ISSN 0044-4537

Том 73, Номер 3

Март 1999

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.rssi.ru

“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 73 № 3 1999 Март

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

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), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова
тел. 916-20-67

Москва
Издательство "Наука"
Международная академическая
издательская компания "Наука/Интерпериодика"

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 1999 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 73, номер 3, 1999

Зависимость подвижности носителей заряда
и переноса массы в оксидах от степени их ионизации
А. Я. Нейман 391

Строение молекул и термодинамические свойства галогенидов скандия
Л. В. Гурвич, Ю. С. Ежов, Е. Л. Осина, Е. А. Шенявская 401

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Стандартная энтальпия образования глицил-γ-аминомасляной кислоты
и продуктов ее диссоциации в водном растворе
В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Г. Г. Горболетова, О. Н. Попова 415

Термохимические характеристики нитроалканов
Е. А. Мирошниченко, В. П. Воробьева 419

Термодинамико-топологический анализ диаграмм равновесия пар–жидкость
в тройных системах с двумя тройными азеотропами
Т. М. Кушнер, Т. В. Челюскина, Л. А. Серафимов 426

Фазовые равновесия и структура фаз в системе La–Co–Cu–O
И. Л. Тихонова, А. В. Бахтин, А. Ю. Зуев, А. Н. Петров 435

Топологический изоморфизм фазовых диаграмм. Эстремумы химических потенциалов
компонентов в условиях поливариантных равновесий
Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, Б. А. Шахматкин, В. И. Рахимов 439

Средние энергии разрыва связей в молекулах и энтальпии образования
газообразных тетрагалогенидов и окситригалогенидов ниобия
Н. И. Гиричева, Г. В. Гиричев 442

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Необычное влияние промотора Y_2O_5 на скорость квазистационарного каталитического процесса
восстановления 3-трифторметилнитробензола при карбонилировании бутиламина
В. И. Манов-Ювенский 445

Влияние стерического фактора на кинетику реакции кислотно-основного взаимодействия
окта(*п*-нитрофенил)тетраазапорфина с азотсодержащими основаниями в бензоле
О. А. Петров, Н. В. Чижова 450

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамика сольватации метана, пропана и *н*-гексана в системе вода–серная кислота
А. И. Луцык, Е. С. Рудаков, В. Н. Мочалин, Г. Г. Гундилович 456

Растворимость метана, пропана и *н*-гексана в системе вода–серная кислота при 283–343 K
А. И. Луцык, Е. С. Рудаков, Г. Г. Гундилович, В. Н. Мочалин 460

Влияние селективной сольватации на устойчивость комплексов в смешанных растворителях
В. Н. Афанасьев, А. Г. Гречин 465

Энтальпийные характеристики ионов и параметры сольватирующей способности
смесей воды с апротонными растворителями
Н. Г. Манин, И. Б. Курбанов, В. П. Королев 470

Самодиффузия в водных растворах $Al(NO_3)_3$
В. А. Севрюгин, А. Р. Буданов, В. Д. Скирда, Н. Е. Журавлева 480

Поли-N-винилкапролактам-гидратный комплекс как модельный детектор для определения состояния водных ассоциатов в водно-органических системах
Ю. Э. Кирш, Ю. М. Попков, С. Ф. Тимашев 486

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Молекулярно-динамическое моделирование аморфизации углерода и термического разрушения фуллерена C_{60}
В. А. Полухин, Е. А. Кибанова 494

Теоретическое исследование кластеров аргона в узких порах
Ю. К. Товбин, В. Н. Комаров, Н. Ф. Васюткин 500

К проблеме случайного вырождения термов в *d*-оболочке
Г. Т. Климко 507

Влияние давления на электронно-колебательные спектры люминесценции высокосимметричных молекул в твердых растворах
М. Ф. Щанов, Л. И. Трахтенберг 513

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Диффузия и расклинивающее давление при адсорбции метана в щелевидных порах углей по данным численного эксперимента
А. Вишняков, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская 519

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Эффект кинетической селективности сорбции и инверсия выхода хроматографических зон
О. А. Писарев, И. В. Кручина-Богданов, Н. В. Глазова 526

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Анализ флуктуационных явлений в процессе электрохимического выделения водорода на платине
Е. Ю. Будников, С. В. Козлов, А. В. Колюбин, С. Ф. Тимашев 530

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Кинетика фотопроводимости и природа промежуточных центров фотогенерации в растворимых фотопроводящих полиимидах
Б. М. Румянцев, В. И. Берендяев, Б. В. Котов 538

Особенности фотоокисления холестерина в присутствии безметальных тетрафенилпорфиринов
Н. Н. Глаголев, А. Б. Соловьева, Ю. И. Кирюхин, Р. П. Евстигнеева, В. Н. Лузгина, О. В. Черменская, А. В. Печенкин 548

Особенности фотосенсибилизированной активации металлопорфиринсодержащих каталитических систем
Ю. И. Кирюхин, Н. Н. Глаголев, А. Б. Соловьева, Р. П. Евстигнеева, В. Н. Лузгина, М. Л. Королькова, Л. Л. Антонова 554

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изотопный кинетический эффект реакции активации H–H-связи атомом Pd
В. М. Мамаев, И. П. Глориозов, В. В. Симонян, А. В. Присяжнюк, Е. В. Зернова 559

Избыточные энтальпии бинарных смесей формамида с диалкилзамещенными ацетамидами
А. М. Зайчиков, О. Е. Голубинский 563

Термодинамические свойства нейтральных и ионных компонентов пара трихлорида гольмия
А. Ю. Кузнецов, Л. С. Кудин, А. М. Погребной, М. Ф. Бутман, Г. Г. Бурдуковская 566

Стандартные энтальпии растворения хлорида цинка в ацетонитриле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде и изопропаноле при 298.15 K
С. Н. Соловьев, Ф. Хезвани 570

Влияние оксидов двухвалентных металлов на каталитическую активность Co_3O_4 при окислении CO
А. Ю. Водянкин, Л. Н. Курина, В. Н. Попов 572

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу Е. Грюнвальда “Термодинамика молекулярных частиц”
Ю. А. Ершов 575

Contents

Vol. 73, No. 3, 1999

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

Dependence of the Mobility of Charge and Mass Carriers in Oxides on the Degree of Their Ionization
A. Ya. Neiman 391

The Structure of Molecules and the Thermodynamic Properties of Scandium Halides
L. V. Gurvich†, Yu. S. Ezhov, E. L. Osina, and E. A. Shenyavskaya 401

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Standard Enthalpy of Formation of Glycyl-γ-aminobutyric Acid and Its Dissociation Products in Aqueous Solution
V. P. Vasil'ev, L. A. Kochergina, G. G. Gorboletova, and O. N. Popova 415

Thermochemical Characteristics of Nitroalkanes
E. A. Miroshnichenko and V. P. Vorob'eva 419

A Thermodynamic and Topological Analysis of Vapor–liquid Equilibrium Diagrams for Ternary Systems with Two Triple Azeotropes
T. M. Kushner, T. V. Chelyuskina, and L. A. Serafimov 426

Phase Equilibria and the Structure of Phases in the La–Co–Cu–O System
I. L. Tikhonova, A. V. Bakhtin, A. Yu. Zuev, and A. N. Petrov 435

Topological Isomorphism of Phase Diagrams: Extrema of Component Chemical Potentials under the Conditions of Polyvariant Equilibria
N. A. Charykov, A. V. Rumyantsev, B. A. Shakhmatkin, and V. I. Rakhimov 439

Mean Bond Dissociation Energies in Molecules and the Enthalpies of Formation of Gaseous Niobium Tetrahalides and Oxytrihalides
N. I. Giricheva and G. V. Girichev 442

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Unusual Effect of Y_2O_5 Promoter on the Rate of Quasi-stationary Catalytic Reduction of 3-Trifluoromethylnitrobenzene during Carbonylation
V. I. Manov-Yuvenskii 445

The Effect of Steric Hindrances on the Kinetics of Acid–Base Interaction of Octa(*p*-nitrophenyl)tetraazaporphin with Nitrogen-Containing Bases in Benzene
O. A. Petrov and N. V. Chizhova 450

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Thermodynamics of Solvation of Methane, Propane, and *n*-Hexane in the Water–Sulfuric Acid System
A. I. Lutsyk, E. S. Rudakov, V. N. Mochalin, and G. G. Gundilovich 456

Solubility of Methane, Propane, and *n*-Hexane in the Water–Sulfuric Acid System at 283–343 K
A. I. Lutsyk, E. S. Rudakov, G. G. Gundilovich, and V. N. Mochalin 460

Selective Solvation Effects on Stability of Complexes in Mixed Solvents
V. N. Afanas'ev and A. G. Grechin 465

Enthalpy Characteristics of Ions and Parameters of Solvation Ability of Mixtures of Water with Aprotic Solvents
N. G. Manin, I. B. Kurbanov, and V. P. Korolev 470

Self-Diffusion in Aqueous Solutions of $Al(NO_3)_3$
V. A. Sevryugin, A. R. Budanov, V. D. Skirda, and N. E. Zhuravleva 480

Poly-N-vinylcaprolactam Hydrate Complex as a Model Detector for Determination of the State of Water–Salt Systems
Yu. E. Kirsh, Yu. M. Popkov, and S. F. Timashev 486

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Molecular Dynamics Simulation of Amorphization of Carbon and Thermal Destruction of Fullerene C_{60}
V. A. Polukhin and E. A. Kibanova 494

Modified Cell Theory of Fluids
Yu. K. Tovbin, V. N. Komarov, and N. F. Vasyutkin 500

On Accidental Degeneracy of Terms in the *d* Shell
G. T. Klimko 507

Pressure Effects on the Vibronic Luminescence Spectra of High-Symmetry Molecules in Solid Solutions
M. F. Shchanov and L. I. Trakhtenberg 513

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Numerical Simulation of the Effect of Diffusion and Disjoining Pressure on Methane Adsorption in Slitlike Pores of Carbons
A. Vishnyakov, E. M. Piotrivskaya, and E. N. Brodskaya 519

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Effect of Kinetic Selectivity of Sorption and the Inversion of the Elution Sequence of Chromatographic Zones
O. A. Pisarev, I. V. Kruchina-Bogdanov, and N. V. Glazova 526

NONEQUILIBRIUM PROCESSES IN NONLINEAR DISSIPATIVE SYSTEMS

Analysis of Fluctuation Phenomena in an Electrochemical Hydrogen Evolution on Platinum
E. Yu. Budnikov, S. V. Kozlov, A. V. Kolyubin, and S. F. Timashev 530

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Kinetic of Photoconductivity and the Nature of Intermediate Centers of Photogeneration in Soluble Photoconductive Polyimides
B. M. Rumyantsev, V. I. Berendyaev, and B. V. Kotov 538

Characteristics of Cholesterol Photooxidation in the Presence of Metaldehyde Free Tetraphenylporthyrin
N. N. Glagolev, A. B. Solov'eva, Yu. I. Kiryukhin, R. P. Evstigneeva, V. N. Luzgina, O. V. Cheremenskaya, and A. V. Pechenkin 548

Some Features of the Photosensitized Activation of Catalytic Systems Containing Metalloporphyrins
Yu. I. Kiryukhin, N. N. Glagolev, A. B. Solov'eva, R. P. Evstigneeva, V. N. Luzgina, M. L. Korol'kova, and L. L. Antonova 554

SHORT COMMUNICATIONS

Kinetic Isotope Effect in H–H Bond Activation by Pd Atom
V. M. Mamaev, I. P. Gloriozov, V. V. Simonyan, A. V. Prisyazhnyuk, and E. V. Zernova 559

Excess Enthalpies for Binary Mixtures of Formamide with Dialkylacetamides
A. M. Zaichikov and O. E. Golubinskii 563

Thermodynamic Properties of the Neutral and Ionic Components of the Holmium Trichloride Vapor
A. Yu. Kuznetsov, L. S. Kudin, A. M. Pogrebnoi, M. F. Butman, and G. G. Burdukovskaya 566

Standard Enthalpies of Solution of Zinc Chloride Dissolution in Acetonitrile, Dimethyl Sulfoxide, Dimethylformamide, and Isopropanol at 298.15 K
S. N. Solov'ev and F. Khezvani 570

Influence of Oxides of Bivalent Metals on the Catalytic Activity of Co_3O_4 in CO Oxidation
A. Yu. Vodyankin, L. N. Kurina, and V. N. Popov 572

BOOK REVIEW

Thermodynamics of Molecular Species, E. Grunwald
Yu. A. Ershov 575

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 391–400

УДК 541.135.5

Памяти профессора Пера Кофстада

ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ПЕРЕНОСА МАССЫ В ОКСИДАХ ОТ СТЕПЕНИ ИХ ИОНИЗАЦИИ

© 1999 г. А. Я. Нейман

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 29.04.98 г.

Проанализированы данные по зависимости коэффициентов само- и химической диффузии и чисел переноса от активности кислорода в газовой фазе для ряда оксидных фаз (занимающих промежуточное положение между твердыми электролитами и фазами с высокой степенью электронного разупорядочения), которые противоречат принятым положениям теории разупорядочения и явлений переноса. Показано, что разумно объяснить наблюдаемые зависимости можно только в предположении симбатного изменения подвижности ионных носителей с изменением концентрации основного типа электронных носителей. Предложена модель, постулирующая сильное взаимодействие между электронными и ионными носителями заряда и массы, результатом которого являются изменение степени ионизации ионного носителя и переход его в возбужденное энергетическое состояние, причем энергия миграции из него меньше, чем из основного. Рассмотрены возможные пути оценки снижения высоты потенциального барьера с использованием данных по энергиям предпочтения атомов или ионов к полиэдрическому окружению различного типа. Показана аналогия развиваемого подхода с известными представлениями о подпороговых механизмах генерации и переноса носителей заряда в полупроводниках и ионных кристаллах.

Современный подход к явлениям переноса заряда и массы в кристаллах базируется на теории разупорядочения (статистико-термодинамический метод квазихимических реакций) и термодинамике неравновесных процессов [1–3]. При анализе конкретных экспериментальных результатов квазихимический метод используется главным образом в предположении идеального поведения – отсутствия взаимодействия между ионными и электронными носителями, т.е. взаимодействия между ионной и электронной подсистемами. В рамках подобных моделей предполагается, что подвижность точечных дефектов есть постоянная величина (при T = const), которая не зависит от степени их ионизации и концентрации электронных носителей. В случае оксидов последняя задается активностью кислорода (или металла) в окружающей среде. На ограниченные возможности такого упрощенного подхода одним из первых указал Вагнер [4]. Тем не менее и по настоящий день он остается основным, поскольку количественный учет степени указанного взаимного влияния затруднен отсутствием представлений о природе указанных взаимодействий. В то же время признание их реальности нарушает привычную логику и стройность квазихимических построений.

Монти [5], проанализировав данные по диффузии в CoO и NiO, отметил, что ряд результатов свидетельствует о возможной зависимости подвижности катионных вакансий от степени их ионизации. Морин [6], анализируя аномальный ход зависимости числа переноса катионов от a_{O_2} и отклонение от соотношения Нернста–Эйнштейна в некоторых полупроводниковых оксидах, не исключил зависимость подвижности дефектов от степени их ионизации. Для объяснения отмеченных аномалий высокотемпературных транспортных свойств CoO авторы [7–9] предложили концепцию перекрестного эффекта, возникающего вследствие взаимодействия между потоками дефектов (вакансий) и электронов (дырок). В работе [10] данный эффект трактуется по аналогии с представлениями о ионной атмосфере и электрофоретическом эффекте в растворах сильных электролитов. Однако и для оксидов с ионным разупорядочением и пренебрежимо малым отклонением от стехиометрии известны результаты исследования транспортных свойств, трудно объяснимые в предположении отсутствия взаимодействия ионных и электронных носителей. В частности, идея о связи между подвижностью дефектов и степенью их ионизации была наиболее четко сформулирована в работе [11] при анализе транспортных свойств $PbMoO_4$.

Цель настоящей работы – последовательный анализ экспериментальных данных по обсуждаемому явлению, разработка химической концепции ионно-электронного взаимодействия и микроскопической модели, проясняющей физическую суть зависимости подвижности ионных (атомных) носителей заряда от концентрации электронов (дырок).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Приближение точечных дефектов. Данные рис. 1 иллюстрируют теоретические зависимости концентрации точечных дефектов в гипотетическом оксиде, тип разупорядочения в котором меняется при изменении активности кислорода в газовой фазе. Хорошо известно, что основные тенденции этих зависимостей являются общими для простых и сложных соединений, как в случае собственного, так и примесного разупорядочения [1, 3]. В нижней части рис. 1 показаны характерные зависимости коэффициентов самодиффузии металла или кислорода (D_k), а также вкладов ионной проводимости (t_M или t_O) от активности кислорода в окружающей газовой атмосфере. Для последующего анализа наиболее важно следующее.

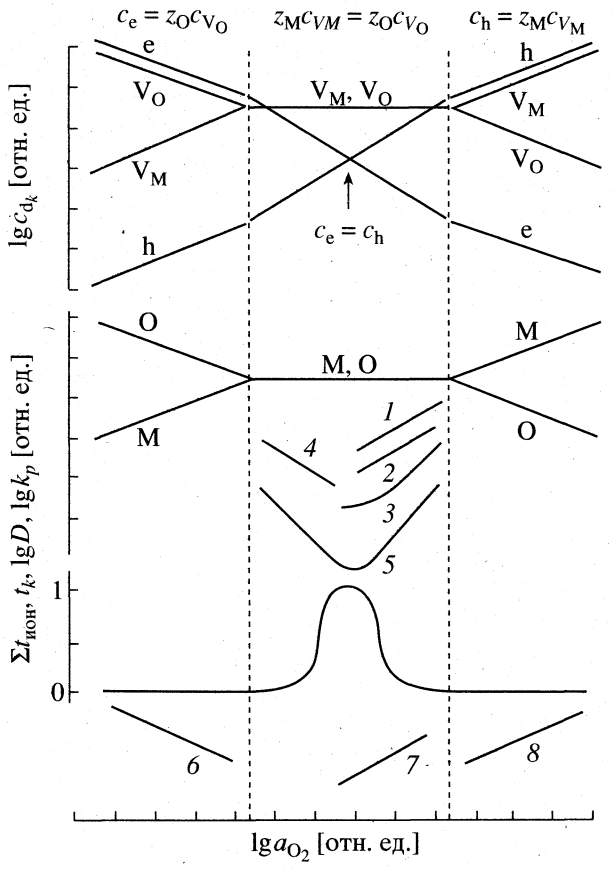


Рис. 1. Изотермические зависимости концентрации дефектов (c_{d_k}), коэффициентов самодиффузии компонентов (D_k), параболической константы скорости синтеза (k_p), доли ионной проводимости ($\sum t_{ион}$) и парциальных чисел переноса носителей (t_k) от активности кислорода в газовой фазе для гипотетического простого или сложного оксида; *1–8* – качественное представление экспериментальных данных по транспортным свойствам: *1* – D_O в MgO [14], *2* – D_{Fe} в Al_2O_3 [15], *3* – D_{Mo} в $PbMoO_4$ [11], *4* – k_p для $SrNb_2O_6$, *5* – k_p для $PbMoO_4$ и $CdMoO_4$, *6* – t_{Ti} в TiO_2 [12], *7* – t_O в $PbMoO_4$ [11], *8* – t_{Co} в CoO [6, 7].

1. В области ионного разупорядочения

$$z_{V_M} c_{V_M} = z_{V_O} c_{V_O}, \quad (1)$$

где c_k – концентрация носителей (см$^{-3}$), коэффициенты самодиффузии не зависят от a_{O_2}; число переноса ионных носителей уменьшается от 1 до 0 при смещении влево или вправо от стехиометрической точки, которая характеризуется приближенным равенством (1) и точным равенством

$$c_e = c_h. \quad (2)$$

2. В области с относительным избытком кислорода

$$c_h = z_{V_M} c_{V_M} \quad (3)$$

или его недостатком

$$c_e = z_{V_O} c_{V_O} \quad (4)$$

общая, ионная и электронная проводимости и коэффициенты самодиффузии основных ионных носителей имеют одинаковую функциональную зависимость от активности кислорода вида

$$\sigma_e \sim c_e \sim a_{O_2}^{-1/m}, \quad \sigma_h \sim c_h \sim a_{O_2}^{1/m}, \quad (5)$$

$$D_M, \sigma_M \sim c_{V_M} \sim a_{O_2}^{1/m}, \quad (6)$$

$$D_O, \sigma_O \sim c_{V_O} \sim a_{O_2}^{-1/m}. \quad (7)$$

Число переноса ионных носителей в областях (3), (4) близко к нулю. Проанализируем вид зависимостей t_M и t_O от a_{O_2} для этих областей на примере области с разупорядочением (3).

По определению числа переноса

$$t_M = \sigma_M/(\sigma_M + \sigma_h), \quad (8)$$

откуда

$$t_M^{-1} = 1 + \sigma_h/\sigma_M. \quad (9)$$

Далее из (9) с учетом (5), (6) получим

$$t_M^{-1} = 1 + U_h/U_V z_V, \quad (10)$$

где U_k – дрейфовая подвижность носителя k-го сорта. Если z_k, $U_k \neq f(a_{O_2})$, как это и предполагается в классическом приближении, то

$$t_M \approx \text{const} \neq f(a_{O_2}). \quad (11)$$

Уравнения переноса. Согласно Онсагеру, потоки ионов и электронов в электрохимическом поле определяются выражениями [1, 4]

$$J_M = -L_{11}\nabla\eta_1 - L_{12}\nabla\eta_2, \quad (12)$$

$$J_e = -L_{21}\nabla\eta_1 - L_{22}\eta_2, \quad (13)$$

где $\nabla\eta_k$ – градиент электрохимического потенциала k-тых носителей; L_{ii} и L_{ij} – диагональные и перекрестные коэффициенты пропорциональности (подвижности).

В соответствии с представлениями Онсагера и экспериментальными данными, полученными к настоящему времени по явлениям переноса в жидких и твердых средах,

$$L_{12} = L_{21} = 0, \qquad (14)$$

что означает отсутствие взаимовлияния потоков ионных и электронных носителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ, ПРОТИВОРЕЧАЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИМ ПРЕДСТАВЛЕНИЯМ

Электроперенос. Для CoO экспериментальные данные подобного типа впервые были получены Мориным для зависимости $t_{Co} = f(a_{O_2})$ [6]. $Co_{1-\gamma}O$ – полупроводник p-типа с разупорядочением типа (3). В этом случае согласно (11) величина t_{Co} = const. В то же время, согласно Морину [6], число t_{Co} значимо увеличивается с ростом a_{O_2}. Количественно и качественно эти данные были затем подтверждены и другими авторами [9]: в интервале a_{O_2} от 10^{-10} до 1 величина t_{Co} возрастает от 1×10^{-5} до 4×10^{-5} (рис. 2). Ряд аномалий в поведении транспортных свойств кристаллов CoO привел авторов [7–9] к идее об интерференции потоков ионов и электронов (перекрестном эффекте) в данном оксиде. В термодинамических терминах уравнений (12) и (13) это соответствует тому, что коэффициенты L_{21} и L_{12} значимо отличны от нуля. По мнению авторов, мерой перекрестного эффекта может служить величина "заряда переноса"

$$\alpha^*_M = L_{12}/L_{22}. \qquad (15)$$

Феноменологически α^*_M соответствует числу электронов, увлекаемых движущимся катионом при условии, что $\nabla\eta_2 = 0$ (η_2 – электрохимический потенциал электронов). Для CoO величина α^*_{Co} измерена рядом методов, включая электроперенос, диффузию изотопов в электрическом поле, электрохимические методики [7–9]. Общая картина такова, что величина α^*_{Co} стремится к нулю с уменьшением отклонения от стехиометрии и повышением температуры.

Согласно данным [12], число переноса Ti в TiO_2 возрастает от 1.5×10^{-4} до 3.5×10^{-4} с понижением a_{O_2} в интервале от 10^{-9} до 10^{-13} (рис. 2). Эти данные резко противоречат предлагаемым для TiO_2 моделям разупорядочения типа (4).

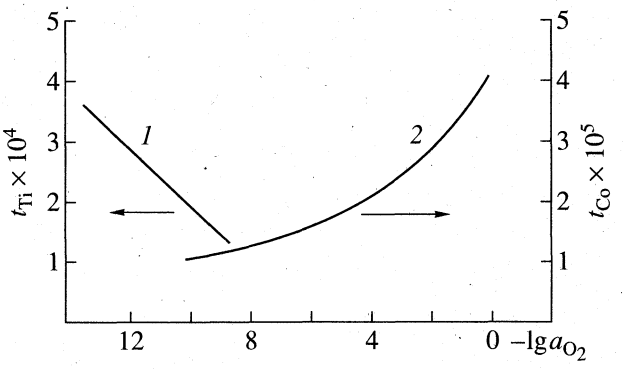


Рис. 2. Парциальные числа переноса катионов в оксидах: *1* – t_{Ti} в TiO_2 [12], *2* – t_{Co} в CoO [6, 7], 1000°C.

Сведения об отклонении от соотношения Нернста–Эйнштейна при переносе катионов в оксидах FeO, NiO, Cu_2O приведены в работах [6, 10].

Самодиффузия. Оксид магния имеет минимальное отклонение от стехиометрии, ионный тип разупорядочения и преимущественно катионную проводимость [13]. Тем не менее, в полном противоречии с условием (1), экспериментально обнаружено увеличение коэффициента самодиффузии кислорода $D_O \sim a_{O_2}^{1/4.5}$ при температуре выше 1000°C [14].Авторы [15] использовали радиоактивный изотоп Fe (кристаллохимический аналог Al) для изучения самодиффузии катионов в монокристаллах α-Al_2O_3. Обнаружено, что в интервале a_{O_2} от 10^{-8} до 1 атм (1400–1600°C) коэффициент самодиффузии железа при T = const меняется следующим образом:

$$D_{Fe} \sim a_{O_2}^{1/m}, \qquad (16)$$

где $1/m = 1/50, \ldots, 1/6$. Нетрудно заметить, что этот результат не согласуется с ионным типом разупорядочения и проводимости α-Al_2O_3 [13]. Согласно данным ряда работ, молибдат свинца является фазой с ионной разупорядоченностью типа (1) или анти-Френкеля [11]. Проводимость $PbMoO_4$ в интервале a_{O_2} от 10^{-5} до 1 является смешанной с соизмеримыми значениями t_{O_2} и $t_{e,h}$. Тем не менее, именно в указанном интервале коэффициент самодиффузии молибдена растет по закону $D_{Mo} \sim a_{O_2}^{1/4.5}$. В том же интервале число переноса кислорода, рассчитанное по соотношению Нернста–Эйнштейна (t^*_O) возрастает в 4 раза (рис. 1), что также резко противоречит принятым модельным представлениям.

Внутрифазная химическая диффузия. В соответствии с современными представлениями, величина коэффициента внутрифазной химической диффузии $\tilde{D}$ в основном зависит от подвижности

ионных (атомных) дефектов. Так, для фаз с разупорядочением типа (3)

$$\tilde{D} \approx (1 + z_d)D_d \qquad (17)$$

и не зависит от a_{O_2} в газовой фазе. Однако в работах [16, 17] надежно установлено, что для CoO – классического объекта подобных исследований – параметр $\tilde{D}$ растет с a_{O_2} увеличиваясь в 3 раза в интервале a_{O_2} от 10^{-4} до 1.

В монографии [2], целиком посвященной проблеме внутрифазной химической диффузии, так же как и в обобщающей работе [18], приведено много примеров неидеального поведения параметра $\tilde{D}$ для различных оксидных фаз, однако и здесь обсуждение ограничено статистическим и феноменологическим описанием без рассмотрения микроскопической физической картины.

Межфазная химическая диффузия. Данное явление сопровождает твердофазные реакции синтеза типа

$$AO_m + BO_n = ABO_{m+n}. \qquad (18)$$

Если реакция контролируется диффузией, то согласно [3], параболическая константа скорости реакции

$$k_p = \gamma D_l |\Delta G^\circ| / RT, \qquad (19)$$

где D_l – коэффициент самодиффузии компонента, перенос которого определяет скорость процесса, а γ – множитель, определяемый стехиометрией реакции. Исходя из изложенного выше, величина k_p не должна зависеть от a_{O_2}, если продукт реакции имеет ионное разупорядочение. Тем не менее, имеется немало примеров, когда величина k_p значимо зависит от a_{O_2} для веществ с соизмеримыми значениями $t_{ион}$ и $t_{e,h}$. Это подтверждают данные по синтезу $SrNb_2O_6$, $PbMoO_4$, $CdMoO_4$ (рис. 1): $k_p \sim a_{O_2}^{-1/m}$ при $c_e > c_h$ и $k_p \sim a_{O_2}^{1/m}$ при $c_h > c_e$.

Субсольвусный распад кристаллов. Реакции субсольвусного распада твердых фаз переменного состава по своей сути обратны реакциям синтеза (19) и потому аналогичны им по механизму. С этой точки зрения, небезынтересно, что стабильность ионно-разупорядоченных кристаллов $LiNbO_3$ (катионного проводника) и $PbMoO_4$ (O^{2-}-, e-проводника) и скорость их распада зависят от значения a_{O_2} в окружающей атмосфере [19, 20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для последующего анализа наиболее важно следующее – изменение рассмотренных выше свойств с изменением a_{O_2} совпадает с зависимостью от a_{O_2} концентрации тех электронных носителей (e, h), которые превалируют в данных условиях. Так, t_{Co}, $D_{CoO} \sim c_h$; $t_{Ti} \sim c_e$ (TiO_2); D_{Mo}, $t_O^* \sim c_h$ ($PbMoO_4$); D_{Fe} (Al_2O_3) $\sim c_h$; $k_p \sim c_e$ ($SrNb_2O_6$), наконец, зависимости $k_p(a_{O_2})$ для $CdMoO_4$ и $PbMoO_4$ проходят через минимум в окрестности p–n-перехода.

Немаловажно, что подавляющее большинство из приведенных результатов получено при высоких температурах ($T/T_{пл} \geq 0.75$), т.е. в условиях, при которых взаимодействие дефектов и носителей заряда обычно полагают несущественным.

В рамках статистических моделей подвижности носителей заряда и массы определяются как произведение подвижности дефектов на их долевую концентрацию [1, 2]

$$D_k = D_{d_k}[d_k]; \quad U_k = U_{d_k}[d_k]; \quad \sigma_k = U_{d_k} c_{d_k} q_{d_k}. \qquad (20)$$

Соотношения (20) показывают, что при T = const изменить подвижность атомов или ионов можно изменением концентрации либо подвижности дефектов.

Представляется целесообразным акцентировать внимание на зависимости $t_{ион}(a_{O_2})$ в оксидах с разупорядочением (3), (4), а также зависимости $D(a_{O_2})$ при разупорядочении (1).

Простой или сложный оксид с разупорядочением типа (3), (4) и полупроводниковой проводимостью. Наша задача – проанализировать причины, способные приводить к аномальному изменению чисел переноса. Для этого вернемся к соотношению (9), представим его в виде

$$t_M^{-1} = 1 + c_h U_h / c_{V_M} U_{V_M} z_{V_M} \qquad (21)$$

для области с электронной составляющей p-типа и

$$t_M^{-1} = 1 + c_e U_e / c_{V_M} U_{V_M} z_{V_M} \qquad (22)$$

для области с n-типом электронной составляющей проводимости. Входящие в соотношения (21), (22) величины могут быть отнесены к любому компоненту кристалла и дефекту в его подрешетке – t_k, c_d, U_d, z_d.

Из соотношений (3) и (4), независимо от истинного заряда дефектов, следует условие

$$c_h / c_V = \text{const} = K_1 \neq f(a_{O_2}). \qquad (23)$$

Тогда из (22) получим

$$t_M^{-1} = 1 + K_1 (U_h / U_{V_M} z_{V_M}) \qquad (24)$$

1. Для того чтобы оценить роль изменения z_d положим, что

$$U_h / U_V = \text{const} = K_2. \qquad (25)$$

Тогда

$$t_M^{-1} = 1 + K_1K_2/z_V \quad (26)$$

и

$$t_M^{-1} = 1 + (K_3/z_V), \quad (27)$$

где $K_3 = K_1K_2$.

Далее имеем

$$t_M = z_V/(z_V + K_3). \quad (28)$$

Поскольку для полупроводникового оксида величина $K_3 = K_1K_2 = c_hU_h/c_VU_V \geq 10^4$, то порядок величины t_M составит

$$t_M = z_{V_M} \times 10^{-4}. \quad (29)$$

Из (29) видно, что если $|z_d|$ уменьшается, например от 2.0 до 0.5, то получим снижение t_M в 4 раза. В то же время экспериментально для CoO наблюдали обратную картину – при повышении a_{O_2} и ожидаемом снижении z_d число переноса росло, а не уменьшалось. Подобным образом вело себя и число переноса металла в TiO_2 – с понижением a_{O_2} и ожидаемом снижении z_d число переноса увеличивалось.

2. Далее рассмотрим случай z_d = const

$$t_M^{-1} = 1 + K_4U_h/U_{VM}, \quad (30)$$

где $K_4 = K_1/z_d$, далее имеем

$$t_M = U_{V_M}/(U_{V_M} + K_4U_h). \quad (31)$$

Оценим параметр K_4 на примере фазы CoO. Согласно (3), отношение $c_h/c_V = 2$, поэтому с учетом $|z_d| = 2$ имеем $K_4 \approx 1$, т.е.

$$t_M = U_{V_M}/U_{V_M} + U_h, \quad (32)$$

и с учетом $U_h \gg U_{V_M}$ приходим к соотношению

$$t_M = U_{V_M}/U_h. \quad (33)$$

Из (33) следует, что рост t_M с увеличением a_{O_2} и c_h или падение t_M при снижении a_{O_2} и возрастании c_e возможен в двух случаях: 1) $U_V(U_d)$ – микроскопическая подвижность меняется с изменением c_h и c_e; 2) U_h уменьшается с ростом a_{O_2} и c_h, величина U_e уменьшается с понижением a_{O_2} и ростом c_e.

Вторая ситуация в случае CoO и TiO_2 качественно разумна: с ростом концентрации дефектов возрастают вероятность захвата и время оседлой жизни более подвижного носителя. Однако в CoO, согласно приведенным выше данным, с увеличением a_{O_2} возрастает и коэффициент внутрифазной химической диффузии (коэффициент совместной диффузии обоих носителей), величина которого, согласно общепринятому соотношению

$$\tilde{D} \sim D_hD_d/(D_d + D_h), \quad (34)$$

в основном определяется подвижностью медленного носителя [2]. Как отмечалось ранее значение $\tilde{D}_{CoO}$ возрастает в ~3 раза в интервале a_{O_2} от 10^{-4} до 1, меняясь практически также как и t_{Co}:

$$\Delta t_{Co}/\Delta a_{O_2} \approx \Delta\tilde{D}_{CoO}/\Delta a_{O_2}. \quad (35)$$

Таким образом, в рамках приближения невырожденного полупроводника, изменение подвижности электронов (дырок) и заряда дефекта не в состоянии объяснить соотношение (35).

Оксид с ионным разупорядочением типа (1) и соизмеримыми вкладами ионной и электронной проводимости. В этом случае

$$\sum t_{ион} \approx \sum t_{e,h} \quad (36)$$

и

$$t_M(t_O)^{-1} = 1 + c_{e,h}U_{e,h}/c_VU_Vz_V. \quad (37)$$

Из (1) следует, что

$$c_{d_k} \gg c_{e,h} \quad (38)$$

и

$$c_{d_k} \approx \text{const}. \quad (39)$$

Поэтому, положив

$$c_V = K_5,$$

$$c_e = K_e a_{O_2}^{-1/4}, \quad (40)$$

$$c_h = K_h a_{O_2}^{1/4}, \quad (41)$$

придем к следующему выражению:

$$t_M = (U_d/U_{e,h})z_d(1/K_6a_{O_2}^{\pm 1/4}), \quad (42)$$

где K_6 является комбинацией приведенных выше констант. Для наглядности удобно прологарифмировать (42) и далее анализировать знак производной $(\partial \lg t_M/\partial \lg a_{O_2})_T$

$$(\partial \lg t_M/\partial \lg a_{O_2})_T = (\partial \lg U_d/\partial \lg a_{O_2})_T - (\partial \lg U_{e,h}/\partial \lg a_{O_2})_T - (\partial \lg z_d/\partial \lg a_{O_2})_T \pm 1/4 - K_7, \quad (43)$$

где $K_7 = (\partial \lg K_6/\partial \lg a_{O_2})_T$. Обратим внимание, что при электронной составляющей проводимости p-типа в уравнение (43) входит член [–1/4], при n-типе электронной составляющей – [+1/4].

Из (43) видно, что в рассматриваемом случае соизмеримых вкладов ионной и электронной прово-

димости направление изменения t_M с a_{O_2} определяется величиной и знаком первых трех членов в (43). Определенное их соотношение может приводить к аномальному ходу зависимости (43), когда для области проводимости n-типа $(\partial \lg t_M / \partial \lg a_{O_2})_T < 0$, а p-типа – $(\partial \lg t_M / \partial \lg a_{O_2})_T > 0$.

В случае разупорядочения типа (1) электроны и дырки являются неосновными носителями, их концентрация на несколько порядков меньше чем ионных дефектов. Исходя из этого логично положить, что

$$(\partial \lg U_{e,h} / \partial \lg a_{O_2})_T = 0. \quad (44)$$

Далее изменение в разумных пределах третьего члена в правой части (43) не в состоянии обеспечить наблюдаемого в эксперименте многократного изменения числа переноса и подвижности, другими словами ключевая роль принадлежит зависимости подвижности ионного дефекта от активности кислорода.

Наконец, исходя из соотношений (20) и (40), (41), экспериментально наблюдаемые для MgO и $PbMoO_4$ зависимости $D_k(a_{O_2})_T$ можно объяснить только изменением микроскопической подвижности D_{d_k} с изменением концентрации электронных дефектов.

Проведенный анализ приводит нас к выводу о том, что определяющая роль в рассмотренных аномальных зависимостях транспортных свойств принадлежит изменению подвижности ионных носителей с изменением концентрации электронов и дырок.

Таким образом, в ряде нестехиометрических соединений с полупроводниковой проводимостью и в некоторых соединениях с составом, близким к стехиометрическому и смешанной проводимостью, имеет место сильное взаимодействие между ионной и электронной подсистемами, проявляющееся в аномальном изменении транспортных свойств с изменением a_{O_2}.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗАВИСИМОСТИ ПОДВИЖНОСТИ ИОННОГО НОСИТЕЛЯ ОТ СТЕПЕНИ ЕГО ИОНИЗАЦИИ

Рассматривая дефект как ионную квазичастицу, можно из общих соображений полагать, что степень ионизации влияет на ее эффективный радиус, частоту и амплитуду колебаний окружающих ионов и на высоту потенциального барьера для миграции. В оксидном кристалле с фиксированным числом атомов металла единственной причиной изменения концентрации электронных дефектов является окислительно-восстановительный процесс

$$(1/2)O_2 + 2e \rightleftharpoons O^{2-}, \quad (45)$$

что тождественно

$$(1/2)O_2 \rightleftharpoons O^{2-} + 2h. \quad (46)$$

Далее в кристаллах с преимущественно ионной связью в идеальном относительно состава состоянии отсутствует дополнительный перенос заряда с металла на кислород. Этому состоянию отвечает точка электронной стехиометрии (рис. 1)

$$c_e = c_h, \quad (47)$$

$$\gamma \approx 0. \quad (48)$$

Можно полагать, что именно это состояние наиболее стабильно по отношению к конкретному типу ионной кристаллической решетки (структуры). Поэтому появление дополнительной, избыточной по отношению к (47), концентрации электронов или дырок (электронных дефектов) разумно рассматривать как возбуждение электронной подсистемы, нарушение в ней идеального порядка.

С химической точки зрения, появление избыточных по отношению к (47) количеств электронов или дырок (в результате протекания (45), (46)) соответствует изменению степени окисления компонентов кристалла. При этом несущественно, какой моделью – зонной или локализованных состояний – описывается поведение электронных носителей в кристалле. Здесь вероятно уместно напомнить, что сама модель связанных ион-электронных состояний – поляронов – была изначально предложена и в дальнейшем использована для описания поведения электронных дефектов именно в ионных кристаллах [21], в том числе и твердых электролитов [22]. Далее необходимо принять во внимание очевидное, что дефектов (вакансий) – реальных частиц в кристалле нет. Поэтому изменение степени ионизации "дефекта" есть не что иное как изменение распределения электронной плотности на ближних ионах (атомах), окружающих дефект, – координационном полиэдре данного дефекта.

Вхождение дополнительного кислорода в оксидный кристалл может менять степень окисления как металла

$$Co^{2+} + h \rightleftharpoons Co^{3+}, \quad (49)$$

$$Cu^{+} + h \rightleftharpoons Cu^{2+}, \quad (50)$$

так и кислорода

$$O^{2-} + h \rightleftharpoons O^{-}. \quad (51)$$

Удаление кислорода приводит к понижению степени окисления, восстановлению металла

$$Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}, \quad (52)$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}, \quad (53)$$

$$Mo^{6+} + e \rightleftharpoons Mo^{5+}. \quad (54)$$

В случае солеподобных структур, типа тетраэдрических молибдатов, вольфраматов и ванадатов процессы типа (49)–(54) меняют зарядовое состояние соответствующих центров

$$[Mo^{VI}O_4]^{2-} + h \rightleftharpoons [Mo^{VI}O_4]^{-} \qquad (55)$$

за счет взаимодействия (51) и

$$[Mo^{VI}O_4]^{2-} + e \rightleftharpoons [Mo^{V}O_4]^{3-}, \qquad (56)$$

при взаимодействии типа (54).

Однако равновесному, стабильному состоянию конкретных ионов или их группировок с различным зарядом соответствуют свои, вполне определенные формы и размеры координационных полиэдров и равновесные уровни энергии в кристаллической решетке.

Рассмотрим некоторые примеры.

Оксид CoO кристаллизуется в структурном типе NaCl, устойчивое, равновесное окружение Co^{2+} – полиэдр $\{CoO_6\}$ с равными расстояниями Co–O. Вакансионное разупорядочение CoO по типу (3) в области высоких a_{O_2} сопровождается процессом (49). Однако для ионов Co^{3+} полиэдры структуры NaCl нехарактерны. Так, фаза Co_3O_4 имеет более сложную структуру – шпинели – $\{Co^{2+}\}^{tetr}\{Co_2^{3+}\}^{oct}O_4$, а малоустойчивый оксид Co_2O_3 [23] имеет структуру корунда с полиэдрами $\{CoO_6\}$. Другими словами, полное осуществление процесса (49) свелось бы к гипотетической перестройке по типу

$$\{Co^{2+}O_6\}_{NaCl} + h \rightleftharpoons \{Co^{3+}O_6\}_{корунд}. \qquad (57)$$

Однако в равновесных условиях существования однофазного CoO фазы Co_3O_4 и, тем более Co_2O_3 неустойчивы. Неустойчив (неравновесен) и фрагмент структуры $\{Co^{3+}O_6\}$, содержащий ион Co^{3+}. Последний находится поэтому в энергетически возбужденном, по сравнению с ионами Co^{2+}, состоянии и "стремится" изменить свое окружение по типу (57).

Рассмотрим другой пример – TiO_2. Равновесному протеканию процесса (52) соответствует локальная перестройка по типу

$$\{Ti^{4+}O_6\}_{рутил} + e \rightleftharpoons \{Ti^{3+}O_6\}_{корунд}, \qquad (58)$$

и потому в структуре рутила ион Ti^{3+} также находится в энергетически возбужденном, неравновесном состоянии.

Протекание процесса (54), (55) в координационной солеподобной структуре молибдатов приводит к сходным последствиям, поскольку для Mo^{5+} характерно октаэдрическое, а не тетраэдрическое окружение [24]. В силу изложенного "естественное желание" центра $[Mo^{V}O_4]^{3-}$ – изменение координации по типу

$$[Mo^{V}O_4] \rightleftharpoons [Mo^{V}O_6], \qquad (59)$$

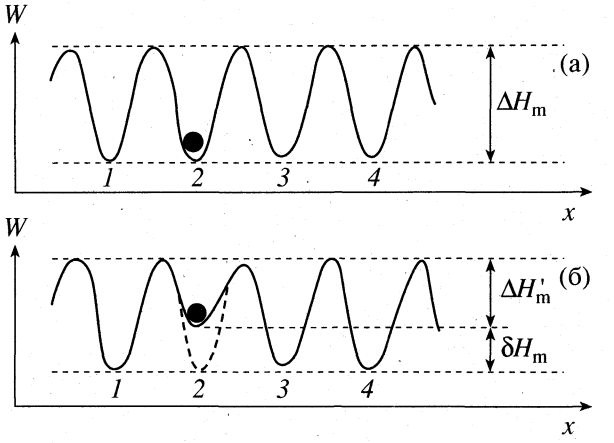


Рис. 3. Профиль потенциальной энергии ионов в кристаллической решетке: а – для ионов с номинальной степенью окисления, б – в узле 2 находится ион с измененной степенью окисления.

и потому исходное состояние центра является возбужденным.

Итак, мы пришли к заключению о возможном переходе ионов с измененной (по сравнению с базовым состоянием структуры), степенью окисления и их координационных полиэдров в энергетически возбужденное состояние. Очевидно, что естественным следствием последнего является снижение энергии, необходимой для движения частицы по решетке (энтальпии миграции).

