$ не имеет.

В случае $\eta \in \mathbb{R}$ из уравнений (7) и (8) находим собственные векторы непрерывного спектра:

$$F(\eta, \mu) = \Phi(\eta, \mu) n(\eta),$$

где

$$\Phi(\eta, \mu) = \pi^{-1/2} P(\eta \Sigma - \mu I)^{-1} (\eta I - \alpha \mu \Sigma^{-1}) C + \\ + \text{diag}\{\delta(\theta_1 \eta - \mu), \delta(\theta_2 \eta - \mu)\} \exp(\eta^2 \Sigma^2) \Lambda(\eta). \quad (9)$$

Символ Px^{-1} означает распределение – главное значение интеграла по Коши при интегрировании x^{-1} .

Покажем, что граничная задача (2) и (5), (6) имеет единственное решение, представимое в виде разложения по собственным векторам характеристического уравнения

$$Y(x, \mu) = a_0 \begin{bmatrix} \sigma \\ 1 \end{bmatrix} + \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{x}{\eta}\right) \Phi(\eta, \mu) n(\eta) d\eta. \quad (10)$$

Здесь a_0 – коэффициент (скалярный), отвечающий дискретному спектру, вектор-функция $n(\eta)$ является коэффициентом непрерывного спектра.

Действительно, используя граничные условия (5), (6) и подставляя в (10) матрицу (9), сводим задачу к сингулярному интегральному уравнению с ядром Коши. Далее вводим вспомогательную функцию

$$N(z) = \int_0^{\infty} \frac{\eta - \alpha\mu}{\eta - \mu} n_0(\eta) d\eta, \quad (11)$$

где

$$n_0(\eta) = \rho_1 n_1(\eta) + \rho_2 \sigma n_2(\eta),$$

аналитическую в комплексной плоскости с разрезом вдоль положительной полуоси.

Пользуясь граничными значениями функции $N(z)$ и дисперсионной функции $\lambda(z)$ сверху и снизу по некасательным путям на разрезе $(0, +\infty)$, сводим сингулярное интегральное уравнение к краевой задаче Римана:

$$\lambda^+(\mu)[a_0 \sigma \rho + N^+(\mu)] - \lambda^-(\mu)[a_0 \sigma \rho + N^-(\mu)] = 2\pi i(1 - \alpha)\mu h(\mu), \quad \mu > 0, \quad (12)$$

где

$$h(\mu) = \sum_{i=1}^2 \theta_i \rho_i \exp(-\theta_i^2 \mu^2) Y_{0i}(\theta_i \mu).$$

Для коэффициента $G(\mu) = \frac{\lambda^-(\mu)}{\lambda^+(\mu)}$, входящего в краевую задачу (12), рассмотрим задачу его факторизации

$$X^+(\mu) = G^{-1}(\mu) X^+(\mu), \quad \mu > 0. \quad (13)$$

В качестве ограниченного в начале координат решения задачи (13) возьмем следующую функцию:

$$X(z) = z^{-1} \exp V(z),$$

где

$$V(z) = \pi^{-1} \int_0^{\infty} [\theta(\mu) - \pi] \frac{d\mu}{\mu - z}, \quad (14)$$

$\theta(\mu) = \arg \lambda^+(\mu)$ означает главное значение аргумента.

С помощью задачи (13) преобразуем задачу (12) к краевой задаче по скачку, общее решение которой имеет вид

$$N(z) = -a_0 \sigma \rho + X^-(z) H(z), \quad (15)$$

где

$$H(z) = (1 - \alpha) \int_0^{\infty} \gamma(\mu) h(\mu) \frac{d\mu}{\mu - z},$$

$$\gamma(\mu) = \mu \frac{X^+(\mu)}{\lambda^+(\mu)}.$$

Полученное решение (15) содержит одну неизвестную константу a_0 . Для ее определения (т.е. для однозначного определения решения) приравняем пределы при $|z| \rightarrow \infty$ в левой и правой частях равенства (15):

$$\alpha \int_0^{\infty} n_0(\eta) d\eta = -a_0 \sigma \rho - (1 - \alpha) \int_0^{\infty} \gamma(\mu) h(\mu) d\mu. \quad (16)$$

Это уравнение служит для определения коэффициента дискретного спектра a_0 . Коэффициенты непрерывного спектра находятся с помощью формулы Сохоцкого, применяемой к функции $N(z)$, заданной формулой (11). Таким образом, приведенное рассуждение позволяет найти коэффициенты a_0 и $n(\eta)$ разложения (10) в явном виде.

Интегралы в разложении (10) существуют как особые в смысле Коши на полуоси $(0; +\infty)$ и сходятся как несобственные с бесконечным верхним пределом. Единственность разложения может быть доказана методом от противного.

Следствием из только что решенной задачи является то, что граничная задача, состоящая в нахождении решения уравнения (2), удовлетворяющего граничным условиям

$$Y(0, \mu) = Y_0(\mu), \quad \mu > 0,$$

где $Y_0(\mu)$ – вектор-функция с элементами, удовлетворяющими условию Гельдера при $0 < \mu \leq +\infty$ и

$$Y(x, \mu) = U_{sl} \begin{bmatrix} \sigma \\ 1 \end{bmatrix} + K[xI + (\alpha - 1)\mu \Sigma^{-1}] \times \\ \times \begin{bmatrix} \sigma \\ 1 \end{bmatrix} + 0(x), \quad x \rightarrow +\infty, \quad \mu < 0,$$

имеет единственное решение, представимое в виде разложения

$$Y(x, \mu) = U_{sl} \begin{bmatrix} \sigma \\ 1 \end{bmatrix} + K[xI + (\alpha - 1)\mu\Sigma^{-1}] \times \\ \times \begin{bmatrix} \sigma \\ 1 \end{bmatrix} + \int_0^\infty \exp\left(-\frac{x}{\eta}\right) \Phi(\eta, \mu) n(\eta) d\eta.$$

Приведенный выше способ рассуждений позволяет получить явное выражение для искомой скорости изотермического скольжения

$$U_{sl} = K \left(V_{-1} + \frac{\alpha}{X(0)} \right), \quad (17)$$

V_{-1} – лорановский коэффициент при z^{-1} в разложении функции $V(z)$, заданной выражением (14), в окрестности бесконечно удаленной точки.

Заметим, что при $\alpha \rightarrow 0$ (когда умеренно плотный газ переходит в разреженный) формула (17) переходит в формулу для скорости изотермического скольжения разреженного газа [5, 6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976.
2. Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978.
3. Cercignani C. // Ann. Phys. 1962. V. 20. № 1. P. 219.
4. Латышев А.В. // Теорет. и мат. физика. 1990. Т. 85. № 3. С. 428.
5. Латышев А.В., Юшканов А.А. // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1991. Т. 31. № 8. С. 1202.
6. Латышев А.В. // Теорет. и мат. физика. 1991. Т. 86. № 3. С. 402.
7. Резибуа П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. М.: Мир, 1980.
8. Пастернак В.Е., Юшканов А.А., Яламов Ю.И. // Изв. вузов. Физика. 1979. № 11. С. 12.
9. Пастернак В.Е., Юшканов А.А., Яламов Ю.И. // Журн. техн. физики. 1979. Т. 49. № 6. С. 1189.
10. Гахов Ф.Д. Краевые задачи. М.: Наука, 1977.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.572.128

КИНЕТИКА ПЕРЕНОСА ПРОТОНОВ NH-ГРУПП
ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРААЗАПОРФИНА
В СИСТЕМЕ ПИРИДИН–ХЛОРБЕНЗОЛ

© 1996 г. О. А. Петров, О. Г. Хелевина

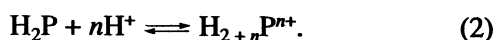
Ивановская государственная химико-технологическая академия

Поступила в редакцию 06.12.94 г.

Изучена кинетика переноса протона при кислотно-основном взаимодействии галогензамещенных тетраазапорфина с пиридином в хлорбензоле. Предположена природа образующихся соединений, и обнаружена их нестабильность во времени. Предложена схема кислотно-основного взаимодействия галогентетраазапорфиринов с пиридином в хлорбензоле.

Реакции кислотно-основного взаимодействия представляют большой интерес в связи с их особой ролью в биологических процессах. В литературе имеется ряд работ, посвященных кинетике межмолекулярного переноса протона для “относительно” простых систем, с “открытыми” пространственно неэкранированными реакционными центрами [1–3]. Кислотно-основные взаимодействия таких систем характеризуются высокими скоростями реакций, приближающимися к скоростям диффузионных процессов [4–6]. Сведения о кинетике межмолекулярного переноса протона в жидкой фазе для систем со стерически экранированными реакционными центрами до сих пор отсутствуют. Для изучения подобных процессов в качестве модельных соединений могут быть использованы макроциклические тетрапиррольные молекулы, являющиеся синтетическими моделями природных порфиринов (хлорофилл, гем крови).

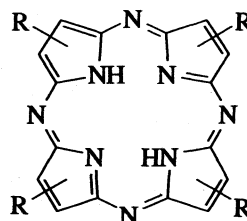
Тетраазапорфирины имеют два кислотных (NH–) и шесть основных (=N–) реакционных центров. В зависимости от характера среды они могут выступать в качестве кислот и оснований, образуя в растворе различные ионные формы:



Высокая подвижность протонов реакционного центра тетраазапорфиринов и их функциональных производных является причиной взаимодействия с органическими основаниями [7–10].

В продолжение ранее начатых работ [11–13] нами изучена кинетика переноса протона при взаимодействии галогензамещенных тетраазапорфиринов в системе пиридин–хлорбензол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Галогензамещенные тетраазапорфина $\text{H}_2\text{P}(\text{R})_4$ 

были синтезированы по методу [14]. Характеристики их электронных спектров поглощения (ЭСП) в хлорбензоле приведены в табл. 1.

Хлорбензол и пиридин подвергали двукратной очистке [15, 16]. Кинетические измерения проводили на спектрофотометре “Specord-M40” в термостатируемую кювету которого помещали раствор лиганда ($\text{H}_2\text{P}(\text{R})_4$) с постоянной концентрацией и органического основания (Py) с различной концентрацией в хлорбензоле.