Изложенное проиллюстрировано на рис. 3, где показан энергетический профиль для базового состояния структуры (а) и состояния структуры, в котором ион в узле 2 поменял степень ионизации (б). Очевидно, что для энтальпии активации миграции из возбужденного состояния можно записать

$$\Delta H'_m = \Delta H_m - \delta H_m, \qquad (60)$$

где ΔH_m – энтальпия миграции из основного состояния, $\Delta H'_m$ – из возбужденного, а δH_m – изменение энергии и энтальпии миграции носителя при переходе в возбужденное состояние. Тогда для коэффициента самодиффузии и дрейфовой подвижности носителей заряда и массы, находящихся в возбужденном состоянии, получим

$$D'_k = D^\circ_k \exp\{-(\Delta H_m - \delta H_m)/RT\}, \qquad (61)$$

$$U'_k = U^\circ_k T^{-1} \exp\{-(\Delta H_m - \delta H_m)/RT\}, \qquad (62)$$

откуда видно, что значения D_k и U_k будут тем выше, чем больше параметр δH_m.

Расчет параметра δH_m представляет непростую теоретическую задачу. Действительно, в первом приближении это можно было бы сделать, учтя только электростатический вклад в

Энергии предпочтения (Δ, кДж/моль) некоторых ионов по Резницкому [28]

Ион	−Δ	Ион	−Δ	Ион	−Δ	Ион	−Δ
Mn^{2+}	0	Cr^{3+}	137	V^{2+}	134	Cu^{+}	−46
Mn^{3+}	50	Cr^{4+}	21	V^{3+}	43	Cu^{2+}	84
Mn^{4+}	43	Cr^{6+}	−6	V^{4+}	40	Ti^{3+}	38
						Ti^{4+}	46

энергию межчастичного взаимодействия, точнее, ее изменение. Однако при этом из рассмотрения выпадут эффекты ковалентности, изменения частот колебаний связей и другие. В то же время представляется, что роль этих эффектов весьма велика. Так, оценка по известным соотношениям [25, 26] показывает, что ионность связи Fe–O уменьшается от 65 до 58%, а энергия возрастает от 150 до 200 кДж/моль с изменением заряда на Fe от +2 до +3. Здесь, вероятно, уместно указать на непродуктивность попыток толкования взаимодействия между ионными и электронными дефектами по аналогии с ион-ионным и ион-дипольным взаимодействиями в растворах сильных электролитов [10] – основным итогом изменения электронной плотности на атомах твердого тела являются качественные перемены именно в характере химической связи, которые принципиально нельзя отразить в рамках электростатического приближения.

Представляется, что первую оценку δH_m (порядок величины) можно выполнить, используя данные по энергиям предпочтения ионов к различному типу кислородного окружения [27, 28]. Согласно теории кристаллического поля, энергия предпочтения ионов или энергия стабилизации кристаллическим полем (Δ) представляет собой разность энергий стабилизации окта- и тетраэдрическим полем. По смыслу, чем более отрицательна Δ, тем больше предпочтение данного иона к октаэдрической координации по сравнению с тетраэдрической. Значения Δ для некоторых ионов, взятые из работы Резницкого [28] приведены в таблице. Как видно, разность Δ-энергий одноименных ионов с различным зарядом может достигать и даже превышать 100 кДж/моль (≈1 эВ). Оценка возможной роли подобного эффекта по формулам (61), (62) при T = 1000 K показывает рост подвижности (U_k, D_k) в 3.3 раза для случая $\delta H_m \approx 10$ кДж/моль (≈0.1 эВ).

Представляется важным подчеркнуть, что в предлагаемом нами подходе постулируется взаимодействие электронной и ионной подсистем и берутся за основу локальные изменения зарядового состояния атомов; сущность его – локальное изменение, флуктуация фундаментальных характеристик химической связи – ее энергии и распределения электронной плотности. Отметим, что подобный подход уже использован ранее. Так, Ания [29], успешно развивает идею о том, что ответственным за загадочную "суперионность" является локальное, флуктуирующее во времени изменение характера химической связи в твердых электролитах типа α-AgI. Уместно упомянуть, что одной из основ разработанного нами нереконструктивного механизма совместной диффузии атомов многовалентных металлов (со степенью окисления не ниже пяти) и кислорода, является положение об особой роли соизмеримости ковалентного и ионного вкладов в химическую связь данных металлов с кислородом, благодаря чему становится возможным феномен преимущественной, по сравнению с малозарядными катионами, диффузии Mo(VI), W(VI), V(V) и Nb(V) в солеподобных структурах [30, 31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изложенного можно сделать следующие основные выводы.

1. В ионных кристаллах или кристаллах с промежуточным типом связи существует "сильное" взаимодействие между электронной и ионной подсистемами.

2. Суть взаимодействия – изменение степени ионизации ионов и дефектов (изменение распределения электронной плотности на атомах и ионах окружающих дефект).

3. Ионы с измененной степенью ионизации находятся в возбужденном энергетическом состоянии.

4. Энергия миграции из возбужденного состояния меньше чем из основного, что приводит к увеличению подвижности носителей.

5. Модель качественно объясняет аномальный ход зависимостей транспортных свойств ряда соединений.

Рассмотренные эффекты, очевидно, малосущественны для транспортных процессов в матрицах с предельно большим различием концентраций ионных и электронных носителей – твердых электролитах, с одной стороны, и фазах с высокой степенью собственного электронного разупорядочения ($c_e = c_h$), с другой. В проводниках со смешанным типом проводимости увеличению подвижности ионов может способствовать присутствие компонентов (в том числе играющих роль примеси), склонных к изменению степени окисления. В оксидах с разупорядоченностью типа (3), (4) взаимодействие ионных дефектов (ионов) с электронами непосредственно связано с высокими концентрациями доминирующих дефектов.

В предложенной выше модели увеличение подвижности ионов при T = const представляется как результат взаимодействия ионной и электронной подсистем кристалла. Поскольку увеличение по-

движности обычно достигается повышением температуры, то изложенный механизм можно рассматривать как подпороговый по отношению к термическому возбуждению. В этом прослеживается определенная аналогия с известными представлениями о подпороговых механизмах генерации дефектов в полупроводниках и ионных кристаллах [32, 33]. Данные представления касаются протекания различных процессов (смещения атомов и ионов в междоузлия, ускоренное перемещение носителей) в результате взаимодействия между электронной и решеточной подсистемами в условиях, когда импульс электрона или фотона недостаточен для ударного смещения атома, т.е. меньше пороговой энергии смещения. Для ионных кристаллов известны ионизационные механизмы подпороговых явлений.

Так, согласно модели Варли, захват электрона или дырки изменяет зарядовое состояние одного или нескольких атомов, входящих в состав некоторого комплекса. В результате возникающего кулоновского отталкивания последний может диссоциировать с последующим диффузионным переносом ранее связанного дефекта [33]. В [34] отмечается, что вопрос конкретного механизма подобных явлений остается дискуссионным, но приводится ряд результатов, непосредственно указывающих на переход дефектов из относительно неподвижного в подвижное состояние в результате ионизации.

Одним из основных моментов предполагаемого нами механизма увеличения подвижности атомных и ионных носителей в оксидах является стремление иона (комплекса), участвующего во взаимодействии с электронами, изменить свою координацию (локальная перестройка координационных полиэдров). Тогда "дефектные" полиэдры, будучи возбужденными, могут играть роль активных центров для процессов, сопряженных с электронным обменом. В связи с этим интересны представления о роли перестройки координационных полиэдров в каталитических процессах [35, 36]. В частности, отмечено, что если TiO_2 нанести на SiO_2, то получим нехарактерные для рутила (октаэдрическая координация металла) тетраэдры $\{TiO_4\}$, при этом усиливается активность нанесенного катализатора [36]. В работе [36] приводятся и другие данные, подтверждающие роль перестройки координационных полиэдров в катализе. Так, каталитическую активность оксида γ-Al_2O_3 и отсутствие таковой у α-Al_2O_3 авторы связывают с наличием в структуре γ-модификации полиэдров двух типов – $\{AlO_4\}$ и $\{AlO_6\}$, причина активности CoO, распределенного по подложке SiO_2, аналогична – образование $\{CoO_4\}$ и $\{CoO_6\}$.

Авторы [36] также не приводят конкретного механизма, но отмечают, что рост каталитической активности вызван переходом $\{AO_4\} \longrightarrow \{AO_6\} + \Delta H$ (<0) – наличие тетраэдра ускоряет реакции, идущие через перенос заряда с молекулы реагирующего вещества на полиэдр. Нетрудно представить аналогичные превращения и при других способах активации электронной подсистемы, что и рассмотрено выше.

В этом плане показательна высокая каталитическая активность $NiMoO_4$, $CoMoO_4$ и $ZnMoO_4$. В структуре этих соединений Mo находится в тетраэдрах $\{MoO_4\}$, но в партнерстве с переходными металлами. Последние способствуют изменению электронной плотности на Mo, что приводит к облегченному, по сравнению с $CaMoO_4$ и его аналогами, возбуждению электронной подсистемы и росту каталитической активности.

Возвращаясь к явлениям переноса в оксидах, отметим, что эффекты, связанные с увеличением подвижности носителей в результате процессов (45), (46), вероятно, наиболее выражены для поликристаллов с развитой внутренней поверхностью, на которой облегчены образование и миграция носителей [30] и, что очень важно, почти всегда гарантирован быстрый обмен с кислородом газовой фазы. В связи с этим представляется важным, что согласно [30] реакции с участием MoO_3, зависимости $k_p(a_{O_2})$ для которых рассмотрены выше на примере синтеза $CdMoO_4$ и $PbMoO_4$ (рис. 1), протекают за счет зернограничной и поверхностной диффузии. Последняя, являясь лимитирующей стадией, осуществляется по механизму твердофазного растекания MoO_3 с образованием поверхностной адсорбционной фазы MoO_3(s) [30, 37]. Поэтому экстремальный ход указанных зависимостей, симбатный ходу зависимостей c_e, $c_h(a_{O_2})$, указывает на то, что взаимодействие ионной и электронной подсистем проявляется и играет важнейшую роль не только для объемных, но и для сугубо поверхностных кооперативных транспортных процессов, увеличивая, в частности, скорость самопроизвольного поверхностного диспергирования и распространен (твердофазного растекания) оксидов с низкой поверхностной энергией.

Наконец, нельзя не отметить, что рассмотренные в настоящей работе представления о зависимости подвижности носителей от степени их ионизации, являются неочевидными и требуют анализа применительно к твердым телам и, в частности, к оксидам. В то же время в электрохимии растворов подобная связь представляется хрестоматийной. Так, подвижности гидратированных ионов железа при 25°C составляют 53 и 68 для Fe^{2+} $Ом^{-1}$ $см^2$ и Fe^{3+} [38], различаясь в 1.3 раза.

Часть экспериментальных и теоретических результатов настоящей работы получена в ходе выполнения проектов Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 95-03-08997 и 98-03-32606), а также исследований по Про-

грамме "Университеты России" (код проекта 616). Основная часть рукописи была подготовлена в период научной стажировки в Университете Осло (Норвегия), в связи с чем автор благодарен Норвежскому Совету по научным исследованиям (Research Council of Norway) и Министерству образования Российской Федерации.

Написанию статьи во многом способствовали плодотворные дискуссии с профессором Пером Кофстадом (Университет Осло), научные труды которого сыграли огромную роль в подготовке специалистов по химии твердого тела в нашей стране.

Автор признателен доктору Франсуа Морину (Квебек, Канада) и профессору Леониду Резницкому (МГУ) за внимание и поддержку разрабатываемого подхода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
2. *Чеботин В.Н.* Химическая диффузия в твердом теле. М.: Наука, 1989. 305 с.
3. *Schmalzried H.* // Treatise on Solid State Chemistry. Reactivity of Solids. N. Y.; L.: Plenum Press, 1974. V. 4. P. 233.
4. *Wagner C.* // Progress in Solid State Chemistry. 1975. V. 10. Pt 10. P. 3.
5. *Monty C.* // Radiation Effects. 1983. V. 74. № 1–4. P. 29.
6. *Morin F.* // Solid State Ionics. 1984. V. 12. P. 407.
7. *Yoo H.-I., Schmalzried H., Martin M., Janek J.* // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1990. B. 168. S. 129.
8. *Yoo H.-I., Lee J.-H., Martin M. et al.* // Solid State Ionics. 1994. V. 67. P. 317.
9. *Lee K.-C., Yoo H.-I.* // 17th RISO Int. Symp. on Mater. Sc.: High Temp. Electrochemistry: Ceramics and metals. Proceedings / Ed. by F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderoth et al. Roskilde. Denmark, 1996. P. 345.
10. *Janek J., Martin M., Yoo H.-I.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1994. B. 98. № 5. S. 655.
11. *Нейман А.Я., Федорова Л.М., Афанасьев А.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 5. С. 811.
12. *Syngheiser L., Auer W.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1977. B. 81. S. 1167.
13. *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 386 с.
14. *Rovner L.H.* // Ph. D. Thesis. Cornell University, 1966.
15. *Lloyd I., Bowen H.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 12. P. 744.
16. *Duclot M., Deportes C.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 30. P. 231.
17. *Holscher U., Schmalzried H.* // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1984. B. 139. № 1. S. 69.
18. *Weppner W.* // Solid State Electrochemistry / Ed. by P.G. Bruce. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. P. 199–228.
19. *Van Wood E., Hartman N., Austin A., Verber C.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 2. P. 1118.
20. *Нейман А.Я.* Дис. ... д-ра хим. наук. Свердловск: Ин-т электрохимии УрО АН СССР, 1989. 345 с.
21. Поляроны / Сб. статей под ред. Ю.М. Фирсова. М.: Наука, 1975. 423 с.
22. *Драбкин И.А., Мойжес Б.Я.* // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 287.
23. *Реми Г.* Курс неорганической химии. Т. 2. М.: Мир, 1966. С. 314.
24. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена и вольфрама. М.: Наука, 1974. 232 с.
25. *Ziolkovskii J., Dziembai L.* // J. Solid State Chem. 1985. V. 57. № 3. P. 291.
26. *Brown I.D., Shannon R.D.* // Acta Cryst. 1973. V. A29. № 3. P. 266.
27. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
28. *Резницкий Л.А.* Химическая связь и превращения оксидов. М.: Изд-во МГУ, 1991. 168 с.
29. *Aniya M.* // Solid State Ionics. 1994. V. 70/71. P. 673.
30. *Neiman A.Ya.* // Ibid. 1996. V. 83. P. 263.
31. *Нейман А.Я., Анимица И.Е., Городецкая И.Э.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 242.
32. *Корбетт Дж., Буржуэн Ж.* // Точечные дефекты в твердых телах / Сб. статей. Пер. с англ. под ред. Б.В. Болтакса. М.: Мир, 1979. С. 9.
33. *Ланг Д.* // Там же. С. 187.
34. *Мильвидский М.Г., Освенский В.Б.* Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М.: Металлургия, 1985. 160 с.
35. *Резницкий Л.А.* Калориметрия твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1981. 184 с.
36. *Резницкий Л.А.* // Химическая термодинамика и равновесия (Итоги науки и техники). М., 1984. Вып. 6. С. 3.
37. *Нейман А., Гусева А.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 11. С. 1388.
38. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 7 / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. С. 116.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 401–414

УДК 546.631'121.13:[539.193+536.75+541.6]

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ СКАНДИЯ

© 1999 г. Л. В. Гурвич, Ю. С. Ежов, Е. Л. Осина, Е. А. Шенявская

Российская академия наук, Термоцентр им. В.П. Глушко, Москва

Поступила в редакцию 26.05.98 г.

Проанализированы экспериментальные данные о молекулярных постоянных моно-, ди- и тригалогенидов скандия, а также гексагалогенидов дискандия. Рассмотрены закономерности строения молекул. Оценены значения молекулярных постоянных и рассчитаны термодинамические свойства всех указанных галогенидов скандия.

Галогениды скандия, в особенности их иодиды, играют важную роль в технологических процессах получения высокочистых веществ и конструкционных материалов, содержащих производные скандия (оксид, карбид и т.п.). Надежные и точные величины молекулярных постоянных галогенидов скандия в существенной степени определяют точность расчета состава пара над галогенсодержащими твердыми фазами. Однако до сих пор в литературе отсутствует полная информация о строении соответствующих молекул. Более того, из данных масс-спектрометрических исследований следует, что пар над твердой фазой трииодида скандия при 850–950 K содержит большое количество димерных молекул, экспериментальная структурная информация о которых в литературе до начала наших работ отсутствовала. Для определения величин молекулярных постоянных, необходимых для расчета термодинамических свойств методами статистической термодинамики, нами было выполнено комплексное исследование строения молекул галогенидов скандия, результаты которого обсуждаются в настоящей работе. Вместе с литературными данными они положены в основу оценок молекулярных постоянных всех галогенидов скандия.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ГАЛОГЕНИДОВ СКАНДИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ)

Моногалогениды

ScF. В электронном спектре испускания и поглощения ScF наблюдались шесть синглетных и одна интеркомбинационная системы полос, связанных с основным состоянием: $B^1\Pi$, $C^1\Sigma$, $D^1\Pi$, $^1\Pi$, $^1\Pi$, $^1\Pi$, $c^3\Sigma - X^1\Sigma$ [1–9], четыре триплетных перехода, связанных с $a^3\Delta$-состоянием: $^3\Phi$, $g^3\Delta$, $d^3\Phi$, $b^3\Pi - a^3\Delta$ [10–12] и интенсивная система $^3\Pi - b^3\Pi$ [10, 11]. Три синглетные системы, связанных с $A^1\Delta$-состоянием: $^1\Delta$, $F^1\Phi$, $E^1\Delta - A^1\Delta$ [11, 13, 14], наблюдались только в спектрах испускания и флуоресценции. Исследование спектра молекулы ScF, изолированной в низкотемпературных матрицах показало, что основным является состояние $X^1\Sigma$ [15].

Исследования спектров флуоресценции, возбуждаемых линиями Ar^+-и Kr^+-лазеров [11], и спектра испускания [7, 8, 12] в ИК-области (4000–12000 $см^{-1}$) позволили определить энергии низколежащих состояний $a^3\Delta$, $A^1\Delta$, $b^3\Pi$, $c^3\Sigma$ и $B^1\Pi$ на основании анализа электронных переходов $E^1\Pi - A^1\Delta$, $a^3\Delta_{1,2}$, $b^3\Pi_1$ и $^3\Pi_{0,1} - a^3\Delta_{1,2}$, $b^3\Pi_{0,1}$ [11, 12], а также $B^1\Pi - X^1\Sigma$ и $c^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ [8]. Теоретические расчеты ScF в работах [16–19] подтвердили результаты экспериментальных исследований.

ScCl. В электронном спектре испускания монохлорида скандия наблюдались шесть синглетных систем полос, связанных с основным состоянием: (4) $^1\Pi$, (4) $^1\Sigma$, (3) $^1\Pi$, $D^1\Pi$, $C^1\Sigma$, $B^1\Pi - X^1\Sigma$ [9, 20–22] и два триплетных перехода: $^3\Delta - a^3\Delta$ и $^3\Phi - a^3\Delta$ [9, 20, 23]. В спектре лазерного возбуждения [24] обнаружены только синглетные переходы, связанные с основным состоянием. В спектрах флуоресценции, возбуждаемой лазерными линиями [25–27], проанализированы переходы (3) $^1\Pi - B^1\Pi$ [26], (3) $^1\Pi - b^3\Pi$ [25, 27], (3) $^1\Pi - a^3\Delta$ [25], (3) $^1\Pi - A^1\Delta$ [25, 27], (3) $^1\Sigma - B^1\Pi$ [27]. В работе [19] приведены результаты теоретического расчета электронных состояний $X^1\Sigma$ и $a^3\Delta$ монохлорида скандия с использованием различных методов (см. ниже).

ScBr. В спектре лазерного возбуждения продуктов реакции атомов Sc с бромом наблюдались две системы полос, отнесенных авторами к переходам на основное состояние молекулы ScBr [24]. Однако результаты теоретического расчета [19] (молекулярные постоянные ScBr в состояниях $X^1\Sigma$ и $a^3\Delta$) и закономерности изменения молекулярных постоянных в ряду монофторид–монохлорид–моноиодид скандия, выявленные в настоящей работе, позволяют утверждать, что это отнесение ошибочно. Мы считаем, что экспериментальные данные для монобромида скандия отсутствуют.

Таблица 1. Молекулярные постоянные моногалогенидов скандия ($см^{-1}$)

Состояние[a]	T_e	w_e	$w_e x_e$	$B_e \times 10$	$a_1 \times 10^3$	$D_e \times 10^7$	R_e, пм
			$^{45}Sc^{19}F$				
$X_1\Sigma$	0	735.00	3.604	3.9514[b]	2.638	4.62[c]	178.73
$a^3\Delta_1$	1954	649.3	3.17[d]	3.623	2.58[e]	4.0[f]	186.66
$a^3\Delta_2$	2011.4	649.3	3.17[g]	3.665	2.57[h]	5.0[f]	185.59
$a^3\Delta_3$	2168	649.3	3.16	3.706	2.58	–	184.56
$A^1\Delta$	4586.61	645.53	3.101[i]	3.6486	2.53[k]	4.68[f]	186.00
$b^3\Pi_0$	6312						
$b^3\Pi_1$	6360	590	–	3.6496[f]	–	4.72[f]	185.98[f]
$b^3\Pi_2$	6407						
$c^3\Sigma$	9457.01	590.311	3.913	3.4540	2.158	4.50[g]	191.17
$B^1\Pi$	9555.68	593.063	1.376[l]	3.469[m]	2.296[m, n]	4.659[m, n]	191.81
$C^1\Sigma$	16164.5	589.6	2.64	3.473	2.4	4.806[g]	190.65
$d^3\Phi$	17328.6	570.4	2.96	3.511[o]			189.61
$e^3\Delta$	19139	556.6	3.00				
$D^1\Pi$	20383.4	622.506	3.91	3.636	3.36	5.0	186.32
$E^1\Delta$	22178.8	588.51	4.23	3.53526	3.134	5.8	188.96
$F^1\Phi$	22961.9	618	2.6	3.6385	3.7	4.96	186.26
			$^{45}Sc^{37}Cl$				
$X_1\Sigma$	0	447.523	1.6704	1.72309	0.868	1.029	223.024
$a^3\Delta$	975[b]	398.3	1.36	1.58463[c]	–	1.003[c]	232.563[e]
$b^3\Pi$	3510[d]	382[e]	–	1.556[c]	–	–	234.7[c]
$A^1\Delta$	3560	380[e]	–	1.56908	0.706	1.00[c]	233.71
$c^3\Sigma$	5385.04	367.712	1.2983	1.55523	0.8117	1.113	234.75
$B^1\Pi$	6020.54	381.793	1.3725	1.55114	0.7882	1.03	235.06
$C^1\Sigma$	12431.2	373.9	0.9	1.57804	0.7904	1.107	233.05
$d^3\Phi$	13560	356[e]	–	1.5096[c]	–	1.12	238.27[c]
$e^3\Delta$	14085	355.9	2.18	1.5189[c]	–	1.11	237.54[c]
$D^1\Pi$	17611.6	374.3	2.3	1.551[c]	–	1.1	235.07[c]
$I^1\Pi$	21518.9	374.19	2.1	1.569	–	1.25	233.7[c]
			$^{45}Sc^{79}Br$				
$X_1\Sigma$	0	330[b]	0.89[c]	1.04[d]	0.38[e]	0.4[f]	238[b]
$a^3\Delta$	670(100)						
$b^3\Pi$	2820(20)						
$A^1\Delta$	3210(20)						
$c^3\Sigma$	4460(30)						
$b^3\Delta$	5220(50)						
$C^1\Sigma$	11700(5)						

Таблица 1. (Окончание)

Состояние[a]	T_e	w_e	w_ex_e	$B_e \times 10$	$a_1 \times 10^3$	$D_e \times 10^7$	R_e, пм
			$^{45}Sc^{127}I$				
$X_1\Sigma$	0	277.00	0.785	0.7466	0.288	0.21[b]	260.80
$a^3\Delta$	359.66	250.4	0.675	0.69358	0.255	0.212	270.59
$b^3\Pi_1$	2124.90	244.6	0.55	0.68788	0.295	0.24	271.71
$A^1\Delta$	2868.93	248.82[c]	–	0.68745	0.21	0.21[b]	271.79
$c^3\Sigma$	3525	236[c]					
$B^1\Pi$	4410.08	242.17[c]	–	0.68565	0.25	0.219[b]	272.15
$C^1\Sigma$	11000.6[b]	–	–	0.69570[b]	0.2123[b]	–	270.17[b]
$e^3\Delta$	11342.3	230.07	0.68				

Примечание. Ниже все величины даны в $см^{-1}$, номера уравнений цитированы по [68].

ScF: [a] T 20000 25000 30000 35000 40000

p 8 25 26 25 15

[b] $w_ey_e = 0.0062$; [c] $b = -4 \times 10^{-10}$; [d] $w_ey_e = 0.009$; [e] $a_2 = 1.1 \times 10^{-3}$; [f] постоянная для уровня $v = 0$; [g] $w_ey_e = 0.009$; [h] $a_2 = 0.7 \times 10^{-3}$; [i] $w_ey_e = 0.0068$; [k] $a_2 = 0.6 \times 10^{-3}$; [l] $w_ey_e = -0.121$, $w_ez_e = 0.447 \times 10^{-2}$; [m] постоянная для e-уровня; [n] $a_2 = -4.6 \times 10^{-6}$; [o] B_0

ScCl: [a] T 20000 25000 30000 35000

p 15 30 30 25

[b] вычислено из T_0 ($a^3\Delta_1$) = 882 и A = 34; [c] приведена постоянная для уровня $v = 0$; [d] вычислено из T_0 ($b^3\Pi$) = 3430 и A = 47; [e] $\Delta G_{1/2}$

ScBr: [a] T 15000 20000 25000 30000 35000

p 24 25 25 25 18

[b] оценка (см. текст); [c] вычислено по уравнению (1.67) и принятой энергии диссоциации; [d, e] и [f] – расчет по уравнениям (1.38), (1.69) и (1.68) соответственно.

ScI: [a] T 15000 20000 25000 30000 35000

p 25 25 25 25 11

[b] постоянная для $v = 0$; [c] $\Delta G_{1/2}$.

ScI. Исследованы спектры поглощения, испускания и лазерной флуоресценции моноиодида скандия [28–30]. В спектрах флуоресценции, возбуждаемой лазерными линиями [28–30], проанализированы переходы из верхнего состояния $^1\Pi$ на состояния $X^1\Sigma$, $a^3\Delta$, $b^3\Pi$, $A^1\Delta$, $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma$ и из всех компонент триплетного $^3\Pi$-состояния на состояния $a^3\Delta$, $b^3\Pi$, $A^1\Delta$, $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma$. Кроме того, в спектре испускания в ИК-области обнаружены триплетный переход с неразрешенной вращательной структурой и хорошо разрешенные полосы синглетных переходов $B^1\Pi - X^1\Sigma$ и $C^1\Sigma - X^1\Sigma$. Следует отметить, что спектр лазерного возбуждения, наблюдавшийся в работе [24], отличается от зарегистрированного в [28] и, по всей вероятности, не относится к моноиодиду скандия. Полученные данные приведены в табл. 1.

Дигалогениды

В литературе имеются только результаты экспериментальных исследований $ScГ_2$ методами ЭПР и ИК-спектроскопии в матрицах инертных газов. На основе анализа спектров ЭПР в различных матрицах авторы [31, 32] пришли к выводу, что наиболее вероятной для ScF_2, $ScCl_2$ и $ScBr_2$ является нелинейная конфигурация, хотя для различных матриц результаты отличаются. Авторы также предположили, что основным электронным состоянием дифторида и дихлорида скандия является $^2\Delta$-состояние. При исследовании ИК-спектров молекул ScF_2 [33, 34] и $ScCl_2$ [35, 36] в аргоновой матрице были измерены значения антисимметричных частот колебаний, $\nu_3(E)$ (см. табл. 2),

Таблица 2. Значения молекулярных постоянных, принятые для расчета функций ScF_2, ScF_3, $ScCl_2$, $ScCl_3$, $ScBr_3$, ScI_2, ScI_3

Молекула	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	$I_AI_BI_C$
ScF_2	640	130(2)	710*	–	20.9
ScF_3	590*	160*	732(2)*	165(2)*	84×10^2
$ScCl_2$	330	100(2)	466*	–	60
$ScCl_3$	338	120	472(2)*	105(2)	18×10^4
$ScBr_2$	210	75(2)	360	–	153
$ScBr_3$	207	115	379(2)*	66(2)	3.1×10^6
ScI_2	130	60	270	–	278
ScI_3	125*	105*	266(2)*	40(2)*	2.0×10^7

Примечание. Для $МГ_2$ приведено значение $I \times 10^{-39}$ г $см^2$; для $МГ_3$ – $I \times 10^{-117}$ г $см^6$; частоты с погрешностью 0.1ν – в $см^{-1}$; средняя погрешность произведения моментов инерции – 6%; звездочкой отмечены экспериментальные значения частот (см. текст).

Таблица 3. Параметры геометрической конфигурации {R(ScГ)}, постоянные Кориолиса (ζ_3), средние энергии связи {E(ScГ)} и силовые постоянные тригалогенидов скандия $ScГ_3$

Г	R(ScГ)	E(ScГ)	f_r	f_α	f_{rr}	$-f_{\alpha\alpha}$	$-f_{r\alpha}$	$\zeta_3 \times 10^2$
F	184.7(5)	628(5)	368(10)	4.8(3)	11(3)	2.4(2)	0.3(1)	42(5)
Cl	226(2)	470(4)	222(9)	3.0(3)	8(2)	1.5(2)	0.2(1)	59(5)
Br	241(2)	382(5)	190(8)	2.7(3)	6(1)	1.3(5)	1.5(5)	74(5)
I	262(1)	337(5)	110(4)	2.0(2)	2(6)	1.0(3)	3(1)	80(5)

Примечание. Межъядерные расстояния – в пм; E(ScГ) – в кДж/моль; силовые постоянные – в Н/м.

однако, установить симметрию геометрической конфигурации не удалось. Спектр ScI_2 не наблюдался.

Тригалогениды

Тригалогениды изучены наиболее детально среди многоатомных галогенидов скандия.

ScF_3. Строение молекулы трифторида скандия исследовано методом газовой электронографии (ЭГ) в работах [37–39]. Однако полученные данные не согласуются друг с другом. Так, авторы [37] и [39] пришли к выводу о симметрии D_{3h} геометрической конфигурации ScF_3, в то же время в [38] рекомендуется симметрия C_{3v}. Более того, различие в величине основного структурного параметра R(ScF) далеко выходит за пределы погрешностей (192.6(5) пм [37, 38] и 184.7(5) пм [39]).

В работе [40] исследовано поведение молекулярного пучка трифторида скандия в неоднородном электрическом поле и обнаружено у молекул ScF_3 наличие дипольного момента, что могло свидетельствовать о пирамидальной геометрической конфигурации. Результаты исследования ИК-спектров трифторида скандия в матрицах [41, 42] привели к выводу о плоской конфигурации молекулы ScF_3. Квантово-механические расчеты ScF_3 [43, 44] также свидетельствуют о D_{3h}-симметрии геометрической конфигурации молекулы ScF_3. При исследовании ИК-спектров [41, 42, 45], квантово-механических расчетах [43, 44] и методом ЭГ [39] определены величины всех частот колебаний трифторида скандия. Полученные частоты в основном согласуются друг с другом, за исключением частоты неплоского колебания, для которой получены значения ($см^{-1}$): 115 [44], 105 [42], 120 [41], 130 [45] и 151 $см^{-1}$ [39].

$ScCl_3$, $ScBr_3$. Расчет параметров и симметрии геометрической конфигурации $ScCl_3$ методом самосогласованного поля (ССП) также приводит к плоской равновесной конфигурации [46]. Авторы работы [45] исследовали ИК-спектры трихлорида и трибромида скандия в газовой фазе и измерили частоту $\nu_3(E)$ (см. табл. 2). В [36] измерена та же частота в аргоновой матрице, при этом частота симметричного колебания не была зарегистрирована, что может свидетельствовать о D_{3h}-симметрии молекул.

ScI_3. Недавно методом газовой электронографии изучено строение молекулы трииодида скандия [47, 48]. Установлено, что геометрическая конфигурация молекулы ScI_3 принадлежит к группе симметрии D_{3h} и рассчитаны частоты колебательного спектра. Полный набор частот ScI_3 получен в работе [48] в результате совместной обработки электронографических [47] и спектральных [49, 50] данных. При этом для частоты $\nu_2(ScI_3)$ получено значение 105 $см^{-1}$ [48]. Таким образом, полные наборы частот и величины межъядерных расстояний определены только для молекул трифторида и трииодида скандия. Для остальных тригалогенидов экспериментально определены лишь значения антисимметричной частоты [35, 36, 45, 49], при этом в работе [45] эти частоты измерены в газовой фазе. Важно отметить, что величина матричного сдвига составляет для $\nu_3(E)$ 2–5 $см^{-1}$.

Экспериментальные значения частот тригалогенидов скандия приведены в табл. 2, а величины межъядерных расстояний – в табл. 3

Гексагалогениды дискандия

Строение молекул димеров трифторида и трииодида скандия изучалось методами ИК-спектроскопии в матрице и в растворе, а также методом газовой электронографии.

Sc_2F_6. Авторами работы [41] в ИК-спектре в матрице измерены четыре валентные и две деформационные частоты молекулы Sc_2F_6. Количество и интенсивности частот соответствовали D_{2h}-симметрии равновесной геометрической конфигурации молекулы.

Sc_2I_6. В [50] исследован ИК-спектр гексаиодида дискандия в растворе бензола и измерены значения валентных частот, количество и интенсивность которых соответствуют D_{2h}-симметрии геометрической конфигурации. Этот вывод согласуется с результатами предварительного электронографического исследования строения молекул, содержащихся в газовой фазе при T = 1050 K [47]. Экспериментальные данные [50] позволили

авторам [48] определить полный набор частот и параметров геометрической конфигурации молекулы Sc_2I_6. (Модель молекулы показана на рис. 1; см. табл. 4.)

Для остальных молекул этого типа структурная информация отсутствует.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Для анализа особенностей строения молекул исследователями часто используются корреляции между характеристиками химической связи (энергия связи, дипольный момент и т.п.) и значениями силовой постоянной (f_n). Другим направлением использования силовых постоянных является оценка молекулярных постоянных (в основном частот колебательного спектра). Однако очень часто при этом используются значения силовых постоянных, полученные с дополнительными не всегда обоснованными предположениями относительно силового поля. Кроме того, используются величины без оценки их погрешностей, что делает такой анализ в лучшем случае только качественным (см. [51, 52]).

Недавно на основе только экспериментальных данных для молекул типа $МГ_n$ были рассчитаны полные наборы силовых постоянных и оценены их погрешности [53–57]. Это позволило установить различные закономерности, которые на количественном уровне могут быть весьма полезны как для экспертного анализа имеющейся информации о строении галогенидов различных элементов, так и для оценки неизвестных величин молекулярных постоянных.

Систематическое исследование спектров моногалогенидов скандия позволяет проследить изменение электронной структуры молекул в зависимости от лиганда. Следует отметить, что подобной информации для других рядов галогенидов пока не существует. На рис. 2 приведена система электронных состояний моногалогенидов скандия, соответствующих конфигурациям σ_{4s}^2 ($X^1\Sigma$) и $3d\sigma_{4s}$. Нетрудно видеть, что наблюдается систематическое понижение центра тяжести конфигурации $3d\sigma_{4s}$ в ряду ScF–ScCl–ScI. При этом интервал между состояниями $A^1\Delta$ и $a^3\Delta$ сохраняется практически неизменным и приблизительно равным разности энергий $a^1D(3d4s)$- и $a^3D(3d4s)$-уровней Sc^+, которая характеризует спин-орбитальное взаимодействие d-электрона в свободном однозарядном ионе скандия. С позиции теории поля лигандов, согласно которой, молекулы рассматриваются как $Sc^+Г^-$, это свидетельствует о том, что поле лиганда практически не влияет на глубокие оболочки иона скандия. Понижение энергий не может быть объяснено только увеличением межъядерных расстояний, как предлагается, например, со-

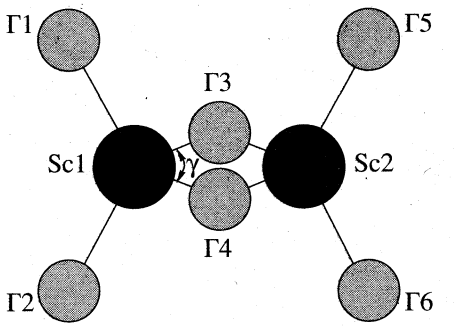


Рис. 1. Модель молекулы гексагалогенида дискандия.

отношением Шифрина ($T_ir_i = T_jr_j$) или более сложной зависимостью от межъядерных расстояний в теории поля лигандов. По всей вероятности, уменьшение протяженности конфигураций ds (14230–11450–10600 $см^{-1}$), а также расщепления между центрами тяжести конфигураций ds и s^2 свидетельствует о существенном изменении эффективного заряда лиганда в ряду ScF–ScCl–ScI.

Для экспертного анализа имеющейся структурной информации наиболее эффективно могут быть использованы:

Таблица 4. Значения молекулярных постоянных, принятые для расчета функций димерных молекул ($I_AI_BI_C$ – в 10^{-117} $г^3$ $см^6$; ν_i – в $см^{-1}$)

ν_i	Sc_2F_6	Sc_2Cl_6	Sc_2Br_6	Sc_2I_6
ν_1	745	490	400	330
ν_2	715	485	395	300
ν_3	710	480	390	295
ν_4	685	465	360	285
ν_5	565	410	330	265
ν_6	535	390	315	225
ν_7	525	360	225	145
ν_8	485	305	195	125
ν_9	430	225	140	110
ν_{10}	425	210	135	100
ν_{11}	325	175	115	90
ν_{12}	250	138	95	77
ν_{13}	245	130	90	75
ν_{14}	220	125	85	70
ν_{15}	175	105	65	55
ν_{16}	150	80	55	45
ν_{17}	125	70	45	35
ν_{18}	120	65	40	30
$I_AI_BI_C$	47×10^4	79×10^5	11×10^7	7×10^8

Примечание. Средняя погрешность частот составляет 0.1ν; произведений моментов инерции – 6%.

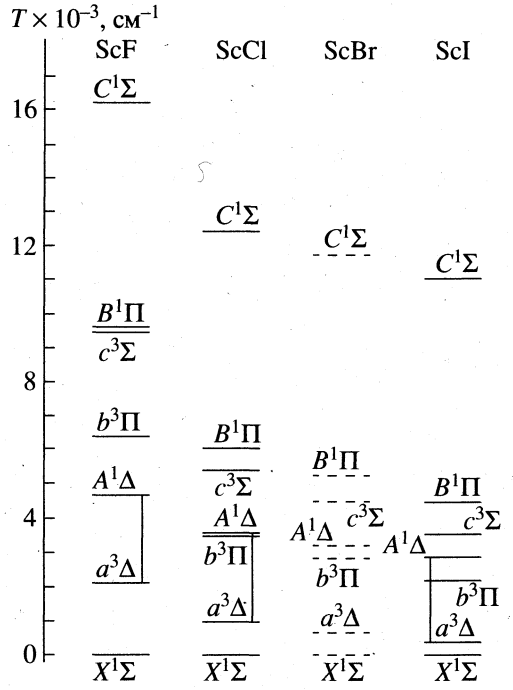


Рис. 2. Энергии и типы электронных состояний моногалогенидов скандия (см. текст).

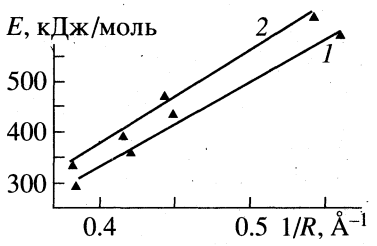


Рис. 3. Зависимости средней энергии разрыва связи E(ScГ) от межъядерного расстояния R(ScГ) (уравнение (3)) для моно- (*1*) и тригалогенидов (*2*) скандия.

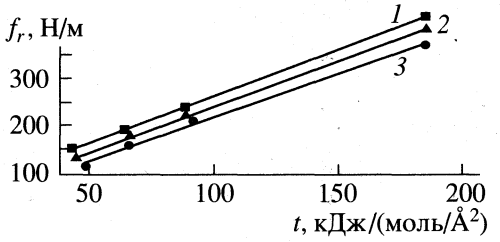


Рис. 4. Зависимости валентной силовой постоянной (fr) от средней энергии разрыва связи и межъядерного расстояния (уравнение (5)) для моно- (*1*), ди- (*2*) и тригалогенидов (*3*) скандия.

– системы силовых постоянных (например, отношения f_n/f_r, см. [54–56]) как дополнительная информация для оценки f_n (здесь и далее f_r – валентная силовая постоянная, а f_n – любая другая);

– зависимости между различными по физической сущности и методам получения параметрами, характеризующими строение молекулы.

Среди последних следует отметить как наиболее полезные для указанных целей следующие (см. подробнее [53–57]):

а) зависимость между межъядерными расстояниями R(МГ) [53]:

$$\Delta R(\text{ГГ}') = R(\text{МГ}) - R(\text{МГ}') = \text{const}, \quad (1)$$

где М – центральный атом (металл); Г и Г' – галогены. (В работе [53] было показано, что для большого числа как непереходных, так и переходных металлов разности (1) имеют значения (в пм): ΔR(ClF) = 41 (1), ΔR(BrCl) = 15.5 (5), ΔR(IBr) = 20.4 (5));

б) для многих галогенидов типа $МГ_n$ [54–57], особенно в рядах MI_n–MCl_n, наблюдается линейная зависимость валентной силовой постоянной (f_r) от обратного куба расстояния металл–галоген (R):

$$f_r = a(R^{-3}) + b; \quad (2)$$

в) в этом же ряду молекул наблюдается линейная зависимость средней энергии разрыва связи (E) от обратной величины R [55, 56]:

$$E = f(R^{-1}) + g, \quad (3)$$

где величина E для молекул $МГ_n$ рассчитывается по уравнению:

$$E = \Delta_f H^\circ(\Gamma) + \{\Delta_f H^\circ(\text{М}) - \Delta_f H^\circ(\text{МГ}_n)\}/n, \quad (4)$$

где $\Delta_f H^\circ()$ – энтальпии образования при 0 K;

г) для всего ряда фторид–иодид для данного центрального атома наблюдается линейная зависимость валентной силовой постоянной от параметра, связанного с E и R:

$$f_r = cE(R^{-2}) + d = c(t) + d \quad (5)$$

(Константы a, b, f, g, c, d в уравнениях (2), (3), (5) зависят от типа центрального атома и числа атомов галогена в молекуле.)

Следует отметить, что уравнение (5) с погрешностью, близкой к погрешности экспериментальных точек, описывает совокупность валентных силовых постоянных, межъядерных расстояний и средних энергий разрыва связи. Важно, что эта зависимость наблюдается для всего ряда фторид–иодид для всех типов галогенидов. Графики функций (3) и (5) для галогенидов скандия приведены на рис. 3 и рис. 4. Анализ данных [53–57] показывает, что зависимости (1)–(3) и (5) являются общими для галогенидов типа $МГ_n$ и справедливы при погрешностях величин: δf = 1–2 Н/м; δE = = 5 кДж/моль и δR = 0.5–1 пм, которые являются, по-видимому, нижней границей. Для молекул типа $МГ_3(D_{3h})$ существуют, кроме того, соотношения (обозначения и обоснование см. [55])

$$f'_{r\alpha} = -2f_{r\alpha}, \quad f_\alpha = -2f_{\alpha\alpha}, \quad (6)$$

которые существенно уменьшают число различных силовых постоянных и облегчают расчет всех постоянных валентного силового поля.

ВЫБОР И ОЦЕНКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ

В табл. 1 представлены молекулярные постоянные моногалогенидов скандия. Молекулярные постоянные ScF в основном $X^1\Sigma$-, а также в $B^1\Pi$-, $a^3\Delta$-, $b^3\Pi$- и $A^1\Delta$-состояниях приняты по данным работы [11], в которой была получена обширная информация о колебательных уровнях этих состояний. Остальные постоянные взяты из [7, 8, 11–13]. Молекулярные постоянные монохлорида скандия в состояниях $X^1\Sigma$ и $B^1\Pi$ приняты по данным [22, 27], полученным при совместной обработке результатов для систем полос $B^1\Pi$–$X^1\Sigma$ изотопных молекул $Sc^{35}Ck$ и $Sc^{37}Cl$. Энергия $a^3\Delta_1$-состояния принята по данным [25]. (Значение ее близко к рассчитанному по методу CPF+Rel в [19].) Постоянные для состояний $a^3\Delta$, $b^3\Pi$ и $A^1\Delta$ приняты по данным [23, 27]. Остальные постоянные ScCl взяты из работ [9, 20, 21, 23, 27].

Для молекулы ScBr значение постоянной w_e в основном состоянии $X^1\Sigma$ принято на основании результатов расчета [19]. Межъядерное расстояние оценено на основании отмеченных выше закономерностей изменения постоянных в ряду фторид–хлорид–иодид. Остальные постоянные рассчитаны по известным соотношениям Кратцера и Пекириса.

Для моноиодида скандия молекулярные постоянные в состояниях $X^1\Sigma$, $a^3\Delta$, $b^3\Pi$, $A^1\Delta$ и $B^1\Pi$ получены на основании анализа вращательной структуры флуоресцентных полос [29, 30], а постоянные в состояниях $C^1\Sigma$ и $e^3\Delta$ – в результате анализа, полученного нами недавно спектра испускания в ИК-области.

Для расчета термодинамических функций использованы значения энергии диссоциации 49600(850) [58], 36700(1500) [19], 30700(2000) [19] и 24700(400) $см^{-1}$ [59] для ScF, ScCl, ScBr и ScI соответственно.

Основной проблемой при рекомендации молекулярных постоянных для расчетов термодинамических функций соединений с незаполненными *d*- и *f*-оболочками является оценка энергий низколежащих электронных состояний. В данном случае благодаря детальным исследованиям спектров ScF, ScCl и ScI этой проблемы не существует. Представленные на рис. 2 низколежащие состояния моногалогенидов скандия соответствуют конфигурациям σ_{4s}^2 ($X^1\Sigma$) и $3d\sigma_{4s}$. Энергии состояний ScBr этой группы (обозначены пунктирными линиями) оценены интерполяцией соответствующих значений ScCl и ScI.

Сопоставление экспериментальных данных с результатами расчета ab initio Лангоффа и Баушлихера [19] позволяет утверждать, что все электронные состояния ScF до 20000 $см^{-1}$ известны. Однако данные для возбужденных состояний моногалогенидов неполные, и для корректного расчета функций была выполнена оценка энергий ненаблюдавшихся состояний. Оценка основывалась на аналогии электронных структур моногалогенидов, что следует из обширных экспериментальных, а также теоретических данных для ScF, ScCl и ScI. В работе [19] рассмотрены фторид, хлорид и бромид скандия и представлены доминирующие конфигурации для всех рассчитанных состояний ScF. Согласно расчету [19], состояния ScF связаны со сверхконфигурациями σ_{4s}^2, $3d\sigma_{4s}$, $3d^2$, $\sigma_{4s}4p$ и $3d4p$. Суммарный статистический вес конфигураций $3d^2$, $\sigma_{4s}4p$ и $3d4p$ ($\Sigma = 107$) за вычетом статистического веса наблюдавшихся состояний распределен равномерно от нижнего предела (энергия последнего состояния, приведенного в табл. 1) до верхнего (40000, 36500, 36000 и 34500 $см^{-1}$ для ScF, ScCl, ScBr и ScI соответственно). В табл. 1 эти состояния представлены в виде термов при фиксированных энергиях (T) с соответствующим статистическим весом (p).

Используя уравнение (1) и экспериментальные значения R(ScF) и R(ScI) в молекулах соответствующих тригалогенидов, нетрудно установить, что только значение R(ScF) = 184.7 пм удовлетворяет закономерности изменения межъядерных расстояний в ряду трифторид–триодид, и рассчитать величины R(ScCl) = 226(2) пм и R(ScBr) = 241(2) пм в молекулах трихлорида и трибромида скандия. Таким образом, данные [38] ошибочны, что согласуется с выводами авторов теоретических расчетов [45, 46, 60]. В соответствии с этим и результатами экспериментальных исследований методами ЭГ [39] и ИК-спектроскопии [41,42], принимается, что геометрическая конфигурация трифторида скандия имеет симметрию D_{3h}. На основании результатов квантово-химического [46] и полуэмпирического [61] расчетов можно с уверенностью полагать, что и трихлорид, и трибромид скандия имеют также плоскую геометрическую конфигурацию. Анализ систем полного набора силовых постоянных валентного силового поля, рассчитанных по методике, описанных в [55, 62], показывает, что величина $\nu_2 = 151(16)$ $см^{-1}$ в молекуле трифторида скандия, рекомендованная в [39], является более корректной. (Силовые постоянные рассчитывались с учетом равенств (6) и связи величины постоянной кориолисова взаимодействия ζ_3 с силовой постоянной F_{34} (см. подробнее [55]).) Средние коэффициенты отношений f_n/f_r, полученные для трифторида и триодида, в пределах погрешностей согласующихся друг с другом, было использованы вместе с экспериментальными величинами

Таблица 5. Межъядерные расстояния (пм), валентные силовые постоянные (Н/м) и средние энергии разрыва связи (кДж/моль) для моно-, ди- и тригалогенидов скандия

Параметр	ScF_n	$ScCl_n$	$ScBr_n$	ScI_n
		$n = 1$		
R(ScГ)	178.73(5)	223.0(4)	238(2)	260.77(2)
f_r	425.04(9)	234.13(8)	184.6(9)	150.1(8)
E(ScГ)	590(15)	435(10)	365(15)	300(5)
		$n = 2$		
R(ScГ)	[182(1)]	[224(1)]	[240(1)]	[261(1)]
f_r	383(5)	220(5)	180(9)	[142(8)]
E(ScГ)	[605(15)]	[455(10)]	[375(15)]	[320(15)]
		$n = 3$		
R(ScГ)	184.7(5)	[226(2)]	[241(2)]	262(1)
f_r	368(9)	193(8)	161(6)	110(4)
E(ScГ)	629(5)	470(5)	382(5)	337(5)

Примечание. В круглых скобках указана погрешность; оцененные значения приведены в квадратных скобках.

$\nu_3(E)$ для расчета всех частот трибромида и трихлорида скандия. При этом валентная силовая постоянная f_r для трихлорида и трибромида вычислялась по уравнению (2). Полученные наборы молекулярных постоянных тригалогенидов скандия приведены в табл. 2. Использованные для их расчета постоянные приведены в табл. 3. В соответствии с результатами квантово-химических расчетов [45, 46, 60], статистический вес основного электронного состояния тригалогенидов скандия принят равным 1.

Найденная в [43, 48] симметрия молекулы $Sc_2I_6(D_{2h})$ такая же, как и в других галогенидах этого типа [63, 64] (рис. 1). Разность величин межъядерных расстояний r(ScI1) и r(ScI3), равная 13(2) пм, близка к соответствующей величине в W_2Cl_6 (δr = 11(1) пм [64]) и меньше, чем в галогенидах алюминия, галлия и железа (δr = 20(1) пм [63]). Расстояние r(ScSc) несколько больше суммы ковалентных радиусов атома скандия (285 пм), а угол γ заметно больше, чем в хлоридах и фторидах типа $M_2Г_6$ [63, 64]. Это свидетельствует, по-видимому, о слабом взаимодействии типа металл–металл в молекуле Sc_2I_6 и о большем отталкивании в направлении I3–I4 в цикле Sc_2I_6 по сравнению с соответствующими хлоридами и фторидами. Для молекулы Sc_2I_6 параметры геометрической конфигурации взяты из работ [47, 48]. По аналогии с молекулами $M_2Г_6$ и Sc_2I_6 [43, 48, 63, 64] для всех остальных галогенидов $Sc_2Г_6$ принимается однотипная геометрическая конфигурация симметрии D_{2h} (рис. 1). При этом R(ScГ1) = R(ScГ){$ScГ_3$} и R(ScГ3) – – R(ScГ1) = 13(2) пм. Валентный угол γ(Г3ScГ4) = = 109(5)° принимается одинаковым для всех галогенидов. Угол α(Г1ScГ2) плавно уменьшается до 120° в Sc_2F_6 по аналогии с изменением углов в $Al_2Г_6$ и $Ga_2Г_6$ [63]. Произведения главных моментов инерции $Sc_2Г_6$ вычислены с использованием величин (см. рис. 1): R(Sc–F1) = 185 пм, R(Sc–F3) = = 198 пм, ∠F3–Sc–F4 = 109°, ∠F1–Sc–F2 = 120°; R(Sc–Cl1) = 226 пм, R(Sc–Cl3) = 239 пм, ∠C13–Sc–C14 = 109°, ∠Cl1–Sc–Cl2 = 123°; R(Sc–Br1) = = 241 пм, R(Sc–Br3) = 254 пм, ∠Br3–Sc–Br4 = 109°, ∠Br1–Sc–Br2 = 126°; R(Sc–I1) = 262 пм, R(Sc–I3) = = 275 пм, ∠I3–Sc–I4 = 109°, ∠I1–Sc–I2 = 128.2(5)°. С использованием значений четырех валентных и двух деформационных частот, измеренных в [41], по программе [65] были рассчитаны силовые постоянные для гексафторида дискандия. В расчете использовалась система координат, аналогичная описанной для Sc_2I_6 в [48], которая включала пять диагональных силовых постоянных. Значения силовых постоянных молекул ScF_3, ScI_3, Sc_2F_6 и Sc_2I_6 позволили установить отношения типа $f_r(ScГ_3)/f_r(Sc_2Г_6)$ и $f_n/f_r[Sc_2Г_6]$ для этих молекул. Полученные отношения были использованы для оценки силовых постоянных в молекулах Sc_2Br_6 и Sc_2Cl_6. Рассчитанные по этим постоянным значениям частот приведены в табл. 4.

В настоящей работе для всех дигалогенидов скандия, по аналогии с другими дигалогенидами 3*d*-элементов, принята линейная структура симметрии $D_{\infty h}$. Данные, полученные из ЭПР-спектров [31, 32], можно считать недостаточно убедительными и возможно обусловленными матричным эффектом. Сравнение величин межъядерных расстояний и валентных силовых постоянных в основном состоянии моногалогенидов и тригалогенидах скандия (см. табл. 5) показывает, что наблюдается систематическое уменьшение межъядерного расстояния скандий–галоген с уменьшением числа атомов галогена, а валентные силовые постоянные дифторида и дихлорида скандия равны в пределах погрешностей полусумме соответствующих постоянных для моно-и тригалогенида. Поэтому величины r(ScГ) в дигалогенидах скандия были приняты равными полусумме соответствующих величин в моно- и тригалогениде. Моменты инерции рассчитывались на основании межъядерных расстояний: r(Sc–F) = 182(2) пм, r(Sc–Cl) = = 224(2) пм, r(Sc–Br) = 240(2) пм, r(Sc–I) = 261(2) пм.

Экспериментальные частоты колебаний $\nu_3(ScF_2)$ и $\nu_3(ScCl_2)$ приняты по работам [33, 34] и [35, 36] соответственно, результаты которых хорошо согласуются между собой. Они и послужили основой для расчета силовых постоянных f_r, приведенных в табл. 5. Значения остальных частот колебаний были рассчитаны по силовым постоянным простого поля валентных сил. При этом предполагалось, что отношения f_{rr}/f_r и f_α/f_r равны соответствующим величинам в тригалоге-

нидах скандия. Валентные силовые постоянные дибромида и дииодида скандия были рассчитаны по уравнениям (2) и (5). Значения молекулярных постоянных, принятые для расчета термодинамических свойств дигалогенидов скандия приведены в табл. 2. В качестве основного электронного состояния для всех дигалогенидов скандия было принято состояние $^2\Sigma$ (по аналогии с молекулой ScO). Сведения о возбужденных электронных состояниях дигалогенидов скандия в литературе отсутствуют, а так как энергия первого возбужденного состояния в молекуле ScO, имеющей такую же электронную конфигурацию иона Sc^{2+}, как и в молекулах $ScГ_2$, превышает 15000 $см^{-1}$, то термодинамические функции всех дигалогенидов скандия в данной работе рассчитывались без учета возбужденных электронных состояний.

В табл. 5 приведены значения межъядерных расстояний, валентных силовых постоянных и энергий разрыва связи для моно-, ди- и тригалогенидов скандия. Для расчета средних энергий связи по уравнению (4) использовались значения $\Delta_f H°(0)$, приведенные в [66], данные [67], а также энергии диссоциации моногалогенидов скандия (см. выше). (В табл. 5 все оцененные значения заключены в скобки.) Корреляции между значениями f_r, R(МГ) и E для моно-, ди- и тригалогенидов скандия (уравнения (3) и (5)) иллюстрируются рис. 3 и 4. Полученные значения E (см. табл. 5) позволяют легко оценить с приемлемой погрешностью средние энергии разрыва связи для дигалогенидов. Из табл. 5 следует, что для данного атома галогена значения E уменьшаются в ряду тригалогенид–моногалогенид. Это согласуется с результатами теоретического расчета энергий разрыва связи для три-, ди- и монофторида скандия [61]. На основании изложенного в настоящей работе принято, что энергия E для дигалогенидов равна полусумме соответствующих значений для моно- и тригалогенидов для данного атома галогена. Погрешность такой оценки приведена в скобках. Оцененные значения средних энергий разрыва связи позволяют по уравнению (4) рассчитать энтальпии образования $ScГ_n$(г) для моно- и дигалогенидов. Полученные значения приведены в табл. 6. На рис. 3 приведены графики уравнения (5), которое связывает все три параметра, характеризующих строение молекулы (см. табл. 5). Линейная зависимость оцененных величин для дигалогенидов, аналогичная зависимостям для моно- и тригалогенидов скандия, может служить дополнительным подтверждением корректности оценок для дигалогенидов.

Таблица 6. Энтальпии образования при 0 K моно- и дигалогенидов скандия, кДж/моль

n	ScF_n	$ScCl_n$	$ScBr_n$	ScI_n
1	−465(20)	60(15)	120(15)	190(10)
2	−675(15)	−292(15)	−150(20)	−70(15)

Примечание. В скобках приведены погрешности оцененных значений.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Расчет термодинамических функций галогенидов скандия проводился с использованием комплекса программ базы данных ИВТАНТЕРМО. Термодинамические функции ScF, ScCl, ScBr и ScI были вычислены до 6000 K с учетом возбужденных состояний, приведенных в табл. 1. Методики расчета термодинамических свойств двух- и многоатомных молекул подробно описаны в справочнике [68]. (Номера уравнений, использованных для расчетов постоянных моногалогенидов (см. примечания к табл. 1), цитируются по [68].) Статистические суммы по колебательно-вращательным уровням энергии состояний $X^1\Sigma$ и $a^3\Delta$ для ScF, ScCl и ScI и $X^1\Sigma$ для ScBr и их производные вычислялись непосредственным суммированием по колебательным уровням и интегрированием по вращательным уровням энергии, с использованием молекулярных постоянных, приведенных в табл. 1. Статистические суммы по уровням энергии остальных состояний ScF, ScCl и ScI рассчитывались в предположении, что $Q^i_{\text{кол.вр}} = (p_i/p_a)Q^a_{\text{кол.вр}}$ (где индекс a относится к состоянию $a^3\Delta$), а для ScBr принималось, что $Q^i_{\text{кол.вр}} = (p_i/p_x)Q^X_{\text{кол.вр}}$. Такой подход связан с тем, что молекулярные постоянные в основных состояниях моногалогенидов сильно отличаются от постоянных в возбужденных состояниях. Естественно, приближение, использованное для расчета функций ScF, ScCl и ScI, является более точным. Расхождения функций ScF, ScCl и ScI, вычисленных с использованием этих двух приближений, превышают величины их расчетных погрешностей. Из-за отсутствия данных такой подход не мог быть применен для ScBr.

Полученные значения приведены в табл. 7. Погрешности расчетных значений приведенного потенциала Гиббса приведены в табл. 8. Погрешности функций ScBr включают также неопределенность, связанную с использованным приближением. Погрешности функций ScF(г) и ScI(г) при температурах до 1000 K невелики и растут с температурой. Основные погрешности рассчитанных термодинамических функций ScCl(г) при температурах до 1000 K связаны с погрешностью энергий электронных состояний $b^3\Pi$ и $a^3\Delta$, точнее, с неопределенностью постоянных спин-орбитального расщепления A в них. Погрешности термодинамических функций ScBr(г) существенно больше, так как все данные для расчета были

Таблица 7. Термодинамические функции моногалогенидов скандия

T, K	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$
	Дж/(моль K)			кДж/моль	Дж/(моль K)			кДж/моль
	ScF				ScCl			
100.00	29.133	160.143	189.233	2.909	29.704	169.962	199.152	2.919
200.00	30.357	180.354	209.688	5.867	35.729	190.532	221.197	6.133
298.15	32.734	192.186	222.232	8.958	45.782	203.351	237.356	10.138
300.00	32.785	192.372	222.435	9.019	45.946	203.562	237.639	10.223
400.00	36.109	201.160	232.293	12.454	51.060	213.896	251.734	15.135
500.00	40.485	208.253	240.807	16.277	50.531	222.648	263.135	20.243
600.00	44.974	214.336	248.593	20.554	48.317	230.177	272.157	25.188
700.00	48.487	219.752	255.807	25.239	46.381	236.712	279.452	29.918
800.00	50.570	224.679	262.433	30.203	45.107	242.446	285.555	34.487
900.00	51.376	229.214	268.447	35.310	44.379	247.535	290.821	38.957
1000.00	51.313	233.413	273.862	40.450	44.013	252.101	295.475	43.375
1200.00	50.052	240.952	283.118	50.599	43.828	260.017	303.476	52.151
1400.00	48.616	247.536	290.723	60.462	43.883	266.721	310.236	60.921
1600.00	47.526	253.346	297.139	70.070	43.938	272.535	316.100	69.704
1800.00	46.794	258.527	302.692	79.496	43.939	277.668	321.275	78.492
2000.00	46.320	263.193	307.595	88.804	43.899	282.265	325.903	87.277
2200.00	46.013	267.433	311.995	98.035	43.846	286.425	330.085	96.051
2400.00	45.816	271.316	315.989	107.217	43.807	290.224	333.898	104.816
2600.00	45.694	274.895	319.651	116.367	43.803	293.721	337.404	113.576
2800.00	45.632	278.214	323.0.35	125.498	43.849	296.958	340.651	122.341
3000.00	45.626	281.308	326.183	134.623	43.952	299.973	343.680	131.120
3200.00	45.673	284.206	329.128	143.752	44.117	302.794	346.521	139.926
3400.00	45.775	286.931	331.900	152.896	44.344	305.446	349.202	148.771
3600.00	45.931	289.503	334.521	162.066	44.631	307.948	351.745	157.668
3800.00	46.142	291.938	337.010	171.272	44.974	310.318	354.167	166.627
4000.00	46.406	294.251	339.383	180.526	45.369	312.568	356.484	175.661
4200.00	46.721	296.455	341.654	189.838	45.807	314.713	358.708	184.778
4400.00	47.084	298.559	343.836	199.218	46.280	316.762	360.849	193.986
4600.00	47.490	300.574	345.938	208.675	46.777	318.724	362.917	203.291
4800.00	47.935	302.507	347.968	218.217	47.291	320.607	364.919	212.698
5000.00	48.411	304.365	349.935	227.851	47.809	322.419	366.860	222.208
5200.00	48.915	306.154	351.843	237.583	48.323	324.164	368.745	231.821
5400.00	49.438	307.881	353.699	247.419	48.821	325.850	370.578	241.536
5600.00	49.974	309.550	355.507	257.359	49.297	327.479	372.363	251.348
5800.00	50.518	311.165	357.270	267.409	49.741	329.057	374.100	261.253
6000.00	51.061	312.731	358.992	277.567	50.147	330.587	375.794	271.242
	ScBr				ScI			
100.00	31.107	179.677	209.166	2.949	40.260	186.825	218.348	3.152
200.00	43.009	200.997	234.019	6.604	47.610	211.377	560.644	7.853
298.15	49.449	215.090	252.783	11.238	42.605	227.517	268.635	12.259
300.00	49.465	215.323	253.089	11.330	42.541	227.772	268.899	12.338
400.00	47.786	226.620	267.174	16.221	40.477	239.624	280.797	16.469

Таблица 7. (Окончание)

T, K	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$
	Дж/(моль K)			кДж/моль	Дж/(моль K)			кДж/моль
	ScBr				ScI			
500.00	45.195	235.816	277.544	20.864	40.065	248.791	289.766	20.488
600.00	43.641	243.469	285.630	25.297	40.340	256.248	297.088	24.504
700.00	42.997	249.982	292.300	29.623	40.862	262.539	303.345	28.564
800.00	42.888	255.638	298.030	33.914	41.422	267.990	308.838	32.678
900.00	43.041	260.635	303.089	38.209	41.924	272.806	313.746	36.846
1000.00	43.290	265.111	307.636	45.525	42.331	277.126	318.186	41.060
1200.00	43.758	272.879	315.573	51.233	42.849	284.635	325.955	49.584
1400.00	44.013	279.474	322.341	60.014	43.056	291.023	332.579	58.178
1600.00	44.055	285.208	328.222	68.824	43.081	296.585	338.331	66.794
1800.00	43.962	290.281	333.407	77.627	43.032	301.511	343.403	75.406
2000.00	43.813	294.829	338.031	86.405	42.986	305.930	347.934	84.007
2200.00	43.668	298.949	342.200	95.152	42.992	309.938	352.031	92.604
2400.00	43.571	302.714	345.995	103.875	43.074	313.604	355.774	101.209
2600.00	43.547	306.179	349.481	112.586	43.243	316.982	359.228	109.839
2800.00	43.611	309.389	352.710	121.300	43.496	320.116	362.442	118.512
3000.00	43.765	312.378	355.724	130.036	43.820	323.039	365.453	127.243
3200.00	44.006	315.177	358.555	138.812	44.197	325.780	368.293	136.043
3400.00	44.325	317.808	361.232	147.644	44.608	328.360	370.985	144.924
3600.00	44.710	320.292	363.777	156.546	45.031	330.800	373.547	153.888
3800.00	45.147	322.645	366.206	165.531	45.447	333.115	375.992	162.936
4000.00	45.619	324.881	368.533	174.607	45.838	335.318	378.334	172.064
4200.00	46.111	327.014	370.771	183.780	46.190	337.420	380.579	181.268
4400.00	46.607	329.052	372.927	193.052	46.495	339.431	382.735	190.538
4600.00	47.093	331.005	375.010	202.422	46.744	341.359	384.807	199.862
4800.00	47.557	332.881	377.024	211.888	46.934	343.211	386.801	209.231
5000.00	47.987	334.686	378.974	221.443	47.064	344.993	388.720	218.632
5200.00	48.375	336.426	380.864	231.080	47.133	346.711	390.567	228.052
5400.00	48.714	338.106	382.696	240.790	47.146	348.368	392.346	237.481
5600.00	48.999	339.730	384.473	250.562	47.103	349.970	394.060	246.907
5800.00	49.226	341.303	386.197	260.385	47.010	351.519	395.712	256.319
6000.00	49.395	342.827	387.869	270.248	46.871	353.018	397.303	265.708

Таблица 8. Погрешности в приведенном потенциале Гиббса галогенидов скандия, Дж/(K моль)

Молекула	298.15 K	600 K	800 K	1000 K	Молекула	298.15 K	600 K	800 K	1000 K
ScF	0.05	0.05	0.06	0.07	ScF_3	1.5	2	2	2
ScCl	0.12	0.17	0.22	0.28	$ScCl_3$	2.5	2.5	3	3
ScBr	1.00	0.98	0.95	0.92	$ScBr_3$	3	3	3	3
ScI	0.06	0.06	0.07	0.08	ScI_3	2	2	2	2
ScF_2	5	5	5	5	Sc_2F_6	7	9.5	10	12
$ScCl_2$	6	6	6	6	Sc_2Cl_6	8.5	12	13	13
$ScBr_2$	6	6	6	6	Sc_2Br_6	10	12.5	13.5	15
ScI_2	4	4	4	4	Sc_2I_6	11.5	13.5	15	16

Таблица 9. Термодинамические функции дигалогенидов скандия

T, K	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$
	Дж/(К моль)			кДж/моль	Дж/(К моль)			кДж/моль
	ScF_2				$ScCl_2$			
298.15	52.55	217.5	260.7	12.89	57.72	235.8	283.5	14.20
400	55.83	230.6	276.7	18.43	59.57	250.3	300.7	20.18
500	57.79	241.1	289.3	24.11	60.51	261.7	314.1	26.19
600	59.02	250.1	300.0	29.96	61.04	271.4	325.2	32.27
700	59.83	257.9	309.2	35.90	61.38	279.8	334.6	38.39
800	60.38	264.8	317.2	41.92	61.60	287.2	342.9	44.54
900	60.77	271.0	324.3	47.97	61.76	293.8	350.1	50.71
1000	61.06	276.7	330.7	54.07	61.87	299.7	356.6	56.89
	$ScBr_2$				ScI_2			
298.15	59.69	257.1	307.9	15.14	60.89	273.8	327.3	15.93
400	60.80	272.4	325.6	21.29	61.52	289.8	345.3	22.18
500	61.34	284.5	339.3	27.40	61.82	302.4	359.0	28.35
600	61.34	294.6	350.5	33.55	61.98	312.8	370.3	34.54
700	61.83	303.2	360.0	39.72	62.08	321.7	379.9	40.74
800	61.95	310.9	368.3	45.91	62.14	329.5	388.2	46.95
900	62.04	317.7	375.6	52.11	62.19	336.4	395.5	53.17
1000	62.10	323.8	382.1	58.32	62.22	342.7	402.1	59.39

Таблица 10. Термодинамические функции тригалогенидов скандия

T, K	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$
	Дж/(К моль)			кДж/моль	Дж/(К моль)			кДж/моль
	ScF_3				$ScCl_3$			
298.15	67.79	242.9	295.7	15.77	75.29	270.2	330.0	17.83
400	72.90	259.1	316.4	22.95	78.39	288.4	352.6	25.67
500	75.96	272.2	333.1	30.41	79.97	303.1	370.3	33.60
600	77.89	283.6	347.1	38.11	80.89	315.5	384.9	41.65
700	79.15	293.5	359.2	45.96	81.47	326.4	397.5	49.77
800	80.02	302.4	369.8	53.92	81.85	336.0	408.4	57.93
900	80.64	310.4	379.3	61.96	82.11	344.5	418.0	66.13
1000	81.09	317.8	387.8	70.05	82.31	352.3	426.7	74.35
	$ScBr_3$				ScI_3			
298.15	78.19	299.8	364.1	19.17	80.55	323.7	392.5	20.50
400	80.23	319.2	387.4	27.25	81.66	344.4	416.3	28.77
500	81.22	334.7	405.4	35.33	82.18	360.7	434.6	36.97
600	81.79	347.8	420.2	43.48	82.47	374.3	449.6	45.20
700	82.14	359.1	432.9	51.68	82.65	386.0	462.3	53.46
800	82.37	369.0	443.9	59.90	82.76	396.2	473.4	61.73
900	82.53	377.9	453.6	68.15	82.84	405.3	483.1	70.01
1000	82.64	385.9	462.3	76.41	82.90	413.6	491.9	78.30

Таблица 11. Термодинамические функции гексагалогенидов дискандия

T, K	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$
	Дж/(К моль)			кДж/моль	Дж/(К моль)			кДж/моль
	Sc_2F_6				Sc_2Cl_6			
298.15	139.5	296.7	385.8	26.58	160.7	351.2	464.9	33.91
400	155.0	325.1	429.2	41.65	169.5	386.6	513.5	50.77
500	163.6	349.5	464.8	57.62	174.0	415.9	551.9	67.97
600	169.0	371.3	495.1	74.27	176.6	441.3	583.9	85.51
700	172.4	390.9	521.5	91.35	178.2	463.7	611.2	103.2
800	174.7	408.7	544.6	108.7	179.3	483.7	635.1	121.1
900	176.4	425.0	565.3	126.3	180.0	501.7	656.2	139.1
1000	177.6	440.0	584.0	144.0	180.6	518.1	675.2	157.1
	Sc_2Br_6				Sc_2I_6			
298.15	169.0	404.3	532.7	38.27	174.3	442.8	581.5	41.35
400	174.7	443.7	583.3	55.81	178.0	485.1	633.3	59.32
500	177.5	475.7	622.6	73.44	179.7	518.8	673.3	77.21
600	179.1	503.0	655.1	91.28	180.7	547.4	706.1	95.23
700	180.1	526.7	682.8	109.3	181.3	572.1	734.0	113.3
800	180.8	547.8	706.9	127.3	181.6	593.9	758.2	131.5
900	181.2	566.7	728.2	145.4	181.9	613.4	779.7	149.7
1000	181.5	583.8	747.3	163.5	182.1	631.0	798.8	167.9

оценены: при низких температурах они обусловлены неопределенностью энергий низколежащих электронных состояний и молекулярных постоянных в основном состоянии, при высоких – неопределенностью энергий высоких электронных состояний.

Термодинамические функции многоатомных галогенидов скандия рассчитывались в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор [68]. В расчете использовались молекулярные постоянные, приведенные в табл. 2 и 4. Погрешности термодинамических функций обусловлены в основном погрешностью принятых значений молекулярных постоянных и приведены в табл. 8 для 298.15, 600, 800 и 1000 K. Значения термодинамических функций в интервале 300–1000 K и для 298.15 K приведены в табл. 9–11.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамические функции всех моногалогенидов скандия публикуются впервые. В литературе имеются оценки термодинамических свойств моно-, ди- и тригалогенидов скандия разного уровня надежности (см., например, [59, 69, 70]). Оценить погрешность этих значений невозможно, а сами авторы часто ее не приводят. Данные [59, 69, 70] и др. иногда отличаются от приведенных в табл. 8–10 весьма значительно. Причина этих отличий лежит в разных значениях принятых величин молекулярных постоянных. Приведенные в данной работе значения термодинамических свойств мы считаем наиболее обоснованными, поскольку они базируются на существенно более широком экспериментальном материале.

Настоящая работа является обобщением результатов экспериментальных исследований, часть которых была поддержана Рөссийским фондом фундаментальных исследований (коды проектов 94-02-04682а и 94-03-08850а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гурвич Л.В., Шенявская Е.А.* // Оптика и спектроскоп. 1963. Т. 14. № 2. С. 307.
2. *Barrow R.F., Gissane W.J.M., Bargy R.C.L. et al.* // Proc. Roy. Soc. 1964. V. 83. № 5. P. 889.
3. *Barrow R.F., Gissane W.J.M.* // Ibid. 1964. V. 84. № 4. P. 615.
4. *Barrow R.F., Bastin M.W., Moore D.L., Pott C.J.* // Nature. 1967. V. 215. P. 1072.
5. *Шенявская Е.А., Мальцев А.А., Гурвич Л.В.* // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1967. № 4. С. 104.
6. *Barrow R.F., Pedersen L.* // J. Phys. B. Atom. Molec. Phys. 1971. V. 4. P. L11.
7. *Lebeault-Dorget M.A., Effantin C., Bernard A. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 163. P. 276.
8. *Schenyavskaya E.A., Verges J., Topouzkhanian A. et al.* // Ibid. 1994. V. 164. P. 129.

9. *Lebeault-Dorget M.A., Effantin C., d'Incan J. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 708.
10. *Huber K.P., Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of diatomic molecules. N.Y. Van Nostrand Reinhold, 1979.
11. *Schenyavskaya E.A., Ross A.J., Topouzkhanian A., Wannous G.* // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 162. P. 327.
12. *Schenyavskaya E.A., Lebeault-Dorget M.A., Effantin C. et al.* // Ibid. 1995. V. 171. P. 309.
13. *Shenyavskaya E.A., Peczeli I.* // Acta Physica Hung. 1980. V. 49. P. 381.
14. *Kaledin L.A., McCord J.E., Heaven M.C.* // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 171. P. 569.
15. *McLeod D., Weltner W.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 70. № 10. P. 3293.
16. *Carlson K.D., Moser C.* // Ibid. 1967. V. 46. № 1. P. 35.
17. *Scott P.R., Richards W.G.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 28. № 1. P. 101.
18. *Harrison J.F.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 87. № 8. P. 1312.
19. *Langhoff S.R., Bauschlicher C.W., Patridge H.* // Ibid. 1988. V. 89. № 1. P. 396.
20. *Шенявская Е.А., Мальцев А.А., Катаев Д.И., Гурвич Л.В.* // Оптика и спектроскоп. 1969. Т. 26. № 6. С. 937.
21. *Taher F., Bernard A., Effantin C. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 179. P. 229.
22. *Taher F., Bernard A., Effantin C. et al.* // Ibid. 1996. V. 179. P. 223.
23. *Taher F., Effantin C., d'Incan J. et al.* // Ibid. 1995. V. 173. P. 62.
24. *Fischel D.R., Brayman H.C., Cool T.A.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 9. P. 4260.
25. *Шенявская Е.А., Гурвич Л.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 12. С. 2227.
26. *Taher F., Effantin C., d'Incan J. et al.* // J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. 1995. V. 28. P. L181.
27. *Taher F., Effantin C., Bernard A. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 184. P. 88.
28. *Шенявская Е.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 85.
29. *Schenyavskaya E.A., Effantin C., Bernard A. et al.* // J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. L511.
30. *Schenyavskaya E.A., Effantin C., d'Incan et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 185. P. 249.
31. *Knight L.B., Wise M.B.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 4. P. 1578.
32. *Knight L.B., Wise M.B., Fisher T.A.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 8. P. 2623.
33. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margreve J.L.* // J. Chem. Soc. D. Chem. Communs. 1969. V. 24. P. 1452.
34. *McLeod D., Waltner W.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3293.
35. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margreve J.L.* // High. Temper. Sci. 1971. V. 3. P. 257.
36. *Осин С.Б., Мальцев А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 6. С. 541.
37. *Акишин П.А., Наумов В.А.* // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2. № 1. С. 3.
38. *Гиричева Н.И., Засорин Е.З., Гиричев Г.И.* // Там же. 1976. Т. 17. № 5. С. 797.
39. *Засорин Е.З., Иванов А.А., Ермолаева Л.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 669.
40. *Kaiser E.W., Falkoner W.E., Klemperer W.J.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 11. P. 5392.
41. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L.* // J. Less-Common Metals. 1975. V. 39. P. 309.
42. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L.* // J. Less-Common Metals. 1971. V. 23. P. 359.
43. *Yates J.H., Pitzer P.M.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 4049.
44. *Соломоник В.Г., Слизнев В.В., Балабанов Н.В.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 12. С. 2024.
45. *Селиванов Г.К., Секачев Ю.Н., Мальцев А.А.* // ВИНИТИ. Деп. № 6073-73. М., 1973.
46. *Соломоник В.Г., Озерова В.М., Сазонова И.Г. и др.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. С. 155.
47. *Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 2096.
48. *Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г.* // Там же. 1997. Т. 38. № 3. С. 489.
49. *Петров П.А., Недяк С.В., Мальцев А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1975. Т. 16. № 3. С. 281.
50. *Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 941.
51. *Юрченко Э.Н., Осипова Г.Е.* // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 1. С. 83.
52. *Кузнецов С.А., Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.Я.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 3. С. 605.
53. *Ежов Ю.С.* //Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 5. С. 158.
54. *Ежов Ю.С.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3258.
55. *Ежов Ю.С.* // Там же. 1992. Т. 66. № 5. С. 1405.
56. *Ежов Ю.С.* // Там же. 1993. Т. 67. № 5. С. 1000.
57. *Ежов Ю.С.* // Строение и свойства молекул / Под ред. К.С. Краснова. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1988. С. 93.
58. *Hildenbrand D.V., Lau K.H.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 9. P. 3769.
59. *Hildenbrand D.V., Lau K.H., Russell T.D. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 3275.
60. *Клименко Н.М., Мусаев Д.Г., Зюбин А.С.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 607.
61. *Patil S.H.* //. J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 10. P. 5949.
62. *Ежов Ю.С.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1368.
63. *Hargittai M., Tremmel J., Hargittai I.* // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1980. № 1. P. 87.
64. *Ежов Ю.С., Комаров С.А.* // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 6. С. 60.
65. *Новиков В.П., Малышев А.И.* // Журн. прикл. спектроскоп. 1980. Т. 33. № 3. С. 545.
66. Термические константы веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1968. Вып. 3.
67. *Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Ф., Ежов Ю.С.* // Высокочистые вещества. 1996. № 6. С. 46.
68. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 1.
69. *Краснов К.С., Данилова Т.Г.* // Теплофизика высоких температур. 1969. Т. 7. С. 1213.
70. *Hilpert K., Bencivenni I., Saha B.* // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1985. B. 89. S. 1292.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 415–418

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦИЛ-γ-АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

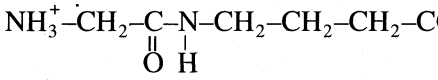
© 1999 г. В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Г. Г. Горболетова, О. Н. Попова

Ивановская государственная химико-технологическая академия

Поступила в редакцию 01.12.97 г.

Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты растворения кристаллической глицил-γ-аминомасляной кислоты в воде и в растворе гидроксида калия при 298.15 K. Рассчитаны стандартные энтальпии образования глицил-γ-аминомасляной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

Данные по стандартным термодинамическим свойствам дипептидов весьма немногочисленны, а для глицил-γ-аминомасляной кислоты $C_6H_{12}O_3$ ($HL^{\pm}$)



вообще отсутствуют.

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования глицил-γ-аминомасляной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения пептида в воде и в водных растворах KOH при 298.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат глицил-γ-аминомасляной кислоты фирмы "Reanal" марки "хроматографически чистый". Как показали испытания, содержание H_2O в пептиде составляло не более 0.2–0.3%. Бескарбонатный раствор KOH приготавливали из реактива марки "х. ч." по обычной методике [1].

Измерения теплоты растворения кристаллической глицил-γ-аминомасляной кислоты и разведения растворов проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [2]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 40.02 мл. Навеску пептида взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 1×10^{-5} г. Экспериментальные данные представлены в табл. 1–4. Погрешность определена как стандартное отклонение. Равновесный состав растворов рассчитывали на ПК 486DX2 с использованием программы RRSU [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения глицил-γ-аминомасляной кислоты в воде можно представить схемой:

$$HL^{\pm}(к) + nH_2O = HL^{\pm}(р\text{-}р, nH_2O). \qquad (1)$$

Данные по теплотам растворения пептида представлены в табл. 1. Для определения энтальпий растворения в более широком интервале концентраций были измерены теплоты разведения растворов пептида в воде. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Энтальпия разведения водных растворов глицил-γ-аминомасляной кислоты связана с энтальпией растворения соотношением:

$$\Delta_{dil}H(HL^{\pm}, р\text{-}р, n_1 \longrightarrow n_2H_2O, 298.15\ K) =$$
$$= \Delta_{sol}H(HL^{\pm}, к, n_2H_2O, 298.15\ K) - \qquad (2)$$
$$- \Delta_{sol}H(HL^{\pm}, к, n_1H_2O, 298.15\ K),$$

где $\Delta_{dil}H(HL^{\pm}, р\text{-}р, n_1 \longrightarrow n_2H_2O, 298.15\ K)$ – энтальпия разбавления раствора пептида от исход-

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения глицил-γ-аминомасляной кислоты в воде при 298.15 K (Дж/моль)

g, г	m	$\Delta_{sol}H$	g, г	m	$\Delta_{sol}H$
$n = 30000$			$n = 15000$		
0.01195	1.864	6460	0.02375	3.705	6480
0.01195	1.864	6590	0.02375	3.705	6720
0.01205	1.880	6420	0.02385	3.721	6660
$n = 20000$			0.02390	3.728	6570
0.01770	2.761	6680	$n = 10000$		
0.01790	0.792	6490	0.03565	5.561	6720
0.01840	2.870	6560	0.03570	5.569	6780
			0.03605	5.624	6550

Обозначения: g – навеска пептида; m – моляльность $HL^{\pm}$ (моль/1000 г H_2O), n – разведение (моль H_2O/моль $HL^{\pm}$).

Таблица 2. Энтальпии (Дж/моль) разведения водных растворов глицил-γ-аминомасляной кислоты при 298.15 K (m_1 и m_2, n_1 и n_2 – исходные и конечные значения m и n)

g, г	n_2	m_2	$-\Delta_{dil}H$
$m_1 = 0.1993$, $n_1 = 300$			
0.37350	30000	0.001843	480
0.37530	30000	0.001852	620
0.55400	20000	0.002722	370
0.55500	20000	0.002726	230
0.55540	20000	0.002728	390
$m_1 = 0.3945$, $n_1 = 140$			
0.28385	20000	0.002779	520
0.28470	20000	0.002787	460
0.28505	20000	0.002790	380
0.56600	10000	0.005503	340
0.56815	10000	0.005523	410
0.56905	10000	0.005532	290
$m_1 = 0.5844$, $n_1 = 90$			
0.18525	20000	0.002693	700
0.18550	20000	0.002697	800
0.18740	20000	0.002724	620
0.37285	10000	0.005396	500
0.37380	10000	0.005409	410
0.37375	10000	0.005409	390
0.66435	5000	0.009547	450
0.66735	5000	0.009590	390
0.66925	5000	0.009616	470

Таблица 3. Энтальпии растворения кристаллической глицил-γ-аминомасляной кислоты в воде при 298.15 K, рассчитанные по энтальпиям разбавления (Дж/моль)

m	$\Delta_{sol}H$	m	$\Delta_{sol}H$
$n = 5000$		$n = 140$	
0.009547	6740	0.3945	6970
0.009590	5700	0.3945	7040
0.009616	6730	0.3945	6960
$n = 300$		0.3945	7100
0.1993	6970		
0.1993	7110	$n = 90$	
0.1993	6950	0.5844	7180
0.1993	6980	0.5844	7090
0.1993	6810	0.5844	7070
$n = 140$		0.5844	7200
0.3945	7020		
0.3945	7090	0.5844	7380
		0.5844	7280

ного разведения n_1 до конечного разведения n_2; $\Delta_{sol}H(HL^{\pm}$, к, n_1H_2O, 298.15 K) – энтальпия растворения кристаллического пептида в воде с образованием раствора с разведением n_1; $\Delta_{sol}H(HL^{\pm}$, к, n_2H_2O, 298.15 K) – энтальпия растворения кристаллического пептида в воде с образованием раствора с разведением n_2, причем $n_2 > n_1$.

Из уравнения (2) следует

$$\Delta_{sol}H(HL^{\pm}, к, n_2H_2O, 298.15\ K) =$$

$$= \Delta_{sol}H(HL^{\pm}, к, n_1H_2O, 298.15\ K) + \quad (3)$$

$$+ \Delta_{dil}H(HL^{\pm}, р\text{-}р, n_1 \longrightarrow n_2H_2O, 298.15\ K).$$

Рассчитанные значения энтальпий растворения глицил-γ-аминомасляной кислоты, найденные с учетом теплоты разбавления, приведены в табл. 3.

Стандартные энтальпии образования глицил-γ-аминомасляной кислоты при разведениях от 90 до 30000 H_2O рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_fH°(HL^{\pm}, р\text{-}р, nH_2O, 298.15\ K) =$$
$$= \Delta_fH°(HL^{\pm}, к, 298.15\ K) + \Delta_{sol}H(HL^{\pm}, к, 298.15\ K), \quad (4)$$

где $\Delta_fH°(HL^{\pm}$, к, 298.15 K) – стандартная энтальпия образования кристаллической глицил-γ-аминомасляной кислоты (–753.7 ± 2.2 кДж/моль) [4]; $\Delta_{sol}H(HL^{\pm}$, к, 298.15 K) – теплоты растворения пептида при различных разведениях (табл. 1, 3).

Таблица 4. Тепловые эффекты (Дж/моль) растворения глицил-γ-аминомасляной кислоты в растворе KOH при 298.15 K (c – концентрация KOH, моль/л)

g, г	$-\Delta_{sol}H$	g, г	$-\Delta_{sol}H$
$c = 0.0109$		$c = 0.0493$	
0.03500	7210	0.14065	7260
0.03500	7140	0.14075	7240
0.03515	6990	0.14090	7150
0.03520	7110		
среднее	7110 ± 150		7220 ± 160
$c = 0.0323$		$c = 0.0529$	
0.10345	7130	0.16945	7080
0.10355	7170	0.16950	7170
0.10355	7140	0.16975	7170
среднее	7150 ± 100		7140 ± 140

Энтальпии образования недиссоциированных молекул пептида в водном растворе находили по уравнению:

$$\Delta_f H°(HL^{\pm}, \text{р-р}, n H_2O, \text{гип., недисс., 298.15 K}) =$$

$$= \Delta_f H°(HL^{\pm}, \text{р-р}, n H_2O, 298.15\ \text{K}) - \qquad (5)$$

$$- \alpha(H_2L^+)\Delta_{ass} H°(HL^{\pm}) + \alpha(L^-)\Delta_{ass} H°(L^-),$$

где $\alpha(H_2L^+)$ и $\alpha(L^-)$ доли частиц H_2L^+ и L^- соответственно; $\Delta_{ass}H°(HL^{\pm})$ и $\Delta_{ass}H°(L^-)$ – тепловые эффекты ступенчатого протонирования частиц $HL^{\pm}$ и L^- – соответственно. Значения $\Delta_{ass}H°(HL^{\pm}, 298.15\ \text{K}) = -1.64 \pm 0.06$ кДж/моль, $\Delta_{ass}H°(L^-) = -42.62 \pm 0.45$ кДж/моль определены ранее [5]. Расчет равновесного состава растворов показал, что суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (5) составлял 0.4 кДж/моль и практически не изменялся в серии опытов.

Стандартную энтальпию образования глицил-γ-аминомасляной кислоты в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (5), на нулевое значение моляльности раствора m в интервале разведений от 90 до 30000 H_2O (рис. 1). В результате графической экстраполяции по МНК найдена величина:

$$\Delta_f H°(HL^{\pm}, \text{р-р}, H_2O, \text{станд. с., гип. недисс.},$$
$$298.15\ \text{K}) = -747.4 \pm 2.2\ \text{кДж/моль}.$$

Для определения стандартной энтальпии образования L^- в водном растворе использовали данные по теплотам растворения пептида в растворах щелочи (табл. 4). Процесс растворения глицил-γ-аминомасляной кислоты в растворе KOH можно представить схемой:

$$HL^{\pm}(\text{к}) + OH^-(\text{р-р}, n H_2O) =$$
$$= L^-(\text{р-р}, n H_2O) + H_2O(\text{ж}). \qquad (6)$$

Количество щелочи не менее чем в 2 раза превышало стехиометрическое соотношение по реакции (6). Расчет показал, что полнота протекания данной реакции составляла 99.9%. Поскольку в реакции (6) $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения пептида при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [6]

$$\Delta_r H(6) = \Delta_r H°(6) + iI, \qquad (7)$$

где $\Delta_r H(6)$ и $\Delta_r H°(6)$ – тепловые эффекты процесса (6) при конечном и нулевом значениях ионной силы. Результаты графической экстраполяции представлены на рис. 2.

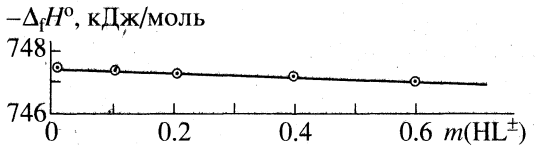


Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования частицы $HL^{\pm}$ в водном растворе.