Скорость реакции переноса протона определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны, соответствующей максимуму второй полосы поглощения $\text{H}_2\text{P}(\text{R})_4$. Скорость деструкции продуктов кислотно-основного взаимодействия $\text{H}_2\text{P}(\text{R})_4$ с Py в хлорбензоле определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны $\lambda = 613$ нм. Различие в максимумах

Таблица 1. Характеристики электронных спектров поглощения $\text{H}_2\text{P}(\text{R})_4$ в хлорбензоле (λ , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

R	λ	$\lg \epsilon$	λ	$\lg \epsilon$	λ	$\lg \epsilon$
	полоса I		полоса II		полоса Core	
F	640	4.70	577	4.51	352	4.82
Cl	641	4.70	575	4.58	350	4.84
Br	643	4.67	577	4.50	351	4.82

полос поглощения лигандов $H_2P(R)_4$ и соединений, образующихся при взаимодействии с пиридином позволило определить текущую и конечную концентрации галогензамещенных по формуле

$$c = c^0(A_\tau - A_\infty)/(A_0 - A_\infty), \quad (3)$$

где A_0 , A_τ и A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции; c и c^0 – текущая и начальная концентрации $H_2P(R)_4$ (для реакции переноса протона) и продукта кислотно-основного взаимодействия $H_2P(R)_4$ с Pu (для процесса деструкции).

Большой избыток Pu по отношению к $H_2P(R)_4$ обеспечил проведение кинетических измерений в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому эффективные константы скорости реакций переноса протона и деструкции продуктов кислотно-основного взаимодействия рассчитывали по формуле

$$k_{эф} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c^0}{c}. \quad (4)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенностью кислотно-основного взаимодействия замещенных тетраазапорфина в системе органическое основание–растворитель явля-

ется то, что продукты реакции образуются только при значительном избытке основания по отношению к порфиру [11–13]. Увеличение концентрации Pu в хлорбензоле и температуры способствует прохождению реакции, что сопровождается изменением характера ЭСП $H_2P(R)_4$ (рис. 1). Наблюдаются рост интенсивности полосы поглощения при $\lambda = 613$ нм и уменьшение интенсивности полос поглощения лигандов $H_2P(R)_4$. ЭСП соединений, полученных при взаимодействии $H_2P(R)_4$ с Pu в хлорбензоле, мало отличаются по характеру от ЭСП металлокомплексов тетраазапорфиринов. Это свидетельствует о D_{4h} -симметрии образующихся соединений и указывает на то, что лиганды $H_2P(R)_4$ являются двухосновными NH-кислотами.

Основной критерий взаимодействия галогентетраазапорфиринов с органическими основаниями – их способность к диссоциации по NH-связям. Введение электроноакцепторных атомов галогенов в пиррольные кольца макроцикла тетраазапорфина (H_2P) существенно повышает кислотность молекулы, что подтверждается значениями констант кислотной ионизации порфиринов по первой ступени в растворах диметилсульфоксида (ДМСО): $pK_a = 7.26$ для $H_2P(Br)_4$; $pK_a = 12.36$ для H_2P [17, 18]. Значительный кислотный характер NH-связей реакционного центра молекул $H_2P(R)_4$ позволяет предполагать воз-

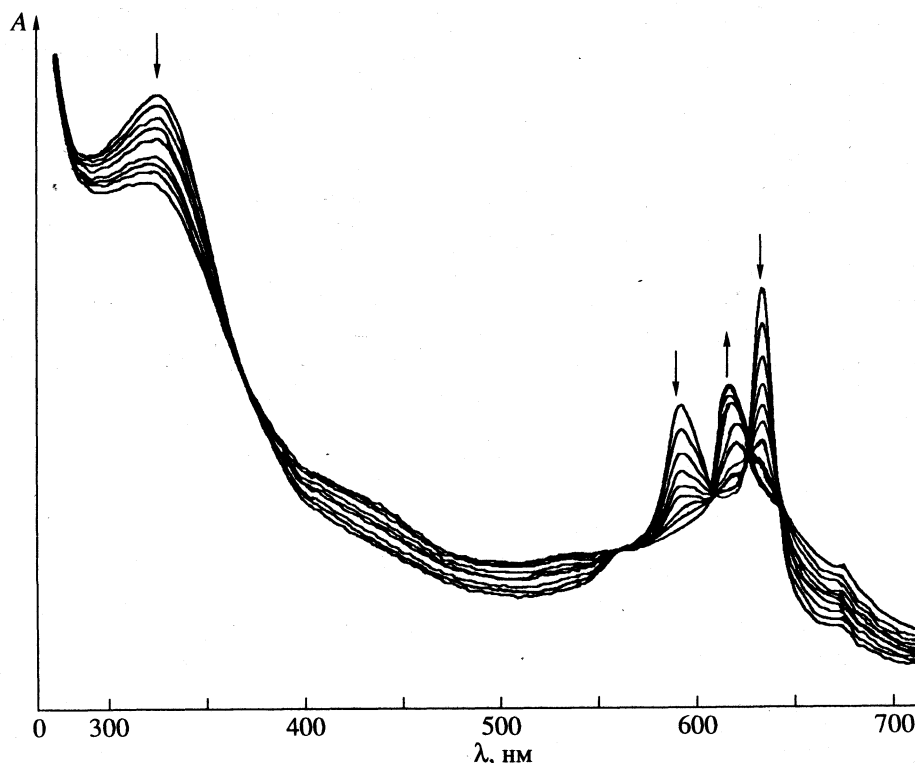
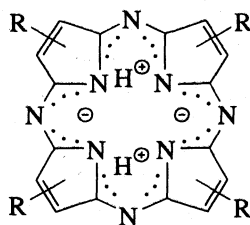


Рис. 1. Изменение ЭСП $H_2P(Br)_4$ в присутствии Pu во времени при 323 К.

можность существования внутриионизированных иминоводородных атомов (I)



(I)

Подобно фталоцианину ($pK_a = 10.73$) [19], два внутрициклических протона находятся в электростатическом поле трех атомов азота. Делокализация протонов NH-групп реакционного центра $H_2P(R)_4$ способствует кислотно-основному взаимодействию с основанием. Благоприятный “транспорт” протона и “глубина” протонирования определяются не только электронным строением $H_2P(R)_4$, но и электронной природой пиридина, как органического основания. Обладая значительным сродством к протону ($PA = 220.8$ ккал/моль), пиридин способствует смещению кислотно-основного равновесия в сторону образования продуктов ионного характера [20].

Ионные пары, образующиеся в результате переноса протона, стабилизируются в большинстве случаев в средах, обладающих значительной полярностью [21, 22]. Хлорбензол ($\epsilon = 10.3$) и пиридин ($\epsilon = 12.5$) благоприятствуют образованию ионных структур [1–3, 20]. В растворителях с более низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 2–7$) равновесие смещено в сторону исходных компонентов реакции [22].

Повышение симметрии молекул $H_2P(R)_4$ под влиянием Ру происходит при сохранении четких изобестических точек в ЭСП растворов (рис. 1). Это свидетельствует о том, что в растворе присутствуют только два поглощающих центра: нейтральная и анионная формы $H_2P(R)_4$. Диссоциация тетраазапорфиринов по двум ступеням приводит к образованию дианиона $[P(R)_4]^{2-}$, делокализация отрицательного заряда которого по макроциклу усиливает их кислотность и способствует протеканию кислотно-основного взаимодействия по “завершенному” типу [23], т.е. с образованием ионных пар. Можно предположить, что дианион макроцикла $[P(R)_4]^{2-}$ как источник отрицательного электрического поля представляет собой своеобразный “сэндвичевый” ассоциат с двумя молекулами сопряженной кислоты пиридина. При этом две протонированные молекулы пиридина должны располагаться перпендикулярно плоскости макроцикла, что является необходимым условием соблюдения симметрии распределения зарядов [23].

Результаты эксперимента показывают, что реакция переноса протона от $H_2P(R)_4$ к Ру описывается уравнением первого порядка по порфири-

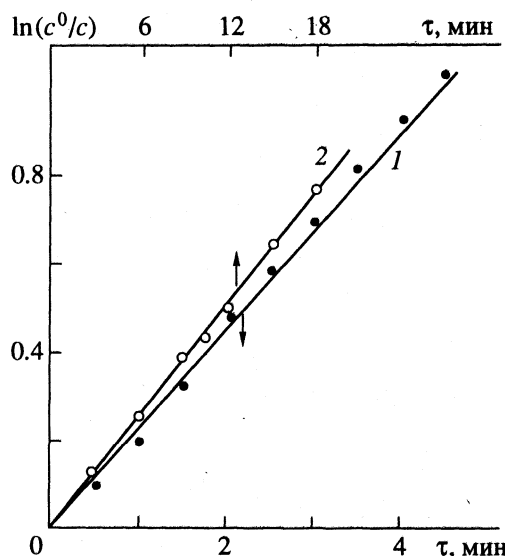


Рис. 2. Зависимости $\ln(c^0/c)$ от времени реакции взаимодействия $H_2P(Br)_4$ с Ру в хлорбензоле при $[H_2P(Br)_4]_0 = 0.5 \times 10^{-5}$ моль/л (1) и от времени реакции деструкции ее продукта (2); $c_{Py} = 11.2$ моль/л, $T = 323$ К.

ну (линейный характер зависимости $\ln(c^0/c) = f(\tau)$) и имеет (в пределах экспериментальной ошибки) близкий к единице порядок реакции по Ру (рис. 2, 3). Порядок по Ру был найден графически как тангенс угла наклона в координатах $\lg k_{эф} = f(\lg c_{Py})$. Следовательно, скорость реакции определяется из уравнения

$$v = k_1[H_2P(R)_4]c_{Py}. \quad (5)$$

Аналогичный факт ранее был обнаружен нами в случае взаимодействия $H_2P(Br)_4$ и $H_2P(C_6H_4SO_3K)_8$ с ДМСО и диметилформамидом (ДМФА) [11–13]. Необходимо отметить, что поскольку диапазон изменений концентраций Ру мал, порядок по нему следует воспринимать с достаточной осторожностью.

Таким образом, лимитирующая стадия реакции переноса протона от галогентетраазапорфина к пиридину, вероятно, имеет бимолекулярный характер; в ней участвует только одна молекула основания, “вытягивающая” протон из плоскости ароматического макроцикла. Вторая молекула пиридина может находиться в сольватной оболочке и не участвовать в процессе активации системы. Термодинамические параметры кислотной ионизации тетраазапорфиринов в ДМСО подтверждают ступенчатый характер процесса [10, 18]. Синхронный вывод внутрициклических протонов вряд ли возможен, так как он должен приводить к дополнительным энергетическим затратам, которые будут обусловлены значительной деформацией жесткой ароматической π -системы $H_2P(R)_4$ при подходе двух молекул Ру к реакционному

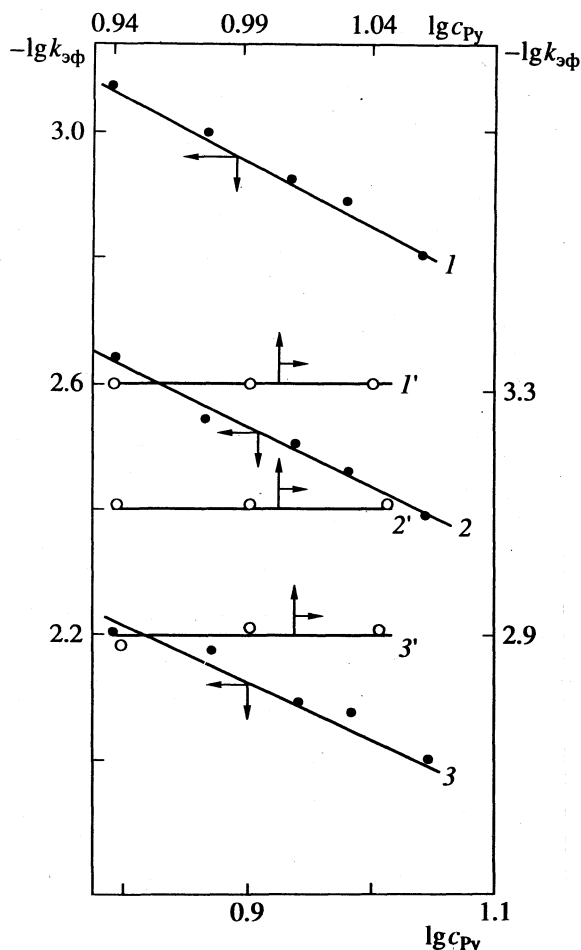


Рис. 3. Зависимости $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg c_{\text{Py}}$ для реакции взаимодействия $\text{H}_2\text{P}(\text{Br})_4$ с Py в хлорбензоле при (1–3) и реакции деструкции продукта этого взаимодействия (1'–3') при 313 (1, 1'), 323 (2, 2') и 333 К (3, 3').

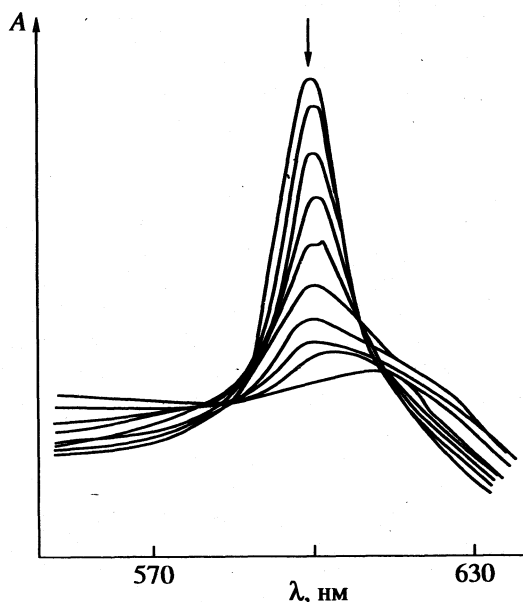


Рис. 4. Изменение ЭСП продукта кислотно-основного взаимодействия $\text{H}_2\text{P}(\text{Br})_4$ с Py во времени при 323 К.

центру. Кислотно-основное взаимодействие $\text{H}_2\text{P}(\text{R})_4$ с Py характеризуется высокими значениями энергий активации. Вероятно, это обусловлено, во-первых, возможным искажением плоской структуры лиганда, необходимым для благоприятного взаимодействия реакционных центров; и во-вторых, устойчивым атомно-электронным экранированием внутрициклических NH -связей π -электронами и заместителями, находящимися в пиррольных кольцах $\text{H}_2\text{P}(\text{R})_4$. Эти факторы препятствуют благоприятному выводу протонов из плоскости макроцикла молекулами Py .

Таким образом, особенностями переноса протона в молекулах с экранированными реакционными центрами являются высокие значения E_a и низкие скорости кислотно-основного взаимодействия (табл. 2).

Анализ экспериментальных данных (табл. 2, 3) показывает, что $\text{H}_2\text{P}(\text{Br})_4$ взаимодействует с Py в ~ 2 раза быстрее, чем лиганды $\text{H}_2\text{P}(\text{F})_4$ и $\text{H}_2\text{P}(\text{Cl})_4$, которые имеют практически одинаковую реакционную способность. Однако энергия, затрачиваемая на процесс активации реагирующей системы в случае $\text{H}_2\text{P}(\text{F})_4$ и $\text{H}_2\text{P}(\text{Cl})_4$ в ~ 2 раза меньше, чем для $\text{H}_2\text{P}(\text{Br})_4$. Столь необычный факт может быть объяснен целым рядом причин.

Влияние атомов галогенов на макроцикл передается с полуизолированных $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ -связей на реакционный центр порфирина (H_2N_4) не только по индукционному механизму, но и за счет эффекта π -сопряжения с макроциклом. Индукционный $-I$ -эффект увеличивается в ряду: $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$ [24, 25], что способствует усилению кислотных свойств молекулы и протеканию реакции кислотно-основного взаимодействия. Действие $+C$ -эффекта галогена увеличивается в том же порядке, но будет обратным действием $-I$ -эффекта и способствует уменьшению кислотности в ряду: $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$ [24, 25], а также увеличению электронного экранирования реакционного центра. Таким образом, электронные эффекты галогенов нивелируют кислотность лигандов $\text{H}_2\text{P}(\text{R})_4$ и не должны влиять на скорость и активационные параметры переноса протона. Однако пиридин как сильное основание, с одной стороны, нивелирует силу кислот, а, с другой – имея небольшую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 12.5$), дифференцирует их силу [20]. Так, например, в пиридине при переходе $\text{HF} \rightarrow \text{H}^+$ сила кислот увеличивается [20]. Дифференцирующее действие по отношению к $\text{H}_2\text{P}(\text{R})_4$ (как к кислотам) и к пиридину-основанию может оказывать и хлорбензол [20].

Проведенные нами исследования показали, что ион-ионные ассоциаты неустойчивы и разрушаются с течением времени. Раствор изумрудного цвета становится бесцветным, а в ЭСП исчезают четкие изобистические точки и полоса Соре (рис. 4). Нестабильность ион-ионных ассоциатов, вероятно, обусловлена нестабильностью

Таблица 2. Кинетические параметры реакции взаимодействия $\text{H}_2\text{P(R)}_4$ с Ру в хлорбензоле ($k_{\text{эф}}$, с^{-1} ; k_v , $\text{с}^{-1} \text{ л моль}^{-1}$)

T, K	R = F		R = Cl		R = Br	
	$k_{\text{эф}} \times 10^4$	$k_v \times 10^4$	$k_{\text{эф}} \times 10^4$	$k_v \times 10^4$	$k_{\text{эф}} \times 10^4$	$k_v \times 10^4$
$c_{\text{Ру}} = 11.2 \text{ моль/л}$						
298	3.41	0.33	2.72	0.36	3.20	0.34
308	6.14 ± 0.32	0.60 ± 0.03	5.24 ± 0.27	0.69 ± 0.04	15.30 ± 0.71	1.65 ± 0.07
318	10.24 ± 0.59	1.00 ± 0.06	8.69 ± 0.46	1.14 ± 0.06	38.41 ± 1.70	4.16 ± 0.24
328	18.20 ± 0.91	1.79 ± 0.09	17.37 ± 0.91	2.28 ± 0.11	98.31 ± 3.72	10.65 ± 0.70
$c_{\text{Ру}} = 9.95 \text{ моль/л}$						
298	3.19	0.35	2.65	0.38	2.61	0.31
308	5.62 ± 0.27	0.61 ± 0.04	4.78 ± 0.24	0.69 ± 0.04	12.53 ± 0.62	1.51 ± 0.09
318	8.70 ± 0.44	0.96 ± 0.06	7.76 ± 0.40	1.12 ± 0.06	33.80 ± 1.21	4.08 ± 0.22
328	15.85 ± 0.71	1.74 ± 0.11	14.12 ± 0.74	2.05 ± 0.12	80.81 ± 4.22	9.77 ± 0.60
$c_{\text{Ру}} = 8.71 \text{ моль/л}$						
298	2.74	0.31	2.34	0.38	2.40	0.32
308	4.51 ± 0.24	0.56 ± 0.03	4.21 ± 0.24	0.68 ± 0.04	11.71 ± 0.72	1.59 ± 0.09
318	7.72 ± 0.39	0.96 ± 0.05	7.07 ± 0.40	1.14 ± 0.06	30.42 ± 1.80	4.15 ± 0.23
328	13.64 ± 0.59	1.70 ± 0.10	12.30 ± 0.64	1.99 ± 0.12	78.64 ± 2.93	10.73 ± 0.61
$c_{\text{Ру}} = 7.46 \text{ моль/л}$						
298	2.20	0.31	1.91	0.35	1.90	0.29
308	4.07 ± 0.20	0.59 ± 0.04	3.54 ± 0.19	0.65 ± 0.04	9.52 ± 0.61	1.49 ± 0.09
318	6.76 ± 0.35	0.98 ± 0.05	6.45 ± 0.32	1.19 ± 0.06	28.11 ± 1.72	4.42 ± 0.22
328	12.58 ± 0.44	1.82 ± 0.12	10.96 ± 0.49	2.02 ± 0.12	66.00 ± 2.80	10.39 ± 0.63
$c_{\text{Ру}} = 6.22 \text{ моль/л}$						
298	1.93	0.33	1.73	0.37	1.52	0.28
308	3.49 ± 0.19	0.60 ± 0.04	3.15 ± 0.19	0.67 ± 0.04	7.93 ± 0.52	1.47 ± 0.08
318	6.21 ± 0.30	1.07 ± 0.05	5.37 ± 0.27	1.15 ± 0.06	22.30 ± 1.21	4.15 ± 0.24
328	10.20 ± 0.51	1.76 ± 0.11	9.54 ± 0.44	2.05 ± 0.12	58.80 ± 2.40	10.94 ± 0.60

Примечание. При R = F, Cl и Br значения $[\text{H}_2\text{P(R)}_4]_0 = 0.4 \times 10^{-5}$, 0.46×10^{-5} и 0.5×10^{-5} моль/л соответственно. Параметры при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса. Экспериментальные кинетические константы для R = Br соответствуют 313, 323 и 333 К.