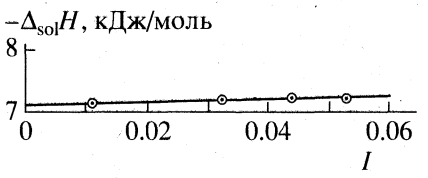


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения $HL^{\pm}$(к) в растворе KOH при бесконечном разведении.

Используя полученную величину $\Delta_r H°(6) = -7.11 \pm 0.16$ кДж/моль и данные справочника [7], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона:

$$\Delta_f H°(L^-, \text{р-р}, H_2O, \text{станд.с., 298.15 K}) =$$
$$= \Delta_f H°(HL^{\pm}, \text{к, 298.15 K}) +$$
$$+ \Delta_f H°(OH^-, \text{р-р}, H_2O, \text{станд.с., 298.15 K}) + \qquad (8)$$
$$+ \Delta_r H°(6) - \Delta_f H°(H_2O, \text{ж, 298.15 K}) =$$
$$= -753.7 - 230.04 - 7.11 + 285.83 =$$
$$= -705.0 \pm 2.2\ \text{кДж/моль}.$$

Стандартная энтальпия образования $HL^{\pm}$ рассчитывалась по уравнению:

$$\Delta_f H°(HL^{\pm}, \text{р-р}, H_2O, \text{станд.с., гип.недисс.},$$
$$298.15\ \text{K}) = \Delta_f H°(L^-, \text{р-р}, H_2O, \text{станд.с.}, \qquad (9)$$
$$298.15\ \text{K}) - \Delta_{dis} H°(HL^{\pm}, 298.15\ \text{K}) =$$
$$= -705.02 - 42.62 = -747.6 \pm 2.3\ \text{кДж/моль}.$$

Это практически совпадает с ранее полученной величиной. В качестве наиболее вероятной принимается средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений:

$$\Delta_f H°(HL^{\pm}, \text{р-р}, H_2O, \text{станд.с., гип.недисс.},$$
$$298.15\ \text{K}) = -747.5 \pm 2.2\ \text{кДж/моль}.$$

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования глицил-γ-аминомасляной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе

Частица	Состояние	$-\Delta_f H°(298.15\ K) \pm$ ± 2.2 кДж/моль
$HL^{\pm}$	к	753.7
	р-р, 90 H_2O	746.5
	р-р, 150 H_2O	746.7
	р-р, 300 H_2O	746.7
	р-р, 5000 H_2O	746.9
	р-р, 10000 H_2O	747.0
	р-р, 30000 H_2O	747.2
	р-р, H_2O станд. с., гип. недисс.	747.5
$HL^{\pm}$	р-р, H_2O станд. с., гип. недисс.	749.2
L^-	р-р, H_2O станд. с.	705.0

Примечание. Погрешность энтальпий растворения для $HL^{\pm}$, рассчитанная [7] как стандартное отклонение, составляет ±0.1 с доверительным интервалом 0.95 – ±0.25.

Стандартная энтальпия образования частицы H_2L^+ рассчитывалась по уравнению:

$$\Delta_f H°(H_2L^+, \text{р-р}, H_2O, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298.15\ K) = \Delta_f H°(HL^{\pm}, \text{р-р}, H_2O, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298.15\ K) - \Delta_{dis} H°(H_2L^+, 298.15\ K) = -749.2 \pm 2.2\ \text{кДж/моль}. \quad (10)$$

Результаты расчета приведены в табл. 5. Стандартные энтальпии образования глицил-γ-аминомасляной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе являются ключевыми величинами в термохимии пептида, открывают возможности для проведения строгих термодинамических расчетов в растворах глицил-γ-аминомасляной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
2. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Душина С.В.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 1. С. 61.
3. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики, Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
4. *Волков А.В.* Стандартные энтальпии сгорания и образования кислород- и азотсодержащих органических соединений: Автореф. дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1996.
5. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г., Попова О.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1586.
6. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200. 313.
7. Термические константы веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965. Т. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 419–425

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРОАЛКАНОВ

© 1999 г. Е. А. Мирошниченко, В. П. Воробьева

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 13.01.98 г.

Проведено комплексное термохимическое исследование энтальпий сгорания, образования и парообразования нитроалканов с целью создания "банка" данных для соединений этого класса.

Такие нитросоединения, как нитроформ, производные динитрометана и их соли, тетранитрометан, широко используются в синтетической химии компонентов порохов, взрывчатых веществ и ракетных топлив, а также при изготовлении различных нитросодержащих лекарственных препаратов. Поэтому термохимическое исследование нитроалканов дает опорные параметры для расчета энергетических свойств нитропроизводных различных классов и позволяет определять оптимальные условия проведения синтетико-технологических процессов с их участием.

Термохимические характеристики нитроалканов, в основном в стандартном состоянии, проанализированы в работе [1], где были рекомендованы наиболее надежные из имевшихся к тому времени экспериментальных данных. Однако в дальнейшем был опубликован ряд работ по термохимии нитроалканов, развиты методы калориметрии в применении к этим соединениям, в том числе фазовых переходов.

В данной работе определены энтальпии сгорания в стандартном состоянии и парообразования ряда полинитроалканов. Процесс горения полиазотистых соединений существенно отличается от горения углеводородов. Известно [2], что температура поверхности горящего вещества близка к температуре его кипения. При таких температурах углеводороды практически не подвергаются терморазпаду в конденсированной (k) фазе. При соответствующих температурных условиях для энергоемких азотсодержащих веществ, в том числе нитросоединений в к-фазе идет интенсивное разложение, вызывающее турбулентное движение горящей поверхности и выбрасывание массы капель в зону пламени с возможным переходом горения во взрыв [3]. Если за меру термической устойчивости вещества принять энергии диссоциации связей, то для углеводородов эти величины составляют 80–100 ккал/моль (1 кал – 4.184 Дж), а для энергоемких полиазотистых веществ энергии диссоциации связей лежат в интервале 30–50 ккал/моль и близки к энтальпии их парообразования, что приводит к интенсивному терморазпаду в к-фазе.

При уменьшении массы навески возрастает отношение площади поверхности горения к объему, поэтому при достижении определенной массы процесс горения будет завершаться раньше, чем произойдет разбрызгивание части вещества на стенки бомбы или горение перейдет во взрыв. Например, для нитроглицерина такая навеска имеет массу ~400 мг (тепловыделение ~700 кал). Поэтому для сжигания энергоемких полиазотистых соединений была разработана полумикрокалориметрическая методика с увеличенным объемом калориметрической бомбы, оптимально сочетающая задачу достижения полного сгорания навески и удобство обращения с неслишком малыми массами образцов [4, 5].

Для измерения энтальпий испарения и сублимации веществ была разработана стандартная микрокалориметрическая методика с использованием стеклянных ампул [6]. Методика подготовки навесок в ампулах (для сжигания и парообразования) на высоковакуумной установке [7] позволила дополнительно очищать объекты исследования перед экспериментом от влаги, легко- и слаболетучих примесей и исследовать гигроскопичные и реагирующие с компонентами атмосферы вещества.

Для получения точных термохимических величин не менее важной задачей, чем калориметрия, является определение чистоты изучаемого соединения. Методами спектроскопии и хроматографии можно выявить, как правило, присутствие отдельных специфических примесей (в ряде случаев ничтожно малых). Термохимическое изучение различных по способу синтеза и методам очистки партий вещества может служить качественной характеристикой его индивидуальности (по воспроизводимости серий экспериментов). Наиболее надежен при определении общего количества примесей криометрический метод, развитый в применении к энергоемким веществам в виде метода плавления в тонком слое [1, 7]. Методики, предложенные в работах [1, 7] имеют следующие

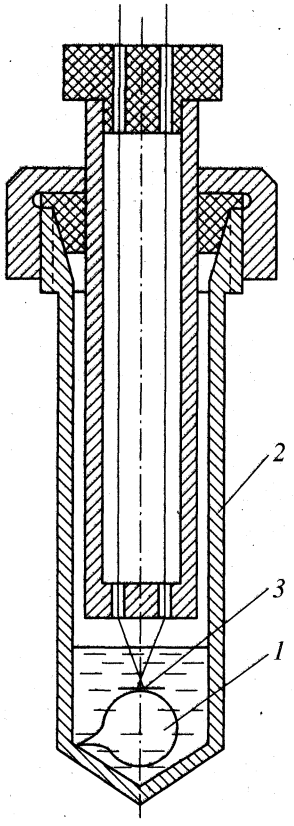


Схема ячейки для измерения чистоты веществ по кривым плавления. Пояснения в тексте.

основные недостатки: 1) перед началом опыта вещество расплавляют на воздухе, расплав перемешивают для удаления пузырьков воздуха и затем помещают в него пробирку с термодатчиком, при этом возможно изменение чистоты продукта и соотношения примеси и основного компонента за счет неодинаковой летучести; 2) чистота высокореакционных и гигроскопичных соединений может измениться при контакте с атмосферой; 3) система подготовки навесок к термохимическим экспериментам в ампулах на высоковакуумной установке позволяет дополнительно очистить продукт, что никак не учитывается при использовании ранее предложенных методик. Для определения общего количества примесей была разработана методика снятия кривых плавления веществ, находящихся в сферических тонкостенных стеклянных ампулах с учетом методологии предыдущих установок [1, 7] и элементов установки типа "Каскад 01" [6].

В измерительную часть введены некоторые изменения по сравнению с [7]: для автоматизации трудоемкого процесса снятия кривых плавления установлен шаговый искатель ШИ; поставлен более мощный и надежный регулятор температуры ВРТ-3; заменены приборы контроля и записи температуры на более современные. Чувствительность записи кривой плавления составляет 3×10^{-4} К/мм диаграммной ленты. Масса навески 0.1–0.2 г определяется с погрешностью 2×10^{-6} г.

На рисунке показана схема ячейки для измерения общего количества примесей в веществе по "ампульной" методике. Для исследования берется одна из серии ампул (*1*), подготовленных (дистилляция, высушивание в определенном температурно-временном режиме) к термохимическим экспериментам. Запаянная ампула с навеской исследуемого вещества (или содержащая определенное количество искусственно введенной примеси, в соответствии с методикой определения чистоты по кривым плавления) нагревается до расплавления навески (для кристаллических веществ). Ампула помещается в измерительную ячейку (*2*), в которой находится слаболетучая манометрическая жидкость,покрывающая ампулу слоем ~1 мм. В качестве манометрической жидкости оптимальны перфоруглеводороды, имеющие меньшую вязкость и бóльшую теплопроводность, чем аналогичные углеводородные масла. Кроме того, перфторуглеводороды по сравнению с углеводородами и тем более ртутью экологически более безвредны. Манометрическая жидкость предназначена для выравнивания температуры по поверхности ампулы с веществом и передачи усредненной величины к термодатчику. В качестве термодатчика используется термопара хромель–копель, приваренная контактной сваркой и никелевой пластинке (*3*). Никелевая пластинка на термопаре удерживает ампулу под слоем жидкости, обеспечивает подвод тепла к термопаре и усредняет температуру жидкости, сглаживая ее случайные колебания.

В этом методе измерения чистоты веществ процесс плавления осуществляется не в тонком слое, а в ампулах диаметром 7–8 мм, около половины объема которых занимает исследуемое соединение. Для определения условий применимости ампульного метода измерения чистоты веществ необходимо было выяснить вопросы достижения равновесия температуры между твердой и жидкой фазами в процессе плавления, для чего эксперименты выполняли при различных скоростях нагрева. Отсутствие фазовых переходов в используемой манометрической жидкости Б-1 в интервале 225–475 К было показано на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-111. Надежность работы "ампульной" методики измерения общего количества примеси была проверена на стандартных бензойной и янтарной кислотах, антрацене, нитросоединениях, ряде солевых структур, плавящихся без существенного разложения. В зависимости от количества примесей в образце погрешность измерения чистоты изменялась от 0.01 до 0.2 мол. % при изменении содержания примесей от 0.01 до 1–2 мол. %. Основным достоинством "ампульной" методики

Таблица 1. Энергия сгорания гексанитроэтана $C_2N_6O_{12}$(к) ⟶ $2CO_2$(г) + $3N_2$(г) + $4O_2$(г)

m, г	ΔT	q	$q_г$	Δq_{HNO_3}	ΔU	$-\Delta U_в$
0.327201	7.52986	1096.50	857.63	5.24	0.69	711.92
0.310813	7.19868	1048.27	822.19	4.69	0.71	710.00
0.302810	7.39606	1077.01	855.98	4.90	0.74	711.00
0.310819	7.19869	1048.27	822.19	4.69	0.71	710.00
0.307719	7.20965	1049.87	824.71	5.11	0.52	713.31
0.300154	10.17652	1481.90	1116.25	9.66	0.55	710.66

Примечание. ΔnRT = 5.31 ккал/моль; M = 300.055; R = –1.088 ккал/моль; W = 145.62 ± 0.02 кал/Ом. Среднее значение $U_в$ = –711,32 ± 0.53 кал/г (СКО) = $\Delta U_в$ = –213.44 ± 0.16 ккал/моль, ΔH_c° (к) = –207.1 ± 0.4 ккал/моль, $\Delta_f H^\circ$ (к) = 19.0 ± 0.4 ккал/моль. m – навеска гексанитроэтана, г; ΔT – подъем температуры с поправкой на теплообмен, Ом; q – общее тепловыделение в опыте, кал; $q_п$ – тепловыделение от вспомогательного вещества (териленовая пленка с удельной энергией сгорания 5464.07 ± ± 0.5 кал/г), кал; Δq_{HNO_3} – поправка на образование азотной кислоты, кал; E – энергия поджигания, кал; ΔU – удельная энергия сгорания гексанитроэтана, кал/г; $\Delta U_в$ – молярная энергия сгорания со среднеквадратичной погрешностью и 95%-ным доверительной вероятностью; ΔH_c° (к) – энтальпия сгорания кристаллического гексанитроэтана; $\Delta_f H^\circ$ (к) – энтальпия образования гексанитроэтана.

является то, что впервые появилась возможность оценивать чистоту подготовленных к термохимическому исследованию соединений, находящихся в запаянных стеклянных ампулах, в том числе гигроскопичных и высокореакционных.

Разработка комплекса методов калориметрии, очистки и определения чистоты с учетом поведения нитросоединений в калориметрических измерениях позволила заметно повысить надежность получаемых величин и приблизить погрешность измерений к погрешности для основного "банка" термохимических данных по соединениям C, H, N, O, которая в настоящее время составляет 0.5–1.0 ккал/моль, хотя для отдельных наиболее исследованных веществ погрешности на порядок меньше. При использовании комплексного термохимического исследования нитросоединений выяснилось, что, если данные по энтальпии образования в стандартном состоянии имели ранее погрешности ~1 ккал/моль, то погрешности в энтальпиях парообразования полинитроалканов достигали 4–5 ккал/моль, значительно искажая энергетические свойства и энергии взаимодействия нитрогрупп в полинитроалканах. Такие погрешности в энтальпиях парообразования нитроалканов объясняются тем, что предыдущие измерения выполняли статическим манометрическим методом, при реализации которого следы растворителей (спирта или водно-спиртовой смеси) или влаги существенно искажали температурную зависимость давления пара. Использование ампульной микрокалориметрической методики с полным испарением навески не только позволяет уменьшить содержание легко- и слаболетучих примесей в образце, но даже в их присутствии дает возможность получить максимальную погрешность (в %) всего в 3–4 раза больше, чем количество примеси (мас. %), т.е. во столько раз, во сколько удельная энтальпия испарения воды превышает удельную энтальпию испарения основного вещества.

В табл. 1 и 2 приведены данные по энтальпии сгорания и сублимации (на микрокалориметре) гексанитроэтана, очищенного 3 раза фракционной сублимацией в вакууме при 298 K. В качестве вспомогательного вещества, обеспечивающего полное сгорание навесок, использовали териленовую (лавсановую) пленку толщиной 0.1 мм.

Для измерения энтальпии сублимации гексанитроэтана трижды сублимированный образец

Таблица 2. Энтальпия сублимации гексанитроэтана (Δq – тепловой эффект)

m, г	Δq, кал	$\Delta H_{субл}$	
		кал/г	ккал/моль
0.015224	0.74552	48.97	14.69
0.012984	0.63098	48.60	14.58
0.017456	0.85938	49.23	14.77
0.011598	0.55995	48.28	14.49
0.015562	0.78088	50.18	15.06
0.021979	1.07023	48.69	14.61
0.012921	0.65856	50.97	15.09
0.019482	0.95163	48.85	14.66
0.012787	0.63538	49.69	14.91
0.014045	0.70351	50.09	15.03

$\Delta H_{субл}$ = 14.79 ± 0.16 ккал/моль.

Таблица 3. Термохимические характеристики нитроалканов при 298 K (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta H^\circ_{по}$	$\Delta H^\circ_{по}$	$-\Delta_f H^\circ$ (г)
Нитрометан (ж)	28.5 [1]	27.0 ± 0.2	9.15 [1]	9.2 ± 0.1	17.8 ± 0.2
	27.0 ± 0.2 [8]		9.2 ± 0.1		
Динитрометан (ж)	25.2 ± 0.2	25.2 ± 0.5	16.0*	16.0	9.2
Тринитрометан (ж)	7.9 ± 0.4	7.9 ± 0.5	12.9 ± 0.1	12.9 ± 0.2	−5.3 ± 0.5
(к)	9.2 [8]	10.8 ± 0.5	16.5 ± 0.1	16.5 ± 0.2	
Тетранитрометан (ж)	−8.8 ± 0.2 [1]	−9.2 ± 0.5	10.5 ± 0.1	10.5 ± 0.2	−19.7 ± 0.5
	−9.2 ± 0.4				
Нитроэтан (ж)	33.9 ± 0.3 [10]	34.4 ± 0.2	9.9 ± 0.1	9.9 ± 0.1	24.5 ± 0.3
	34.33 [8]				
	34.5 ± 0.2				
1,2-Динитроэтан (ж)	42.7 ± 0.2 [9]	42.7 ± 0.3	19.5 ± 0.2	19.5 ± 0.3	23.2 ± 0.4
1,1-Динитроэтан (ж)	35.7 ± 0.3	35.7 ± 0.4	14.6 ± 0.2	14.6 ± 0.3	21.1 ± 0.5
1,1,1-Тринитроэтан (к)	27.5 [8]	27.0 ± 0.5	17.2 ± 0.2	17.2 ± 0.3	9.8 ± 0.6
	27.0 ± 0.5				
Гексанитроэтан (к)	−20.0 ± 1.0 [14]	19.0 ± 0.5	16.9 [14]	14.8 ± 0.3	−34.2 ± 0.6
	−19.0 ± 0.4		14.8 ± 0.2		
1-Нитропропан (ж)	40.3 ± 1.0 [1]	40.0 ± 0.6	10.4 [1]	10.3 ± 0.2	29.7 ± 0.6
	40.0 ± 0.6 [9]		10.1 ± 0.2		
2-Нитропропан (ж)	43.3 ± 0.2 [9]	43.2 ± 0.2	9.9 [1]	9.8 ± 0.1	33.4 ± 0.3
	43.1 ± 0.2 [8]		9.8 ± 0.1		
1,3-Динитропропан (ж)	49.6 ± 0.2 [9]	49.6 ± 0.3	17.2 ± 0.1	17.2 ± 0.2	32.4 ± 0.4
1,1-Динитропропан (ж)	40.8 ± 0.3 [10]	40.4 ± 0.5	14.3 ± 0.2	14.3 ± 0.2	26.1 ± 0.5
	40.0 [8]				
2,2-Динитропропан (ам)	45.9 ± 0.5 [1]	45.8 ± 0.5	13.7 ± 0.1	13.7 ± 0.2	32.1 ± 0.5
	45.7 [8]				
1,1,1-Тринитропропан (ж)	28.8 ± 0.4 [1]	28.8 ± 0.5	14.8 ± 0.1	14.8 ± 0.2	14.0 ± 0.5
1,1,1,2,2-пентанитропропан (к)	13.6 ± 0.5 [1]	13.6 ± 0.5	18.5 ± 0.3	18.5 ± 0.3	−4.9 ± 0.6
1-Нитробутан (ж)	46.0 ± 0.3 [1]	46.0 ± 0.5	11.6 [10]	11.3 ± 0.2	34.7 ± 0.6
			11.3 ± 0.1		
2-Нитробутан (ж)	49.6 ± 0.4 [10]	49.6 ± 0.5	10.7 [1]	10.7 ± 0.2	38.9 ± 0.6
2-Нитро-2-метилпропан (к)	54.9 ± 0.6	54.9 ± 0.6			
(ж)	51.9 ± 0.7	51.9 ± 0.7	10.0 ± 0.1	10.0 ± 0.2	41.9 ± 0.7
1,1-Динитробутан (ж)	47.0 ± 0.3 [10]	47.0 ± 0.5	15.3 ± 0.2	15.3 ± 0.3	31.7 ± 0.6
1,4-Динитробутан (к)	59.6 ± 0.3 [9]	59.6 ± 0.4			
(ж)	56.8 ± 0.6 [9]	56.8 ± 0.6	17.9 ± 0.3	17.9 ± 0.4	38.9 ± 0.7
1,1,1,4-Тетранитробутан (к)	45.4 ± 0.7 [9]	45.4 ± 0.7	23.8*	23.8	21.6
1,1,1,3-Тетранитро-2-метилпропан (к)	41.1 ± 0.4 [1]	41.1 ± 0.5	21.8*	21.8	19.3
1,1,3,3-Тетранитробутан (к)	51.6 ± 0.5 [1]	51.6 ± 0.6	21.0 ± 0.2	21.0 ± 0.3	30.6 ± 0.7
2,2,3,3-Тетранитробутан (к)	43.7 ± 1.0 [1]	43.6 ± 0.7	18.7 ± 0.2	18.7 ± 0.3	24.9 ± 0.7
	43.6 ± 0.7 [9]				
1-Нитропентан (ж)	51.5 ± 0.4 [9]	51.5 ± 0.5	12.1 ± 0.1	12.1 ± 0.2	39.4 ± 0.5
1,1-Динитропентан (ж)	51.9 ± 0.5 [9]	51.9 ± 0.5	15.4 ± 0.2	15.4 ± 0.3	36.5 ± 0.6
1,1,1-Тринитропентан (ж)	41.7 ± 0.6 [1]	41.7 ± 0.6	17.2 ± 0.2	17.2 ± 0.3	24.5 ± 0.7
1,1,1,3,5,5,5-Гептанитропентан (к)	37.6 ± 0.4 [9]	37.6 ± 0.5	26.7*	26.7	10.9
2,3-Динитро-2,3-диметилбутан (к)	74.5 ± 0.3 [9]	74.5 ± 0.5	19.0 ± 0.2	19.0 ± 0.3	55.5 ± 0.6
2,3,3-Тринитро-2-метилпентан (к)	69.4 ± 0.4 [1]	69.4 ± 0.5	21.7*	21.7	47.7
1,1,1,4,4-Пентанитро-2,2-диметилпентан (к)	66.1 ± 0.6 [1]	66.1 ± 0.7	24.8*	24.8	41.3

* Энтальпии парообразования рассчитаны на основе данных [13].

пересублимировали в стеклянные ампулы, отпаиваемые под вакуумом. Результаты измерения энтальпии сублимации навесок гексанитроэтана приведены в табл. 2.

В табл. 3 приведены энтальпии образования и парообразования нитроалканов из наиболее достоверных источников и величины, рекомендуемые нами из анализа надежности методик, использованных при получении первичных экспериментальных данных. Энтальпии образования рассчитаны из энтальпий сгорания в стандартном состоянии при энтальпиях образования продуктов сгорания: CO_2 (–94.051 ккал/моль) и H_2O (–68.315 ккал/моль). Энтальпии сгорания в стандартном состоянии не включены в табл. 3, так как являются промежуточными величинами для получения основной термодинамической характеристики вещества (энтальпии образования) и однозначно рассчитываются из энтальпии образования исследуемого соединения и энтальпии образования продуктов реакции сгорания.

Содержание основного компонента в исследованных образцах в наших работах (результаты приведены в табл. 3 без указания литературного источника) и в [9] было не менее 99.9 мол. % и определялось по кривым плавления, при этом состав примесей контролировался методами спектроскопии и хроматографии.

Энтальпии образования, парообразования и образования в газовой фазе, принятые в табл. 3 в качестве наиболее достоверных величин приведены в столбцах 3, 5 и 6. При анализе данных учитывались следующие параметры: характеристика чистоты образца, погрешность калориметра или методики измерения, полнота превращения, методика обращения с веществами, количество вспомогательных веществ, количество опытов в сериях измерений и совпадение результатов разных авторов.

Наибольшие трудности при определении энтальпий сгорания и парообразования возникают для таких соединений как нитроформ, являющийся гигроскопической кислотой, легко диссоциирующей на ионы. Кроме того, температура плавления нитроформа близка к 298 K, поэтому физическое состояние нитроформа может изменяться от жидкого к кристаллическому и обратно в процессе парообразования или перед поджиганием в бомбе навески, находящейся в калориметре сгорания. 2.2-Динитропропан – обычно аморфное вещество, но при определенных условиях может находиться в одной из кристаллических форм, что также может существенно повлиять на результаты термохимических экспериментов.

Приведенные в табл. 3 энтальпии образования нитроалканов в газовой фазе позволяют рассчитать энтальпии образования из атомов по соотношению

$$-\Delta_f H^a = \sum \Delta_f H°(\text{ат}) - \Delta_f H°(\text{г}), \qquad (1)$$

где $\Delta_f H^a$ – энтальпия образования вещества из атомов, находящихся в газовой фазе и $\Delta_f H°$(ат) – энтальпии образования атомов в газовой фазе из простых веществ (O, H, N-газы, C – графит). Энергию, которую необходимо подвести к молекуле, чтобы превратить ее в атомарный газ, примем за "энтальпию атомизации" $\Delta H_{ат} = -\Delta_f H^a$. Энтальпия атомизации наиболее часто используется в расчетных схемах, применяемых для описания и анализа экспериментальных данных.

В табл. 4 приведены энтальпии атомизации $\Delta H^э_{ат}$ соединений, рассчитанные с использованием энтальпий образования веществ из табл. 3 и энтальпий образования атомов C, H, N, O из работы [11] (соответственно 170.9, 52.1, 113.0 и 59.56 ккал/моль). Полученные в этой работе энтальпии образования и атомизации нитросоединений использованы для расчета новых параметров для схемы группового разложения [12]. В табл. 5 приведены групповые параметры для расчета энтальпии атомизации $P_{ат}$ и энтальпий образования в газовой фазе P_f, взятые для углеродной части молекул из работы [12], а для нитрогрупп рассчитанные по данным табл. 3. По сравнению с работой [12] параметры для расчета термохимических характеристик мононитроалканов частично изменены, введены параметры для расчета полинитроалканов, учтены дальние взаимодействия нитрогрупп соседних атомов углерода ($\Delta_{1,2}$), зависящие от количества нитрогрупп m и n, присоединенных к атомам.

С использованием экспериментальных данных табл. 3 были рассчитаны также параметры для расчета энтальпий атомизации ($P_{ат}$), и энтальпий образования в газовой фазе (P_f), по методу замещения, описанному в работе [1], они приведены в табл. 6.

Величина $P_i(j)$ указывает вклад в энтальпинную характеристику, где i – тип углеродного атома (первичный, вторичный или третичный), а j – количество атомов водорода, замещенных нитрогруппами. При расчетах по методу замещения для углеводородной части используются величины, полученные экспериментально для соответствующего углеводорода (этана, пропана и т.д.) или определяемые расчетом по соответствующим расчетным схемам для углеводородов. Для всех нитроалканов, приведенных в табл. 4, есть точные экспериментальные данные для соответствующего алкана. Нитропроизводные метана, как и всех других классов соединений, в аддитивных расчетах не рассматриваются, поскольку каждое из них является отдельным реперным веществом,

Таблица 4. Сопоставление экспериментальных и расчетных энтальпий атомизации нитропарафинов (ккал/моль)

Соединение	$\Delta H^{э}_{ат}$	$\Delta H^{р}_{ат}$	Δ	$\Delta H^{з}_{ат}$	Δ
Нитроэтан	858.9	859.1	0.2	859.0	0.1
1,2-Динитроэтан	1037.6	1037.5	0.1	1037.4	0.2
1,1-Динитроэтан	1035.5	1035.9	0.4	1035.8	0.3
1,1,1-Тринитроэтан	1204.3	1204.0	0.3	1204.0	0.3
Гексанитроэтан	1700.3	1700.1	0.2	1700.2	0.1
1-Нитропропан	1139.2	1139.1	0.1	1139.0	0.2
2-Нитропропан	1142.9	1143.1	0.2	1143.1	0.2
1,3-Динитропропан	1321.9	1321.6	0.3	1321.5	0.4
1,1-Динитропропан	1315.6	1315.9	0.3	1315.8	0.2
2,2-Динитропропан	1321.6	1321.6	0.0	1321.6	0.0
1,1,1-Тринитропропан	1483.6	1484.0	0.4	1484.0	0.4
1,1,1,2,2-Пентанитропропан	1824.7	1825.2	0.5	1825.3	0.6
1-Нитробутан	1419.3	1419.1	0.2	1419.3	0.0
2-Нитробутан	1423.5	1423.1	0.4	1423.4	0.1
2-Нитро-2-метилпропан	1426.5	1426.5	0.0	1426.5	0.0
1,1-Динитробутан	1596.3	1595.9	0.4	1596.1	0.2
1,4-Динитробутан	1603.5	1603.6	0.1	1603.8	0.3
1,1,1,4-Тетранитробутан	1946.3	1945.7	0.6	1946.0	0.3
1,1,1,3-Тетранитро-2-метилпропан	1944.0	1944.5	0.5	1944.7	0.7
1,1,3,3-Тетранитробутан	1955.3	1954.9	0.4	1955.2	0.1
2,2,3,3-Тетранитробутан	1949.6	1949.0	0.6	1949.4	0.2
1-Нитропентан	1699.1	1699.2	0.1	1699.2	0.1
1,1-Динитропентан	1876.2	1876.0	0.2	1876.0	0.2
1,1,1-Тринитропентан	2044.3	2044.1	0.2	2044.2	0.1
1,1,1,3,5,5,5-Гептанитропентан	2750.7	2749.9	0.8	2750.3	0.4
2,3-Динитро-2,3-диметилбутан	2170.3	2172.3	2.0	2171.2	0.9
2,3,3-Тринитро-2-метилпентан	2342.6	2342.8	0.2	2342.8	0.2
1,1,1,4,4-Пентанитро-2,2-диметилпентан	2971.3	2970.9	0.4	2970.2	1.1
Среднее			0.36		0.28

Примечание. Расчет Δ по энтальпиям образования в газовой фазе дает идентичные величины; $H^{р}_{ат}$ и $H^{з}_{ат}$ – результаты расчета по методу группового разложения и методу замещения соответственно.

Таблица 5. Параметры для расчета энтальпий атомизации ($P_{ат}$) и энтальпий образования (P_f) нитроалканов в газовой фазе методом группового разложения (ккал)

Группа	$P_{ат}$	$-P_f$	Группа	$P_{ат}$	$-P_f$
$C-(C)(H)_3$	337.32	10.12	$C-(NO_2)(C)_3$	414.54	11.54
$C-(C)_2(H)_2$	280.02	4.92	$C-(NO_2)_2(C)(H)$	698.58	11.35
$C-(C)_3(H)$	224.75	1.75	$C-(NO_2)_2(C)_2$	647.00	11.86
$C-(C)_4$	170.96	0.06	$C-(NO_2)_3(C)$	866.68	−0.58
$C-(NO_2)(C)(H)_2$	521.78	14.51	$\Delta_{1.2}$ (m, n)	$-7.3-0.6\ (m+n)$	
$C-(NO_2)(C)_2$	468.47	13.45	$\Delta_{1.3}$	−2.0	−2.0
			$\Delta_{1.4}$	−0.95	−0.95

Таблица 6. Параметры для расчета энтальпий атомизации и энтальпий образования нитроалканов в газовой фазе по методу замещения (ккал)

Символ группы	$P_{ат}$	$-P_f$
$P_1(1)$	184.5	4.5
$P_1(2)$	361.3	1.3
$P_1(3)$	529.5	−10.6
$P_2(1)$	188.6	8.6
$P_2(2)$	367.1	7.1
$P_3(1)$	189.8	9.7
$\Delta_{1.2}$ (m, n)	$-7.3 + 0.6\ (m + n)$	$-7.3 + 0.6\ (m + n)$
$\Delta_{1.3}$	−2.0	−2.0
$\Delta_{1.4}$	−0.95	−0.95

дающим параметр, не повторяющийся в других нитроалканах.

Из табл. 4 видно, что методы группового разложения и замещения описывают массив имеющихся экспериментальных данных по нитроалканам практически в пределах погрешности измерений. Метод замещения дает в среднем несколько меньшее отклонение, что вполне закономерно, так как при расчете используются не расчетные, а экспериментальные величины для исходного углеводорода. Для 2,3-динитро-2,3-диметилбутана и 1,1,1,4,4-пентанитро-2,2-диметилпентана расхождение расчетных и экспериментальных величин несколько выше, чем для других нитроалканов, что, возможно, обусловлено дальними взаимодействиями, недостаточно учитываемыми при расчетах. Чтобы расчетные схемы имели минимальную погрешность при оценке термохимических свойств еще не исследованных соединений, а также с наименьшей ошибкой описывали имеющийся банк данных по нитроалканам, для расчета параметров обеих схем использовался весь массив экспериментальных величин из табл. 3, кроме тех энтальпий образования в газовой фазе, для которых энтальпии парообразования получены расчетным методом. Таких соединений пять из 28, для них также проводилось сопоставление расчетных и экспериментальных данных и только для 1,1,1,4,4-пентанитро-2,2-диметилпентана различие этих величин превышает среднее отклонение по всему массиву.

Авторы выражают благодарность Ю.И. Александрову за обсуждение метода измерения чистоты по кривым плавления и ценные замечания по выполнению экспериментов метрологического характера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32254а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А., Кнобель Ю.К.* Термохимия нитросоединений. М.: Наука, 1970.
2. *Андреев К.К.* Термическое разложение и горение ВВ. М.: Наука, 1966.
3. *Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И. и др.* Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
4. *Мирошниченко Е.А., Лейко В.П., Лебедев Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 37. № 4. С. 1055.
5. *Лебедев В.П., Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н. и др.* // Там же. 1975. Т. 49. С. 1928.
6. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981.
7. *Мирошниченко Е.А., Ларионов Б.П., Лебедев Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2216.
8. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
9. *Лебедева Н.Д., Рядненко В.Л.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 9. С. 2318.
10. *Holcomb D.E., Dorcey C.L.* // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 41. P. 2788.
11. CODATA recommended key Values for thermodynamics, 1977 // J. Chem. Thermodynamics. 1978. V. 10. P. 903.
12. *Cox J.D., Pilcher G.* Thermochemistry of organic and organometallic compounds. L.; N.Y.: Acad. Press, 1970.
13. *Чиронов В.В., Лебедев Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 2. С.429.
14. *Пепекин В.И., Мирошниченко Е.А., Лебедев Ю.А., Апин А.Я.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 11. С. 2972.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 426–434

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.3:123.3

ТЕРМОДИНАМИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ ПАР–ЖИДКОСТЬ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ С ДВУМЯ ТРОЙНЫМИ АЗЕОТРОПАМИ

© 1999 г. Т. М. Кушнер, Т. В. Челюскина, Л. А. Серафимов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 28.01.98 г.

Синтезированы диаграммы дистилляционных и единичных k-линий в тройных системах с двумя тройными азеотропами двумя независимыми методами. Теоретическим анализом векторного поля нод жидкость–пар доказана реальность нетривиального хода указанных линий в тройных биазеотропных системах, не встречающегося в тройных моноазеотропных смесях.

В последнее время внимание исследователей привлекает явление биазеотропии – образование двух азеотропов на одном элементе концентрационного симплекса. Экспериментально исследованы семь бинарных систем с двумя бинарными азеотропами [1–7]. Физико-химические и термодинамические исследования показали, что биазеотропия не является уникальным, редко встречающимся свойством растворов [8]. В [9] показано, что два тройных азеотропа могут возникать и в тройных системах с моноазеотропными бинарными составляющими. Таким образом, известная классификация диаграмм парожидкостного равновесия (ПЖР) тройных систем, ориентированная на моноазеотропию и насчитывающая 26 типов [10], должна быть дополнена диаграммами с двумя тройными азеотропами.

Синтез структур диаграмм ПЖР тройных биазеотропных смесей проводился двумя независимыми методами. Один метод основан на алгоритме, ранее примененном для синтеза диаграмм моноазеотропных смесей [11]. Основной этап этого метода – получение диаграмм единичных K-линий (K_i – коэффициент распределения i-того компонента между паровой и жидкой фазами). В основе второго метода лежат закономерности взаимного преобразования диаграмм при изменении внешних параметров [12]. На начальном этапе синтеза выявлены многочисленные диаграммы с совершенно нетривиальным ходом дистилляционных и единичных K-линий, ранее не встречавшимся в системах с одним тройным азеотропом. Предварительный анализ показал, что неординарность хода этих линий связана с недостаточно изученным явлением тройной внутренней тангенциальной азеотропии. В связи с этим возникла необходимость исследования закономерностей формирования диаграмм ПЖР с тройным внутренним тангенциальным азеотропом (ТВТА) и эволюции таких диаграмм при изменении внешних параметров.

Общий баланс индексов векторного поля нод жидкость–пар для трехкомпонентной смеси на замкнутом многообразии, гомеоморфном сфере размерности 2, определяется уравнением [10]:

$$\Sigma_i = 2. \qquad (1)$$

Возникновение сложной особой точки, соответствующей ТВТА, не должно нарушать алгебраической суммы индексов. Следовательно, при образовании сложной особой точки тип и количество всех простых особых точек остаются неизменными. Пусть на векторном поле нод возникает внутренняя сложная особая точка, индекс которой i_c. Тогда общий баланс индексов будет представлен уравнением:

$$\Sigma_i + i_c = 2. \qquad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) следует, что $i_c = 0$, что соответствует сложной особой точке, представляющей собой седло-узел различной кратности.

Для тройных смесей правило азеотропии, определяющее соотношение между типом и количеством особых точек векторного поля нод, записывается в виде [10]:

$$2(N_3 - C_3) + (N_2 - C_2) = 2 - N_1,$$

где N и C – узловые и седловые простые особые точки. Особые точки только этих двух типов реализуются на диаграммах ПЖР [10]. Индексы 1, 2 и 3 относятся к особым точкам, которым соответствуют чистые компоненты, бинарные и тройные азеотропы. Пусть в исходной смеси отсутствуют тройные азеотропы, т.е. $N_3 = 0$ и $C_3 = 0$, $N_3 - C_3 = 0$. После бифуркации сложной особой точки, являющейся, например, двукратным седло-узлом, разность $N_3 - C_3$ должна быть также равна нулю. Последнее возможно при $N_3 = 1$ и $C_3 = 1$. Таким образом, рассматриваемая сложная особая точка распадается на две простые особые точки – седло и узел (рис. 1). При этом сохраняется и общий ба-

ланс индексов, так как индексы узла и седла равны соответственно +1 и –1.

Бифуркация четырехкратного седло-узла, имеющего также нулевой индекс, приводит к тетраазеотропии, т.е. к образованию двух узловых и двух седловых азеотропов. Этот случай находится в полном соответствии и с правилом азеотропии, и с общим балансом индексов особых точек. По-видимому, поле равновесных нод не реализует седло-узлов кратности больше двух, т.е. образование четырех тройных азеотропов в одной тройной смеси представляется маловероятным. В смеси с одним тройным азеотропом возможно образование ТВТА, бифуркация которого приведет к триазеотропии. В литературе описана одна бинарная смесь, содержащая три бинарных азеотропа [13].

Возникновение ТВТА путем слияния двух простых особых точек одного и того же типа, приводящего к образованию либо сложного узла с индексом +2, либо сложного седла с индексом –2, исключено, так как приводит к нарушение общего баланса индексов. Кроме того, вариант сложного узла противоречит правилу Шрайнемакерса [10], поскольку приводит к замкнутым траекториям динамической системы открытой равновесной дистилляции.

Возникновение биазеотропии возможно и по другому механизму – через стадию образования в точке бинарного азеотропа тройного граничного тангенциального азеотропа (ТГТА) в смеси, уже содержащей один тройной азеотроп. ТГТА является также сложной особой точкой типа седло-узел [14]. Появление или исчезновение ТГТА проходит в соответствии с однозначно определенными правилами сопряжения [15].

Сложные особые точки, которым соответствуют как ТВТА, так и ТГТА, так же как и диаграммы, их содержащие, являются тонкими структурами, существующими при одном единственном наборе бифуркационных параметров. В качестве последних в нашем случае выступают либо давление, либо температура. Сложные особые точки при изменении этих параметров имеют два типа бифуркаций: либо исчезновение, либо расщепление на две простые особые точки – седло и узел [16]. Оба вида бифуркаций приводят к изменению топологической структуры диаграммы ПЖР.

Так как неординарность хода единичных *K*-линий обусловлена образованием биазеотропии через стадию возникновения ТВТА, проведем теоретический анализ векторного поля нод, содержащего эту сложную особую точку. Анализ позволяет выявить также и все варианты взаимного расположения единичных *K*-линий в этих диаграммах.

Дифференциальные уравнения, описывающие процесс открытого испарения в тройной смеси,

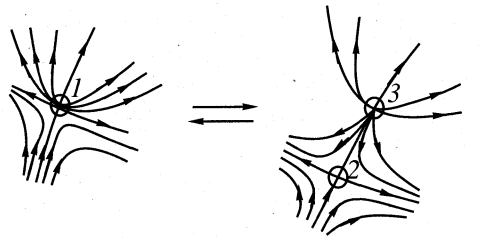


Рис. 1. Бифуркация сложной особой точки седло-узел (*1*) на седло (*2*) и узел (*3*).

при выборе в качестве независимых переменных концентраций компонентов *i* и *j* имеют вид:

$$dx_i/dt = y_i - x_i = x_i(K_i - 1),$$
$$dx_j/dt = y_j - x_j = x_j(K_j - 1). \quad (3)$$

Так как $(y - x)$ есть нода жидкость–пар, то векторное поле нод в обобщенном виде запишется следующим образом:

$$\Phi = \Phi[x_i(K_i - 1); x_j(K_j - 1)], \quad (4)$$

где $x_i(K_i - 1) = \varphi_i(x_i x_j)$ и $x_j(K_j - 1) = \psi_j(x_i x_j)$ – компоненты векторного поля нод. Функции φ_i и ψ_j являются существенно нелинейными функциями состава смеси. В особых точках поля Ф функции $\varphi_i(x_i x_j) = 0$ и $\psi_j(x_i x_j) = 0$, т.е. модуль вектора равен нулю, а направление его неопределенно. Анализ векторного поля нод проведем, используя алгоритм, изложенный ранее [17, 18]. В соответствии с этим алгоритмом перенесем начало координат в особую точку. Тогда $x_i = x_i^0 + \xi_i$ и $x_j = x_j^0 + \xi_j$, где x_i^0 и x_j^0 – координаты особой точки. Векторное поле нод в новых координатах запишется в виде:

$$\Phi = \Phi[(x_i^0 + \xi_i)(K_i - 1); (x_j^0 + \xi_j)(K_j - 1)]. \quad (5)$$

Проведем разложение функции Ф в окрестности особой точки в ряд Тейлора, ограничившись билинейным разложением. Так как индекс сложной особой точки типа "седло-узел" равен нулю, векторное поле нод в окрестности особой точки четно (нуль – первое число в ряду четных чисел). В связи с этим должна быть четна и степень разложения. Билинейное разложение компонент поля имеет вид:

$$\varphi_i'' = x_i^0 \frac{\partial K_i}{\partial x_i}\xi_i + x_i^0 \frac{\partial K_i}{\partial x_j}\xi_j + \frac{1}{2}\left(x_i^0 \frac{\partial^2 K_i}{\partial x_i^2}\xi_i^2 + 2x_i^0 \frac{\partial^2 K_i}{\partial x_i \partial x_j}\xi_i\xi_j + x_i^0 \frac{\partial^2 K_i}{\partial x_j^2}\xi_j^2 \right),$$
$$\psi_j'' = x_j^0 \frac{\partial K_j}{\partial x_j}\xi_j + x_j^0 \frac{\partial K_j}{\partial x_i}\xi_i + \frac{1}{2}\left(x_j^0 \frac{\partial^2 K_j}{\partial x_i^2}\xi_i^2 + 2x_j^0 \frac{\partial^2 K_j}{\partial x_i \partial x_j}\xi_i\xi_j + x_j^0 \frac{\partial^2 K_j}{\partial x_j^2}\xi_j^2 \right). \quad (6)$$

Определитель матрицы, составленный из коэффициентов первого приближения, для сложной особой точки равен нулю. В связи с этим матрица, составленная с учетом билинейного разложения, принимает вид:

$$\begin{bmatrix} x_i^0\frac{\partial^2 K_i}{\partial x_i^2} & x_i^0\frac{\partial^2 K_i}{\partial x_i \partial x_j} & x_i^0\frac{\partial^2 K_i}{\partial x_j^2} \\ x_j^0\frac{\partial^2 K_j}{\partial x_i^2} & x_j^0\frac{\partial^2 K_j}{\partial x_i \partial x_j} & x_j^0\frac{\partial^2 K_j}{\partial x_j^2} \end{bmatrix}. \quad (7)$$

Ранг матрицы (7) может быть равен 1 или 2. При нулевом ранге необходимо переходить к более высокой степени разложения.

Для сложной особой точки типа седло-узел при ранге матрицы, равном 1, многочлен либо φ_i'', либо ψ_j'' знакопостоянен, и эта особая точка реализуется при $\xi_i = \xi_j = 0$. Если многочлен φ_i'' или ψ_j'' не знакопостоянен, то реализуется континиум особых точек. Но особые точки векторного поля нод изолированы [10].

Более сложным является случай, когда ранг матрицы равен двум. Составим три минора матрицы (7):

$$D_1 = \begin{bmatrix} x_i^0\frac{\partial^2 K_i}{\partial x_i^2} & x_i^0\frac{\partial^2 K_i}{\partial x_i \partial x_j} \\ x_j^0\frac{\partial^2 K_j}{\partial x_i^2} & x_j^0\frac{\partial^2 K_j}{\partial x_i \partial x_j} \end{bmatrix},$$

$$D_2 = \begin{bmatrix} x_i^0\frac{\partial^2 K_i}{\partial x_i \partial x_j} & x_i^0\frac{\partial^2 K_i}{\partial x_j^2} \\ x_j^0\frac{\partial^2 K_j}{\partial x_i \partial x_j} & x_j^0\frac{\partial^2 K_j}{\partial x_j^2} \end{bmatrix}, \quad (8)$$

$$D_3 = \begin{bmatrix} x_i^0\frac{\partial^2 K_i}{\partial x_i^2} & x_i^0\frac{\partial^2 K_i}{\partial x_j^2} \\ x_j^0\frac{\partial^2 K_j}{\partial x_i^2} & x_j^0\frac{\partial^2 K_j}{\partial x_j^2} \end{bmatrix}.$$

В этом случае хотя бы один из трех определителей (8) не должен быть равен нулю.

Введем величину $D = 4D_1D_2 - D_3^2$. В соответствии с [17, 18], в особой точке векторного поля нод типа седло-узел при билинейном разложении $D < 0$, т.е. $|D_3^2| > 4|D_1D_2|$. При $D = 0$ необходимо рассмотреть более высокую степень разложения. Если $D > 0$, т.е. $|D_3^2| < 4|D_1D_2|$, то реализуются особые точки типа сложного седла или сложного узла, которых, как было показано выше, векторное поле нод жидкость–пар не содержит.

Рассмотрим наиболее вероятные случаи взаимного расположения единичных K-линий в сложной особой точке. Для большей наглядности и простоты воспользуемся линейным разложением компонент поля в ряд Тейлора. Использование системы первого приближения есть ни что иное как замена K-поверхностей, проходящих через особую точку, плоскостями. В этом случае единичные K-линии заменяются прямыми.

Выпишем определители для матрицы, составленной из коэффициентов линейного разложения:

$$\Delta_{ij} = \begin{vmatrix} \partial K_i/\partial x_i & \partial K_i/\partial x_j \\ \partial K_j/\partial x_i & \partial K_j/\partial x_j \end{vmatrix},$$

$$\Delta_{jk} = \begin{vmatrix} \partial K_j/\partial x_j & \partial K_j/\partial x_k \\ \partial K_k/\partial x_j & \partial K_k/\partial x_k \end{vmatrix}, \quad (9)$$

$$\Delta_{ik} = \begin{vmatrix} \partial K_i/\partial x_i & \partial K_i/\partial x_k \\ \partial K_k/\partial x_i & \partial K_k/\partial x_k \end{vmatrix}.$$

Известно [10], что в простой особой точке все три определителя не равны нулю, а в сложной особой точке $\Delta_{ij} = \Delta_{jk} = \Delta_{ik} = 0$. Ранг матрицы может принимать значения 1 и 0.

1. Рассмотрим случай, когда ранг матрицы равен 1.

а) Если ни один из элементов матрицы не равен нулю, то определители могут быть равны нулю только при пропорциональности строк или столбцов во всех трех определителях. В этом случае при линейном разложении все три прямые сливаются в одну, а при билинейном разложении три кривые $K_i = K_j = K_k = 1$ касаются друг друга. Следует отметить, что на K-поверхностях могут быть стационарные точки, но в рассматриваемом случае координаты ее не совпадают с координатами особой точки векторного поля нод, т.е. в этой стационарной точке $K \gtrless 1$. При этом единичные K-линии тех компонентов, на поверхности которых имеются такие стационарные точки, имеют замкнутый характер. На рис. 2а приведены некоторые из возможных вариантов взаимного расположения единичных K-линий для рассматриваемого случая в точке ТВТА, на рис. 2б – после бифуркации ТВТА на две простые особые точки.

б) При ранге матрицы, равном 1, определители (9) могут быть равны нулю, когда элементы

одной строки какого-либо определителя, например, верхней строки определителя Δ_{ij} равны нулю. Очевидно, что, если $\partial K_i/\partial x_i = \partial K_i/\partial x_j = 0$, то и $\partial K_i/\partial x_k = 0$. Следовательно, зануляется и верхняя строка определителя Δ_{ik}. В этом случае на поверхности i-того компонента имеется безусловный экстремум в точке $K_i = 1$. Отметим, что, если ранги всех трех определителей равны 1, наличие экстремумов на поверхностях K_j и K_k в этом случае исключено. Определитель Δ_{jk} может быть равен нулю либо при пропорциональности строк или столбцов, либо при нулевом столбце. В обоих случаях единичные линии K_j и K_k есть линии конечной протяженности. Функции $K_j = K_j(x_j x_k)$ и $K_k = K_k(x_j x_k)$ реализуют в особой точке относительные экстремумы, а линии $K_j = 1$ и $K_k = 1$ касаются друг друга. Так как коэффициенты распределения являются скалярными функциями векторного аргумента, т.е. функциями вектора составов, то стационарные особые точки на K-поверхностях могут быть только экстремумами или минимаксами. Если на поверхности K_i реализуется экстремум, то единичная K_i-линия превращается в точку (рис. 2в, 2д), а если минимакс, то через особую точку будут проходить две линии $K_i = 1$, которые могут либо касаться друг друга, либо пересекаться. На поверхности K_k и K_j могут быть стационарные точки (рис. 2д и 2е). На рис. 2г и 2е представлен ход единичных K-линий после бифуркации ТВТА на две простые особые точки.

Если стационарная особая точка на поверхности K_i в точке $K_i = 1$ является минимумом, то $\partial^2 K_i/\partial x_i^2 > 0$, $\partial^2 K_i/\partial x_j^2 > 0$ и $\partial^2 K_i/\partial x_k^2 > 0$, если максимумом, то все три производные меньше нуля. Этот вариант является аналогом билинейного разложения при ранге матрицы, составленной из коэффициентов этого разложения, равном 1, и при знакопостоянных многочленах φ_i'' и ψ_j''. Вариант, при котором стационарная точка на поверхности при $K_i = K_j = K_k = 1$ является минимаксом, соответствует при билинейном разложении матрице с рангом 2.

Детальное рассмотрение других вариантов, при которых все три определителя могут быть равны нулю, показывает, что все они приводят к описанным выше случаям взаимного расположения единичных K-линий.

2. При нулевом ранге матрицы, составленной из коэффициентов линейного разложения, две строки или два столбца в одном определителе должны быть равны нулю. Экстремумы на K-поверхностях всех компонентов совпадают. Все три функции K связаны соотношением

$$x_i^0(K_i^0 - 1) + x_j^0(K_j^0 - 1) + x_k^0(K_k^0 - 1) = 0$$

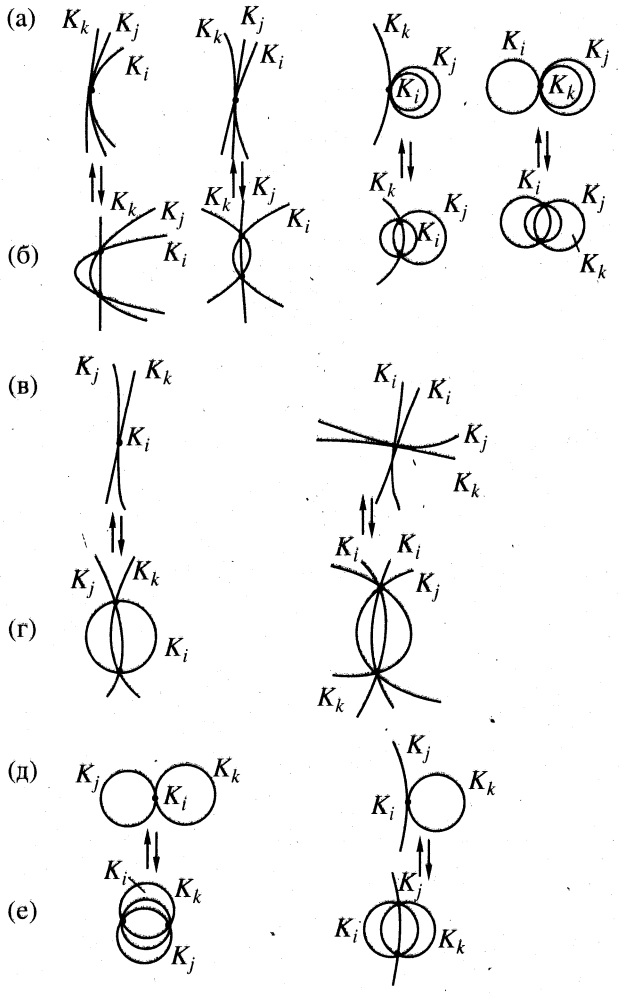


Рис. 2. Варианты взаимного расположения единичных K-линий в тройных биазеотропных системах: а, в, д – в точке ТВТА, б, г, е – после бифуркации ТВТА на два тройных азеотропа.

или

$$x_i^0 K_i^0 + x_j^0 K_j^0 + x_k^0 K_k^0 = 1.$$

Дадим функциям небольшое приращение dK по каждому компоненту. Тогда

$$x_i^0(K_i^0 + dK_i) + x_j^0(K_j^0 + dK_j) + x_k^0(K_k^0 + dK_k) = 1.$$

Вычтем из этого уравнения предыдущее и получим

$$dK_i + dK_j + dK_k = 0.$$

Отсюда следует, что если две функции понижаются, то третья должна повышаться, и наоборот, так как суммарное приращение должно быть равно нулю. Так как стационарные точки на K-поверхностях могут быть экстремумами и ми-

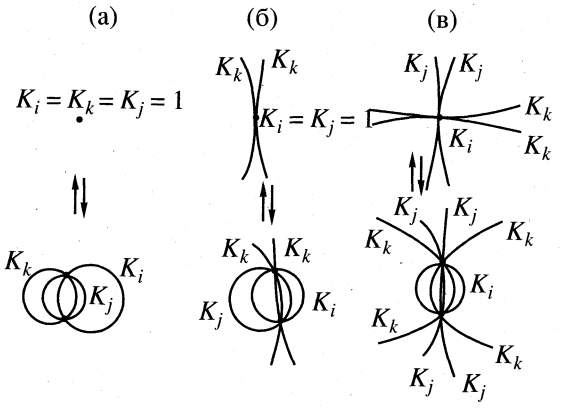


Рис. 3. Взаимное расположение единичных *K*-линий в тройных биазеотропных смесях при наличии стационарных точек на *K*-поверхностях: а – экстремум в точке ТВТА на поверхности всех трех компонентов; б – экстремум на поверхности компонентов *i* и *j* и минимакс для компонента *k*; в – два минимакса для компонентов *j* и *k* и экстремум для компонента *i*.

нимаксами, возможны шесть вариантов их сочетаний:

1) минимум	минимум	максимум
2) минимум	максимум	максимум
3) минимум	максимум	минимакс
4) минимум	минимакс	минимакс
5) максимум	минимакс	минимакс
6) минимакс	минимакс	минимакс

На рис. 3а представлено взаимное расположение единичных *K*-линий для сочетаний 1 и 2, на рис. 3б – для сочетаний 3 и 4, на рис. 3в – для 5 и 6.

Разобранные варианты исчерпывают все возможные случаи взаимного расположения единичных *K*-линий в тройных системах с ТВТА и двумя тройными азеотропами. Полученные закономерности подтвердили реальность неординарного, отличного от тройных моноазеотропных систем хода единичных *K*-линий в тройных биазеотропных системах и были использованы при синтезе диаграмм ПЖР в последних.

Рассмотрим ход изотермо-изобар через сложную особую точку, которой соответствует ТВТА. В работе [10] было показано, что в окрестности простой особой точки векторное поле нод и векторное поле градиента равновесных температур топологически подобны. Аналогичный вывод был сделан и для сложной особой точки типа седло-узел [19]. Это топологическое подобие означает, что оба векторных поля содержат одно и то же количество особых точек одинакового типа. Таким образом, ТВТА на векторном поле градиента температур является сложной особой точкой типа седло-узел, через которую проходит изотермо-изобара конечной протяженности. В точке ТВТА поверхность температур кипения имеет перегиб. На изотермо-изобаре в точке ТВТА может быть излом. В этом случае изотермо-изобара представляет собой две полусепаратриссы седла, касающиеся друг друга в особой точке.

Термодинамические и физико-химические закономерности ПЖР носят самый общий характер, не зависящий от числа азеотропов на одном элементе концентрационного симплекса. Поэтому топологические закономерности диаграмм ПЖР в системах с одним тройным азеотропом и с двумя будут общими с дополнением особенностей, обусловленных нетривиальным ходом единичных *K*-линий в тройных биазеотропных смесях.

Следует отметить, что оба указанных способа синтеза диаграмм ПЖР привели к одному и тому

Типы и число структур диаграмм ПЖР в тройных системах с двумя тройными азеотропами

Класс	Тип	Особые точки диаграмм					n	n_1	n_2	n'
		N_0	N_1	C_1	N_2	C_2				
3.0.2	1	2	–	–	1	1	1	1	1	2
3.1.2	1	1	1	–	1	1	4	2	2	14
	2	3	–	1	1	1	5	4	3	5
3.2.2	1	–	2	–	1	1	1	–	–	6
	2	2	1	1	1	1	24	21	15	51
	3	–	–	2	2	–	1	–	–	6
3.3.2	1	1	2	1	1	1	13	11	8	4
	2	3	1	2	1	1	11	8	5	41
	3	1	–	3	2	–	2	–	–	13
	4	3	3	–	–	2	2	–	–	2

Обозначения: n – общее число диаграмм дистилляционных линий (подтипы), n_1 – из них только через ТВТА, n_2 – с замкнутой сепаратриссой, n' – число диаграмм единичных *K*-линий.

же количеству типов диаграмм дистилляционных и единичных *K*-линий, но использование двух подходов позволило более глубоко и полно установить закономерности формирования фазовых портретов тройных систем с двумя тройными азеотропами.

В таблице приведены типы и количество структур диаграмм дистилляционных и единичных *K*-линий в каждом из четырех дополнительных классов. В каждом типе имеется несколько подтипов, отличающихся различным ходом дистилляционных и единичных *K*-линий. Первая цифра в обозначении класса указывает, что рассматривается трехкомпонентная смесь, вторая и третья – на количество бинарных и тройных азеотропов. Комментарии к отдельным столбцам и строкам этой таблицы будут даны по мере изложения материала.

Прежде всего следует отметить, что наличие двух тройных азеотропов приводит к увеличению вариантов взаимного расположения всех особых точек в концентрационном симплексе, что обусловливает увеличение числа диаграмм дистилляционных линий в пределах одного типа и диаграмм с различимой деформацией дистилляционных линий в пределах одного подтипа [10]. Следствием этого является значительно большее количество диаграмм дистилляционных и единичных *K*-линий в тройных биазеотропных системах по сравнению с системами с одним тройным азеотропом (64 и 144, 26 и 34 диаграммы соответственно).

Мы не имеем возможности в данной статье привести все диаграммы ввиду их большого количества, однако, рассмотрим наиболее характерные диаграммы тройных систем с двумя тройными азеотропами.

Все 64 диаграммы дистилляционных линий по своим особенностям могут быть разбиты на три группы. К первой группе относятся шесть диаграмм, которые могут быть получены только из тройных систем с одним тройным азеотропом через стадию образования ТГТА. Это диаграммы, относящиеся к классам 3.2.2 тип 3 и 3.3.2 типы 3 и 4, содержат два тройных азеотропа одного и того же типа (либо два узла, либо два седла). Биазеотропия в таких системах не может ни возникнуть, ни исчезнуть через стадию образования ТВТА, что находит свое отражение в характерных для этой группы особенностях диаграмм единичных *K*-линий. В этих диаграммах каждый из тройных азеотропов имеет свой набор единичных *K*-линий. На рис. 4 приведена схема образования биазеотропии в тройной системе с двумя тройными азеотропами типа узел. В соответствии с правилами сопряжения, ТГТА возникает в точке бинарного азеотропа, являющегося узлом. После бифуркации ТГТА этот азеотроп становится седлом.

Диаграмма 3.2.1 тип 1 имеет три подтипа (α, β и γ), характеризующиеся различимой деформа-

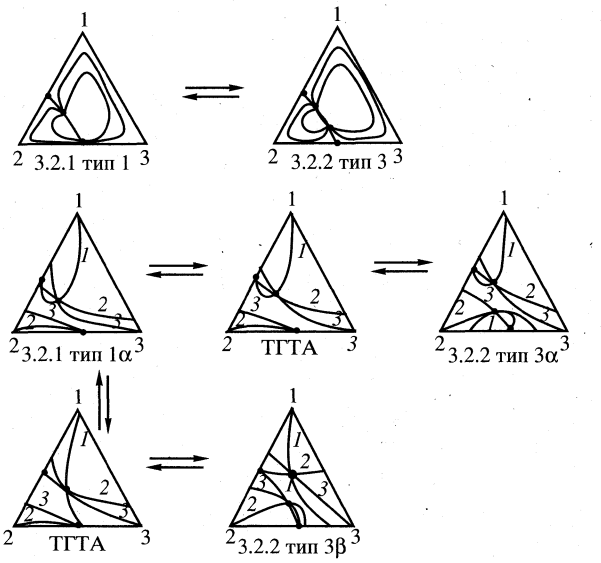


Рис. 4. Диаграммы дистилляционных линий и единичных *K*-линий в тройной системе с двумя узловыми тройными азеотропами.

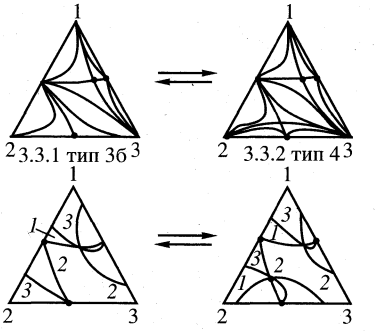


Рис. 5. Взаимное преобразование диаграмм с седловинными азеотропами.

цией дистилляционных линий, приводящей к трем различным структурам единичных *K*-линий. На рис. 4 приведен механизм образования биазеотропии только для подтипа α. Из одного подтипа с одним тройным азеотропом образуются два подтипа структур с двумя тройными азеотропами (α и β). Аналогичная картина происходит и с диаграммами 3.2.1 тип 1β и тип 1γ. Таким образом, диаграмма 3.2.2 тип 3 имеет шесть структур диаграмм единичных *K*-линий.

На рис. 5 приведена схема взаимного преобразования диаграмм с седловинными азеотропами. Диаграмма 3.3.2 тип 4 может быть получена через ТГТА из диаграммы 3.3.1 тип 3б, которая содержит один тройной седловинный азеотроп. ТГТА возникает в соответствии с правилами сопряжения в точке бинарного азеотропа, являющегося седлом. После бифуркации ТГТА этот бинарный азеотроп становится узлом.

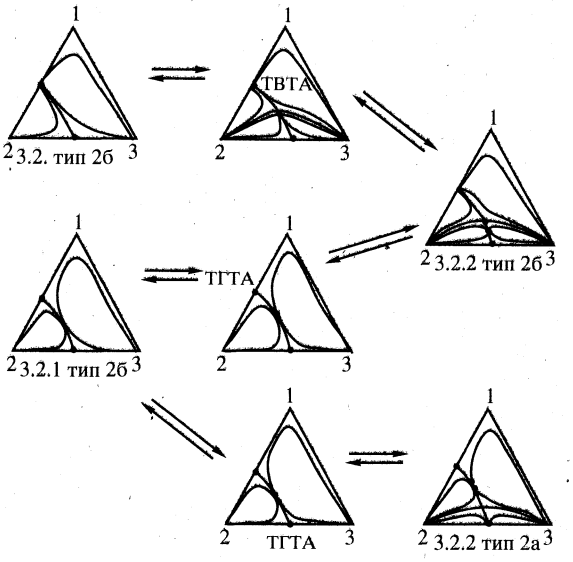


Рис. 6. Возникновение биазеотропии в системах класса 3.2.2 тип 2б и тип 2а.

Ко второй группе относятся 11 диаграмм, в которых биазеотропия может возникать как через стадию ТГТА из тройных систем с одним тройным азеотропом, так и через стадию образования ТВТА из систем, не содержащих тройного азеотропа. Эти диаграммы относятся ко всем типам, кроме перечисленных и класса 3.0.2, и содержат два тройных азеотропа разного типа – седло и узел. Оба азеотропа имеют один и тот же набор единичных K-линий.

На рис. 6 представлен пример взаимного преобразования диаграмм дистилляционных линий, приводящего к биазеотропии как через стадию образования ТВТА, так ТГТА, на рис. 7 – соответствующие этому преобразованию диаграммы единичных K-линий. В диаграммах этой группы уже проявляются особенности хода единичных K-линий, которые были рассмотрены выше. Так, на верхней диаграмме рис. 7, в точке ТВТА линии $K_2 = 1$ и $K_3 = 1$ касаются друг друга, а на K-поверхности первого компонента имеется абсолютный экстремум, так что в точке ТВТА линия $K_1 = 1$ вырождается в точку. После бифуркации ТВТА через оба тройных азеотропа проходит единичная K-линия, имеющая замкнутый характер. На нижней диаграмме все три единичных K-линии касаются друг друга в точке ТВТА.

В этой группе появляются диаграммы с нетривиальным ходом сепаратрисс седла (рис. 8), замкнутых в узловой особой точке. Такой ход сепаратриссы не встречался в диаграммах тройных смесей с одним тройным азеотропом. Эти сепаратриссы не следует путать с сепаратриссами, также имею-

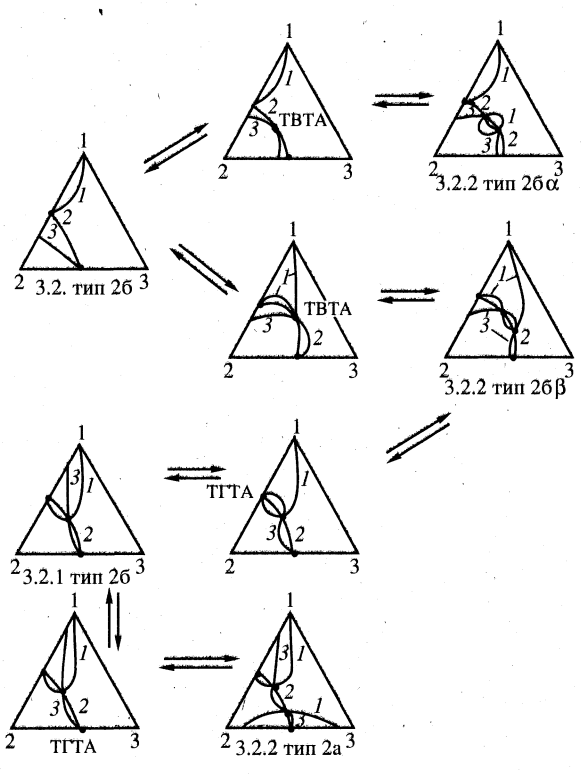


Рис. 7. Взаимное преобразование диаграмм единичных K-линий при возникновении биазеотропии в системах класса 3.2.2 тип 2б и 2а.

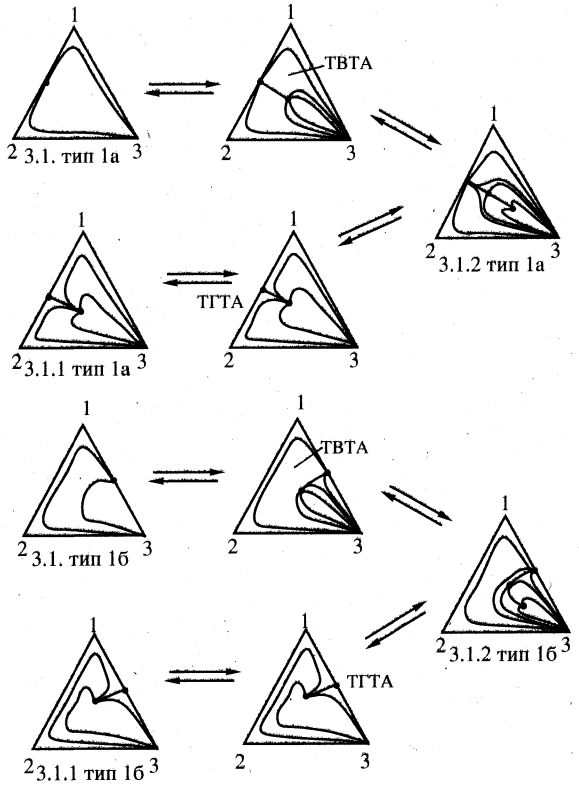


Рис. 8. Взаимное преобразование диаграмм дистилляционных линий, приводящее к биазеотропии в системах класса 3.1.2 тип 1.

щими вид петли, но замкнутыми в особой точке типа седло. Дело в том, что последние сепаратриссы так же, как и топологические структуры, их содержащие, являются тонкими [16]. Очевидна принципиальная разница между сепаратриссами, замкнутыми в узловой особой точке и в седловинной. На рис. 9 представлено преобразование структур диаграмм единичных K-линий, приводящее к возникновению диаграммы класса 3.1.2 тип 1а. Диаграмма этого типа имеет три подтипа (α, β и γ), характеризующихся различимой деформацией дистилляционных линий и имеющих различные диаграммы единичных K-линий. В точках ТВТА K-поверхность компонента 3 имеет абсолютный экстремум, в котором $K_3 = 1$.

Третья группа диаграмм самая многочисленная (47 диаграмм) и характеризуется тем, что биазеотропия в системах этой группы может возникнуть только через стадию образования ТВТА. В таблице указано количество таких структур для каждого класса и типа. Тройные системы, диаграммы которых относятся к этой группе, могут содержать два тройных азеотропа только разного типа (седло и узел). Характерная особенность всех диаграмм третьей группы – нетривиальный ход одной или обеих сепаратрисс седла. В соответствии с этой особенностью, диаграммы третьей группы могут быть разбиты на три подгруппы. К одной подгруппе относятся диаграммы с замкнутой в узловой особой точке сепаратриссой седла (рис. 10а). В другой подгруппе одна из сепаратрисс седла проходит из седла в седло (рис. 10б). Диаграммы третьей подгруппы обладают особенностями диаграмм первой и второй подгрупп (рис. 10в).

В теории бифуркаций динамических систем на плоскости сепаратрисса, идущая из седла в седло, считается негрубой траекторией, которая при изменении внешних параметров распадается на две траектории, не являющиеся продолжением одна другой [16]. Однако при этом рассматривается замкнутое многообразие, в котором ни одна из сепаратрисс не совпадает с границей этого многообразия. В нашем же случае одна из сепаратрисс седла, проходящая через бинарный азеотроп, закреплена, так как служит границей концентрационного симплекса. При изменении внешних параметров эта сепаратрисса остается неподвижной, по ней лишь двигается точка бинарного азеотропа. Вопрос о грубости такой топологической структуры в теории бифуркаций не рассматривался. В связи с этим на настоящем этапе исследований мы не имеем оснований относить подобные структуры к тонким. Ответ на этот вопрос может быть получен при экспериментальном исследовании. Заметим, что в тройных системах с одним тройным азеотропом обнаружена одна диаграмма с сепаратриссой, идущей из седла в седло (класс 3.1 тип 3а) [10]. В диаграммах третьей группы наиболее ярко выражены все виды нетривиального хода единичных K-линий, которые били рассмотрены выше. Следует отметить еще одну особенность фазовых портретов систем третьей группы. В пределах одного и того же подтипа различным диаграммам дистилляционных линий могут соответствовать одинаковые структуры диаграмм единичных K-линий (рис. 11).

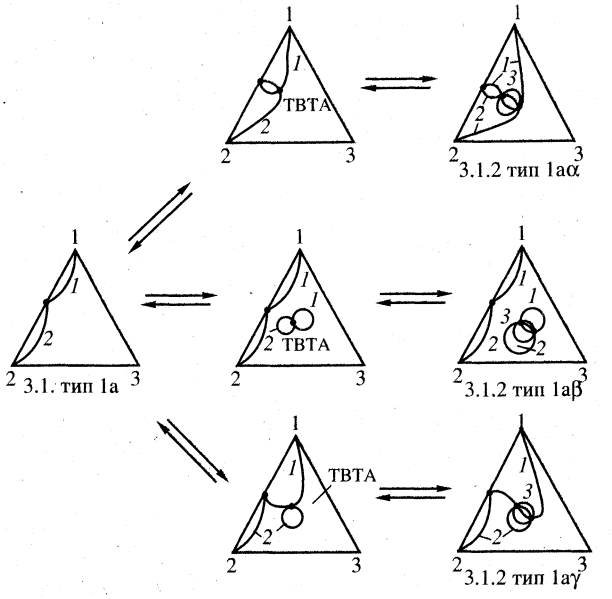


Рис. 9. Взаимное преобразование структур единичных K-линий, приводящее к биазеотропии в системах класса 3.1.2 тип 1а.

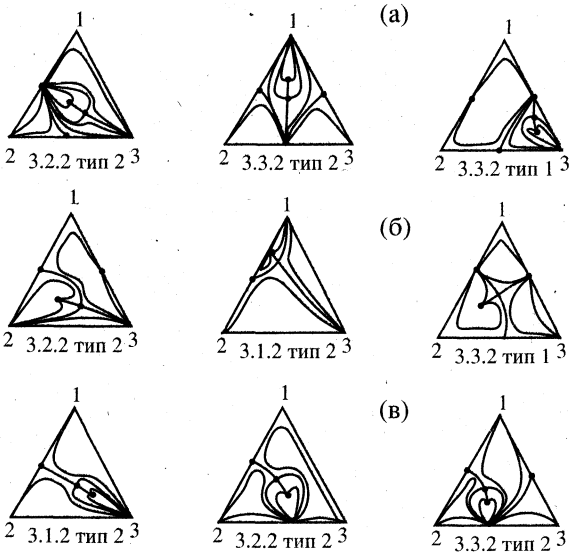


Рис. 10. Диаграммы дистилляционных линий с нетривиальным ходом сепаратрисс седла.

Комплексный подход к синтезу структур диаграмм ПЖР в тройных системах с двумя тройными азеотропами позволил выявить все диаграм-

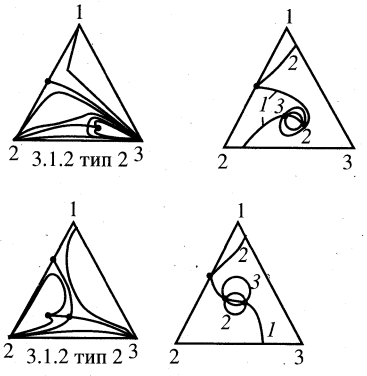


Рис. 11. Диаграммы дистилляционных линий с одинаковыми структурами диаграмм единичных *K*-линий.

мы дистилляционных линий и, как мы полагаем, подавляющее большинство диаграмм единичных *K*-линий. Пока тройные системы с двумя тройными азеотропами не обнаружены. Сложность диаграмм ПЖР таких систем и их многообразие в пределах одного и того же класса позволяют сделать вывод, что успешное экспериментальное выявление и исследование подобных смесей возможно только с использованием приведенных результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32382А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gaw W.J., Swinton F.L.* // Nature. 1966. V. 212. № 509. P. 283.
2. *Gaw W.J., Swinton F.L.* // Trans. Farad. Soc. 1968. V. 64. № 548. Pt 8. P. 2023.
3. *Srivastava R., Smith B.D.* // Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. № 3. P. 308.
4. *Коган И.В., Морачевский А.Г.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 45. № 8. С. 1888.
5. *Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Серафимов Л.А.* // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 832.
6. *Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Серафимов Л.А.* // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 3. С. 171.
7. *Шутова Г.В.* Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1992. 193 с.
8. *Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Серафимов Л.А.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. СПб., 1992. Вып. 9. С. 64.
9. *Комарова Л.Ф., Серафимов Л.А., Гарбер Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 6. С. 1391.
10. *Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В.* Технология основного органического синтеза. М.: Химия, 1993. С. 411.
11. *Серафимов Л.А.* Физико-химические основы ректификации. М.: МИТХТ, 1970. С. 20.
12. *Серафимов Л.А.* Там же. С. 55–64.
13. *Нисельсон Л.А., Астахова Г.В.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 192. № 6. С. 1311.
14. *Серафимов Л.А.* Физико-химические основы ректификации. М.: МИТХТ, 1970. С. 39–48.
15. *Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 5. С. 1140.
16. *Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г.* Теория бифуркаций динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1967. С. 487.
17. *Красносельский М.А., Перов Н.И., Поволоцкий А.И., Забрейко П.П.* Векторные поля на плоскости. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963. С. 245.
18. *Красносельский М.А., Забрейко П.П.* Геометрические методы нелинейного анализа. М.: Наука, 1975. С. 159.
19. *Серафимов Л.А., Кушнер Т.М., Челюскина Т.В.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. СПб., 1996. Вып. 10. С. 26.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 435–438

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.122:546.654'73'56'21'

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТРУКТУРА ФАЗ В СИСТЕМЕ La–Co–Cu–O

© 1999 г. И. Л. Тихонова, А. В. Бахтин, А. Ю. Зуев, А. Н. Петров

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 26.01.98 г.

Исследованы фазовые соотношения в системе La_2O_3–CoO–Cu_2O при 1040°C на воздухе. Установлено, что в системе образуются две сложнооксидные фазы состава $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ (ромбоэдрически искаженная структура перовскита) и $La_2Cu_{1-y}Co_yO_4$ (тетрагональная структура) с областями гомогенности $0.00 \le x \le 0.30$ и $0.00 \le y \le 0.25$ соответственно. Определены зависимости параметров структуры от содержания меди. Построена диаграмма фазовых соотношений в системе $LaO_{1.5}$–CoO–$CuO_{0.5}$ при 1040°C на воздухе.

Соединения со структурой перовскита $Ln_{1-x}Me_xMO_3$ и соединения $Ln_{2-x}Me_xMO_4$ с перовскитоподобной структурой, где Ln – лантаноид, Me – щелочно-земельный металл, M – переходный 3*d*-металл, на протяжении последних десятилетий привлекают самое пристальное внимание исследователей в связи с уникальным комплексом их свойств [1–12]. К настоящему времени они достаточно изучены – от фазовых равновесий [4, 5, 8–11] до взаимосвязи кристаллической и дефектной структур с физико-химическими свойствами [1, 3].

В то же время не вызывает сомнений, что зачастую полезные свойства таких фаз заметно улучшаются при замещении в позициях, занимаемых переходным 3*d*-металлом, на другой переходный металл. Кроме того, подобное замещение представляет самостоятельный интерес, так как установление корреляции между составом, структурой и свойствами обеспечивает возможность развития модельных представлений о веществе.

Необходимо отметить, что подобные данные еще только начинают появляться в научной литературе, а результаты исследований фазовых равновесий в перспективных системах, содержащих Co и Cu, вообще отсутствуют в литературе. В настоящей работе исследованы фазовые соотношения, границы областей гомогенности по металлическим компонентам и кристаллические структуры тройных оксидных фаз в системе La–Co–Cu–O.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза образцов использовали оксид лантана La_2O_3, с содержанием основного вещества не менее 99.99%, оксид кобальта Co_3O_4 квалификации "ос. ч.", оксид меди CuO квалификации "ч. д. а.", которые предварительно прокаливали на воздухе в течение 3 ч при 1100, 750 и 600°C соответственно. По известной навеске оксида лантана La_2O_3, как наиболее гигроскопичного оксида, рассчитывали необходимые количества Co_3O_4 и CuO, исходя из необходимого соотношения в шихте металлических компонентов. Образцы отжигали на воздухе в три стадии при 850, 950, 1040°C с промежуточной гомогенизацией образцов в среде этанола в ступке из технической яшмы. По окончании твердофазного синтеза образцы изучали методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенографическое исследование образцов проводили на установке ДРОН-1.5 с использованием CuK_α-излучения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система La_2O_3–Cu_2O. На воздухе при 1040°C образуется только один сложный оксид La_2CuO_4, имеющий перовскитоподобную структуру типа K_2NiF_4 [8, 9]. Оксид $LaCuO_2$ в данных условиях неустойчив, согласно данным [9, 10], существует при температуре ниже 1100°C и низких парциальных давлениях кислорода. В области с содержанием меди $\xi_{Cu} \le 0.34$, где $\xi_{Cu} = n_{Cu}/(n_{Cu} + n_{La})$ – относительная мольная доля металлического компонента, в равновесии находятся оксид лантана и сложный оксид La_2CuO_4. Образцы с содержанием меди $0.34 \le \xi_{Cu} \le 0.72$ включают La_2CuO_4 и расплав, обогащенный оксидом меди Cu_2O. В интервале составов $0.72 \le \xi_{Cu} \le 0.90$ при данных условиях образуется расплав, а при $\xi_{Cu} \le 0.90$ в равновесии находятся оксид меди Cu_2O и расплав.

Система CoO–Cu_2O. При 1040°C на воздухе образуется твердый раствор (Co, Cu)O с широкой областью гомогенности вплоть до $0.60 \le \xi_{Co} \le 1.00$, где $\xi_{Co} = n_{Co}/(n_{Co} + n_{La})$. Подтверждено существова-

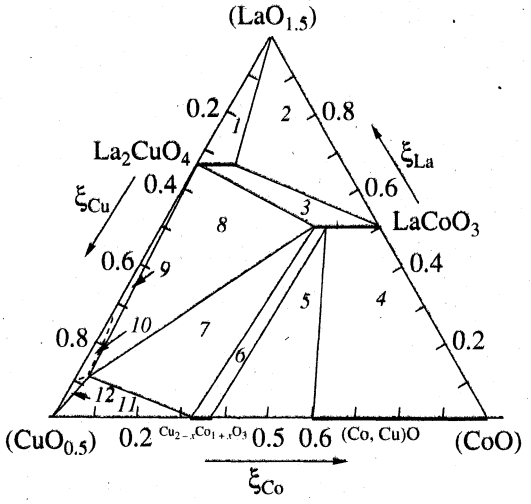


Рис. 1. Диаграмма фазовых соотношений в системе $LaO_{1.5}$–CoO–$CuO_{0.5}$ при 1040°C на воздухе.

ние фазы переменного состава (Co, Cu)O с областью гомогенности $0.32 \le \xi_{Co} \le 0.36$. По данным работы [13] это промежуточное соединение имеет состав $Cu_{2-x}Co_{1+x}O_3$, где $-0.04 \le x \le 0.08$, и его структура относится к тетрагональной сингонии.

Система La_2O_3–CoO. Известно [4, 5, 10], что на воздухе при температуре ниже 1480°C образуется единственный сложный оксид $LaCoO_{3-\delta}$, который имеет элементарную ячейку типа перовскита с ромбоэдрическими искажениями. В атмосферах с пониженным содержанием кислорода образуется сложный оксид La_2CoO_4 со структурой типа K_2NiF_4 с небольшими ромбическими искажениями.

Фазовый состав полей 1–12 диаграммы состояния в системе $LaO_{1.5}$–CoO–$CuO_{0.5}$ при 1040°C на воздухе

Номер	Состав
1	$La_2O_3 + La_2Cu_{1-y}Co_yO_4$ (тв. р-р)
2	$La_2O_3 + La_2Cu_{0.75}Co_{0.25}O_4 + LaCoO_3$
3	$La_2Cu_{1-y}Co_yO_4 + LaCo_{1-x}Cu_xO_3$
4	$LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ + (Co,Cu)O (тв. р-р)
5	$LaCo_{1-x}Cu_xO_3 + Cu_{2-x}Co_{1+x}O_3$ + (Co,Cu)O (гр. состав)
6	$Cu_{2-x}Co_{1+x}O_3 + LaCo_{1-x}Cu_xO_3$
7	$Cu_2O + Cu_{2-x}Co_{1+x}O_3 + LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_3$
8	$La_2CuO_4 + LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_3 + Cu_2O$
9	La_2CuO_4 + расплав
10	расплав
11	$Cu_{2-x}Co_{1+x}O_3 + Cu_2O$
12	Cu_2O + расплав

Система La_2O_3–Cu_2O–CoO. Для изучения фазовых соотношений внутри треугольника составов были приготовлены 46 смесей с различным соотношением по металлическим компонентам. Результаты исследования системы на воздухе при 1040°C приведены в таблице. Фазовая диаграмма, основанная на данных РФА исследованных образцов, изображена на рис. 1. Для удобства диаграмма представлена в виде треугольника, в вершинах которого находятся чистые металлические компоненты системы, а на сторонах треугольника отложены относительные мольные доли по металлическим компонентам ξ_{Cu}, $\xi_{La} = n_{La}/(n_{Co} + n_{La})$ и ξ_{Co}. При этом предполагали, что состав сложнооксидных фаз однозначно определяется соотношением в них металлических компонентов, включая и содержание кислорода. Величину кислородной нестехиометрии во внимание не принимали, полагая, что она принципиально не меняет характер триангуляции фазовых полей.

Исследования показали, что в данной системе образуются тройные твердые растворы двух типов $La_2Cu_{1-y}Co_yO_4$(2 : 1) со структурой K_2NiF_4 и $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ (1 : 1) со структурой перовскита.

По данным РФА кобальт растворяется в подрешетке меди фазы 2 : 1 вплоть до значения $y = 0.25$, образец с содержанием кобальта $y = 0.30$ при 1040°C был неоднофазным и содержал в качестве примесных фаз La_2O_3 и фазу 1 : 1. В единственной работе [14], где упоминается о существовании твердых растворов двух составов $La_2Cu_{0.75}Co_{0.25}O_4$ и $La_2Cu_{0.25}Co_{0.75}O_4$, сведений о границе области гомогенности по кобальту не имеется. Для нахождения границ растворимости и структуры образующегося твердого раствора был определен фазовый состав образцов, синтезированных на воздухе при 1040°C, в номинальном интервале составов $0.00 \le y \le 0.30$, и выполнен расчет параметров элементарной ячейки в зависимости от состава. Было установлено, что все исследованные фазы в кобальтзамещенных купратах лантана $La_2Cu_{1-y}Co_yO_4$ имеют тетрагональную структуру типа K_2NiF_4. Результаты расчета приведены на рис. 2.

Как следует из рис. 2, по мере замещения меди на кобальт в фазе $La_2Cu_{1-y}Co_yO_4$ происходит незначительное увеличение параметра a и одновременно плавное уменьшение параметра c. С другой стороны, частичное замещение кобальта на медь в фазе 1 : 1 ведет к образованию твердого раствора с ограниченной областью составов $LaCo_{1-y}Cu_xO_3$ в границах $0.00 < x \le 0.30$. Образец с номинальным содержанием меди $x = 0.35$ уже содержал фазу 2 : 1 и небольшое количество оксида меди Cu_2O. Отметим, что нами не обнаружено в литературе данных по исследованию области го-

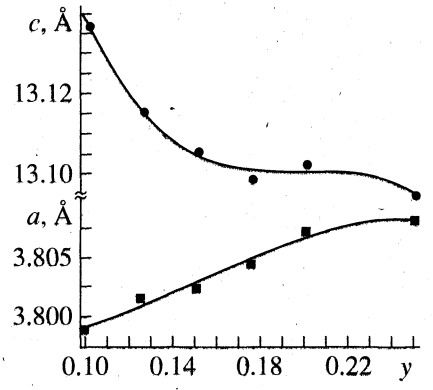


Рис. 2. Зависимости параметров *a* и *c* тетрагональной решетки твердого раствора $La_2Cu_{1-y}Co_yO_4$ от содержания кобальта *y* при 1040°C на воздухе.

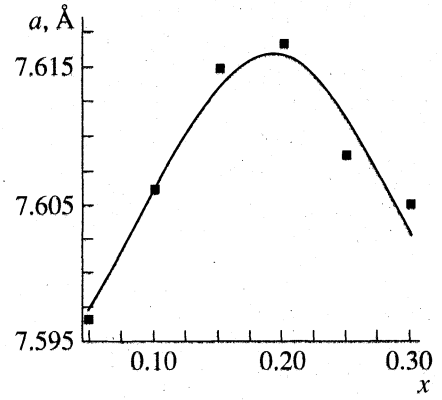


Рис. 3. Зависимость параметра *a* решетки твердого раствора $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ от состава *x* при 1040°C на воздухе.

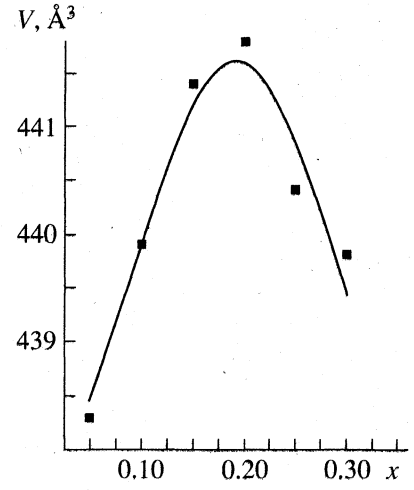


Рис. 4. Зависимость объема элементарной ячейки твердого раствора $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ от содержания меди *x* при 1040°C на воздухе.

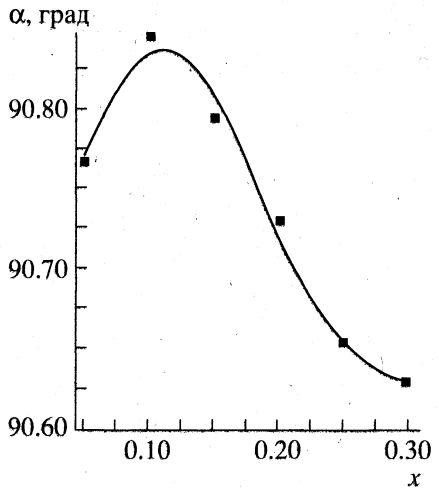


Рис. 5. Зависимость угла ромбоэдрического искажения α для твердого раствора $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ от содержания меди *x* при 1040°C на воздухе.