Таблица 3. Значения E_a (кДж/моль) и $\Delta S^\ddagger$ (Дж/(моль К)) для реакции взаимодействия $\text{H}_2\text{P(R)}_4$ с Ру в хлорбензоле

$c_{\text{Ру}}$, моль/л	R = F		R = Cl		R = Br	
	E_a	$-\Delta S^\ddagger$	E_a	$-\Delta S^\ddagger$	E_a	$-\Delta S^\ddagger$
11.2	45 ± 4	168 ± 13	50 ± 5	153 ± 17	80 ± 7	52 ± 21
9.95	43 ± 4	175 ± 12	45 ± 4	170 ± 14	81 ± 7	49 ± 21
8.71	46 ± 4	168 ± 12	45 ± 4	171 ± 13	82 ± 6	47 ± 18
7.46	47 ± 5	165 ± 17	47 ± 4	166 ± 14	84 ± 8	42 ± 24
6.22	45 ± 5	173 ± 15	46 ± 4	171 ± 13	87 ± 8	34 ± 24

Таблица 4. Значения $k_{\text{эф}} \times 10^4$ (с^{-1}) для реакции деструкции продуктов взаимодействия $\text{H}_2\text{P(R)}_4$ с Ру в хлорбензоле

T, K	R = F	R = Cl	T, K	R = Br	T, K	R = F	R = Cl	T, K	R = Br
298	1.05	1.24	298	2.36	318	3.58 ± 0.17	4.39 ± 0.23	323	7.41 ± 0.29
308	2.01 ± 0.10	2.43 ± 0.14	313	4.82 ± 0.19	328	6.60 ± 0.31	8.33 ± 0.44	333	11.25 ± 0.62

Примечание. Значения $k_{\text{эф}}$ при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса; $c_{\text{Ру}}^0 = 11.2 \text{ моль/л}$.

Таблица 5. Значения E_a (кДж/моль) и $\Delta S^\ddagger$ (Дж/(моль К)) для реакции деструкции продуктов взаимодействия $H_2P(R)_4$ с Py в хлорбензоле

R	E_a	$-\Delta S^\ddagger$
F	49 ± 5	164 ± 15
Cl	51 ± 5	157 ± 15
Br	37 ± 3	198 ± 10

дианионов $[P(R)_4]^{2-}$, образующихся при диссоциации $[P(R)_4]^{2-} \dots 2(PyH)^+ \rightleftharpoons [P(R)_4]^{2-} + 2(PyH)^+$, вследствие отсутствия эффективной компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле. Процессу диссоциации способствуют высокая основность Py и высокая кислотность лигандов. Дианионы разрушаются с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов. Механизм деструкции дианионов сложен и в настоящее время не известен.

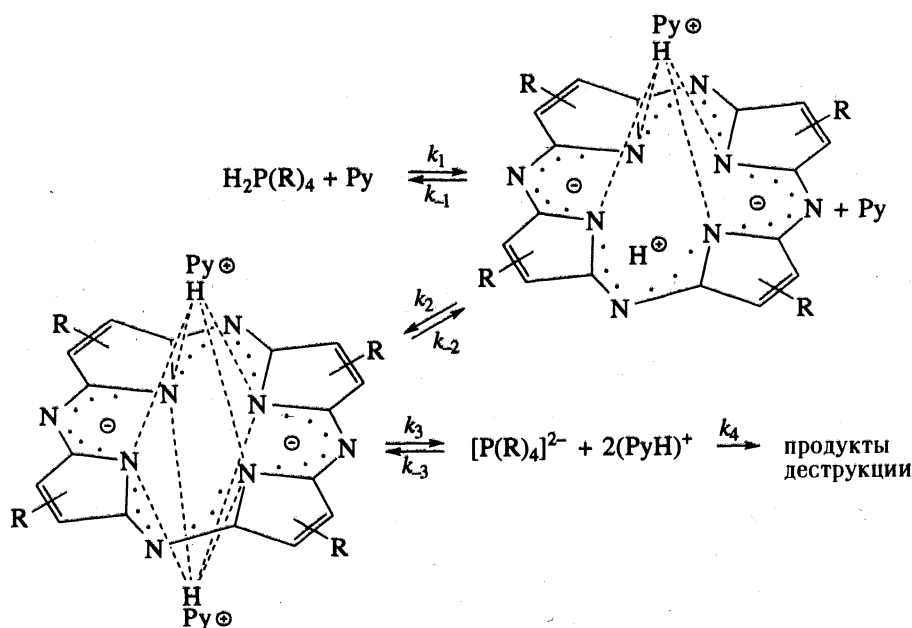
Деструкция ион-ионных ассоциатов в системе пиридин–хлорбензол описывается уравнением первого порядка по ионной паре $[P(R)_4]^{2-} \dots 2(PyH)^+$ (рис. 2) и не зависит от концентрации пиридина (рис. 3), поэтому скорость реакции определяется уравнением

$$v = k_4 c_{[P(R)_4]^{2-}}, \quad (6)$$

и лимитирующая стадия этого процесса имеет мономолекулярный характер.

Из данных табл. 4, 5 видно, что скорость деструкции возрастает, а энергия активации процесса уменьшается в ряду: $H_2P(F)_4 \rightarrow H_2P(Cl)_4 \rightarrow H_2P(Br)_4$.

Таким образом, схему кислотно-основного взаимодействия можно представить следующим образом:



Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда и Правительства Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бурейко С.Ф., Октябрьский В.П. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 804.
- Бурейко С.Ф., Октябрьский В.П. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 10. С. 1403.
- Бурейко С.Ф., Октябрьский В.П. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 565.
- Арнетт Э.М. // Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967. С. 195.
- Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. 381 с.
- Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. 285 с.
- Шейнин В.Б., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. № 10. С. 2224.
- Шейнин В.Б., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Там же. 1984. Т. 20. № 10. С. 2192.
- Шейнин В.Б., Андрианов В.Г., Березин Б.Д., Королева Т.А. // Там же. 1985. Т. 21. № 7. С. 1564.
- Шейнин В.Б., Березин Б.Д., Хелевина О.Г. и др. // Там же. 1985. Т. 21. № 7. С. 1571.
- Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Журн. коорд. химии. 1994. Т. 20. № 11. С. 876.

12. Петров О.А., Хелевина О.Г., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 811.
13. Петров О.А., Хелевина О.Г., Тимофеева С.В. // Там же. 1995. Т. 69. № 10. С. 1769.
14. Тимофеева С.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1994. 152 с.
15. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. 944 с.
16. Органикум: практикум по органической химии. М.: Мир, 1979. Т. 2. 392 с.
17. Хелевина О.Г. Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1991. 385 с.
18. Чижова Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1990. 164 с.
19. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
20. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 299 с.
21. Барабаш В.А., Голубев Н.С., Фиалков Ю.Я. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 2. С. 390.
22. Зегерс-Эйскенс Т., Эйскенс П. Молекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1984. С. 11.
23. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520 с.
24. Шеппард У., Шартс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972. 480 с.
25. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991. 560 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

УТОЧНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ПЕРЕХОДА ИЗ КВАДРАТНОЙ
В ОКТАЭДРИЧЕСКУЮ КООРДИНАЦИЮ
В КИСЛОРОДНОМ ОКРУЖЕНИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ
КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА ИОНА Cu^{2+}

© 1996 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 10.04.95 г.

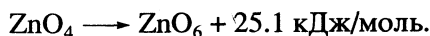
Энтальпии изменения координационного числа иона Cu^{2+} в кислородном окружении $\delta H(\text{Cu}^{2+})$ рассмотрены с использованием значений $\Delta_f H$ для молибдатов и вольфраматов двухвалентных металлов. Показано, что новые значения $\delta H(\text{Cu}^{2+})$ могут быть использованы в приближенных расчетах энтальпий образования сложных оксидов разных структурных типов, содержащих ионы меди.

Энтальпии образования двойных или многокомпонентных оксидов разных структурных типов из простых оксидов во многих случаях могут быть аппроксимированы двучленными уравнениями типа

$$\Delta_f H = A + B \sum \delta H,$$

где A и B – постоянные для данного структурного типа, $\sum \delta H$ – сумма энтальпий изменений координационных чисел (к. ч.) катионов при формировании двойного оксида из простых [1]. Первый член этого уравнения A , по крайней мере, в некоторых случаях может быть интерпретирован как отражающий кислотно-основное взаимодействие между реагирующими оксидами. Для близких по химическим свойствам оксидов переходных и некоторых непереходных металлов он приблизительно постоянен [1].