могенности и структуры данного раствора. Только в работе [15] приводятся результаты исследований сложнооксидной фазы $La_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.6}Cu_{0.4}O_3$, которая имеет структуру неискаженного перовскита.

Известно [5, 10], что незамещенный кобальтит лантана $LaCoO_{3-\delta}$ имеет структуру перовскита с ромбоэдрическими искажениями. Исходя из этого был произведен расчет параметров ячейки твердого раствора $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ для ромбоэдрической структуры. Результаты расчета проиллюстрированы на рис. 3–5.

Как свидетельствуют данные рис. 3 и 4, при увеличении содержания меди в фазе $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ концентрационные зависимости параметра *a* и объема элементарной ячейки проходят через максимум при $x \approx 0.20$. Как следует из рис. 5, аналогичная зависимость для ромбоэдрического угла искажения α имеет максимум при $x = 0.10$. В этой связи отметим, что авторы [16] при исследовании зависимости параметров решетки от степени замещения кобальта на медь для фазы $NdSrCo_{1-x}Cu_xO_3$ с тетрагональной структурой и с широкой областью гомогенности по меди в интервале $0.00 \le x \le 0.90$ зафиксировали максимум при $x = 0.40$. Наличие максимума они объяснили переходом иона Co^{3+} из высокоспинового состояния в низкоспиновое ($r(Co^{3+}_{HS}) = 0.61$ Å и $r(Co^{3+}_{LS}) = 0.525$ Å соответственно [17]). Вполне возможно, что происхождение максимумов, наблюдаемых нами, имеет аналогичную природу.

Исследования, выполненные в рамках настоящей работы, поддержаны Международным научным фондом (гранты № RG 1000 и RG 1300) и Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 94-03-08153 и 97-03-33632).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mogensen M.* // Proc. 14th Intern. Symp. of High Temperature electrochemical behaviour of fast ion and mixed conductor. Riso, Denmark, 1993. P. 117.
2. *Петров А.Н., Липатов Н.И., Зыбин Д.И. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 2. С. 294.
3. *Sorenson S.C., Wroukiewicz I.B., Sis L.B.* // Ceram. Bull. 1974. V. 53. № 5. P. 446.
4. *Askham F., Fancuohen J., Ward R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 3799.
5. *Seppanen M., Kyto M., Taskinen P.* // Scand. J. Met. 1979. V. 8. P. 199.
6. *Черепанов В.А., Петров А.Н., Гримова Л.Ю.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 6. С. 2131.
7. *Петров А.Н., Черепанов В.А., Зуев А.Ю.* // Там же. 1987. Т. 61. № 2. С. 630.
8. *Longo J.M., Rassah P.M.* // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 526.
9. *Tretyakov Yu.D., Kaul A.R., Makuhin N.V.* // Ibid. 1976. V. 17. С. 183.
10. *Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuev A.Yu., Zhukovsky V.M.* // Ibid. 1988. V. 77. P. 1.
11. *Skakle J.M.S., West A.R.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 8. № 77. P. 2199.
12. *Otzschi K., Hayashi A., Fujiwara Y., Ueda Y.* // J. Solid State Chem. 1993. V. 105. P. 573.
13. *Drieesens F.C.M., Rieck G.D., Cocnen H.N.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. P. 747.
14. *Lappas A., Prassides K.* // J. Solid State Chem. 1994. V. 108. P. 59.
15. *Genouel R., Michel C., Nguyen N.* // Ibid. 1995. V. 119. P. 260.
16. *Grandjean D., Weller M.T.* // Mat. Res. Bull. 1993. V. 28. P. 685.
17. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Cryst. 1969. V. 25. P. 925.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 439–441

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ИЗОМОРФИЗМ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ. ЭКСТРЕМУМЫ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ КОМПОНЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ПОЛИВАРИАНТНЫХ РАВНОВЕСИЙ

© 1999 г. Н. А. Чарыков*, А. В. Румянцев*, Б. А. Шахматкин**, В. И. Рахимов**

*Санкт-Петербургский технологический институт

**Российская академия наук, Институт химии силикатов, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 04.12.97 г.

Получены условия прохождения через экстремум химических потенциалов компонентов при постоянстве температуры и давления для поливариантных равновесий с использованием метрики неполных потенциалов Гиббса.

Вопросы, связанные с условиями прохождения через экстремум химических потенциалов компонентов в условиях постоянства температуры и давления для систем с произвольным числом компонентов, рассматривались неоднократно. Сошлемся, в качестве примеров, на известные работы Сторонкина, Шульца, Коржинского [1–5]. В работах [1, 4] с помощью системы дифференциальных уравнений Гиббса–Дюгема получены, на наш взгляд, наиболее общим образом сформулированные условия прохождения через экстремум химических потенциалов компонентов для n-компонентных $(n-1)$-фазных, т.е. моновариантных гетерогенных систем. В результате получено следующее правило (далее будем называть его правило 1) [1, 4]: "при движении по изотермо-изобарическим многообразиям (кривым, поверхностям и т.д.) в $(n-1)$-мерном пространстве составов химический потенциал данного компонента проходит через экстремум в тех случаях, когда фигуративная точка составов всех фаз и фигуративная точка, отвечающая этому компоненту, попадают в одно и то же $(n-2)$-мерное подпространство". В настоящей работе мы распространим указанное правило на поливариантные равновесия.

Итак, рассмотрим произвольную n-компонентную r-фазную гетерогенную систему при $dT = dp = 0$. Очевидно, что $2 \le r \le n-1$, поскольку при $n = r$ система становится нонвариантной, т.е. неспособной к изменениям состояния, и химический потенциал i-го компонента (μ_i) проходить через экстремум не может. Выберем произвольную k-ю фазу, произвольный i-й компонент и, сократив концентрационное пространство по этому компоненту [6], запишем дифференциальное обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса для двухфазного (между фазами k и l) равновесия в переменных фазы k и метрике неполного потенциала Гиббса $G_{[i]}$ [7]:

$$(\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(k)})\hat{G}^{(k)}_{[i]}\, d\mathbf{Y}^{(k)} = \\ = [m_i^{(k)} - m_i^{(l)} + (\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(k)})\nabla m_i^{(k)}]d\mu_i, \quad (1)$$

где $G_{[i]} = G - m_i\mu_i = \sum_{j\neq i}^{n} m_j \mu_j$ – функция, характеристическая относительно следующего набора переменных: T, p, числа молей части компонентов $(m_1, m_2, \ldots, m_{j\neq i}, \ldots, m_n)$ и химического потенциала компонента i (μ_i). Векторы $\mathbf{Y}^{(\tau)}$ характеризуют положение фигуративной точки фазы τ (l или k) в сокращенном концентрационном пространстве

$$y_j^{(\tau)} = m_j^{(\tau)} / \sum_{s\neq i}^{n} m_s^{(\tau)} \ (s = 1, 2 \ldots n); \quad \sum_{s\neq i}^{n} y_s^{(\tau)} = 1. \quad (2)$$

Соответственно $d\mathbf{Y}^{(\tau)}$ – вектор, характеризующий изменение $\mathbf{Y}^{(\tau)}$ при смещении равновесия, а $\hat{G}^{(\tau)}_{[i]}$ – оператор, соответствующий матрице вторых производных $G^{(\tau)}_{[i]sj} = (\partial^2 G^{(\tau)}_{[i]} / \partial y_s \partial y_j)_{T,P,\mu_i}$, причем, в силу условия устойчивости, матрицы операторов $\hat{G}^{(\tau)}_{[i]}$ являются невырожденными [7]. Функции $m_i^{(\tau)}$ определяют число молей компонента i в расчете на 1 моль всех других компонентов фазы τ; $\nabla m_i^{(\tau)}$ – концентрационный градиент функции $m_i^{(\tau)}$.

Теперь допустим, что составы фаз в сокращенном по i-му компоненту концентрационном про-

странстве линейно зависимы, т.е. существует такой набор чисел α_l, что

$$\sum_{l=1}^{r} \alpha_l \mathbf{Y}^{(l)} = \mathbf{0} \qquad (3)$$

или

$$\sum_{l=1}^{r} \alpha_l y_j^{(l)} = 0, \quad j \in (1, 2\ldots, i-1, i+1, \ldots, n), \qquad (4)$$

где $y_j^{(l)}$ – j-я составляющая вектора $\mathbf{Y}^{(l)}$ в сокращенном пространстве. Прокомментируем условие (3).

1) Составы не всех r фаз могут принимать участие в уравнении линейной связи (3). Число фаз со связанными переменными состава может изменяться от 2 до r. Если состав s-й фазы не принимает участия в связи (3), то $\alpha_s = 0$.

2) Если по уравнению (3) связаны составы только двух фаз – s-й и p-й, то это означает, что их составы в сокращенном концентрационном пространстве совпадают:

$$\mathbf{Y}^{(s)} = \mathbf{Y}^{(p)}. \qquad (5)$$

3) Условие (5) является следствием того факта, что переменные $y_j^{(l)}$ нормированы (см. уравнение (2)), следовательно:

$$\sum_{l=1}^{r} \sum_{j=1, j\neq i}^{n} \alpha_l y_j^{(l)} = \sum_{l=1}^{r} \alpha_l = 0. \qquad (6)$$

4) С использованием уравнения (6) условие (3) может быть преобразовано в более удобную для наших целей форму:

$$\sum_{l=1, l\neq k}^{r} \alpha_l (\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(k)}) = \mathbf{0}. \qquad (7)$$

5) Условия (3) или (7) устанавливают линейную связь между векторами составов равновесных фаз в сокращенном пространстве. Таким образом, сокращенные (n – 2)-мерные концентрационные пространства представляют собой линейные подпространства (n – 1)-мерного полного концентрационного пространства [8]. Это справедливо, поскольку начало координат полного пространства можно отождествлять с фигуративной точкой i-го компонента (по которому будет производиться сокращение), и следовательно, эта точка будет содержаться и в сокращенном подпространстве. Такое же требование содержится и в оригинальной формулировке Сторонкина и Шульца [1, 4]. Однако этого требования, в общем, недостаточно [8], поэтому приведенную формулировку следует, по нашему мнению, дополнить требованием линейности "... n – 2-мерн(ого) подпространства".

Уравнение (1) – одно из системы (r – 1) дифференциальных уравнений, отвечающих попарному равновесию между фазами ($l \neq k$). Домножим l-е уравнение этой системы на α_l и просуммируем все уравнения:

$$\sum_{l=1, l\neq k}^{r} \alpha_l (\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(k)}) \hat{G}_{[i]}^{(k)} dY^{(k)} = \left\{ \sum_{l=1, l\neq k}^{r} [m_i^{(k)} - m_i^{(l)} + (\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(k)}) \nabla m_i^{(k)}] \right\} d\mu_i. \qquad (8)$$

С учетом условия (7) это означает, что

$$(d\mu_i)_{T,p} = 0. \qquad (9)$$

Таким образом, возможно сформулировать следующее правило (далее будем называть его правило 2):

Если в изотермо-изобарических условиях r-фазного равновесия в n-компонентной системе составы любого числа фаз линейно зависимы в сокращенном по i-му компоненту концентрационном пространстве, то химический потенциал этого i-го компонента проходит через экстремум (или постоянен). Иначе говоря, *химический потенциал i-го компонента проходит через экстремум (или постоянен), если одна из фаз системы (без учета присутствия в ней i-го компонента) может быть получена смешением (выделением) из остальных в определенной пропорции.*

Приведем некоторые пояснения.

1) Данная формулировка доказывает топологический изоморфизм изобарических диаграмм фазовых равновесий в переменных температура–мольные доли компонентов (или изотермических диаграмм фазовых равновесий в переменных давление–мольные доли компонентов) в полном концентрационном пространстве и изотермо-изобарических диаграмм фазовых равновесий в переменных химический потенциал i-го компонента–индексы Йенеке всех остальных компонентов в сокращенном по i-му компоненту концентрационном пространстве [6]. Компонентность системы в последнем случае должна быть на единицу больше, чем для первых. С точки зрения топологического изоморфизма [7], данное правило является полным аналогом известного закона Гиббса (см., например, [1]): "если n-компонентная r-фазная система имеет экстремумы давления и температуры (соответственно в изотермических и изобарических условиях), то состав одной из сосуществующих фаз является линейной функцией состава r – 1 остальных фаз. Иначе говоря, одна фаза системы, давление и температура которой имеют экстремумы, может быть получена из остальных путем их смешения в определенной пропорции".

2) Правило 2 не требует моновариантности равновесия. Например, в формулировке аналога второго закона Гиббса–Коновалова [6] для прохождения химического потенциала через экстремум требуется совпадение составов двух сосуществующих фаз в сокращенном концентрационном пространстве. Этот аналог для трехкомпонентных систем следует как из правила 1, так и из правила 2, а для n-компонентных систем ($n > 3$) – только из правила 2. Другой пример: установление условий прохождения химических потенциалов через экстремум в точках типа точек Ван-Рейна [9]. Например, для пятикомпонентной системы, правило 1 (в отличие от правила 2) описывает случай четырехфазных и не описывает случай трехфазных равновесий.

3) Правило 2 не требует линейной зависимости составов всех фаз в сокращенном концентрационном пространстве, достаточно линейной зависимости не менее чем двух из них. С другой стороны, понятно, что линейная зависимость составов p фаз определяет и линейную зависимость составов $p + q$ фаз, так что в этом смысле правило 1 – точное.

4) Из вывода видно, что приведенная в настоящей работе формулировка условий прохождения химического потенциала через экстремум является достаточной, но не является необходимой. Таким образом, возможно, правило 2 и не является наиболее общим условием прохождения химического потенциала компонента через экстремум (в рассматриваемых условиях). Нами не разобраны два принципиально иных случая наложения связи на составы сосуществующих фаз: а) связь между составами фаз в сокращенном пространстве нелинейна; б) линейная (или нелинейная) связь наложена в пространстве, сокращенном не по числу молей i-го компонента, а по линейной комбинации чисел молей всех (или части) компонентов системы. Аппарат, используемый в настоящей работе, не может быть применен для описания этих случаев.

5) Непосредственно из уравнения (8) легко получить следующее следствие. *Если в изотермо-изобарических условиях r-фазного равновесия в n-компонентной системе составы любого числа сосуществующих фаз постоянного состава линейно зависимы в сокращенном по i-му компоненту концентрационном пространстве, то химический потенциал этого i-го компонента постоянен.*

Это следствие является обобщением аналога правила Вант-Гоффа [10], в котором требовалось совпадение составов двух фаз в сокращенном концентрационном пространстве.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32298а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. Ч. III. 189 с.
2. *Шульц М.М., Сторонкин А.В.* // Вестн. ЛГУ. 1954. № 11. С. 153.
3. *Шульц М.М., Сторонкин А.В.* // Там же. 1956. № 22. С. 111.
4. *Сторонкин А.В., Шульц М.М.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 2167.
5. *Коржинский Д.С.* // Там же. 1958. Т. 32. С. 1536.
6. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Там же. 1998. Т. 72. № 1. С. 39.
7. *Филиппов В.К., Соколов В.А.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3.
8. *Ефимов Н.В., Розендорн Э.Р.* Линейная алгебра и многомерная геометрия. М.: Наука, 1970. 528 с.
9. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1940.
10. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Там же. 1998. Т. 72. № 11. С. 1936.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 442–444

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.655

СРЕДНИЕ ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ И ОКСИТРИГАЛОГЕНИДОВ НИОБИЯ

© 1999 г. Н. И. Гиричева*, Г. В. Гиричев**

** Ивановский государственный университет*

*** Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 16.02.98 г.

Рассмотрена схема расчета энергий разрыва связей, основанная на их корреляции с величинами межъядерных расстояний, в рядах тетрагалогенидов и окситригалогенидов ниобия. Установлены теплоты образования газообразных NbF_4, $NbBr_4$, NbI_4, $NbOBr_3$, $NbOI_3$, равные –1289(25), –265(25), 9(25), –575(30) и –350(30) (кДж/моль) соответственно.

Корреляции между различными молекулярными характеристиками могут быть полезны при оценке неизвестных термодинамических величин. Наиболее полный анализ эмпирических соотношений между различными характеристиками, включающими один или два параметра, проведен авторами [1]. Представляется целесообразным расширить список корреляций, приводимых авторами [1], дополнив его соотношением между длиной и средней энергией разрыва связи. В работе [2] при анализе многочисленных экспериментальных данных для галогенидов элементов II–V групп Периодической системы нами отмечена отчетливая линейная корреляция между этими величинами.

Средние энергии разрыва связей E(M–Hal) в рядах галогенидов были получены на основании экспериментальных значений энтальпий образования газообразных соединений. Высокие коэффициенты регрессии (0.99 и выше), соответствующие зависимостям "средняя энергия связи–межъядерное расстояние" [2], позволяют надеяться на хорошую предсказательную способность данного подхода и применить его к молекулам тетра- и окситригалогенидов ниобия с целью получения надежной оценки средней энергии разрыва связей в молекулах и недостающих величин энтальпий образования этих соединений. К настоящему времени из всех тетрагалогенидов и окситригалогенидов ниобия экспериментально измерены энтальпии образования лишь для трех газообразных соединений ($NbOF_3$ [3], $NbOCl_3$ и $NbCl_4$ [4]), на основании которых может быть вычислена энергия атомизации молекул $D_{ат}$, связанная с величинами энергий связей следующим образом:

для тетрагалогенидов

$$D_{ат}(NbHal_4) = 4E(Nb–Hal), \quad (1)$$

для окситригалогенидов

$$D_{ат}(NbOHal_3) = 3E(Nb–Hal) + E(Nb=O). \quad (2)$$

Как следует из соотношений (1) и (2), для расчета средней энергии связи в молекулах тетрагалогенидов достаточно знания $D_{ат}$, в то время как для нахождения энергии разных связей в молекулах $NbOHal_3$ необходимо привлекать дополнительную информацию. Проведенные нами структурные исследования рассматриваемых молекул [5–10] в совокупности с данными [11] показали, что величина межъядерного расстояния r(Nb–Hal) и значение валентного угла во фрагменте $NbHal_3$ молекул $NbOHal_3$ практически равны таковым в тетраэдрических молекулах $NbHal_4$ (табл. 1). Этот факт позволяет предположить, что и средние энергии связей Nb–Hal в молекулах $NbHal_4$ и $NbOHal_3$ должны отличаться незначительно. Кроме того, равная в пределах погрешности определения величина межъядерного расстояния r_α(Nb=O) во всех четырех окситригалогенидах ниобия, а также практическое совпадение частот валентных колебаний ν(Nb=O) в этом ряду молекул [12–17] служат основой для допущения об одинаковой прочности связи Nb=O в молекулах $NbOHal_3$ независимо от природы галогена.

Для построения корреляций "средняя энергия связи Nb–Hal–межъядерное расстояние Nb–Hal" в рядах тетра- и окситригалогенидов ниобия были использованы данные по энтальпиям образования и структуре пентагалогенидов ниобия. Отметим, что валентное состояние атома Nb в молекулах $NbHal_5$, $NbHal_4$ и $NbOHal_3$, вероятнее всего, одинаковое, и корреляция между длиной и прочностью связи Nb–Hal может быть выражена общей зависимостью.

Молекулы $NbHal_5$ имеют структуру правильной тригональной бипирамиды с неэквивалентными экваториальными и аксиальными связями [4, 18, 19]. Поскольку различие в их длине составляет не более нескольких сотых долей ангстрема,

Таблица 1. Величины межъядерных расстояний r_α и валентных углов в молекулах тетра- и окситригалогенидов ниобия

Соединение	r_α(Nb–X), Å	r_α(Nb=O), Å	∠(ONbX), град	∠(XNbX), град	Литература
$NbOF_3$	1.861(4)	1.688(7)	107.1(1.5)	111.6(1.4)	[5]
NbF_4	(1.84(2))	–	–	109.5	[7]
$NbOCl_3$	2.276(5)	1.682(6)*	107.5(5)	111.3(4)	[6]
$NbCl_4$	2.249(5)	–	–	109.5	[7]
$NbOBr_3$	2.417(4)	1.676(11)	108.2(7)	111.7(7)	[11]
$NbBr_4$	2.394(5)	–	–	109.5	[8]
$NbOI_3$	2.640(6)	1.702(25)	108.0(3.0)	111.0(1.5)	[9]
NbI_4	2.604(6)	–	–	109.5	[10]

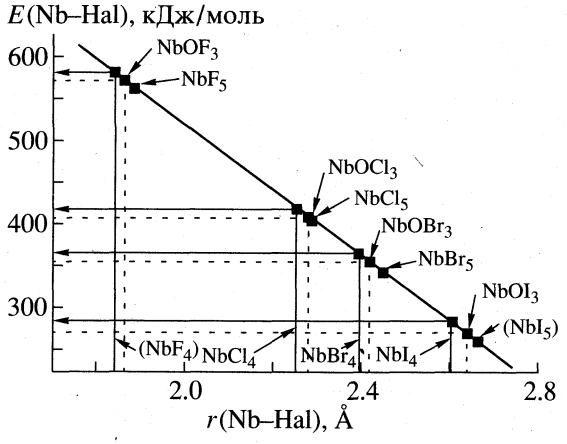
Примечание. Погрешность в величине r_α была принята равной погрешности в величине r_g.

мы посчитали возможным использовать среднюю прочность связи E(Nb–Hal), вычисленную как $D_{ат}(NbHal_5)/5$, а среднее значение межъядерного расстояния r(Nb–Hal) как $(3r_{eq} + 2r_{ax})/5$. Для расчетов использованы данные по энтальпиям образования $\Delta_f H°(g)$ для NbF_5 [20], $NbCl_5$ и $NbBr_5$ [4], а также результаты структурных исследований NbF_5 [18], $NbCl_5$ [19] и $NbBr_5$ [4]. Зависимость величины E(Nb–Hal) от значения r(Nb–Hal) для $NbHal_5$ показана на рисунке, из которого видно, что точки, отвечающие соединениям NbF_5, $NbCl_5$ и $NbBr_5$, образуют практически идеальную прямую ($k = 0.9998$). Используя ее, а также величины структурных параметров, приведенные в табл. 1, мы оценили энергии разрыва связей E(Nb–Hal) в молекулах $NbOHal_3$ и $NbHal_4$ (табл. 2).

С целью повышения достоверности рекомендуемых величин средних энергий разрыва связей рассмотрим другой подход для их расчета, основанный на анализе энергетических характеристик тетрагалогенидов титана и ванадия. В силу сходного изменения электронной структуры в молекулах тетрагалогенидов при переходе от Ti к V и соответственно от Zr к Nb можно ожидать сходной тенденции и в изменении величин средней энергии разрыва связей E(M–Hal). Энтальпии образования газообразных $TiHal_4$ и $VHal_4$ известны [4, 21]. Отношение величин E(Ti–Hal) для $TiHal_4$ к E(V–Hal) в $VHal_4$, рассчитанное по этим данным, составляет в среднем 1.13(2). Если предположить, что при переходе от $ZrHal_4$ к $NbHal_4$ отношение средних энергий связей составляет такую же величину, то используя величины E(Zr–Hal), рассчитанные по известным значениям энтальпий образования газообразных $ZrHal_4$ [4], можно найти величины E(Nb–Hal) для тетрагалогенидов ниобия (табл. 2).

Как видно из табл. 2, полученные разными способами величины E(Nb–Hal) для соответствующих тетрагалогенидов, близки между собой, что может быть свидетельством надежности рекомендуемых значений средних энергий связей. Дополнительным подтверждением этому может служить хорошее согласие оцененной величины E(Nb–Cl) для молекулы $NbCl_4$ (421(6) и 431(12) кДж/моль по первой и второй схемам оценки соответственно) с рассчитанной (436 кДж/моль) по экспериментальному значению $\Delta_f H°(g)$ [4].

Предположение о близости энергий связей "ниобий–кислород" в молекулах окситригалогенидов ниобия находит подтверждение в значениях E(Nb=O), равных 812(20) и 849(20) кДж/моль для молекул $NbOF_3$ и $NbOCl_3$ соответственно. Последние величины рассчитаны по формуле (2), причем значение $D_{ат}(NbOHal_3)$ найдено по экспериментальным теплотам образования газообразных $NbOF_3$ [3] и $NbOCl_3$ [4], а значения E(Nb–Hal) получены с помощью графика, приведенного на рисунке, по величинам межъядерных расстояний r(Nb–Hal) в соответствующих молекулах (табл. 1). Аналогичным образом оценены средние энергии связи E(Nb–Hal) в молекулах $NbOBr_3$ и $NbOI_3$.



Зависимость средней энергии связи E(Nb–Hal) в молекулах тетра-, пента- и окситригалогенидов ниобия от межъядерного расстояния r(Nb–Hal).

Таблица 2. Величины средней энергии разрыва связей E(Nb–Hal) в молекулах пента-, тетра- и окситригалогенидов ниобия (кДж/моль)

Hal	$NbHal_5$	$NbOHal_3$	$NbHal_4$	
			I	II
F	566	573(6)	579(6)	569(12)
Cl	406	410(6)	421(6)	431(12)
Br	344	356(6)	364(6)	381(12)
I	(263)	270(6)	285(6)	301(12)

Примечание. Варианты I и II – величины, оцененные по зависимости на рис. 1 и с использованием соотношения E(Zr–Hal)/E(Nb–Hal) = 1.13(2) соответственно.

Таблица 3. Энтальпии образования газообразных тетрагалогенидов и окситригалогенидов ниобия ($\Delta_f H°$(0 K), кДж/моль)

Соединение	F	Cl	Br	I
$NbHal_4$	–1289(25)	–552(3) [4]	–265(25)	9(25)
$NbOHal_3$	–1330(10) [3]	–753(5) [4]	–575(30)	–350(30)

В табл. 3 приведены теплоты образования газообразных NbF_4, $NbBr_4$, NbI_4, $NbOBr_3$, $NbOI_3$, рассчитанные на основании величин E(Nb–Hal) из табл. 2 (для $NbHal_4$ использованы данные варианта I). При этом для $NbOBr_3$ и $NbOI_3$ величина энергии связи E(Nb=O) принята равной 830(28) кДж/моль (среднее для $NbOF_3$ и $NbOCl_3$).

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09852а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mastryukov V.S., Simonen S.H.* // Advances in Molecular Structure Research. JAI Press Inc., 1996. V. 2. P. 163.
2. *Гиричева Н.И., Лапшина С.Б., Гиричев Г.В.* // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 5. С. 859.
3. *Алиханян А.С., Марушкин К.Н., Малкерова И.П.* // Тез. докл. IX конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тбилиси, 1982. С. 326.
4. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
5. *Белова И.Н., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. и др.* // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 4. С. 708.
6. *Белова И.Н., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. и др.* // Там же. 1996. Т. 37. № 2. С. 257.
7. *Белова И.Н., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. и др.* // Там же. 1996. Т. 37. № 6. С. 1049.
8. *Белова И.Н., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. и др.* // Там же. 1996. Т. 37. № 2. С. 265.
9. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Шлыков С.А. и др.* // Там же. 1992. Т. 33. № 4. С. 44.
10. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Шлыков С.А. и др.* // Там же. 1992. Т. 33. № 4. С. 37.
11. *Huang J., French R.J., Hedberg L. et al.* // Proc. 12th Austin Symposium on Molecular Structure. Austin. Texas. USA, 1988. TA 4.
12. *Ямпольский В.И., Раков Э.Г., Давыдов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 9. С. 2299.
13. *Раков Э.Г., Микуленок В.В., Судариков В.Н. и др.* // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1973. № 75. С. 60.
14. *Schulz C.O., Stafford F.E.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 13. P. 4686.
15. *Beattie I.R., Livingston K.M.S., Reynolds D.I.* // J. Chem. Soc. (A). 1970. № 8. P. 1210.
16. *Завалишин Н.И., Мальцев А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1976. Т. 17. № 3. С. 314.
17. *Ozin G.A., Reynolds D.J.* // Chem. Comm. 1969. № 15. P. 884.
18. *Петрова В.Н., Гиричев Г.В., Петров В.М. и др.* // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 2. С. 56.
19. *Ischenko A.A., Strand T.G., Demidov A.V. et al.* // J. Mol. Struct. 1978. V. 43. № 2. P. 227.
20. *Гиричев Г.В., Петрова В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 3. С. 381.
21. *Иголкина Н.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 445–449

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128:547.128.547.495

НЕОБЫЧНОЕ ВЛИЯНИЕ ПРОМОТОРА Y_2O_5 НА СКОРОСТЬ КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ 3-ТРИФТОРМЕТИЛНИТРОБЕНЗОЛА ПРИ КАРБОНИЛИРОВАНИИ БУТИЛАМИНА

© 1999 г. В. И. Манов-Ювенский

Научно-исследовательский институт химических средств защиты растений, Москва

Поступила в редакцию 04.04.97 г.

В каталитическом процессе восстановления 3-трифторметилнитробензола при карбонилировании *н*-бутиламина установлено новое явление скачкообразного (в 160 и 575 раз) изменения скорости квазистационарного каталитического процесса при изменении содержания промотора (Y_2O_5) в реакционной массе.

Скорость каталитических процессов обычно плавно изменяется при плавном изменении поверхности или содержания компонентов каталитической системы (катализатора) [1, 2]. Известно исключение из этого правила: скачкообразное (в 45 раз) изменение скорости квазистационарного каталитического процесса восстановления 3-трифторметилнитробензола ($ArNO_2$), совмещенного с карбонилированием *н*-бутиламина (RNH_2):

$$ArNO_2 + 6RNH_2 + 3CO \longrightarrow$$

$$\longrightarrow ArNH_2 + 3RNHCONHR + 2H_2O$$

при изменении концентрации катализатора – селена [3].

В данной работе при исследовании макрокинетики этого теоретически интересного процесса впервые в катализе установлено явление скачка скорости квазистационарного каталитического процесса при изменении содержания в реакционной массе промотора – Y_2O_5.

Процесс проводили в изобарно-изотермических условиях при атмосферном давлении CO и температурах 20 и 40°C при постоянной интенсивности перемешивания. Исходная реакционная масса помимо растворителя (*о*-дихлорбензол) содержала 2 моль/л *н*-бутиламина, 0.2 моль/л 3-трифторметилнитробензола, 0–0.025 моль/л промотора Y_2O_5 в виде 10% Y_2O_5/Al_2O_3 и катализатор: 0.02 г-ат/л селена или 0.02 моль/л N-бутилмоноселенолкарбамата бутиламмония. Этот моноселенолкарбамат получали перед проведением каталитического процесса из *н*-бутиламина, CO и селена при атмосферном давлении CO и температуре 12°C аналогично [4] в реакторе, содержащем *о*-дихлорбензол. За протеканием процессов следили по газопоглощению CO волюмометрически.

При отсутствии селена и моноселенолкарбамата промотор 10%Y_2O_5/Al_2O_3 в изучаемой реакции каталитически неактивен. В присутствии селена влияние содержания (*c*) промотора Y_2O_5 (в виде 10%Y_2O_5/Al_2O_3) на скорость квазистационарного ($W_к$) каталитического процесса весьма необычно. Когда *c* меньше некоторой критической величины $c_{нк}$ ($c_{нк}$ = 0.003 моль/л при 40°C и 0.013 моль/л при 20°C), тогда $W_к$ мала (0.002–0.004 моль/(л ч) при 20°C и 0.012–0.015 моль/(л ч) при 40°C) и плавно увеличивается при увеличении *c*. Причем, временные (на 5–30 мин) прекращения перемешивания не меняют величину $W_к$. Когда $c > c_{нк}$, тогда квазистационарный каталитический процесс про-

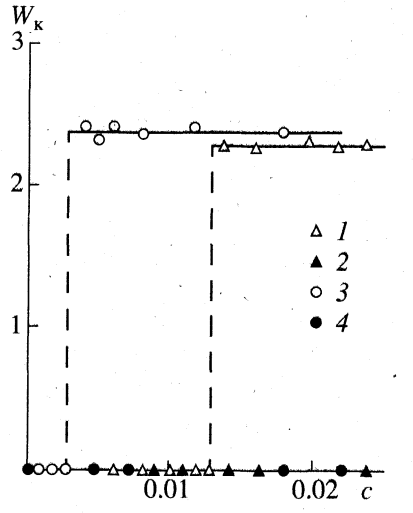


Рис. 1. Зависимости скорости квазистационарного каталитического процесса $W_к$ (моль/(л ч)) от содержания промотора *c* (моль/л) при 20 (*1*, *2*) и 40°C (*3*, *4*) в присутствии селена (*1*, *3*) или моноселенолкарбамата (*2*, *4*).

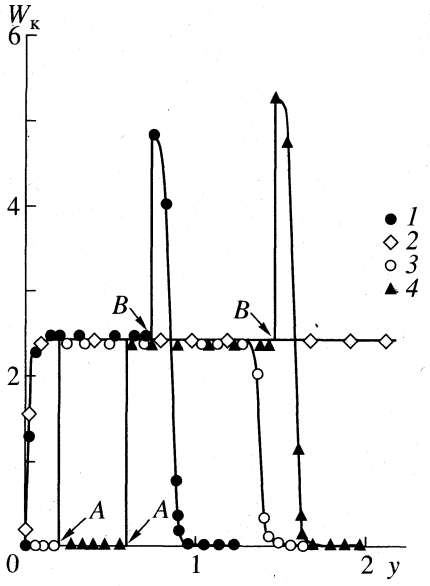


Рис. 2. Зависимости скорости каталитического процесса $W_к$ (моль/(л ч)) от y (моль CO/моль нитросоединения) при 40°C в присутствии селена (*1*, *2*) и моноселенолкарбамата (*3*, *4*), когда $c = 0.008$ моль/л (*1*, *3*) или $c = 0.018$ моль/л (*2*, *4*). Стрелками обозначено: *A* – временное (10 мин) отсутствие перемешивания, *B* – временное (5 мин) усиление перемешивания.

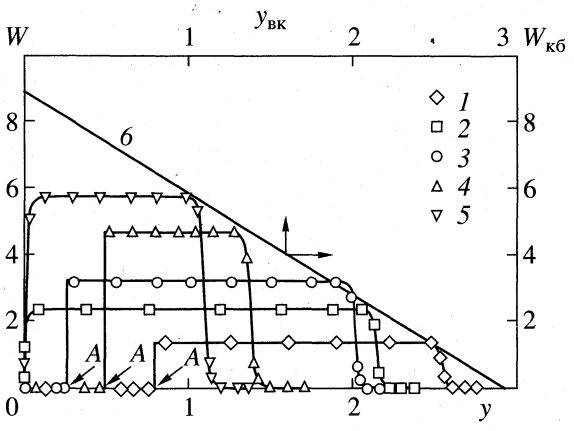


Рис. 3. Зависимости скорости каталитического процесса W (моль/(л ч)) от y (моль CO/моль нитросоединения) при различной интенсивности перемешивания, которая увеличивается в ряду *1* → *2* → *3* → → *4* → 5, в присутствии селена (*2*, *5*) или моноселенолкарбамата (*1*, *3*, *4*) при 40°C, $c = 0.018$ моль/л; а также зависимость $y_{вк}$ (моль CO/моль нитросоединения) от скорости быстрого квазистационарного процесса $W_{кб}$ (моль/(л ч)) при 40°C и $c = 0.018$ моль/л (*6*). Стрелками (*A*) обозначено временное (на 12 мин) прекращение перемешивания.

текает быстро (1.3–5.8 моль/(л ч)). Его скорость не зависит от c и растет при усилении перемешивания (рис. 1–3). Когда $c = c_{нк}$, тогда величина $W_к$ изменяется скачком в 575 раз при 20°C и в 160 раз при 40°C.

Квазистационарный каталитический процесс продолжается с большой скоростью до тех пор, пока не будет достигнута верхняя критическая величина $y_{вк}$ (y – мольное отношение количества CO, вступившего в реакцию, к исходному количеству нитросоединения). Затем значение $W_к$ самопроизвольно снижается до скорости медленного квазистационарного процесса (рис. 2, 3). Природа и закономерности самопроизвольного скачкообразного (на 1–2 порядка) падения скорости квазистационарного каталитического процесса ранее изучены для селеновых каталитических систем в отсутствие промоторов [5–8]. Когда $y < y_{вк}$, тогда временное (на 3–6 мин) усиление перемешивания приводит к смене квазистационарных режимов, вызывая протекание медленного каталитического процесса (рис. 2).

Известно, что при 10–40°C под действием CO и амина селен быстро превращается в моноселенолкарбамат [4–8]. Поэтому в присутствии последнего при изменении c можно было бы ожидать аналогичных скачков скорости $W_к$, которых тем не менее не наблюдается (рис. 1); квазистационарный каталитический процесс протекает медленно (0.002–0.006 моль/(л ч) при 20°C и 0.012–0.034 моль/(л ч) при 40°C). Временное прекращение перемешивания на 5–20 мин не влияет на $W_к$, когда $c < c_{нк}$, но инициирует протекание быстрого квазистационарного процесса, когда $c > c_{нк}$ (рис. 2, 3). Последующее временное усиление перемешивания (на 4–8 мин) вызывает смену быстрого квазистационарного процесса на медленный (рис. 2).

Природа и закономерности смены квазистационарных режимов нерадикального каталитического процесса в результате временного изменения одного из его параметров впервые описаны в [5] и исследованы [6–8] только для селеновых каталитических систем при отсутствии промотора. В данной работе временные изменения интенсивности перемешивания использованы для определения количества возможных квазистационарных режимов изучаемого каталитического процесса. Они позволили установить, что в присутствии селена или моноселенолкарбамата при $c < c_{нк}$ процесс имеет один квазистационарный режим, а при $c > c_{нк}$ – два квазистационарных режима.

Рассмотрим вероятную природу скачков скорости квазистационарного каталитического процесса при $c = c_{нк}$, когда в качестве катализатора взят селен, и причину отсутствия таких скачков, когда в качестве катализатора взят моноселенолкарбамат.

Изучаемый каталитический процесс включает три группы реакций [3–8].

а) Образование селенолкарбаматов при взаимодействии аминов и CO с селеном и полиселенолкарбаматами

$$nSe + CO + (2 + m)RNH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RNHCOSe_n^- RNH_3^+ (RNH_2)_m,$$

$$RNHCOSe_{n_1}^- RNH_3^+ (RNH_2)_{m_1} + CO + m_2RNH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RNHCOSe_{n_2}^- RNH_3^+ (RNH_2)_{m_3} +$$

$$+ RNHCOSe_{n_3}^- RNH_3^+ (RNH_2)_{m_4}$$

$$(n = 1, 2, 3, 4 \ldots, \quad m = 0, 1, 2, 3 \ldots),$$

$$(n_1 = n_2 + n_3; \quad m_1 + m_2 = m_3 + m_4 + 2).$$

Взаимодействие селена с аминами и CO протекает автокаталитически. Эта реакция ускоряется после добавления в исходный раствор продуктов реакции – селенолкарбаматов. Она также ускоряется по мере накопления их в ходе реакции [4]. Информация о реакционной способности селенолкарбаматов, насколько нам известно, в литературе отсутствует.

б) Окисление селенолкарбаматов нитросоединением

$$RNHCOSe_n^- RNH_3^+ (RNH_2)_m + ArNO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RNHCONHR + H_2O + mRNH_2 +$$

$$+ nSe + ArNO \text{ и т.д.}$$

Окисление моноселенолкарбаматов нитросоединением протекает автокаталитически. Эта реакция ускоряется при добавлении в исходный раствор полиселенолкарбаматов или селена, образующего их при взаимодействии с моноселенолкарбаматом [5]. По-видимому, моноселенолкарбаматы в реакции с нитросоединением имеют меньшую реакционную способность, чем полиселенолкарбаматы. Более детальная информация о реакционной способности различных селенолкарбаматов отсутствует.

в) Быстрые обратимые реакции присоединения амина и селена к селенолкарбаматам

$$RNHCOSe_{n_1}^- RNH_3^+ (RNH_2)_m + n_2Se \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons RNHCOSe_{n_3}^- RNH_3^+ (RNH_2)_m,$$

$$RNHCOSe_n^- RNH_3^+ (RNH_2)_{m_1} + m_2RNH_2 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons RNHCOSe_n^- RNH_3^+ (RNH_2)_{m_3}$$

$$(n_1 + n_2 = n_3, \quad m_1 + m_2 = m_3).$$

Количество селенолкарбаматов с различными величинами n и m может достигать нескольких десятков. Их соотношение в каталитической системе неизвестно. Неизвестна также их каталитическая активность при различных значениях n и m. Известно только, что каталитическая активность полиселенолкарбаматов значительно выше, чем у моноселенолкарбаматов [5–8].

В ходе каталитического процесса как из селена, так и из моноселенолкарбамата образуются сложные каталитические системы. Они весьма лабильны и меняют свой состав вслед за изменением состава реакционной массы и других параметров [6–8]. Лабильность каталитических систем предопределяет закономерности катализируемых ими процессов [3, 6–10]. Наличие автокаталитических стадий в реакциях образования и окисления селенолкарбаматов позволяет ожидать, что система математических уравнений, моделирующая каталитический процесс, может иметь более одного решения, а сам процесс – более одного стационарного режима. В настоящее время отсутствуют экспериментальные данные для строго математического описания изучаемого каталитического процесса.

Для анализа свойств лабильных каталитических систем и катализируемых ими процессов ранее был предложен подход, основанный на использовании характеристического параметра и характеристических функций [6, 8]. Характеристический параметр x лабильной каталитической системы определяет ее активность в медленных стадиях каталитического процесса и меняет свою величину вслед за изменением состава реакционной массы и других параметров [6, 8]. Для обсуждаемого процесса характеристическим параметром x является отношение количества всех селенолкарбаматов к количеству селена, находящемуся в свободном виде и в составе этих селенолкарбаматов (это количество селена численно равно количеству селена или моноселенолкарбамата в исходной реакционной массе). Наибольший интервал возможного изменения x в ходе каталитического процесса (интервал лабильности) $0 \le x \le 1$ [3–8].

Характеристическими функциями изучаемого процесса являются зависимости от x скоростей образования (W_1) и окисления (W_2) селенолкарбаматов [6]. На рис. 4 схематично показан графический вид этих функций [3–8]. Они имеют максимум внутри интервала лабильности. При избытке амина максимальная скорость ($W_{1м}$) образования селенолкарбаматов сохраняется в большей части этого интервала. Она определяется скоростью поступления CO в раствор и зависит от интенсивности перемешивания [3, 8]. Нами установлено, что $W_{1м}$ практически не зависит от c. Скорость быстрого квазистационарного процесса ($W_{кб}$) равна $W_{1м}$ [6], поэтому она зависит от интенсивности перемешивания и не зависит от c (рис. 1–3).

При увеличении интенсивности перемешивания $W_{кб}$ растет, а $y_{вк}$ – снижается (рис. 3). Зависимость $y_{вк}$ от $W_{кб}$ можно выразить уравнением,

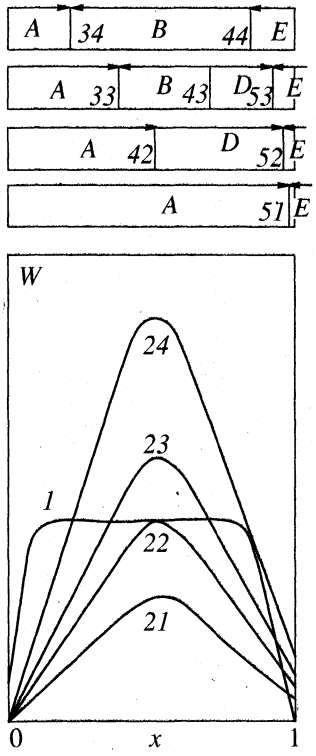


Рис. 4. Схематичное изображение характеристических функций: зависимости скоростей W образования (*1*) и окисления (*21*, *22*, *23*, *24*) селенолкарбаматов от величины характеристического параметра x (моль/г-ат). Стрелки показывают направление самопроизвольного изменения x в зонах нестационарности *A*, *B*, *D*, *E*.

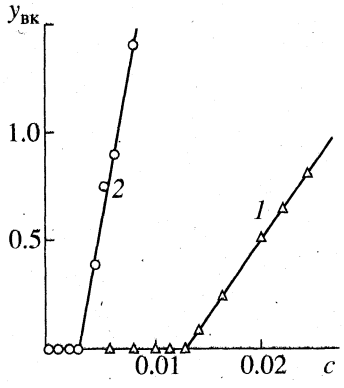


Рис. 5. Зависимости $y_{вк}$ (моль CO/моль нитросоединения) от содержания промотора c (моль/л) в присутствии селена при 20 (*1*) и 40°C (*2*), когда $W_{кб}$ = 2.3 моль/(л ч) (*1*) и 2.4 моль/(л ч) (*2*).

предложенным ранее для селеновых каталитических систем без промоторов [7, 8],

$$y_{вк}/A = 1 - W_{кб}/W^{\circ}_{2м}$$

($W^{\circ}_{2м}$ – максимальная скорость окисления селенолкарбаматов в начале процесса). В этом уравнении при c = 0.018 моль/л и 40°C: A = 2.9, $W^{\circ}_{2м}$ = = 8.9 моль/(л ч) (рис. 3). Изучаемый каталитический процесс может протекать квазистационарно с большой скоростью только тогда, когда $W^{\circ}_{2м} > W_{1м}$ [6, 8]. При 40°C, $W_{1м}$ = 1.2–5.8 моль/(л ч) и c = 0 каталитический процесс протекает только медленно, очевидно, в этих условиях $W^{\circ}_{2м}$ не превышает 1.2 моль/(л ч). Таким образом, добавка 0.018 моль/л промотора в реакционную массу сопровождается увеличением $W^{\circ}_{2м}$ не менее чем в 7.4 раза. В соответствии с изложенным можно полагать, что при увеличении c максимум характеристической кривой образования селенолкарбаматов остается на месте, а максимум характеристической кривой окисления селенолкарбаматов смещается вверх (*21* → *22* → *23* → *24* на рис. 4).

Известно [6], что при $y = y_{вк}$ характеристические кривые имеют точку касания, аналогичную точке *42* на рис. 4. При снижении c до $c_{нк}$ значение $y_{вк}$ снижается до нуля (рис. 5). Следовательно, при $c = c_{нк}$ характеристические кривые имеют точку касания (*42*) в начале каталитического процесса (при y = 0).

Рассмотрим вариант, когда $c \le c_{нк}$, для произвольно взятой кривой *21* (рис. 4), расположенной ниже кривой *22* (последняя имеет точку (*42*) касания с кривой *1*). Характеристические кривые *1* и *21* пересекаются в одной точке (*51*). Она разделяет интервал лабильности на две зоны нестационарности. В них скорости образования и окисления селенолкарбаматов неодинаковы. Поэтому в ходе процесса каталитическая система из этих зон самопроизвольно переходит в точку *51*, где состояние каталитической системы стационарно (равны скорости образования и окисления селенолкарбаматов) и устойчиво (в прилегающих зонах нестационарности преобладают химические превращения селенолкарбаматов, которые уменьшают отклонение каталитической системы от этой точки). В этом устойчивом стационарном состоянии (УСС) каталитическая система малоактивна (рис. 4).

В точке *42* каталитическая система стационарна, но неустойчива. В этой точке равны скорости образования и окисления селенолкарбаматов. Однако после любого, сколь угодно малого, отклонения x правее точки *42* каталитическая система самопроизвольно перейдет в точку *52* (в которой она стационарна и устойчива (см. выше для точки *51*)), поскольку в зоне *D* между точками *42* и *52* скорость реакции образования селенолкарбаматов преобладает над скоростью реакции их окисления (рис. 4). Поэтому при $c \le c_{нк}$ в начале каталитического процесса как из селена (x = 0), так и из моноселенолкарбамата (x = 1) образуется

УСС каталитической системы, в котором она малоактивна, а квазистационарный каталитический процесс может протекать только с малой скоростью.

Назовем верхней критической $c_{вк}$ величину c, при которой в начале каталитического процесса кривая окисления селенолкарбаматов (*24*) имеет точку *44* касания с кривой образования селенолкарбаматов (*1*). Рассмотрим вариант, когда $c_{нк} < c < c_{вк}$, для произвольно взятой кривой *23*, расположенной между кривыми *22* и *24* (рис. 4). Кривые *1* и *23* пересекаются в точках *33*, *43*, *53*. Эти точки делят интервал лабильности на четыре зоны нестационарности *A*, *B*, *D*, *E*. В точках *33* и *53* каталитическая система стационарна и устойчива (см. выше для точки *51*). В точке *43* стационарное состояние каталитической системы неустойчиво (в прилегающих к точке зонах нестационарности преобладают химические превращения селенолкарбаматов, которые увеличивают отклонение системы от этой точки). Таким образом, в рассматриваемом варианте каталитическая система в начале процесса имеет два УСС: в одном УСС она малоактивна, а в другом – высокоактивна. Причем, из моноселенолкарбамата ($x = 1$) самопроизвольно может образоваться УСС только малоактивной каталитической системы, а из селена ($x = 0$) – УСС только высокоактивной каталитической системы (рис. 4).

Поскольку в начале каталитического процесса из селена при $c \le c_{нк}$ образуется УСС, в котором каталитическая система малоактивна, а при $c > c_{нк}$ образуется УСС, в котором она высокоактивна, то при прохождении точки $c_{нк}$ наблюдается скачок скорости квазистационарного каталитического процесса (рис. 1). Из моноселенолкарбамата в начале процесса при $c \le c_{нк}$ и при $c_{нк} < c < c_{вк}$ образуются УСС каталитической системы, в которых она малоактивна, а характеристический параметр x устойчивого стационарного состояния при прохождении точки $c_{нк}$ изменяется плавно, а не скачком. Поэтому в этой точке не происходит скачка скорости квазистационарного каталитического процесса.

Благодарю А.Я. Розовского за полезные замечания при обсуждении текста статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984. С. 319–348.
2. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974. С. 345–521.
3. *Манов-Ювенский В.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 822.
4. *Манов-Ювенский В.И., Кузнецов С.Л.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 1. С. 159.
5. *Манов-Ювенский В.И., Кузнецов С.Л.* Инициированный катализ при окислительном карбонилировании аминов. Черкассы, 1987. 16 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ № 958-хп87.
6. *Манов-Ювенский В.И.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 791.
7. *Манов-Ювенский В.И.* // Там же. 1996. Т. 70. № 8. 1372.
8. *Манов-Ювенский В.И.* // Там же. 1996. Т. 70. № 9. С. 1591.
9. *Розовский А.Я.* Катализатор и реакционная среда. М.: Наука, 1988. С. 64–200.
10. Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления / Под ред. С.В. Музыкантова. Новосибирск: Изд. ИКСОРАН, 1993. С. 5–183.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 450–455

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.572.128

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОГО ФАКТОРА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКТА(*n*-НИТРОФЕНИЛ)ТЕТРААЗАПОРФИНА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ В БЕНЗОЛЕ

© 1999 г. О. А. Петров*, Н. В. Чижова**

* *Ивановская государственная химико-технологическая академия*

** *Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

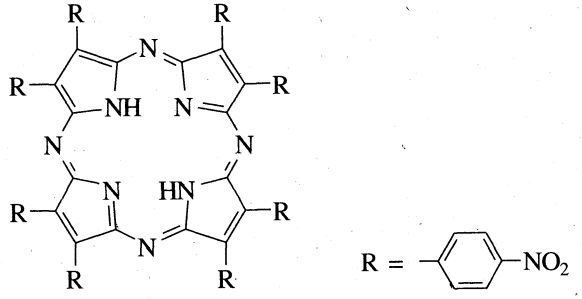
Поступила в редакцию 11.12.97 г.

Изучена кинетика реакции кислотно-основного взаимодействия окта(*n*-нитрофенил)тетраазапорфина с азотсодержащими основаниями в бензоле. Установлены низкие скорости процесса. Показана взаимосвязь строения протолитов с их реакционной способностью. Предложена схема межмолекулярного переноса стерически экранированных протонов NH-групп окта(*n*-нитрофенил)тетраазапорфина в системе *н*-бутиламин–бензол. Сделаны предположения о строении образующихся соединений и исследована их устойчивость во времени.

Большинство исследований [1–4], посвященных кислотно-основным взаимодействиям в жидкой фазе, связано с изучением "относительно простых" систем. В этих системах протонодоноры чаще всего выступают в качестве одноосновных кислот и имеют, как правило, "открытые", пространственно не экранированные реакционные центры. Это обусловливает высокие скорости реакций межмолекулярного переноса протона, приближающиеся к скоростям реакций, контролируемых диффузией [1–3].

Представляет интерес изучение кислотно-основных взаимодействий с участием протонодоноров, имеющих "закрытые", пространственно экранированные реакционные центры [5–8].

В настоящей работе данная реакция изучена на примере взаимодействия окта(*n*-нитрофенил)тетраазапорфина ($H_2P(C_6H_4NO_2)_8$) с органическими азотсодержащими основаниями (пиридином (C_5H_5N), α-пиколином (C_6H_7N), пиперидином ($C_5H_{10}N$), морфолином (C_4H_8ON), бензиламином ($PhCH_2NH_2$), *н*-бутиламином ($BuNH_2$), диэтиламином ($(Et)_2NH$) и триэтиламином ($(Et)_3N$)) в бензоле:



$H_2P(C_6H_4NO_2)_8$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

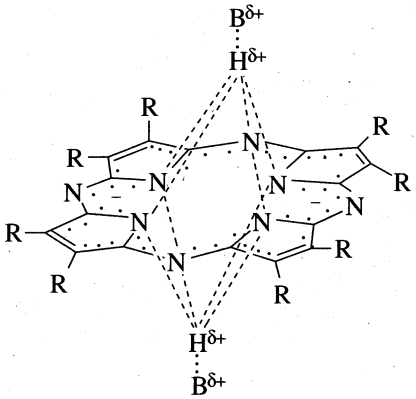
Окта(*n*-нитрофенил)тетраазапорфин был синтезирован по методике [9]. Бензол и азотсодержащие органические основания подвергались двукратной очистке, согласно [10, 11]. Кинетические измерения проводили на спектрофотометре "Specord M-400", снабженном термостатируемой кюветой. Скорость реакции кислотно-основного взаимодействия определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны λ_{II} = = 602 нм, соответствующей максимуму второй полосы поглощения $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$. Расчет кинетических параметров реакции и приготовление растворов проводили по ранее описанным нами методикам [5, 6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

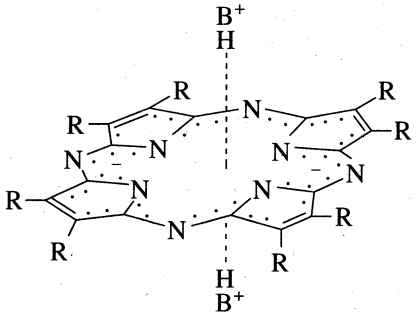
В предварительных опытах было установлено, что окта(*n*-нитрофенил)тетраазапорфин не вступает во взаимодействие с пиридином, α-пиколином, диэтиламином и триэтиламином. Так, в среде 100%-го органического основания в течение 10 ч (T = 323 K) характер исходного электронного спектра поглощения (ЭСП) соединения $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ (λ_I = 670 нм, λ_{II} = 602 нм) остается без изменений. Однако с *н*-бутиламином взаимодействие наблюдается при $c_{BuNH_2} > 1.0$ моль/л, с бензиламином – при $c_{PhCH_2NH_2} > 4.60$ моль/л, с пиперидином – при $c_{C_5H_{10}N} > 1.50$ моль/л, с морфолином – при $c_{C_4H_8ON} > 8.0$ моль/л в бензоле.

В ЭСП соединения $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ в зависимости от природы основания наблюдается одновре-

менный рост полосы поглощения с $\lambda = 646–650$ нм и уменьшение интенсивности полос поглощения λ_I и λ_{II} (рис. 1). Спектральные изменения, происходящие в ходе реакции, подобны изменениям, имеющим место при образовании металлокомплексов тетраазапорфиринов [12] и обусловлены увеличением симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1). Это указывает на выведение из плоскости макроцикла двух внутрициклических протонов NH-групп $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ молекулами основания, в результате чего образуются кислотно-основные комплексы (комплексы с переносом протонов) – $[H_2P(C_6H_4NO_2)_8 \cdot 2B]$, где B – *н*-бутиламин, бензиламин, пиперидин и морфолин. В таких комплексах молекулы основания, связанные с протоном, должны располагаться аксиально на оси симметрии четвертого порядка, проходящей через центр симметрии $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ [13]:



(I)



(II)

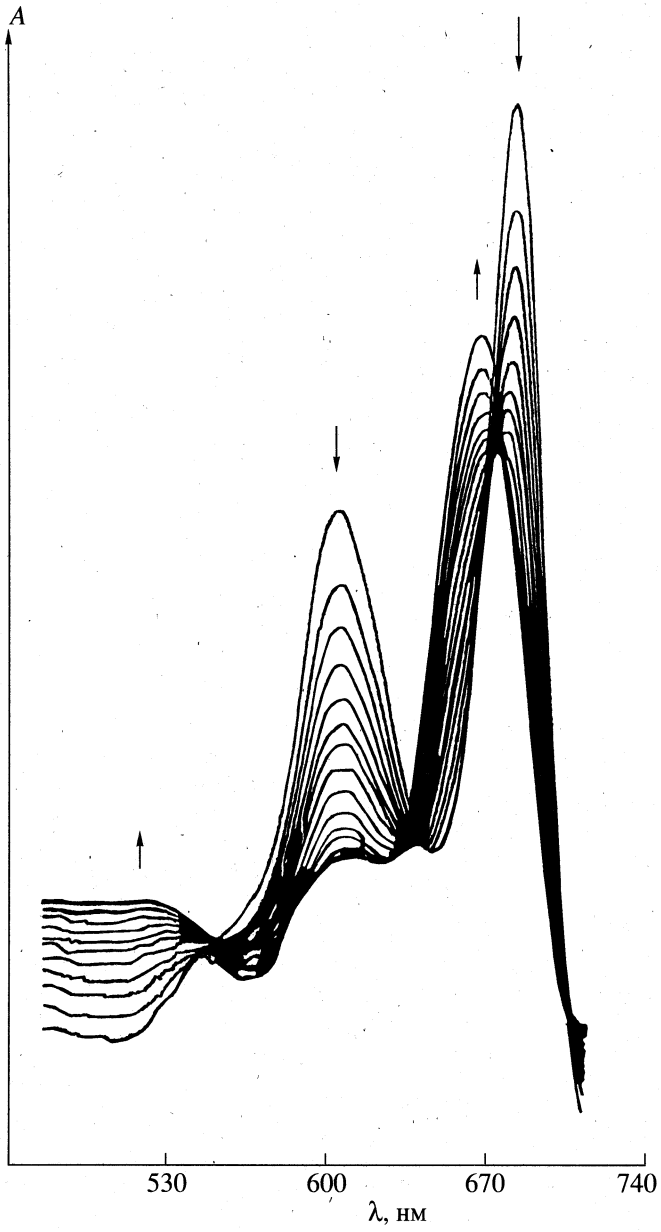


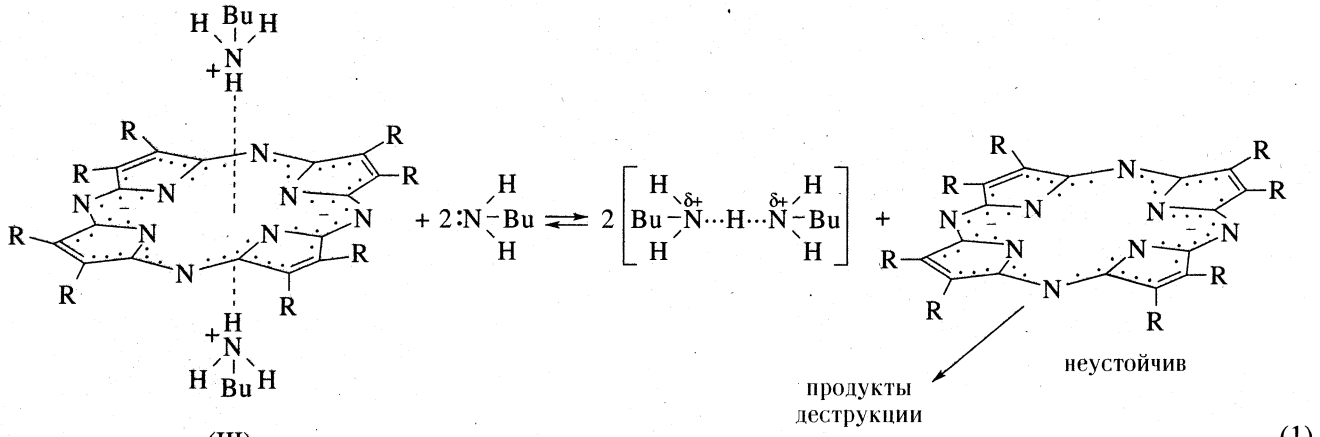
Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ в присутствии *н*-бутиламина во времени при 313 K.

"Глубина" переноса протонов в комплексе $[H_2P(C_6H_4NO_2)_8 \cdot 2B]$ в основном зависит от особенностей электронного и геометрического строения молекул протолитов, а также от сольватирующей и ионизирующей способности среды [2, 4, 14, 15]. Так, протекание кислотно-основного взаимодействия по "незавершенному типу", т.е. с образованием H-комплексов (H-ассоциатов I) возможно лишь в среде слабого основания, такого как диметилсульфоксид [16, 17]. В случае азотсодержащих оснований (*н*-бутиламин, бензиламин, пиперидин, морфолин) следует ожидать смещения кислотно-основного равновесия в сторону образования ионных комплексов (ион-ионных ассоциатов II) [2, 14, 15]. Однако не исключается возможность образования комплексов с прочными водородными связями [18, 19].

Ионные комплексы $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ с *н*-бутиламином и бензиламином неустойчивы и разрушаются с течением времени. Причем, увеличение основности среды и температуры реакции существенно инициируют процесс. Так, при $c_{BuNH_2} > 3.5$ моль/л и $c_{PhCH_2NH_2} > 6.40$ моль/л в бензоле наблюдается быстрое изменение зеленого цвета раствора в фиолетовый, с последующим его

обесцвечиванием. Спектрально регистрируется падение интенсивности полосы поглощения с λ = = 646–650 нм и полосы Соре, характеризующей наличие пиррольных фрагментов в макроцикле. В конце процесса спектр раствора имеет вид, изображенный на рис. 2. Ранее подобный факт отмечался нами при взаимодействии тетрагалогентетраазапорфиринов с азотсодержащими основаниями в хлорбензоле [5–7].

Нестабильность ионных комплексов с *н*-бутиламином и бензиламином обусловлена, вероятно, нестабильностью дианиона $[P(C_6H_4NO_2)_8]^{2-}$, образующегося в результате протекания конкурентной реакции за протон [1, 2, 4]:



(III) (1)

Образованию свободных ионов в растворе может благоприятствовать возникновение стерических напряжений в структуре (III). Под влиянием двух молекул основания плоский и конформационно жесткий макроцикл деформируется. Это приводит к искажению углов между связями и вызывает напряжение тетрапиррольного макроцикла.

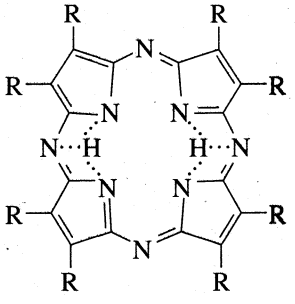
Таблица 1. Кинетические параметры реакции кислотно-основного взаимодействия $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ с азотсодержащими основаниями в бензоле ($c^{\circ}_{H_2P(C_6H_4NO_2)_8}$ = = 0.45×10^{-5} моль/л)

T, K	$k_{эф} \times 10^6$, c^{-1}	E_a, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K)
Морфолин, 9.1 моль/л			
298	0.45		
313	2.79 ± 0.09	94 ± 8	60 ± 24
323	8.00 ± 0.25		
333	23.50 ± 0.80		
Бензиламин, 5.5 моль/л			
298	1.80		
313	9.20 ± 0.35	85 ± 6	78 ± 19
323	24.80 ± 0.90		
333	65.70 ± 2.50		
Пиперидин, 2.0 моль/л			
298	2.40		
313	11.00 ± 0.37	78 ± 6	99 ± 18
323	27.00 ± 0.75		
333	66.00 ± 2.00		

Примечание. Параметры при 298 K рассчитаны по уравнению Аррениуса.

Основным критерием взаимодействия $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ с азотсодержащими основаниями является способность макроциклического протолита к NH-кислотной ионизации.

Процесс ионизации во многом зависит от влияния π-электронной системы макроцикла, а также электронных и стерических эффектов заместителей (R = $(C_6H_4NO_2)_8$) на строение реакционного центра молекулы (макроциклический эффект [20, 21]). Так, электроноакцепторное действие аза-групп (–N=) [12, 21, 22] и нитрофенильных заместителей ($-(C_6H_4NO_2)_8$), а также протоноакцепторный характер среды [22] способствуют делокализации внутрициклических атомов водорода (IV) [22–27], что облегчает их перенос к основанию.



(IV)

Однако непрерывное и сильное π, π-перекрывание по всему макроциклу и включение в $n\pi$-сопряжение *n* электронных пар координирующихся и мезоатомов азота [12, 21, 23] обусловливает эффект стерического экранирования атомами и π-элек-

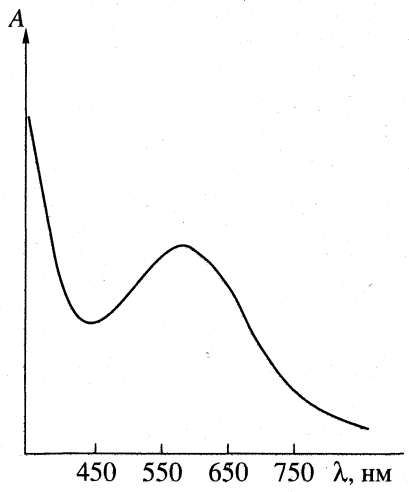


Рис. 2. Электронный спектр поглощения продуктов деструкции кислотно-основного комплекса $[H_2P(C_6H_4NO_2)_8 \cdot 2BuNH_2]$.

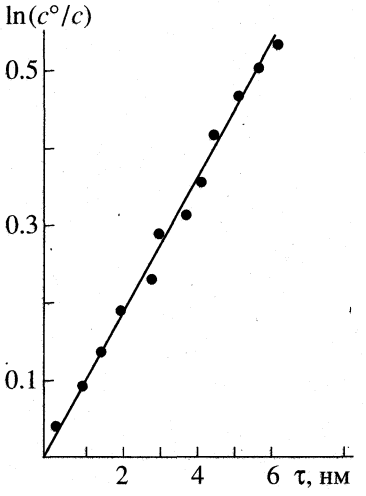


Рис. 3. Зависимость $\ln(c^\circ/c)$ от времени реакции взаимодействия $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ с *н*-бутиламином в бензоле при $T = 323$ K и $c^\circ_{BuNH_2} = 1.01$ моль/л.

тронами реакционного центра $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$. Это противодействует формированию переходного состояния с молекулами основания. Перенос внутрициклических протонов происходит в неблагоприятных стерических условиях, что находит отражение в чрезвычайно низких значениях констант скоростей и высоких значениях энергий активаций и E_a (табл. 1, 2). Значительный вклад энтропийного эффекта ранее был отмечен при изучении кинетики и термодинамики переноса протона в газовой фазе [28].

Активационные параметры кислотно-основного взаимодействия во многом определяются особенностями геометрического строения азотсодержащего основания.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции кислотно-основного взаимодействия $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ с *н*-бутиламином в бензоле ($c^\circ_{H_2P(C_6H_4NO_2)_8} = 0.45 \times 10^{-5}$ моль/л)

$c^\circ_{BuNH_2}$, моль/л	T, K	$k_{эф} \times 10^5$, c^{-1}	$k_V \times 10^4$, c^{-1} л моль$^{-1}$	E_a, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K)
	298	0.18	0.018		
1.01	313	0.95 ± 0.03	0.09 ± 0.003	86 ± 7	75 ± 21
	323	2.60 ± 0.10	0.25 ± 0.01		
	333	7.00 ± 0.25	0.70 ± 0.03		
	298	0.31	0.019		
1.50	313	1.60 ± 0.05	0.10 ± 0.003	84 ± 6	76 ± 19
	323	4.10 ± 0.15	0.25 ± 0.01		
	333	11.20 ± 0.40	0.70 ± 0.03		
	298	0.46	0.020		
2.01	313	2.40 ± 0.08	0.10 ± 0.004	85 ± 7	70 ± 21
	323	6.30 ± 0.25	0.27 ± 0.01		
	333	17.00 ± 0.60	0.74 ± 0.03		
	298	0.56	0.019		
2.50	313	2.90 ± 0.09	0.10 ± 0.003	85 ± 7	68 ± 20
	323	7.65 ± 0.28	0.26 ± 0.01		
	333	20.60 ± 0.70	0.68 ± 0.03		

Примечание. Параметры при 298 K рассчитаны по уравнению Аррениуса.

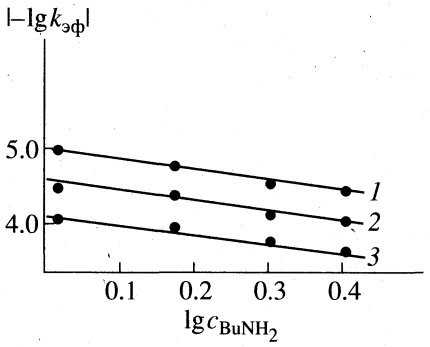


Рис. 4. Зависимости lg$k_{эф}$ от lgc_{BuNH_2} для реакции взаимодействия $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ с *н*-бутиламином в бензоле при 313 (*1*), 323 (*2*), 333 K (*3*).

Экспериментально установлено [1, 2], что если протоноакцепторные молекулы аминов имеют в своем составе объемные алкильные заместители или сопряженную систему π-электронов, то наблюдается ингибирование процесса межмолекулярного переноса протона как в жидкой, так и в газовой фазах. Взаимодействие не наблюдается в тех случаях, когда реакционные центры кислоты ($H_2P(C_6H_4NO_2)_8$) и основания (пиридин, α-пиколин, диэтиламин, триэтиламин) оказываются полностью пространственно экранированными. Аналогичный факт ранее был отмечен при исследовании стерических факторов в реакции кислот и оснований Льюиса [29–31].

Результаты эксперимента показывают (табл. 2), что взаимодействие $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ с *н*-бутиламином описывается уравнением первого порядка по NH-кислоте (линейный характер зависимости $\ln(c^\circ/c) = f(\tau)$) (рис. 3) и имеет близкий к единице порядок реакции по *н*-бутиламину (рис. 4). Лимитирующая стадия процесса имеет бимолекулярный характер, а кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$v_1 = k_1[H_2P(C_6H_4NO_2)_8]c_{BuNH_2}. \quad (2)$$

Возможный механизм протолитического взаимодействия может быть представлен следующей схемой:

$$H_2P(C_6H_4NO_2)_8 + BuNH_2 \rightleftharpoons \rightleftharpoons [H_2P(C_6H_4NO_2)_8 \cdot BuNH_2], \quad (3)$$

$$[H_2P(C_6H_4NO_2)_8 \cdot BuNH_2] + BuNH_2 \rightleftharpoons [H_2P(C_6H_4NO_2)_8 \cdot 2BuNH_2]. \quad (4)$$

На первой стадии в ходе сближения реагентов осуществляется межмолекулярный перенос одного из двух внутрициклических протонов NH-групп $H_2P(C_6H_4NO_2)_8$ к молекуле *н*-бутиламина. На второй стадии процесса вторая молекула *н*-бутиламина осуществляет вывод оставшегося протона. Поскольку реакция проводится при значительном избытке основания, то равновесия (3) и (4) смещены в сторону образования продуктов реакции. Подобный двустадийный процесс переноса протонов ранее установлен нами при изучении взаимодействия тетрагалогентетраазапорфиринов с пиридином [5, 32], морфолином [7] и пиперидином [8] в инертных средах. Поскольку скорость кислотно-основного взаимодействия окта(*п*-нитрофенил)тетраазапорфина с бензиламином, пиперидином и морфолином контролируется обычными кинетическими методами в чрезвычайно узком диапазоне изменений их концентраций в бензоле, то подробное изучение механизма переноса протона с участием этих оснований не представлялось возможным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бурейко С.Ф., Рыльцев Е.В., Шурубура А.К.* // Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 272.
2. *Денисов Г.С., Бурейко С.Ф., Голубев Н.С., Тохадзе К.Г.* // Молекулярные взаимодействия / Под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1984. С. 116.
3. *Бурейко С.Ф., Октябрьский В.П.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 804.
4. *Эпштейн Л.М., Иогансен А.В.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 2. С. 229.
5. *Петров О.А., Хелевина О.Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 751.
6. *Хелевина О.Г., Петров О.А., Вагин С.И.* // Там же. 1997. Т. 71. № 5. С. 817.
7. *Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д.* // Там же. 1998. Т. 72. № 2. С. 259.
8. *Петров О.А., Хелевина О.Г.* // Координац. химия. 1997. Т. 23. № 9. С. 712.
9. *Чижова Н.В., Березин Б.Д.* // Журн. орган. химии. 1994. Т. 30. № 11. С. 1678.
10. *Райхардт Х.* Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. 150 с.
11. *Беккер Г., Бергер В., Дотшке Г. и др.* Органикум: практикум по органической химии. Т. 2. М.: Мир, 1979. 392 с.
12. *Березин Б.Д., Ениколопян Н.С.* Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 158 с.
13. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520.
14. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
15. *Шатенштейн А.И.* Теория кислот и оснований. М.: Госхимиздат, 1949. 316 с.
16. *Дарст Т.* // Общая органическая химия. Т. 5 / Под ред. Н.К. Кочеткова, Э.Е. Нифантьева. М.: Химия, 1983. С. 253.
17. *Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В.* // Координац. химия. 1997. Т. 23. № 2. С. 143.

18. *Бурейко С.Ф., Голубев Н.С., Пихлая К., Маттинен Й.* // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 1. С. 87.
19. *Майоров В.Д., Кислина И.С.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 5. С. 660.
20. *Ангеличи Р.Дж.* // Неорганическая биохимия. Т. 1 / Под ред. Г. Эйхгорна. М.: Мир, 1978. С. 113.
21. *Березин Б.Д., Березин М.Б.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3166.
22. *Хелевина О.Г.* Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1991. 385 с.
23. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
24. *Fleisher E.B.* // Accounts. Chem. Res. 1970. V. 3. № 3. P. 105.
25. *Мамаев В.М., Глориозов В.П., Орлов В.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 11. С. 1317.
26. *Berkovitch-Yellin Z., Ellis D.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 6066.
27. *Шейнин В.Б., Березин Б.Д., Хелевина О.Г. и др.* // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 7. С. 1517.
28. *Meot-Ner M., Smith S.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 3. P. 862.
29. *Brown H.C., Johannesen R.B.* // Ibid. 1953. V. 75. № 1. P. 16.
30. *Brown H.C., Taylor M.D.* // Ibid. 1947. V. 69. P. 1332.
31. *Brown H.C., Barbaras G.K.* // Ibid. 1947. V. 69. P. 1137.
32. *Хелевина О.Г., Петров О.А.* // Координац. химия. В печати.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 456–459

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:546.226–325:547.21:536.77

ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ МЕТАНА, ПРОПАНА И *н*-ГЕКСАНА В СИСТЕМЕ ВОДА–СЕРНАЯ КИСЛОТА

© 1999 г. А. И. Луцык, Е. С. Рудаков, В. Н. Мочалин, Г. Г. Гундилович

Национальная академия наук Украины, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк

Поступила в редакцию 20.11.97 г.

По данным о растворимости в системе вода–серная кислота метана, пропана и *н*-гексана при 283–343 K рассчитаны термодинамические функции сольватации при 298 K. Обнаружен необычный случай компенсационной зависимости между величинами ΔH_s° и ΔS_s°, выраженной отдельными линиями в областях низких и высоких концентраций H_2SO_4.

Термодинамические функции сольватации углеводородов (УВ) в смешанных растворителях представляют значительный интерес в теоретическом и практическом аспектах. Широко изучены теплоты сольватации углеводородов в системах вода–органическое вещество [1–4], однако данных о термодинамических функциях сольватации углеводородов в средах вода–минеральная кислота нам обнаружить не удалось.

Цель настоящей работы – изучение термодинамических характеристик сольватации метана, пропана и *н*-гексана в системе вода–серная кислота во всей области состава растворителя.

Термодинамические функции сольватации при 298 K определяли из температурных зависимостей предельных коэффициентов распределения субстрата между газовой фазой и раствором в условиях равновесного распределения субстрата между фазами: $\alpha = \lim([УВ]_{газ}/[УВ]_{р\text{-}р})$ при $[УВ]_{газ} \longrightarrow 0$. Экспериментальные значения α приведены в [5].

Энтальпии и энтропии сольватации изученных субстратов при 298 K для сернокислотных растворов, в которых выполняется линейная зависимость $\lg\alpha$ от $1/T$ (рис. 1), находили по уравнению $\ln\alpha = \Delta G_s/(RT) = \Delta H_s/(RT) - \Delta S_s/R$. Расчет значений ΔH_s° и ΔS_s° в воде, где зависимости $\lg\alpha$ от $1/T$ нелинейны, проводили на основе аппроксимации $R\ln x = A + BT^{-1} + C\ln T + DT$ с использованием данных [6]. Результаты приведены в табл. 1.

В литературе отсутствуют данные по термодинамике сольватации УВ в серной кислоте, но известна эмпирическая корреляция между величинами ΔH_s° и плотностью энергии когезии растворителя [7] для растворов УВ в неассоциированных и ассоциированных растворителях. Используя ее, мы оценили значения ΔH_s° для УВ в серной кислоте (табл. 2). Характер изменения экспериментальных и расчетных величин ΔH_s° при переходе от метана к *н*-гексану одинаков, но рассчитанные значения в среднем на 1–2 кДж/моль более экзотермичны, чем экспериментальные.

В 100%-ной серной кислоте для всех трех субстратов величины $|\Delta H_s^\circ|$ на 5–8 кДж/моль, а $|\Delta S_s^\circ|$ на 30–60 Дж/(моль K) меньше, чем в воде. Это согласуется с известными данными об аномально больших значениях $|\Delta H_s^\circ|$ и $|\Delta S_s^\circ|$ неэлектролитов в воде по сравнению с другими растворителями [8]; т.е. в этом смысле серная кислота является типичным неводным растворителем.

Зависимости ΔH_s° и ΔS_s° изученных УВ от мольной доли серной кислоты в системе H_2O–H_2SO_4, как и для растворов инертных газов и *н*-алканов в системах вода–органический растворитель [1–3], криволинейны (рис. 2, 3). На этих зависимостях можно выделить два участка, примыкающих к значениям $x_A = 0$ или $x_A = 1$, где x_A – мольная доля кислоты. Положение и выраженность границы, разделяющей эти участки, зависит от строения УВ. Первый участок характеризуется быстрым ростом величин ΔH_s° и ΔS_s°. Наиболее крутой переход наблюдается в случае *н*-гексана в области $x_A = 0.1$–0.2, затем следуют пропан (менее резкий переход при $x_A = 0.3$–0.4) и метан (плавный переход при $x_A = 0.4$–0.6). На втором участке функции сольватации претерпевают значительно меньшие изменения.

Подобные особенности изменения термодинамических функций сольватации в зависимости от состава системы для водно-органических растворителей обсуждаются во многих работах (см., например, [1, 8]). Наличие нескольких участков на зависимостях ΔH_s° и ΔS_s° от состава смешанного растворителя обычно связывают с разрушением

Таблица 1. Энтропии и энтальпии сольватации метана, пропана и *н*-гексана в системе вода–серная кислота, 298 K

$[H_2SO_4]$, мас. %	ΔH_s°, кДж/моль	ΔS_s°, Дж/(моль K)	$[H_2SO_4]$, мас. %	ΔH_s°, кДж/моль	ΔS_s°, Дж/(моль K)
метан			пропан		
0	−13.8[a]	−74.4[a]	83.7	0.3 ± 0.4	−33 ± 1
19.1	−7.0 ± 0.4	−56 ± 1	94.2	−7.9 ± 0.1	−47 ± 1
44.6	−4.4 ± 0.4	−50 ± 1	100.0	−12 ± 1	−52 ± 3
78.7	1.5 ± 0.5	−33 ± 1	*н*-гексан		
85.2	2.6 ± 0.6	−27 ± 2	0	−28 ± 2	−128 ± 7
94.2	−0.2 ± 0.5	−30 ± 2	19.3	−17 ± 1	− 98 ± 4
100.0	−3.6 ± 0.4	−36 ± 1	38.0	−11 ± 1	−82 ± 2
пропан			57.5	−11 ± 1	−78 ± 2
0	−22.5[a]	−102.9[a]	70.0	−9.9 ± 0.6	−74 ± 2
19.3	−12 ± 1	−73 ± 4	77.4	−9.9 ± 0.5	−71 ± 2
38.0	−4.6 ± 0.5	−52 ± 2	83.7	−11 ±1	−69 ± 1
57.5	−3.0 ± 0.2	−46 ± 1	94.2	−16 ± 1	−66 ± 3
70.0	−1.3 ± 0.6	−41 ± 2	100.0	−22 ± 1	−73 ± 4
77.4	1 ± 1	−33 ± 3			

[a] По данным [6].

структуры воды при добавках второго компонента растворителя в систему. В изученной системе углеводороды разного размера в различной степени реагируют на разрушение структуры воды при добавлении в систему серной кислоты, что и приводит к указанному выше изменению положения и выраженности границ между участками.

Интересно, что в системе H_2O–CH_3COOH наиболее резкие изменения величин ΔH_s° и ΔS_s° аргона [8] и метана [10] происходят при x_A = 0–0.2. Вероятно, уксусная кислота – более сильный структуроразрушающий агент по отношению к воде, чем серная.

Полученные в настоящей работе величины ΔH_s° и ΔS_s° позволили впервые рассмотреть компенсационный эффект во всей области состава системы вода–серная кислота (0 до 100 мас.% H_2SO_4) (рис. 4). Зависимости ΔH_s° от ΔS_s° при изменении концентрации кислоты образуют отдельные "петли" для каждого из исследованных углеводородов (рис. 4, пунктирные линии). В то же время данные для всей области состава системы H_2O–H_2SO_4 с хорошим приближением описываются только двумя общими для всех трех изученных углеводородов прямыми вида $\Delta H_s^\circ = m\Delta S_s^\circ + n$ (рис. 4, сплошные линии) с параметрами, приведенными в табл. 3.

Линию I (рис. 4) образуют не только точки, соответствующие растворам метана, пропана, *н*-гексана и других, специфически не взаимодействующих с водой неэлектролитов (на рис. 4 проиллюстрировано на примере гелия, водорода, гексафторида серы и неопентана) в воде, но и точки, соответствующие растворам метана, пропана и *н*-гексана в системе вода–серная кислота при $x_A < 0.5$. Наклон этой линии близок к наклону линии компенсационного эффекта в чистой воде, среднее значение которого для различных гомологических рядов равно 280 K [8]. Эту линию можно назвать линией "водной среды", рассматривая систему при данных концентрациях серной кислоты как водно-солевую.

Линию II образуют точки, соответствующие растворам метана, пропана и *н*-гексана в системе

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин ΔH_s° углеводородов в 100%-ной H_2SO_4

Углеводород	ΔH_s°, кДж/моль	
	настоящая работа	расчет по [7]
Метан	−3.6 ± 0.4	−5.7
Пропан	−12 ± 1	−12.9
н-Гексан	−22 ± 1	−23.5

Таблица 3

x_A	m, K	n, кДж/моль	r
$x_A < 0.5$	301 ± 12	10.8 ± 0.8	0.987
$x_A > 0.5$	479 ± 31	14 ± 2	0.992

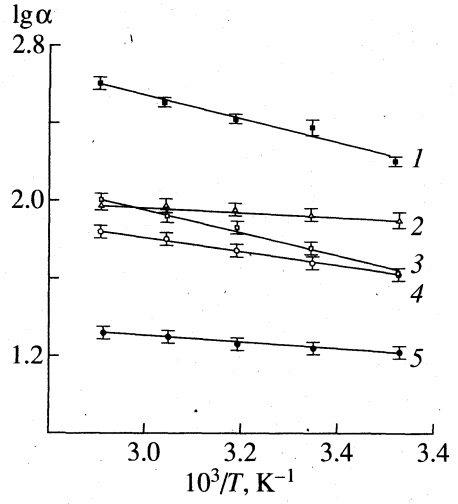


Рис. 1. Примеры выполнения линейной зависимости $\lg\alpha - 1/T$ для растворов углеводородов в системе вода–серная кислота: *1* – *н*-гексан, 38.0 мас. % H_2SO_4; *2* – пропан, 57.5%; *3* – *н*-гексан, 83.7%; *4* – метан, 19.1%; *5* – метан, 100.0%; указаны ошибки величин $\lg\alpha$.

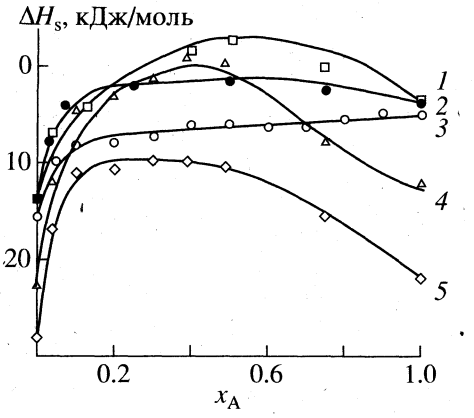


Рис. 2. Зависимости ΔH_s° метана (*1*), пропана (*4*) и *н*-гексана (*5*) в системе H_2O–H_2SO_4, а также аргона (*3*) [9] и метана (*2*) [10] в системе H_2O–CH_3COOH от состава системы.

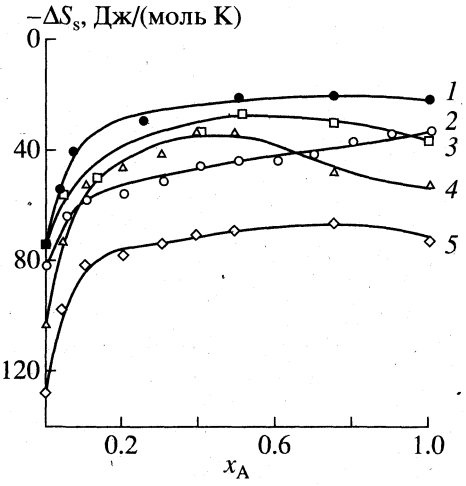


Рис. 3. Зависимости ΔS_s° метана (*3*), пропана (*4*) и *н*-гексана (*5*) в системе H_2O–H_2SO_4, а также аргона (*2*) [9] и метана (*1*) [10] в системе H_2O–CH_3COOH от состава системы.

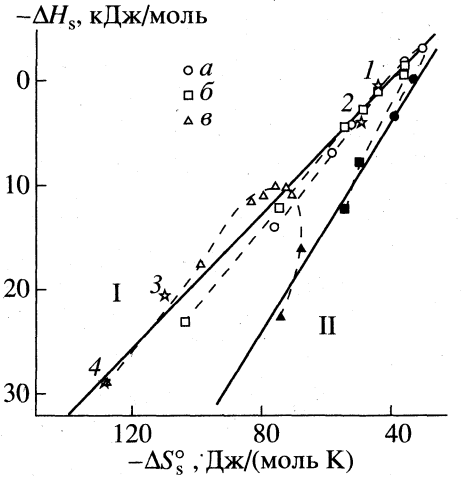


Рис. 4. Компенсационные зависимости между энтальпией и энтропией сольватации метана (*а*), пропана (*б*), *н*-гексана (*в*) в системе вода–серная кислота: I – линия "водной среды", II – линия "сернокислотной среды"; *1*, *2*, *3*, *4* – гелий, водород, гексафторид серы и неопентан в воде по данным [6].

вода–серная кислота при x_A от 0.5 до 1.0. Эту линию можно назвать линией "сернокислотной среды", а систему рассматривать как раствор воды в серной кислоте. Наклон этой линии является промежуточным между наклонами для воды ($a \approx 280$ K [8]) и органических растворителей ($a \approx 660$ K [8]).

Ранее мы уже рассматривали растворы H_2O–H_2SO_4 при избытке воды как водно-солевые (среда H_2O, солевые компоненты H_3O^+–HSO_4^- или $H_5O_2^+$–HSO_4^-), а при избытке кислоты – как кислотно-солевые (среда H_2SO_4; соль H_3O^+–HSO_4^-). Такой подход позволил распространить широко используемое в исследованиях разбавленных водно-электролитных систем уравнение Сеченова на растворы концентрированной серной кислоты. В первой области выполняется уравнение Сеченова в классическом виде $\lg(S/S_W) = KC$, где S_W – растворимость в воде, а во второй области это уравнение принимает вид $\lg(S/S_A) = K'C$, где S_A – растворимость в 100%-ной H_2SO_4. Причем коэффициент высаливания в концентрированной серной кислоте количественно отвечает теории МакДевита–Лонга [11, 12].

Таким образом, в настоящей работе исследованы термодинамические характеристики сольватации углеводородов в системе вода–серная кислота во всей области концентраций кислоты и впервые рассмотрена компенсационная зависимость между величинами ΔH_s° и ΔS_s° во всей области состава двухкомпонентного растворителя.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант 3.4/218).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. и др.* Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 263 с.
2. *Антонова О.А., Батов Д.В., Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 10. С. 2200.
3. *Батов Д.В., Антонова О.О., Свищев А.Ф., Королев В.П.* // Там же. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 1773.
4. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 45.
5. *Луцык А.И., Рудаков Е.С., Гундилович Г.Г., Мочалин В.Н.* // Журн. физ. химии. В печати.
6. *Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.J.* // Chem. Rev. 1977. V. 77. № 2. P. 219.
7. *Крестов Г.А., Батов Д.В., Королев В.П.* // Докл. РАН. 1992. Т. 326. № 5. С. 851.
8. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
9. *Крестов Г.А., Неделько Б.Е., Железняк Н.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. № 12. С. 1893.
10. *Рудаков Е.С., Луцык А.И., Мочалин В.Н.* // Укр. хим. журн. 1996. Т. 62. № 9. С. 17.
11. *Рудаков Е.С., Луцык А.И., Суйков С.Ю.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1153.
12. *Луцык А.И., Суйков С.Ю., Рудаков Е.С.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1986. № 10. С. 40.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 460–464

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:546.226-325:547.21

РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАНА, ПРОПАНА И *н*-ГЕКСАНА В СИСТЕМЕ ВОДА–СЕРНАЯ КИСЛОТА ПРИ 283–343 K

© 1999 г. А. И. Луцык, Е. С. Рудаков, Г. Г. Гундилович, В. Н. Мочалин

Национальная академия наук Украины,
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк

Поступила в редакцию 20.11.97 г.