Как правило, величины $\Delta_f H$ двойных оксидов меди Cu^{2+} больше, чем для изоструктурных соединений других двухвалентных металлов с близкими химическими свойствами, независимо от электронной конфигурации катионов. В таблице приведены значения $\Delta_f H$ некоторых молибдатов и вольфраматов со структурой вольфрамита $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$, в которой координационными полиэдрами являются октаэдры MO_6 и WO_6 , термодинамические данные заимствованы из [2]. При образовании этих соединений из оксидов MO_n (где n – к. ч.) сохраняется тип координационного полиэдра для всех катионов, кроме Cu^{2+} и Zn^{2+} . В CuO (тенорит) координационным полиэдром является квадрат CuO_4 (кв.), в ZnO координационный полиэдр – тетраэдр ZnO_4 . В [3] приведены энтальпии изменения к. ч.



Последнее значение достаточно надежно установлено в различных работах. Однако величина $\delta H(\text{Cu}) = 14.6 \text{ кДж/моль}$ была принята в грубом приближении $\Delta_{\text{trs}} H \approx \Delta_{\text{trs}} G$ с использованием данных по растворимости CuO (тенорит) в твердых оксидах MgO , NiO и CoO со структурой каменной соли; $\Delta_{\text{trs}} G = -19.15 T \lg x_{\text{CuO}}$ при невысоких концентрациях оксида меди. Положительные величины δH для меди и цинка уменьшают значения $\Delta_f H$ для молибдатов и вольфраматов этих металлов, однако, очевидно, что уменьшение $\Delta_f H$ для CuMoO_4 и CuWO_4 значительно больше, чем можно было бы предполагать, сравнивая $\delta H(\text{Cu})$ и $\delta H(\text{Zn})$. Этот факт ставит под сомнение величину $\delta H = 14.6 \text{ кДж/моль}$.

Экспериментальные данные по $\Delta_f H$ могут быть аппроксимированы уравнениями (метод наименьших квадратов) с учетом всех соединений, кроме меди:

$$\Delta_f H(\text{MMoO}_4), \text{ кДж/моль} = -53.9 + 1.40 \sum \delta H,$$

$$\Delta_f H(\text{MWO}_4), \text{ кДж/моль} = -71.9 + 1.45 \sum \delta H.$$

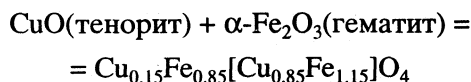
Постоянные A в этих уравнениях неплохо согласуются с величинами $\Delta_f H^{\text{экср}}$ (погрешность которых 5–10 кДж/моль) для тех соединений, которые образуются из оксидов без изменения к. ч.

Энтальпии образования молибдатов и вольфраматов из оксидов ($-\Delta_f H$, кДж/моль)

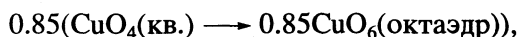
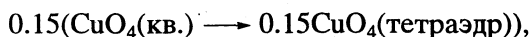
М	MMoO ₄	MWO ₄	М	MMoO ₄	MWO ₄
Mg	54.0	74.1	Co	47.6	56.4
Mn	61.5	76.1	Cu	4.6	20.5
Fe	52.3	77.4	Zn	18.8	35.5
			Cd		75.3

катионов. Энтальпия изменения координации Cu^{2+} вычислена с использованием данных уравнений равной 35 кДж/моль. Это значение больше, чем $\delta H(\text{ZnO}_4 \rightarrow \text{ZnO}_6) = 25.1$ кДж/моль, что согласуется со сдвигом энтальпий образования соединений меди в сторону больших значений по сравнению с Zn-аналогами.

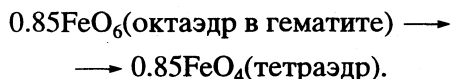
Проверить предпочтительность величины $\delta H = 35$ кДж/моль можно, если вычислить значение $\Delta_f H$ для Cu-шпинелей CuFe_2O_4 и CuAl_2O_4 и сравнить их с $\Delta_f H^{\text{эксп}}$. Феррит меди CuFe_2O_4 является практически обращенной шпинелью $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}[\text{Cu}_{0.85}\text{Fe}_{1.15}]\text{O}_4$, где в квадратных скобках – катионы в октаэдрическом окружении ионов кислорода, вне скобок – катионы в тетраэдрическом окружении O^{2-} . Аллюминат меди CuAl_2O_4 также является частично обращенной шпинелью $\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5}[\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{1.5}]\text{O}_4$. Для шпинелей величина $\Delta_f H = -38.7 \pm 0.61 \Sigma \delta H (\pm 11)$ кДж/моль [1]. При образовании феррита меди из оксидов по реакции



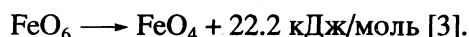
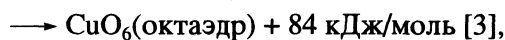
происходит изменение к. ч.



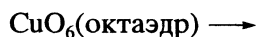
а также



Энтальпии изменения к. ч.

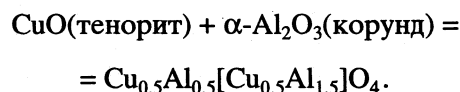


Величина 22.2 кДж/моль является ключевой в системе энергий предпочтения катионами октаэдрической координации по сравнению с тетраэдрической. Энтальпию перехода $\text{CuO}_4(\text{кв.}) \rightarrow \text{CuO}_4(\text{тетраэдр})$ можно вычислить из термохимического цикла

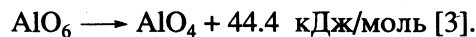


После подстановки этих значений в уравнение $\Delta_f H$ для шпинелей получено $\Delta_f H(\text{CuFe}_2\text{O}_4) = 1.8$ кДж/моль (± 11) кДж/моль. Вычисленная энтальпия образования близка к нулю и удовлетворительно согласуется с экспериментальной величиной $\Delta_f H = 6.7 \pm 5.4$ кДж/моль, полученной в работе [4] методом калориметрии растворения. В то же время использование значения $\delta H = 14.6$ кДж/моль [3] приводит к $\Delta_f H^{\text{выч}} = -10.6$ кДж/моль – меньшей величине, чем экспериментальное значение.

Реакция образования аллюмината меди из оксидов может быть записана с учетом изменения к. ч. катионов



Половина ионов меди из квадратной координации переходит в тетраэдрическую, половина – в октаэдрическую, 0.5 г-иона Al^{3+} переходит из октаэдрической координации в корунде в тетраэдр AlO_4 . Энтальпия изменения к. ч.



После подстановки этих значений $\delta H(M^{n+})$ можно вычислить величину $\Delta_f H(\text{CuAl}_2\text{O}_4) = 21.8 \pm 11$ кДж/моль в хорошем согласии с $\Delta_f H^{\text{эксп}} = 29.7 \pm 5$ кДж/моль [2]. Аллюминат меди является эндотермическим соединением по отношению к простым оксидам, и его стабилизация при высоких температурах определяется энтропийным вкладом.

Приведенные выше энтальпии изменения к. ч. Cu^{2+} можно использовать приближенных вычислениях энтальпий образования сложных координационных оксидов. Проведенные расчеты указывают на приблизительную инвариантность энтальпий изменения к. ч. Cu^{2+} для разных структурных типов – вольфрамита и шпинели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резницкий Л.А. // Геохимия. 1988. № 7. С. 956.
2. Термические константы веществ // Спр. под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1962–1982.
3. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2379.
4. Резницкий Л.А., Хомяков К.Г. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 131. № 2. С. 325.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127:547.466

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ
ДИОКСАН–ВОДА НА ДИССОЦИАЦИЮ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ
И α -АМИНОКИСЛОТ

© 1996 г. Н. В. Калинина, Л. В. Курицын

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 17.04.95 г.

Потенциометрическим методом определены термодинамические константы диссоциации диэтиламина и дибутиламина в бинарном растворителе диоксан–вода. Показан экстремальный характер зависимости величин pK_a диэтиламина от содержания воды в растворителе. Различия во влиянии состава растворителя на pK_a алифатических аминов и α -аминокислот объяснены индукционным взаимодействием в молекулах α -аминокислот и особенностями их сольватации в водном диоксане. Рассчитаны изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса диссоциации дибутиламина.

В предыдущих работах [1, 2] нами была изучена кислотная диссоциация протонированной аминогруппы α -аминокислот в водном растворе диоксана. Было установлено, что зависимость величин pK_a различных α -аминокислот от состава бинарного растворителя не имеет экстремумов в изученном интервале концентраций воды в растворителе (30–100 мас. %). В связи с тем, что для большинства соединений, содержащих аминогруппу, указанная зависимость является экстремальной [3], представляло интерес сопоставить диссоциацию α -аминокислот в водном диоксане с диссоциацией алифатических аминов в том же растворителе.

В качестве объектов исследования были выбраны диэтиламин и дибутиламин. Константы диссоциации определяли потенциометрическим методом с применением стеклянного и хлор-серебряного электродов (цепь без переноса) по методике, описанной в [1]. Диоксан марки “ч” выдерживали в течение двух недель над КОН и затем дважды перегоняли на колонке над натрием. Диэтиламин (“ч”) и дибутиламин (“ч”) перегоняли под вакуумом. Рабочий раствор NaOH готовили из его насыщенного раствора и обезгаженных воды и диоксана. При приготовлении водно-диоксановых растворов использовали бидистиллированную воду. Надежность работы ячейки проверяли путем определения значения pK_a глицина в растворителе

Таблица 1. Значения pK_c диэтиламина в растворителе вода–диоксан при 298 К

$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c	$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c	$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c	$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c
29.3 мас. % H ₂ O				39.2 мас. % H ₂ O			
4.08	10.90	6.19	10.85	3.02	10.72	6.14	10.66
4.73	10.88	7.15	10.83	4.04	10.70	6.68	10.65
5.55	10.86	7.27	10.82	4.85	10.69	7.21	10.64
				5.53	10.67	7.76	10.63
50.9 мас. % H ₂ O				55.9 мас. % H ₂ O			
4.08	10.62	6.68	10.55	4.08	10.60	6.80	10.56
4.83	10.60	7.20	10.54	4.92	10.59	7.28	10.55
5.53	10.59	7.70	10.53	5.59	10.58	7.76	10.54
6.21	10.57			6.24	10.57		
60.8 мас. % H ₂ O							
3.05	10.60	4.90	10.57	6.21	10.55	7.28	10.53
4.08	10.58	5.59	10.56	6.77	10.54	7.76	10.52

Таблица 2. Значения pK_c дибутиламина при различных значениях ионной силы раствора I в растворителе вода (39.2 мас. %)-диоксан

$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c			$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c		
	288 К	298 К	308 К		288 К	298 К	308 К
3.37	—	9.89	—	6.96	10.13	9.74	9.45
5.47	10.18	—	9.49	7.60	10.10	9.73	9.40
6.26	10.14	9.75	9.46	8.18	—	9.70	9.37

Таблица 3. Значения pK_a алифатических аминов, коэффициента b зависимости (1) и коэффициента корреляции r в водном растворе диоксана

H_2O , мас. %	T , К	$pK_a \pm S_{pK_a} t_\alpha$	$b \pm S_b t_\alpha$	r
диэтиламин				
29.3	298	11.06 ± 0.03	2.61 ± 0.21	0.996
39.2	298	10.79 ± 0.03	1.29 ± 0.22	0.983
50.9	298	10.70 ± 0.03	3.14 ± 0.37	0.997
55.9	298	10.67 ± 0.02	1.76 ± 0.15	0.994
60.9	298	10.64 ± 0.01	1.59 ± 0.09	0.999
дибутиламин				
39.2	288	10.37 ± 0.01	3.70 ± 0.80	0.986
39.2	298	10.01 ± 0.04	3.82 ± 0.74	0.986
39.2	308	9.72 ± 0.06	4.17 ± 0.50	0.973

вода-диоксан. Полученные значения pK_a глицина с точностью ± 0.02 совпадали с наиболее надежными литературными данными [4]. Концентрационные "константы" диссоциации K_c аминов рассчитывали по уравнению, приведенному в [1]. Результаты расчета величин pK_c диэтиламина и дибутиламина представлены в табл. 1, 2.

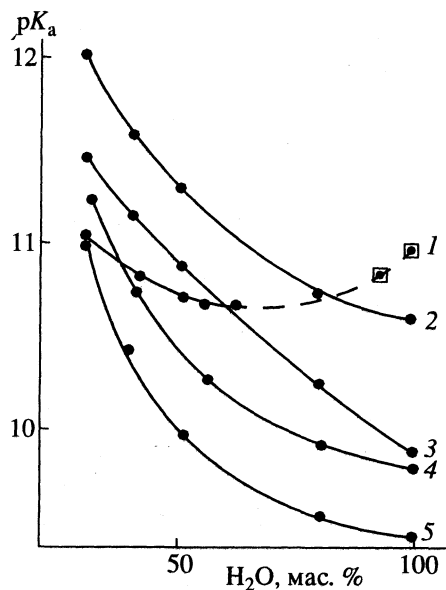
В работах [1, 2] показано, что между pK_c изученных аминов и ионной силой раствора (I) существует следующее соотношение:

$$pK_c = pK_a - bI^{1/2}. \quad (1)$$

Значения pK_a и коэффициента b зависимости (1) рассчитывали методом наименьших квадратов, а погрешности в их определении — по известным формулам математической статистики [5] с доверительной вероятностью 0.95. Результаты расчета приведены в табл. 3.

На рисунке представлена зависимость pK_a диэтиламина от состава водно-диоксанового растворителя. Здесь же приведены полученные нами ранее [1, 2] зависимости pK_{a_2} α -аминокислот от содержания воды в водном растворе диоксана. Из данных табл. 3 и рисунка видно, что зависимость pK_a диэтиламина от состава при увеличении концентрации воды в смешанном растворителе проходит через минимум, в отличие от аналогичной зависимости для α -аминокислот. Отсутствие минимума зависимости pK_{a_2} глицина от состава водно-диоксановой смеси отмечено также рядом ав-

торов [4, 7, 8], в то же время в таких бинарных смесях, как водный метанол [7] и водный диметилсульфоксид [9] указанная зависимость проходит через минимум. Монотонный характер изменения основности α -аминокислот при изменении состава водно-диоксанового растворителя может



Зависимости величин pK_a диэтиламина (1) и pK_{a_2} α -аминокислот от содержания воды в растворителе вода-диоксан, 298 К: 2 — *L*-пролин [2], 3 — *DL*- α -аланин [1], 4 — глицин [4], 5 — *L*-серин [2] (квадраты — данные взяты из работы [6]).

быть связан с индукционным влиянием карбоксильной группы, находящейся в α -положении, на диссоциацию протонированной аминогруппы, а также с особенностями сольватации α -аминокислот в водном растворе диоксана.

По температурной зависимости величин pK_a были рассчитаны изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса диссоциации дибутиламина, значения которых при 298 К соответственно равны: 55 ± 4 кДж/моль, $-(7 \pm 10)$ Дж/(моль К) и 57.0 ± 0.1 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курицын Л.В., Калинина Н.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 119.
2. Курицын Л.В., Калинина Н.В. // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1791.
3. Шорманов В.А. // Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 390 с.
4. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с.
5. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы математической обработки наблюдений. М.: Физматгиз, 1962. 180 с.
6. Rumpf P. // Bull. Soc. Chim. France. 1955. P. 554.
7. Kwan-Kit Mui, McBryde W.A.E. // Can. J. Chem. 1974. V. 52. № 10. P. 1821.
8. Li N.C., White J.M., Joest R.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 5218.
9. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 532.74

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ УСЛОВИЕ ДЛЯ ПРЕДЕЛА ПЛОТНОСТИ
ИДЕАЛИЗИРОВАННОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОСТИ

© 1996 г. А. Б. Шубин

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 10.05.95 г.

Найдено геометрическое условие для предела плотности упаковки в неупорядоченных ансамблях одинаковых жестких выпуклых частиц.

Случайные упаковки (random packings [1]) одинаковых жестких выпуклых частиц (в частности, сфер) являются удобной идеализированной моделью для различных неупорядоченных систем: простых жидкостей, металлических расплавов, аморфных металлов, а также дисперсных систем и сыпучих сред.

В литературе широко представлены исследования статистико-геометрических свойств случайных упаковок жестких сфер (см., например, [2, 3]). В то же время для случайных трехмерных ансамблей одинаковых жестких частиц произвольной формы указанные свойства исследованы недостаточно. Некоторые статистические закономерности для подобных систем изучены, в частности, в работе [4]. В данном сообщении представлены результаты, касающиеся предельной возможной плотности случайных упаковок.

Рассмотрим ансамбль одинаковых жестких выпуклых частиц. Частица является выпуклой, если вместе с любыми двумя своими точками она содержит и соединяющий их отрезок прямой [5]. Пусть число частиц равно N (причем, N может быть выбрано сколь угодно большим), а объем системы – V . Тогда плотность упаковки (η) определяется выражением: $\eta = Nu/V$, где u – объем одной частицы.

Пусть в данном ансамбле частиц отсутствует дальний порядок; кроме того, невозможно обнаружить какие-либо корреляции во взаимной ориентации частиц на достаточно больших расстояниях (порядка нескольких наибольших линейных размеров частиц). В этом случае будем называть ансамбль N частиц случайной упаковкой. Разумеется, не для всякой формы частиц и не для любой плотности существует упаковка, удовлетворяющая заданному условию.

Рассмотрим пару отдельно взятых частиц (первую и вторую), идентичных частицам упаковки. Найдем внутри частицы первую точку, наиболее удаленную от ее поверхности. Пусть эта точка (O_1) является центром системы координат, жестко связанной с данной частицей, причем ориента-

ция осей относительно частицы постоянна. Аналогичным образом определим точку O_2 для частицы 2.

Пусть задана некоторая точка A , имеющая фиксированные координаты x, y, z в системе отсчета, связанной с частицей 1. Пусть расстояние от точки A до поверхности частицы 1 равно a . Расстояние от точки O_1 до поверхности частицы 1 обозначим b . Условимся брать величину a со знаком минус, если точка A лежит внутри частицы 1, и со знаком плюс, если эта точка лежит вне частицы 1.

Если известна величина a для точки A , то, независимо от взаимного расположения пары частиц 1 и 2, существует исключенный объем – $w(a)$, связанный с частицей 2, в котором заданная точка A принципиально не может находиться.

Если $a < 0$, то исключенный объем есть пространственная фигура, ограниченная параллельной поверхностью [6] для поверхности частицы 2 на расстоянии a , причем эта фигура содержит частицу 2 внутри себя. Если $a = 0$, точка A лежит на поверхности частицы 1 и исключенный объем есть частица 2. Если $a > 0$, причем $a \leq b$, то исключенный объем есть пространственная фигура, ограниченная параллельной поверхностью для поверхности частицы 2 и частица 2 содержит эту фигуру внутри себя. Если же расстояние от точки A до поверхности частицы 1 превышает b , то исключенный объем $w(a)$ равен нулю.

Таким образом, данное определение исключенного объема представляет собой просто условие взаимного неперекрывания пары произвольно взятых частиц. Термин “исключенный объем” в данном сообщении аналогичен по смыслу “исключенному объему” [7], “запрещенному объему” [8], “недоступному объему” [9], но вычисляется не только для центра частицы, но и для любой точки с заданными координатами относительно центра.

Пусть, например, частицы представляют собой жесткие сферы радиуса R . Тогда величина

исключенного объема находится по следующим формулам:

при $-R < a \leq R$

$$w(a) = (4\pi/3)(R - a)^3, \quad (1)$$

при $a > R$

$$w(a) = 0. \quad (2)$$

Если точка A лежит, например, на расстоянии $a = -0.4R$ от поверхности сферы 1, то исключенный объем представляет собой сферу радиуса $1.4R$ с центром в точке O_2 .

Разобъем случайную упаковку на области Вороного [5]; область Вороного для любой данной частицы включает все точки, принадлежащие объему V и находящиеся ближе к поверхности этой частицы, чем к поверхности всех других частиц. Средний объем области Вороного равен u/η .

Рассмотрим некоторую точку A , принадлежащую объему V . Найдем область Вороного, которой принадлежит эта точка, а также расстояние a от точки A до поверхности ближайшей к ней частицы. Данное выше определение исключенного объема позволяет найти величину $w(a)$, рассматривая ближайшую к точке A частицу в качестве частицы 1, а любую другую частицу упаковки – в качестве частицы 2.

Рассмотрим теперь множество случайно выбранных точек в объеме V ; количество точек (K) может быть задано сколь угодно большим. Найдем для каждой точки величину $w(a)$ согласно описанным выше правилам. Найдем, далее, среднюю величину $w(a)$ для указанной выборки точек и обозначим ее $\langle w \rangle(\eta)$, так как она является функцией плотности упаковки.

Можно показать, что при данной плотности упаковки средний объем области Вороного для случайной упаковки одинаковых жестких выпуклых частиц не может быть меньше, чем средний исключенный объем $\langle w \rangle(\eta)$ (при $K \rightarrow \infty$).

Доказательство этой теоремы достаточно громоздко и не будет приведено в данном сообщении. Ранее такое утверждение было получено для случайной упаковки одинаковых жестких сфер [10].

Таким образом, для любой случайной упаковки выполняется условие

$$\langle w \rangle(\eta) \leq u/\eta. \quad (3)$$

Нахождение функции $\langle w \rangle(\eta)$ для случайной упаковки при заданной форме частиц представляется важной нерешенной теоретической задачей.

Нетрудно показать, что при $\eta = 0$: $\langle w \rangle(\eta) = 0$, и функция $\langle w \rangle(\eta)$ монотонно возрастает при $\eta > 0$.

Если предельная возможная плотность случайной упаковки ($\eta_{\max}$) определяется условием (3), то $\langle w \rangle(\eta_{\max}) = u/\eta_{\max}$. В данном сообщении рассмотрен только один фактор, влияющий на предел плотности случайной упаковки – средний исключенный объем. Для различных случайных упаковок частиц могут иметь место и другие факторы, влияющие на предел плотности. Если эти факто-

ры существенны, то $\langle w \rangle(\eta_{\max}) < u/\eta_{\max}$. Таким образом, условие (3) задает абсолютный предел плотности случайной упаковки; реальный предел может быть только меньше либо равен ему.

Реальную зависимость $\langle w \rangle(\eta)$ исследовали для компьютерной модели случайной упаковки жестких сфер. Случайную упаковку высокой плотности ($\eta = 0.56-0.61$) получали путем “уплотнения” случайного ансамбля из 1688 сфер малой начальной плотности ($\eta = 0.30$).

Плотность упаковки η и средний исключенный объем $\langle w \rangle(\eta)$ находили по данным о распределении расстояний случайно расположенных точек до ближайшей поверхности сферы во внутренней части упаковки (удаленной от ее границ). Анализировали данные по 50000 точек при заданной плотности упаковки. Эту процедуру проводили при различных значениях η . В области высоких плотностей зависимость $\langle w \rangle(\eta)$ близка к линейной с высоким коэффициентом корреляции (>0.99). Далее находили точку пересечения указанной зависимости и графика убывающей функции, описывающей объем области Вороного (в данном случае – многогранника Вороного): u/η . Плотность упаковки в точке пересечения есть максимально возможная плотность ($\eta_{\max}$) случайной упаковки жестких сфер в соответствии с соотношением (3). В результате расчетов было получено $\eta_{\max} = 0.638 \pm 0.003$.

Принятым в настоящее время значением, которое было экспериментально изучено многими авторами, является величина $\eta_{\max} = 0.637$ [2]. Таким образом, в пределах погрешности расчета реальный предел плотности для случайной упаковки жестких сфер совпадает с пределом, обусловленным геометрическим фактором исключенного объема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bernal J.D. // Proc. Roy. Soc. London A. 1964. V. 280. P. 299.
2. Finney J.L. // Ibid. 1970. V. 319. P. 479.
3. Pavlovitch A., Jullien R., Meakin P. // Physica A. 1991. V. 176. P. 206.
4. Шубин А.Б. // Расплавы. 1991. № 4. С. 113.
5. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических упаковок. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1994.
6. Сантало Л.А. Интегральная геометрия и геометрические вероятности. М.: Наука, 1983 (Luis A. Santalo. Integral Geometry and Geometric Probability. V. 1. of Encyclopedia of Mathematics and Its Applications, Addison-Wesley Publ. Co., Inc., 1976).
7. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
8. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
9. Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И. // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 11. С. 129.
10. Шубин А.Б. // Тез. докл. VIII Всерос. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Т. 1. Екатеринбург, 1994. С. 49.

УДК 546.791.13:539.193

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКАЯ ДИФРАКТОГРАММА ТЕТРАХЛОРИДА УРАНА И ХЛОРА ИЛИ ОКСОТЕТРАХЛОРИДА УРАНА?

© 1996 г. Ю. С. Ежов

Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 19.04.95 г.

Предположено, что различия результатов недавнего исследования строения молекулы UCl_4 (Naaland A. et al., 1995) с предыдущими обусловлены ошибкой идентификации дифракционной картины. Оценены молекулярные постоянные молекулы оксотетрахлорида урана, которой эта картина может соответствовать.

Недавно группа авторов опубликовала результаты квантово-механического расчета, а также экспериментального исследования методами ИК-спектроскопии и газовой электронографии (ЭГ) строения молекулы тетрахлорида урана [1]. Квантово-механический расчет (методика функционала плотности без учета спин-орбитального взаимодействия), по признанию самих авторов, не позволяет установить тип основного состояния и симметрию геометрической конфигурации молекулы UCl_4 . В ИК-спектре при 700–900 К были зарегистрированы две широкие полосы с неразрешенными изотопными компонентами. Поэтому отнесение (на основе “простоты спектра”) этих полос к $\nu_3 = 337.4 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 = 71.7 \text{ см}^{-1}$ молекулы UCl_4 , имеющей симметрию T_d , может иметь только характер предположения. Анализ экспериментальной дифракционной картины в методе ЭГ ($T_{\text{экс}} = 900 \text{ К}$) показал, что она качественно отличается от полученной в исследованиях [2, 3]. Соответствующая экспериментальной $M(s)$ функция радиального распределения, полученная в работе [1], содержит информацию о межъядерном расстоянии $R = 190 \text{ пм}$, которого не может быть в молекуле тетрахлорида урана. Эта информация в экспериментальной дифракционной картине, полученной авторами [2, 3], отсутствует. Кроме того, форма и положение второго структурного пика (см. рис. 5 в [1]) также существенно различны. Поэтому авторы работы [1] предположили, что пар состоит из смеси молекул Cl_2 и UCl_4 , и определили структурные параметры последней.

Однако полученные в этом предположении характеристики геометрической конфигурации молекулы тетрахлорида урана (симметрия, величины межъядерных расстояний и амплитуд) существенно отличаются от результатов ЭГ-исследований UCl_4 [2, 3] и UBr_4 [4], в которых установлено присутствие в паре только одной молекулярной формы – тетрагалогенида урана. От-

сюда авторы работы [1] делают вывод, что результаты [2, 3] необоснованны. Но это может свидетельствовать и о необоснованности основного предположения (о составе пара), сделанного авторами [1].

Исходя из аналитического характера функции радиального распределения в методе ЭГ (набор межъядерных расстояний в методе ЭГ является таким же идентификатором молекулярной формы, как и набор частот в спектрах), значения межъядерного расстояния в молекуле UO ($r(\text{UO}) = 184.4 \text{ пм}$ [5]) и положения основного максимума функции радиального распределения в [1], можно заключить, что экспериментальная дифракционная картина, полученная Хааландом и др. [1], соответствует молекуле оксохлорида урана. Хорошо известно, что галогениды UCl_n ($n < 6$) при контакте с кислородом легко окисляются до оксогалогенидов [6]. В данном случае, учитывая, что $n = 4$, а также форму первого структурного пика в [1], логично предположить, что экспериментальная дифракционная картина, полученная авторами [1], соответствует молекуле оксотетрахлорида урана UOCl_4 . (По-видимому, возможно также интерпретировать экспериментальные данные в терминах структурных параметров молекулы UO_2Cl_2 , но делать выбор имеет смысл только на базе экспериментальной функции $I_{\text{полн}}(s)$ и критического анализа деталей условий эксперимента.)

Следующий модельный расчет выполнен для доказательства корректности сделанного предположения. В качестве экспериментальной функции $M_s(s)$ была использована функция, соответствующая соотношению

$$M_s(s) = 0.21M_1(s) + 0.79M_2(s) + \delta(s/0.05), \quad (1)$$

где $M_1(s)$ – теоретическая функция для молекулы Cl_2 , рассчитанная по данным [7]; $M_2(s)$ – теоретическая функция для молекулы UCl_4 , рассчитанная

Таблица 1. Структурные параметры молекулы оксотетрахлорида урана (расстояния – в пм, углы – в град)

Параметр	r_a	r_g	l_3	l_T	Параметр	r_a	r_g	l_3	l_T
$R(\text{UO})$	186(1)	186(1)	6(2)	6.9	$R(\text{Cl Cl})$	294(2)	305(4)	60(20)	30.5
$R(\text{UCl})$	249.6(5)	249.8(5)	8*	7.9	$R(\text{Cl Cl})$	417(4)	418(4)	18(4)	19.2
$R(\text{O Cl})$	384(2)	385(2)	20(3)	19.4	$\alpha(\text{OUCI})$	123(1.5)	124(2)	–	–

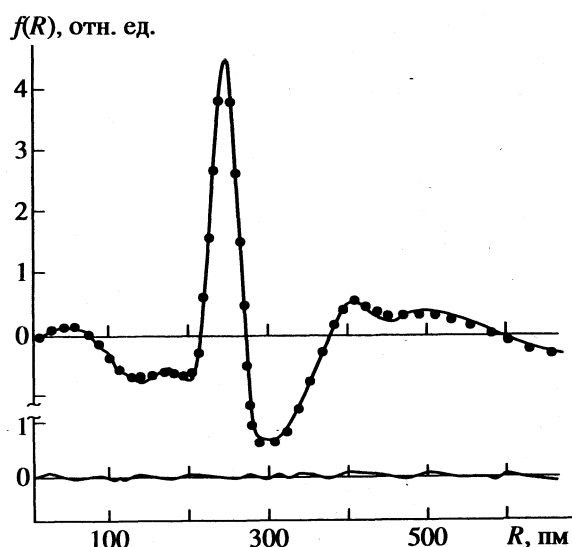
* Значение фиксировано; в скобках приведены 2σ (МНК).

Таблица 2. Частоты колебательного спектра UOCl_4 (см^{-1})

n	Тип	Отнесение	Значение	n	Тип	Отнесение	Значение
1	A_1	$\nu(\text{UO})$	827.6	5	A_1	$\nu(\text{деф.})$	201.8
2	A_1	$\nu(\text{UCl})$	464.9	6	B_1	$\nu(\text{деф.})$	166.3
3	E	$\nu(\text{UCl})$	371.6	7	E	$\nu(\text{деф.})$	156.3
4	B_2	$\nu(\text{UCl})$	276.6	8	E	$\nu(\text{деф.})$	82.4
				9	B_2	$\nu(\text{деф.})$	49.1

с параметрами, приведенными в [1]; $\delta(s/0.05)$ – случайный шум, соответствующий 5%-ному уровню ошибок (в работе [1] $R_f = 0.0517$; коэффициенты в уравнении (1) соответствуют мольным долям, приведенным в той же работе). Величины колебательных поправок, теоретических значений амплитуд и частот колебательного спектра рассчитывались по программе [8]. В качестве независимых параметров, описывающих геометрическую конфигурацию молекулы UOCl_4 , использовался набор: $R(\text{UO})$, $R(\text{UCl})$ и $\alpha(\text{OUCI})$. В процессе минимизации функционала по программе КСЕД [9] значение $l(\text{UCl})$ было фиксировано и

положено равным 8 пм [1]. При расчете всех $M_T(s)$ использовались одни (те же, что и в [3]) функции модулей и фаз амплитуд атомного рассеяния. В результате минимизации получены значения параметров геометрической конфигурации UOCl_4 , приведенные в табл. 1. Согласование теоретической и “экспериментальной” функций $f(R/s_{\min}, s_{\max})$ иллюстрируется данными рисунка ($R_f = 0.056$). Величины полученных значений среднеквадратичных амплитуд соответствуют частотам колебательного спектра, приведенным в табл. 2. (Рассчитанные с этими значениями частот $l_T(\text{XY})$ приведены в табл. 1.) Прекрасное согласование $f_T(r)$ и функции $f_S(r)$, рассчитанной на основе функции (1), может служить доказательством корректности выдвинутого предположения.



Экспериментальная (точки) и теоретическая функции радиального распределения для молекулы UOCl_4 , а также их разность (нижняя кривая).

В заключение следует отметить, что полученные значения структурных параметров UOCl_4 могут рассматриваться, конечно, только как оценка ввиду модельного характера функции (1). Прежде всего дискуссионна их надежность. Особенно это касается валентного угла, так как положение максимума второго структурного пика и его форма (см. рисунок) сильно зависят от линии фона в области малых углов рассеяния. Наиболее надежны и точны величины $R(\text{UO}) = 186(1)$ пм, $R(\text{UCl}) = 250(1)$ пм, $\nu(\text{UO}) = 830(30)$ см^{-1} , $\nu(\text{UCl}) = 460(20)$ см^{-1} , $\nu(\text{UCl}) = 370(20)$ см^{-1} и $\nu(\text{UCl}) = 280(20)$ см^{-1} (в скобках указана экспертная оценка погрешности). К сожалению, структурные данные для молекулы оксотетрахлорида урана отсутствуют. Однако полученные значения (см. табл. 1 и 2) кажутся вполне разумными, если сравнивать их, например с соответствующими параметрами молекул оксида, тетрахлорида и оксотетрахлорида вольфрама [6]. Это является допол-

нительным доказательством возможности предложенной интерпретации экспериментальных данных Хааланда и др. [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haaland A., Martinson K.-G., Swang O. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1995. P. 185.
2. *Ежов Ю.С., Акишин П.А., Рамбиди Н.Г.* // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. № 4. С. 763.
3. *Ежов Ю.С., Комаров С.А., Микулинская Н.М.* // Там же. 1988. Т. 29. № 5. С. 42.
4. *Ежов Ю.С., Бажанов В.И., Комаров С.А. и др.* // Жур. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 3094.
5. *Kalèdin L.A., McCord J.F., Heaven M.C.* // J. Mol. Spectr. 1994. V. 164. № 1. P. 27.
6. *Сиборг Г.Т., Кац Д.Д.* Химия актинидных элементов. М.: Атомиздат, 1960. 541 с.
7. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
8. *Новиков В.П., Мильшев А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. № 3. С. 545.
9. *Andersen B., Seip H.M., Strand T.G. et al.* // Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. P. 3224.

ЮРИЙ АНДРЕЕВИЧ ПЕНТИН

(к 70-летию со дня рождения)

20 апреля 1996 года исполняется 70 лет со дня рождения и 55 лет трудовой деятельности заведующего лабораторией молекулярной спектроскопии химического факультета Московского государственного университета, профессора Юрия Андреевича Пентина.

В 1943 г. Ю.А. Пентин экстерном заканчивает школу и добровольцем вступает в ряды Красной Армии. Ю.А. Пентин за участие в боях награжден орденами Красной Звезды, Отечественной войны II степени, медалями "За взятие Вены" и "За победу над Германией в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.". В 1947 году после демобилизации из армии Ю.А. Пентин поступил на химический факультет МГУ, который закончил в 1952 г., а в 1955 г. после окончания аспирантуры защитил кандидатскую диссертацию. Затем в течение трех лет Ю.А. Пентин работал в одном из НИИ атомной промышленности, где занимался внедрением методов молекулярного спектрального анализа и подготовкой квалифицированных специалистов, получил два авторских свидетельства.

В 1958 г. Ю.А. Пентин вернулся на химический факультет МГУ, где прошел путь от старшего научного сотрудника до заведующего крупнейшей в МГУ кафедрой физической химии. В 1965 г. он защитил докторскую диссертацию на тему "Спектроскопическое исследование строения молекул и равновесий молекулярных форм органических соединений", в 1970 г. был избран профессором кафедры.

Имя Ю.А. Пентина неразрывно связано с развитием фундаментальных исследований в области физической химии, строения вещества и молекулярной спектроскопии. Его работы по относительной устойчивости поворотных изомеров молекул углеводородов и их галогенпроизводных стали классическими, а вся совокупность выполненных им фундаментальных исследований в этой области представляет выдающийся вклад в создание физико-химических основ конформационного анализа – важнейшего раздела современной стереохимии.

Большой вклад был сделан научной группой, возглавляемой Ю.А. Пентиным, в развитие экспериментальных методик колебательной спектроскопии (ИК и КР), а также в теорию и расчет колебательных спектров. Предложены и реализованы новые подходы к расчету силовых полей многоатомных молекул (решению обратной колебательной задачи) с использованием метода регуляризации некорректно поставленных задач, разработаны алгоритмы, основывающиеся на совместной обработке результатов неэмпирического квантовомеханического расчета и всех доступных экспериментальных данных.

Под руководством Ю.А. Пентина выполнено и защищено более 30 кандидатских диссертаций, пятеро его учеников стали докторами наук. Около 40 лет Ю.А. Пентин читает в МГУ общие и специальные лекционные курсы по строению вещества, физическим методам исследований в химии, молекулярной спектроскопии, физической химии. Он читал также курсы лекций в других вузах страны, преподавал по линии ЮНЕСКО в Университете Восточной Африки, был приглашенным профессором в Университете Южной Каролины (США). В 1987 г. Ю.А. Пентин выступил в качестве почетного Хасселевского лектора в Осло (Норвегия). Ю.А. Пентин имеет тесные научные контакты с учеными России и широкие международные связи за рубежом.

Результаты исследований, выполненных при участии Ю.А. Пентина, нашли отражение в более чем 400 научных статьях. Ю.А. Пентин – соавтор нескольких книг – учебника "Расчет колебаний молекул" (1977 г.), "Вращательная изомерия молекул" (1969 г.), двухтомного учебника "Физические методы исследования в химии" (1987 и 1989 гг.), монографии "Обратные задачи колебательной спектроскопии" (1993 г.).

Научную и педагогическую работу Ю.А. Пентин совмещает с большой научно-организационной и учебно-методической деятельностью. Он был заместителем декана химического факультета МГУ по научной работе, с 1981 по 1994 г. возглавлял крупнейшую в МГУ кафедру физической химии. С 1982 г. Ю.А. Пентин является председателем Совета по защитам докторских диссертаций, длительное время работал членом экспертного совета ВАК, членом секции химии и химической технологии Госкомитета по Ленинским и Государственным премиям в области науки и техники при Совмине СССР, членом научных Советов АН и Минвуза, нескольких редсоветов, был председателем и членом оргкомитетов многих Всесоюзных научных и учебно-методических конференций. Ю.А. Пентин является заместителем главного редактора "Журнала физической химии" РАН.

За научные достижения и успехи в деле подготовки научных и педагогических кадров химиков Ю.А. Пентин награжден Знаком Минвуза СССР "За отличные успехи в работе", медалями "За доблестный труд" и "Ветеран труда", Почетной грамотой Президиума Верховного Совета РСФСР и удостоен почетных званий Заслуженного деятеля науки РСФСР и Заслуженного профессора Московского университета.

Юрий Андреевич полон творческих сил и замыслов. Пожелаем ему здоровья и успехов в научной и педагогической деятельности.

В.В. Лунин, Г.М. Курамина, Л.В. Вилков