Измерены предельные коэффициенты распределения $\alpha = \lim([УВ]_{газ}/[УВ]_{р\text{-}р})$ при $[УВ]_{газ} \longrightarrow 0$ (УВ – углеводород) для растворов метана, пропана и *н*-гексана в системе вода–серная кислота в области концентраций кислоты от 0 до 100 мас. % при 283–343 K. Проанализировано влияние на растворимость строения субстрата, состава растворителя и температуры. Показано, что в изученном диапазоне состава среды и температур гораздо лучше выполняется уравнение $(\lg\alpha)^E \equiv \lg\alpha - \varphi_W \lg\alpha_W - \varphi_A \lg\alpha_A = L_\varphi(V^E/V)$, где φ_W и φ_A – объемные доли воды и кислоты, V^E – избыточный объем, по сравнению с аналогичным, в котором $(\lg\alpha)^E$ выражено в мольных долях.

Растворы углеводородов (УВ) в серной кислоте широко используются в химических технологиях. Вместе с тем в литературе до последнего времени практически отсутствовали данные по растворимости УВ в системе вода–серная кислота, особенно для области высоких концентраций кислоты и высоких температур. Недавно нами изучена растворимость ряда УВ в этой системе при 298 K в зависимости от состава среды и строения субстрата [1, 2].

Цель данной работы – исследование растворимости метана, пропана и *н*-гексана в системе вода–серная кислота в области концентраций кислоты от 0 до 100 мас. % и температур от 283 до 343 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивы квалификации "х. ч.". Растворы серной кислоты готовили по массе с дополнительным определением их концентрации титрованием NaOH в погрешностью ±0.2 мас. %. Растворимость УВ определяли статическим распределительным методом в виде предельных коэффициентов распределения субстрата между газовой фазой и раствором $\alpha = \lim([УВ]_{газ}/[УВ]_{р\text{-}р})$ при $[УВ]_{газ} \longrightarrow 0$. Величина α^{-1} равна растворимости при заданной концентрации субстрата в газовой фазе и совпадает с коэффициентом Оствальда.

Методика измерения включает термостатирование кислоты в реакторе типа "каталитическая утка", введение в реактор паров углеводорода, встряхивание его в течение 10–15 мин при частоте 5–7 $с^{-1}$ и последующее отстаивание раствора (в зависимости от вязкости в течение 0.2–2 ч) для достижения равновесного распределения субстрата между жидкой и газовой фазами. Затем шприцем постоянного объема поочередно отбираются пробы газа и раствора и анализируются методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием специальной ячейки для отдувки углеводорода из сернокислотного раствора [3]. Величина α определяется как отношение площадей пиков соответствующих ГЖХ-сигналов. В типичном опыте производится 4–6 измерений и определяется средняя величина α.

Измерения растворимости при температурах, отличающихся от комнатной более чем на 10 K

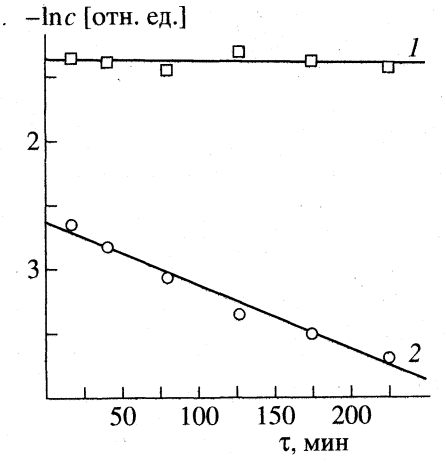


Рис. 1. Изменение концентрации *н*-гексана в газовой (*1*) и жидкой (*2*) фазах со временем, прошедшим после встряхивания реактора в течение 10 мин, $[H_2SO_4]$ = = 100 мас. %, 343 K. Константа скорости реакции – 0.8×10^{-4} $с^{-1}$, величина $\alpha = 3.6 \pm 0.3$.

Таблица 1. Экспериментальные значения α для метана, пропана и *н*-гексана в системе вода–серная кислота при 283–343 K

$[H_2SO_4]$, мас. %	283 K	298 K	313 K	328 K	343 K
			Метан		
0	22 [5]	29 [5]	36 [5]	40 [4]	43 [5]
19.1	41 ± 5	47 ± 4	55 ± 5	63 ± 4	68 ± 4
44.6	64 ± 2	72 ± 4	75 ± 7	79 ± 4	91 ± 4
78.7	93 ± 11	94 ± 9	85 ± 9	86 ± 4	85 ± 6
85.2	77 ± 7	74 ± 4	75 ± 6	67 ± 5	64 ± 4
94.2	36 ± 2	34 ± 1	35 ± 2	35 ± 1	36 ± 5
100.0	16 ± 1	17 ± 1	18 ± 1	20 ± 2	21 ± 2
			Пропан		
0	17 [5]	27 [5]	38 [5]	47 [5]	52 [5]
19.3	45 ± 3	52 ± 2	71 ± 2	84 ± 3	104 ± 9
38.0	71 ± 6	81 ± 3	84 ± 5	93 ± 5	103 ± 5
57.5	76 ± 4	81 ± 6	87 ± 8	92 ± 6	94 ± 5
70.0	76 ± 4	80 ± 5	85 ± 4	80 ± 5	85 ± 4
77.4	74 ± 5	79 ± 8	70 ± 3	74 ± 4	65 ± 7
83.7	56 ± 2	56 ± 4	59 ± 4	56 ± 4	54 ± 3
94.2	10 ± 1	12 ± 1	14 ± 1	16 ± 1	18 ± 2
100.0	3.0 ± 0.1	3.9 ± 0.1	5.4 ± 0.2	5.9 ± 0.2	7.4 ± 0.3
			н-Гексан		
0	28 ± 2	63 ± 4	118 ± 5	179 ± 12	226 ± 23
19.3	93 ± 12	155 ± 6	204 ± 8	298 ± 21	353 ± 44
38.0	153 ± 5	230 ± 23	251 ± 2	313 ± 7	394 ± 22
57.5	113 ± 3	158 ± 5	192 ± 4	232 ± 6	258 ± 12
70.0	99 ± 4	120 ± 4	155 ± 4	184 ± 6	212 ± 8
77.4	76 ± 3	94 ± 1	117 ± 3	136 ± 4	163 ± 6
83.7	41 ± 2	56 ± 5	71 ± 7	79 ± 5	98 ± 7
94.2	3.4 ± 0.2	5.0 ± 0.2	7.3 ± 0.2	9.0 ± 0.3	11.9 ± 0.7
100.0	0.60 ± 0.03	1.0 ± 0.05	1.6 ± 0.1	2.2 ± 0.2	3.8 ± 0.4

(283, 313, 328 и 343 K), производили при помощи термостатированного шприца[1].

При наличии химического взаимодействия углеводорода со средой (в данной работе вклад химического поглощения субстрата был значим только в случае *н*-гексана в 100%-ной H_2SO_4 при 343 K) площади ГЖХ-пиков экстраполировали на начальное время, как показано на рис. 1. Во всех случаях полученные данные соответствуют физической растворимости углеводорода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные значения коэффициентов распределения для растворов метана, пропана и *н*-гексана в системе вода–серная кислота приведены в табл. 1.

[1] Ранее [2, 4] растворимость углеводородов при 363 K измерена с использованием нетермостатированного шприца, что ведет к завышению значений α на 15–20%.

Зависимость величин α изученных углеводородов от состава среды во всем диапазоне температур имеет вид кривой с максимумом – рост величин α (снижение растворимости) в области низких концентраций H_2SO_4 и их уменьшение при высоких концентрациях кислоты. Положение экстремума смещается в сторону низких значений концентрации кислоты при увеличении температуры и мольного объема субстрата. Во всех случаях растворимость УВ в 100%-ной H_2SO_4 выше (величины α ниже), чем в воде, причем различие увеличивается с ростом мольного объема субстрата и температуры.

В изученном диапазоне температур выполняется установленная на примере широкого ряда неэлектролитов при 298 K [2] линейная зависимость

$$\lg(\alpha/\alpha_W) = a + bV^\circ_{RH}, \qquad (1)$$

где α_W и α – коэффициенты распределения субстрата для воды и раствора серной кислоты, V°_{RH} – парциальный мольный объем УВ в воде при 298 K

Таблица 2. Параметры уравнения (1) для растворов метана, пропана и *н*-гексана в системе вода–серная кислота

Параметр	283 K	398 K	313 K	328 K	343 K
			$[H_2SO_4]$ = 19 мас. %		
$a \times 10^2$	17 ± 7	12 ± 1	22 ± 9	21 ± 7	20 ± 11
$b \times 10^3$	3 ± 1	2.4 ± 0.1	0.3 ± 1	0.3 ± 1	0.5 ± 2
r	0.957	0.999	*	*	*
			$[H_2SO_4]$ = 78 мас. %		
$a \times 10^2$	79 ± 12	73 ± 10	60 ± 6	58 ± 5	51 ± 2
$b \times 10^3$	−3 ± 1	−4.9 ± 0.9	−5.3 ± 0.6	−6.1 ± 0.7	−5.8 ± 0.3
r	0.916	0.977	0.994	0.994	0.999
			$[H_2SO_4]$ = 84 мас. %		
$a \times 10^2$	83 ± 17	65 ± 10	61 ± 9	55 ± 9	45 ± 7
$b \times 10^3$	−6 ± 2	−6 ± 2	−7 ± 1	−8 ± 1	−7 ± 1
r	0.929	0.964	0.981	0.985	0.989
			$[H_2SO_4]$ = 94 мас. %		
$a \times 10^2$	77 ± 1	65 ± 4	59 ± 5	57 ± 9	57 ± 12
$b \times 10^3$	−15 ± 1	−16 ± 1	−16 ± 1	−17 ± 1	−16 ± 1
r	0.999	0.999	0.999	0.997	0.996
			$[H_2SO_4]$ = 100 мас. %		
$a \times 10^2$	62 ± 1	55 ± 3	51 ± 9	53 ± 7	43 ± 7
$b \times 10^3$	−20 ± 1	−21 ± 1	−21 ± 1	−22 ± 1	−19 ± 1
r	0.999	0.999	0.998	0.999	0.998

Примечание. Звездочкой отмечены ситуации, когда коэффициент корреляции не рассчитывался, поскольку наклон близок к нулю.

Таблица 3. Параметры уравнений (2) и (3) для метана, пропана и *н*-гексана

Параметр	283 K	298 K	313 K	328 K	343 K
			Метан		
L	−6.4 ± 0.1	−5.8 ± 0.1	−5.2 ± 0.1	−4.6 ± 0.2	−4.7 ± 0.4
r	0.999	0.999	0.998	0.992	0.983
L_ϕ	−6.8 ± 0.1	−6.4 ± 0.1	−6.0 ± 0.1	−5.4 ± 0.2	−5.5 ± 0.3
r	0.999	0.999	0.999	0.994	0.990
			Пропан		
L	−8.9 ± 0.2	−7.7 ± 0.3	−6.3 ± 0.3	−5.7 ± 0.3	−5.1 ± 0.3
r	0.997	0.995	0.991	0.988	0.983
L_ϕ	−10.8 ± 0.2	−9.9 ± 0.2	−8.5 ± 0.3	−8.1 ± 0.3	−7.4 ± 0.3
r	0.999	0.998	0.996	0.995	0.993
			н-Гексан		
L	−10.3 ± 0.4	−8.5 ± 0.4	−7.1 ± 0.4	−6.2 ± 0.4	−5.3 ± 0.4
r	0.993	0.989	0.987	0.987	0.976
L_ϕ	−14.4 ± 0.3	−13.2 ± 0.3	−12.2 ± 0.3	−11.3 ± 0.3	−10.2 ± 0.4
r	0.998	0.997	0.998	0.997	0.995

[6] (табл. 2). Параметр b уравнения (1) линейно зависит от концентрации H_2SO_4, выраженной в мольных долях.

Ранее [1] для описания избыточной растворимости неэлектролитов в системе вода–серная кислота при 298 K нами предложено уравнение

$$(\lg\alpha)^E \equiv \lg\alpha - x_W\lg\alpha_W - x_A\lg\alpha_A = L(V^E/V), \quad (2)$$

где $(\lg\alpha)^E$ – избыточные значения $\lg\alpha$, α_W и α_A – коэффициенты распределения неэлектролита в воде и в 100%-ной кислоте, x_W и x_A – мольные доли воды и кислоты, $V^E = V - x_W V_W - x_A V_A$ – избыточный объем, V_W и V_A – мольные объемы воды и кислоты, V – объем 1 моля раствора, V^E/V – относительное сжатие раствора, L – коэффициент про-

порциональности. Эмпирическое уравнение (2) является расширением известного уравнения Сеченова на двухкомпонентные растворители.

Оказалось, что уравнение (2) хорошо передает полученные в настоящей работе данные при относительно низких температурах. Однако при повышении температуры наблюдаются отклонения, которые выходят за пределы ошибок измерения и для субстратов большего размера (пропан, *н*-гексан) проявляются при более низкой температуре, чем для метана (табл. 3). Интересна форма наблюдаемых отклонений. По мере увеличения температуры, как показано на рис. 2а, экспериментальные точки все более отклоняются от прямой (2) и образуют "крыло", верхняя часть которого отвечает области роста V^E/V при увеличении концентрации серной кислоты (светлые точки), нижняя – области снижения значений V^E/V при дальнейшем увеличении концентрации кислоты (зачерненные точки). Для описания растворов с сильно различающимися мольными объемами компонентов вместо мольных долей (x) часто используют объемные доли ($\varphi_i = x_i V_i / \sum x_j V_j$) [7–9]. Используя этот прием, вместо уравнения (2) получаем модифицированное уравнение

$$(\lg\alpha)^E_\varphi \equiv \lg\alpha - \varphi_W \lg\alpha_W - \varphi_A \lg\alpha_A = L_\varphi (V^E/V). \quad (3)$$

Уравнение (3) гораздо лучше передает полученные данные во всем изученном диапазоне температур по сравнению с уравнением (2). При такой обработке "крылья" исчезают, зависимости линеаризуются, снижается разброс данных (рис. 2б) и увеличивается коэффициент корреляции (табл. 3).

Отметим, что величины L_φ линейно связаны с парциальными мольными объемами УВ при 298 K в воде ($L_\varphi = c + dV^\circ_{RH}$):

T, K	283	298	313	328	343
c	−2.9 ± 0.8	−2.9 ± 0.7	−2.9 ± 0.1	−2.5 ± 0.1	−3.2 ± 0.1
d	−0.11 ± ± 0.02	−0.10 ± ± 0.01	−0.08 ± ± 0.01	−0.08 ± ± 0.01	−0.06 ± ± 0.01
r	0.990	0.992	0.999	0.998	0.999

и линейно зависят от обратной температуры (рис. 3).

Таким образом, переход от мольных долей к объемным в уравнении (2) существенно расширяет границы его применения: модифицированное уравнение (3) позволяет количественно описывать растворимость углеводородов в системе H_2O–H_2SO_4 во всем диапазоне ее состава в широком интервале температур.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант 3.4/218).

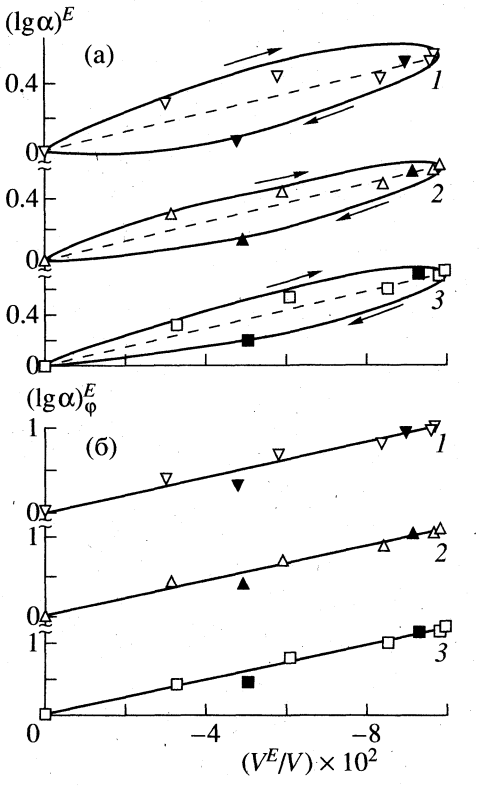


Рис. 2. Обработка данных по растворимости *н*-гексана в системе вода–серная кислота по уравнению (2) – а, и по уравнению (3) – б: *1* – 343, *2* – 328, *3* – 313 K. Светлые точки – значения $(\lg\alpha)^E$ и $(\lg\alpha)^E_\varphi$ в области $x_A < 0.5$ (область роста V^E/V), зачерненные – в области $x_A > 0.5$. Стрелками указано направление увеличения концентрации кислоты.

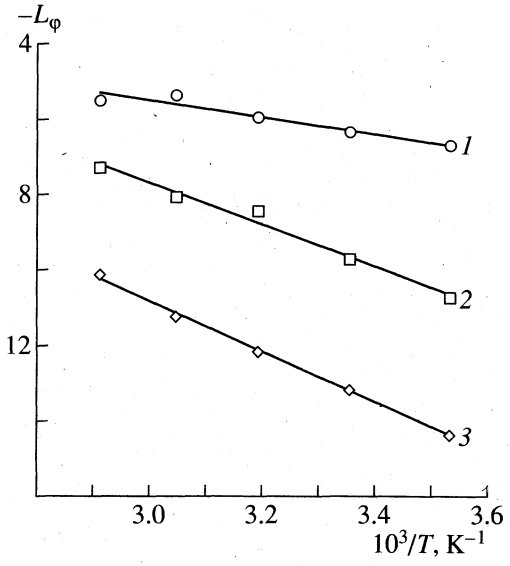


Рис. 3. Зависимости параметра L_φ от обратной температуры: *1* – метан, *2* – пропан, *3* – *н*-гексан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рудаков Е.С., Луцык А.И., Суйков С.Ю.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1153.
2. *Рудаков Е.С., Луцык А.И.* // Межмолекулярные взаимодействия и реакционная способность органических соединений. Киев: Наук. думка, 1983. С. 3.
3. *Третьяков В.П., Рудаков Е.С.* // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 3. С. 594.
4. *Рудаков Е.С., Луцык А.И.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 5. С. 1298.
5. *Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.J.* // Chem. Rev. 1977. V. 77. № 2. P. 219.
6. *Луцык А.И., Гундилович Г.Г.* Растворимость и парциальные мольные объемы неэлектролитов в воде при 298 К. – Деп. в ГНТБ Украины, № 2151-Ук-96 от 10.09.96.
7. *Hildebrant J.H., Prausnitz J.M., Scott R.L.* Regular and related solutions. N.Y.: Van Nostrad, 1970. 228 p.
8. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 334 с.
9. *Miyano Y., Hayduk W.* // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. № 2. P. 277.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 465–469

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.49:541.8

ВЛИЯНИЕ СЕЛЕКТИВНОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1999 г. **В. Н. Афанасьев, А. Г. Гречин**

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 08.01.98 г.

На основе координационной модели сольватации предложен подход к анализу устойчивости комплексов в бинарных растворителях. На примере комплекса Ag(I) с 3,6-диоксаоктан-1,8-диамином в водных растворах ацетонитрила определены константы равновесий замещения молекул растворителей в координационной сфере иона и у реакционных центров лиганда, состав сольватных оболочек и распределение сольватокомплексов в смешанном растворителе. Установлены причины экстремальной зависимости устойчивости от состава растворителя и роль селективной сольватации реагентов. Показано, что при анализе влияния растворителя целесообразно дифференцировать сольватационные центры реагентов на принимающие и не принимающие непосредственное участие в комплексообразовании.

В последнее время выполнено достаточно большое число исследований по влиянию смешанных растворителей на процессы комплексообразования, выявлен ряд новых более или менее общих закономерностей [1, 2]. Однако проблема еще далека от своего решения и априорная оценка термодинамических характеристик комплексообразования встречает существенные затруднения. Вместе с тем растворитель, являясь полноправным участником процесса, нередко оказывает решающее влияние на механизм образования комплексов, определяет их устойчивость. Эффекты среды особенно существенные в водных растворах диполярных апротонных растворителей, компоненты которых значительно отличаются по своим донорно-акцепторным свойствам и способности к специфическим взаимодействиям, что находит отражение в селективной сольватации ионов и молекул.

В настоящей работе на примере комплекса Ag(I) с 3,6-диоксаоктан-1,8-диамином в водных растворах ацетонитрила при 298 K рассмотрены возможности использования координационной модели сольватации [3, 4] для анализа влияния смешанного растворителя на процесс комплексообразования. Данная модель основана на представлениях о координации молекул растворителей реагентами с образованием сольватокомплексов, характеризующихся определенным составом и устойчивостью, что позволяет применять для описания сольватации закон действующих масс [3–7].

Перенос реакции комплексообразования из воды в смешанный растворитель можно представить схемой

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{Ag(W)}_m + n\mathrm{L(W)}_p & \overset{\beta_W}{\Leftrightarrow} & \mathrm{AgL}_n + (m+np)(\mathrm{W}) \quad (1) \\ \downarrow \quad\quad \downarrow & & \\ \mathrm{Ag(W)}_{m-i}(\mathrm{AN})_i + n\mathrm{L(W)}_{p-j}(\mathrm{AN})_j & \overset{\beta_{ij}}{\Leftrightarrow} & \mathrm{AgL}_n + (m+np-i-nj)(\mathrm{W}) + (i+nj)(\mathrm{AN}), \quad (2) \end{array}$$

где стрелки соответствуют процессам замещения молекул воды (W) ацетонитрилом (AN) в координационной сфере иона и у реакционных центров лиганда

$$\mathrm{Ag(W)}_m + i(\mathrm{AN}) \overset{\beta_i^{res}(\mathrm{Ag}^+)}{\Leftrightarrow} \mathrm{Ag(W)}_{m-i}(\mathrm{AN})_i + i(\mathrm{W}), \quad (3)$$

$$\mathrm{L(W)}_p + j(\mathrm{AN}) \overset{\beta_j^{res}(L)}{\Leftrightarrow} \mathrm{L(W)}_{p-j}(\mathrm{AN})_j + j(\mathrm{W}). \quad (4)$$

Взаимосвязь констант пересольватации ($\beta_{i(j)}^{res}$) с константами устойчивости (β) комплекса $[\mathrm{AgL}]^+$ в смешанном растворителе устанавливается на основе соотношения [7]

$$\beta = \frac{[\mathrm{AgL}]^+}{[\mathrm{Ag(W)}_m]^+ \alpha_{\mathrm{Ag}} [\mathrm{L(W)}_p]^n \alpha_{\mathrm{L}}^n} = \frac{\beta_W}{x_W^{(m+pn)} \alpha_{\mathrm{Ag}} \alpha_{\mathrm{L}}^n}, \quad (5)$$

где $\alpha_{i(j)} = 1 + \sum_{i(j)=0}^{m(p)} \beta_{i(j)}^{res} a^{i(j)}$, $a = x_{\mathrm{AN}}/x_{\mathrm{W}}$, x – мольная доля.

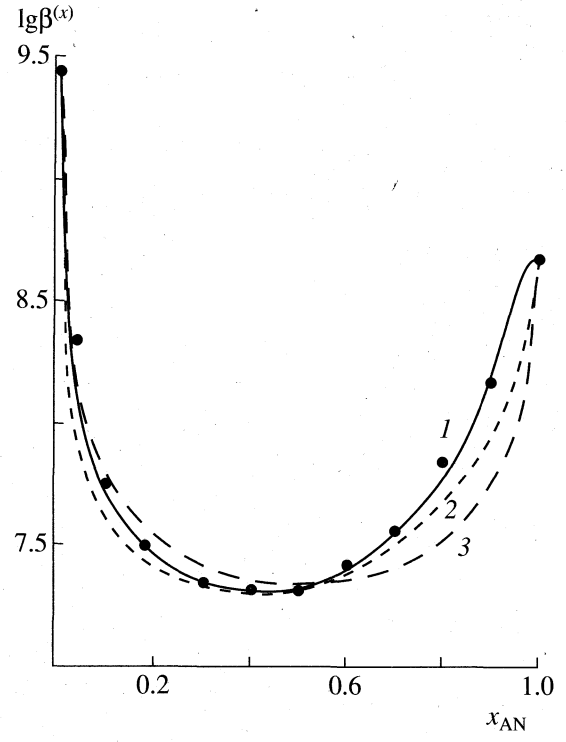


Рис. 1. Константы устойчивости комплекса иона Ag(I) с 3,6-диоксаоктан-1,8-диамином в водных растворах ацетонитрила при 298 K; точки – экспериментальные значения; линии – расчет по моделям (*m*, *p*): *1* – (2, 2); *2* – (1, 2), (2, 1); *3* – (1, 1), (2, 0).

Предварительно константы устойчивости

$$Ag^+ + L \overset{\beta^{(c)}}{\Leftrightarrow} AgL^+ \qquad (6)$$

и энергии Гиббса переноса Ag(I), данные в [8] в молярной шкале концентраций (c), были пересчитаны с учетом критического терма [5] в шкалу мольных долей (x),

$$\lg\beta^{(x)} = \lg\beta^{(c)} - \Delta\nu\lg[(\rho_S \times 10^3)/M_S], \qquad (7)$$

$$\Delta_{tr}G_i^{(x)} = \Delta_{tr}G_i^{(c)} + RT\ln[(\rho_S M_W)/(\rho_W M_S)], \qquad (8)$$

где $\beta^{(x)}$ – рациональная константа устойчивости, ρ_S – плотность (г/см^3), $M_S = M_W x_W + M_{AN} x_{AN}$ – молярная масса смешанного растворителя. Из выражения (5), преобразованного к виду

$$Y_k = \sum_{k=1}^{m+pn-1} b_k X_k, \qquad (9)$$

где

$$Y_k = (\beta_W/\beta - (1 - x_{AN})^{(m+pn)} - x_{AN}^{(m+pn)}\beta_W/\beta_{AN}),$$

$$X_k = x_{AN}^k (1 - x_{AN})^{(m+pn-k)},$$

методом наименьших квадратов находились коэффициенты b_k, как линейные комбинации констант $\beta_{i(j)}^{res}$. Полученная система уравнений решалась методом Ньютона. Адекватность модели проверялась, во-первых, по соответствию экспериментальных и рассчитанных констант устойчивости комплекса $[AgL]^+$ (рис. 1) и, во-вторых, по согласованию рассчитанных констант пересольватации иона Ag(I) с результатами независимых исследований методом ЯМР на ядрах ^{109}Ag и ^{1}H (табл. 1). Было установлено, что модели для которых m и p соответственно равны (1, 1); (1, 2); (2, 0); (2, 1) приводят к систематическим отклонениям, особенно при высоких концентрациях ацетонитрила. Наиболее адекватной оказалась модель с $m = p = 2$ (рис. 1). В то же время различие экспериментальных [9, 10] и рассчитанных констант пересольватации иона Ag(I) превышало экспериментальную погрешность и составляло в среднем 0.6 лог. ед.

Причины несоответствия могут быть связаны с тем, что константы пересольватации, рассчитанные из данных по устойчивости комплекса $[AgL]^+$, отражают только ту часть полной энергии переноса иона, которая непосредственно связана с процессом комплексообразования. Как известно, наряду с линейной гибридизацией d_{z^2}- и

Таблица 1. Константы пересольватации иона Ag(I) и 3,6-диоксаоктан-1,8-диамина (L) в растворителе вода–ацетонитрил

$\lg\beta_{i(j)}^{res}$	Модель (*m*, *p*)				
	(2.0)	(1.1)	(2.1)	(1.2)	(2.2)
$\lg\beta_1^{res}(Ag^+)$[а)]	2.70 ± 0.11	2.70 ± 0.11	2.90 ± 0.05	2.90 ± 0.05	2.74 ± 0.05
$\lg\beta_2^{res}(Ag^+)$[б)]	0.76 ± 0.10	–	2.34 ± 0.15	–	3.18 ± 0.03
$\lg\beta_1^{res}(L)$	–	−1.94 ± 0.21	−1.58 ± 0.25	−0.52 ± 0.05	–
$\lg\beta_2^{res}(L)$	–	–	–	−2.14 ± 0.15	−2.42 ± 0.13

^{109}Ag ЯМР [9]: [а)] 2.29 ± 0.04, [б)] 3.84 ± 0.06;
^{1}H ЯМР [10]: [а)] 2.18, [б)] 3.96.

s-орбиталей, соответствующей координационному числу два, ион Ag(I) способен образовать дополнительные связи за счет гибридных орбиталей sp^2 и sp^3 [11, 12]. Это позволяет рассматривать возможность увеличения координационного числа иона до четырех. Такой эффект постулировался при переносе иона Ag(I) из воды в ацетонитрил в работах [9, 10]. Однако в нашем случае включение в модель процессов, учитывающих увеличение координационного числа,

$$Ag(AN)_2 + i(AN) \Leftrightarrow Ag(AN)_{2+i}, \quad i = 1, 2, \quad (10)$$

давало статистически незначимые величины соответствующих констант.

Принято считать, что влияние растворителя на химическое равновесие определяется всей совокупностью энергетических и структурных изменений, происходящих в системе при переносе частиц из вакуума в растворитель или из одного растворителя в другой. При этом, как правило, не учитываются различия в сольватации отдельных фрагментов частиц и степень их участия в процессе комплексообразования. В то же время, существенный вклад в полную энергию переноса может вносить сольватация тех элементов пространственной или электронной структуры (как лиганда, так и комплексообразователя), которые не взаимодействуют между собой с образованием координационных связей и сольватация которых влияет на свойства реакционных центров в существенно меньшей степени. Это позволяет провести разделение полной энергии Гиббса переноса каждого реагента ($\Delta_{tr}G_i^\circ$) и реакции в целом на две составляющие: 1) энергию пересольватации **координирующих центров** (R_i^*), принимающих непосредственное участие в образовании комплексных соединений и 2) энергию пересольватации всех остальных, **некоординирующих центров** (R_i), которая, в первом приближении, не приводит к изменению величины ΔG° реакции образования комплекса

$$\begin{array}{ccccc} M_I + L_I & \overset{\beta_I}{\rightleftharpoons} & ML_I & S_I & \\ \downarrow R_M \quad \downarrow R_L & & \downarrow R_{ML} & & \\ M_{II} + L_{II} & \overset{\beta_{II}}{\rightleftharpoons} & ML_{II} & S_1 + S_2 & \Delta_{tr}G_i^\circ \\ \downarrow R_M^* \quad \downarrow R_L^* & \swarrow \beta_{III} & & & \\ M_{III} + L_{III} & & & S_1 + S_2 & \end{array} \quad \begin{array}{l} (I) \\ \\ (II) \\ \\ (III) \end{array} \quad (11)$$

$$\Delta_{tr}G_i^\circ = \Delta_{tr}G^\circ(R_i) + \Delta_{tr}G^\circ(R_i^*), \quad (12)$$

$$\Delta_{tr}G_r^\circ = \sum\Delta_{tr}G^\circ(R_i) + \sum\Delta_{tr}G^\circ(R_i^*) = \sum\Delta_{tr}G^\circ(R_i^*). \quad (13)$$

Величину $\Delta_{tr}G^\circ(R_{Ag})$ оценивали по значениям полных энергий Гиббса переноса иона Ag(I) [13] из соотношения (12), в котором, в соответствии с моделью (5),

$$\Delta_{tr}G^\circ(R_{Ag}^*) = -mRT\ln x_W - RT\ln\alpha_{Ag}. \quad (14)$$

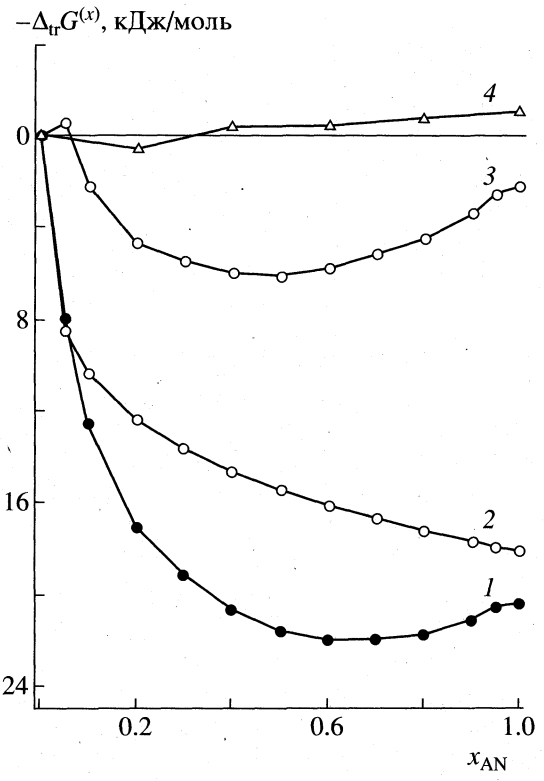


Рис. 2. Энергия Гиббса переноса иона Ag(I) из воды в смешанный растворитель вода–ацетонитрил при 298 K: *1* – $\Delta_{tr}G^{(x)}(Ag^+)$ – полная энергия переноса; *2* – $\Delta_{tr}G^{(x)}(R_{Ag}^*)$ – пересольватация координирующих центров; *3* – $\Delta_{tr}G^{(x)}(R_{Ag})$ – пересольватация некоординирующих центров; *4* – $\Delta_{tr}G_{el}$ – электростатическая составляющая полной энергии переноса.

Результаты расчета показаны на рис. 2. Основной вклад в полную энергию переноса, как и следовало ожидать, вносит пересольватация координирующих центров. В то же время существенную роль играет и пересольватация некоординирующих центров, вклад которой достигает 20% от полной энергии Гиббса переноса иона. Отрицательные значения $\Delta_{tr}G^\circ(R_{Ag})$ могут отражать процесс дополнительного связывания молекул ацетонитрила (10), электростатические взаимодействия сольватокомплексов иона со средой, ($\Delta_{tr}G_{el}$), при изменении состава растворителя (ε), различия в энергиях образования полости, ($\Delta_{tr}G_{cav}$), а также взаимодействия между компонентами смешанного растворителя, (G^E), [14]. Величину вклада $\Delta_{tr}G_{el}$ оценивали по уравнению Борна, где в качестве радиуса иона в растворе использовали радиус

Таблица 2. Константы равновесия ($\lg\beta_{ij}$) реакций между сольватокомплексами $[Ag(W)_{m-i}(AN)_i]^+$ и $[L(W)_{p-j}(AN)_j]$ ($m = p = 2$)

(i, j)	$\lg\beta_{ij}$	(i, j)	$\lg\beta_{ij}$
(0.0)	9.44	(0.2)	11.86
(1.0)	6.70	(1.2)	9.12
(2.0)	6.26	(2.2)	8.68

Стокса, рассчитанный из данных по $\lambda^0_{Ag^+}$ в смешанном растворителе [15]. Полученные значения, как видно из рисунка, не превышают 1 кДж/моль. Используя теорию масштабных частиц для расчета энергии образования полости [14], можно показать, что величина $\Delta_{tr}G_{cav} = -1$ кДж/моль при переносе из воды в ацетонитрил. Максимальное значение избыточной энергии Гиббса смешения при $x_{AN} = 0.4$ составляет 1.3 кДж/моль.

Таким образом, перечисленные составляющие ($\Delta_{tr}G_{el}$, $\Delta_{tr}G_{cav}$, G^E) не являются определяющими (рис. 2) и основной вклад в величину $\Delta_{tr}G°(R_{Ag})$ должна вносить специфическая сольватация тех орбиталей иона, которые при комплексообразовании выступают в роли несвязывающих центров (10). Можно полагать, что в координации с Ag(I) принимают участие четыре молекулы ацетонитрила, в то время как только две из них оказываются вытеснены лигандом из координационной сферы при комплексообразовании.

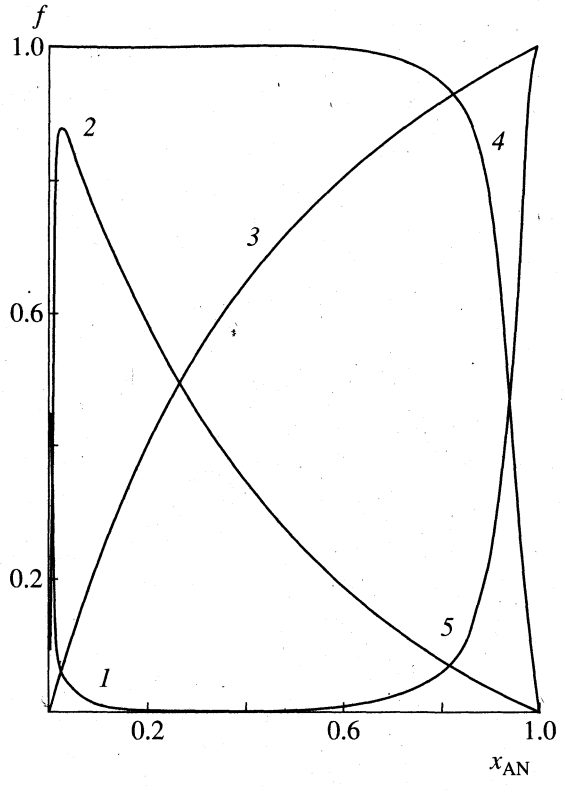


Рис. 3. Распределение сольватокомплексов иона Ag(I) и 3,6-диоксаоктан-1,8-диамина в водных растворах ацетонитрила ($m = p = 2$): *1* – $[Ag(W)_2]^+$, *2* – $[Ag(W)(AN)]^+$, *3* – $[Ag(AN)_2]^+$, *4* – $[L(W)_2]$, *5* – $[L(AN)_2]$.

Дополнительную информацию о влиянии растворителя можно получить из анализа констант равновесия реакций комплексообразования между сольватокомплексами $[Ag(W)_{m-i}(AN)_i]^+$ и $[L(W)_{p-j}(AN)_j]$ (2)

$$\beta_{ij} = \beta_W/\beta_i^{res}(Ag^+)(\beta_j^{res}(L))^n \qquad (15)$$

и их распределения в смешанном растворителе

$$f_{i(j)} = \beta^{res}_{i(j)}a^{i(j)}/\alpha_{Ag(L)}, \quad f_0 = 1/\alpha_{Ag(L)}, \qquad (16)$$

где $f_{i(j)}$ – парциальная мольная доля сольватокомплекса [16] (рис. 3). Это позволяет установить вклад каждого из равновесий (2) в общий термодинамический эффект процесса (табл. 2). Так, одновременное присутствие в растворе значительных концентраций $[Ag(AN)_2]^+$ и $[L(W)_2]$ (β_{20}) является причиной резкого уменьшения устойчивости уже при первых добавках ацетонитрила. С другой стороны, влияние равновесия комплексообразования между $[Ag(W)_2]^+$ и $[L(AN)_2]$ (β_{02}), в той же области составов смешанного растворителя, незначительно вследствие низкой концентрации реагирующих частиц (рис. 3). При замещении каждой последующей молекулы воды в координационной сфере Ag(I), устойчивость уменьшается (например, $\beta_{00} > \beta_{10} > \beta_{20}$). Пересольватация лиганда приводит к противоположной тенденции ($\beta_{00} < \beta_{02}$). Это связано с тем, что Ag(I) селективно сольватируется в смешанном растворителе ацетонитрилом, а лиганд – водой. На рис. 4 показаны различия состава сольватных оболочек [3, 4] координирующих центров реагентов и состава растворителя ($x'_{AN} - x_{AN}$)

$$x'_{AN} = \bar{n}_{AN}/m(p) = \sum_{i(j)}^{m(p)} i(j)\beta^{res}_{i(j)}a^{i(j)}/m(p)\alpha_{Ag(L)}, \qquad (17)$$

где x'_{AN} – доля координирующих центров, занятых молекулами ацетонитрила, $\bar{n}_{AN}$ – функция образования.

Таким образом, координационная модель сольватации позволяет связать причины влияния растворителя с конкретными химическими формами реагентов в растворе, учесть различия в сольватации отдельных фрагментов частиц и степень их участия в процессе комплексообразования. Проведенный анализ показывает, что использование суммарных термодинамических характеристик сольватации (переноса) при анализе эффектов среды не всегда корректно. Это может

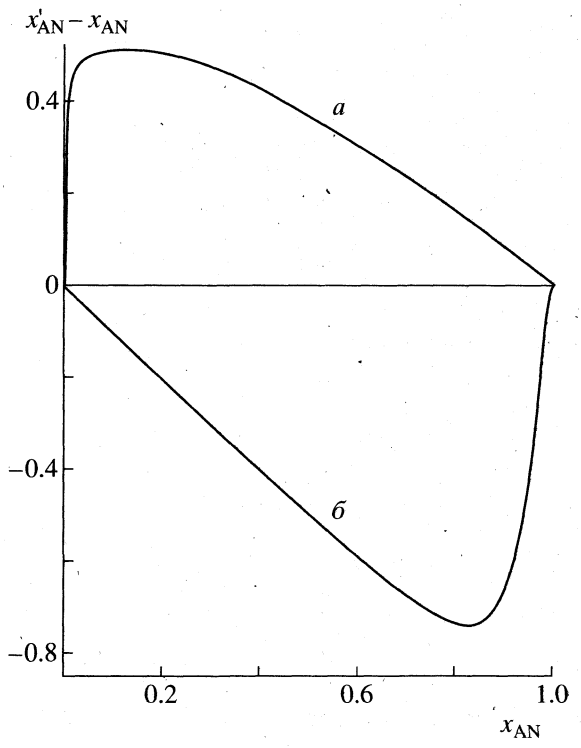


Рис. 4. Селективная сольватация реакционных центров иона Ag(I) (*а*) и 3,6-диоксаоктан-1,8-диамина (*б*) в водных растворах ацетонитрила ($m = p = 2$): x'_{AN} – парциальная мольная доля ацетонитрила в сольватной оболочке координирующих центров иона Ag(I) и 3,6-диоксаоктан-1,8-диамина; x – мольная доля ацетонитрила в смешанном растворителе.

являться одной из тех причин, по которым не удается найти общие закономерности влияния сольватации на процессы комплексообразования, ионной и молекулярной ассоциации. Выделение координирующих центров, как непосредственных участников химического взаимодействия, целесообразно проводить при анализе равновесий с участием полифункциональных, макроциклических и других соединений сложного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тез. докл. Международ. конф. "Теория и практика процессов комплексообразования и сольватации в смешанных растворителях". Красноярск, 20–24 мая 1996 г.
2. Тез. докл. VI Международ. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Иваново, 10–20 октября 1995 г.
3. *Cox B.J., Parker A.J., Waghorne W.E.* // J. Phys. Chem.1974. V. 78. № 17. P. 1731.
4. *Waghorne W.E.* // Chem. Sos. Rev. 1993. V. 22. № 4. P. 285.
5. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. и др.* Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука, 1989. С. 23–57.
6. *Федоров В.А., Исаев И.Д., Эйке М.Ю.* // Координац. химия. 1989. Т. 15. № 9. С. 1162.
7. *Lewandowski A.* // Electrochim. Acta. 1991. V. 36. № 9. P. 1427.
8. *Cox B.J., Stroka J., Firman P. et al.* // Austr. J. Chem. 1983. V. 36. № 11. P. 2133.
9. *Guinand L., Hobt K.L., Mittermaier E. et al.* // Z. Naturforsh. 1984. B.39A. № 1. S. 83.
10. *Schneider H., Strehlow H.* // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1966. B. 49. S. 44.
11. *Оргел Л.* Введение в химию переходных металлов. М.: Мир, 1964. С. 75–78.
12. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. Ч. 3. М.: Мир, 1969. С. 479–483.
13. *Cox B.J., Guminski C., Schneider H.* // J. Amer. Chem. Sos. 1982. V. 104. № 14. P. 3789.
14. *Marcus Y.* Ion Solvation. Chichester: Wiley, 1985. P. 34.
15. *Gill D.S., Bakshi M.S.* // J. Chem. Sos. Faraday Trans I. 1988. V. 84. № 10. P. 3517.
16. *Бек М., Надьпал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. С. 70.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 470–479

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11.135

ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОВ И ПАРАМЕТРЫ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СМЕСЕЙ ВОДЫ С АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

© 1999 г. Н. Г. Манин, И. Б. Курбанов, В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 26.01.98 г.

Калориметрическим методом при 25°C определены энтальпии растворения Et_4NBr, NH_4NO_3, NH_4Br, Hex_4NBr и $CsNO_3$ в смесях воды с диоксаном (0–0.5 мол. доли диоксана) и ацетоном (0–0.7 мол. доли ацетона). Получены и обсуждены энтальпийные характеристики индивидуальных ионов. Показана их взаимосвязь с параметрами основности и кислотности смесей воды с диоксаном и ацетоном. Предложен метод расчета энтальпий переноса ионов на примере смесей воды с диметилсульфоксидом, диметилформамидом, ацетоном и диоксаном, а также новые шкалы энтальпийных характеристик индивидуальных ионов, альтернативные используемой в литературе шкале Ph_4P^+–Ph_4B^-.

Создание теоретических основ сольватационных процессов – одна из важнейших задач современной химии. Большой интерес представляет термохимическая характеристика сольватации атомно-молекулярных частиц различной природы в индивидуальных и смешанных водно-органических растворителях. Эти данные служат основой для анализа и выявления неспецифических и специфических взаимодействий частиц с растворителем.

Цель работы заключалась в изучении взаимосвязи энтальпийных характеристик сольватации ионов с параметрами сольватирующей способности водно-органических растворителей. Ранее указанная проблема исследовалась только в отношении индивидуальных растворителей [1–3].

При решении поставленной задачи важное место отводится методу получения энтальпийных характеристик индивидуальных ионов. В настоящем исследовании мы проанализируем два подхода: первый основан на внетермодинамическом допущении о равенстве [1]

$$\Delta_{\text{пер}}H^\circ(S_1 \longrightarrow S_2, Ph_4B^-) =$$

$$= \Delta_{\text{пер}}H^\circ(S_1 \longrightarrow S_2, Ph_4P^+ \text{ или } Ph_4As^+),$$

второй – на моделировании тетраалкиламмониевого (ТАА) иона алканом соответствующего размера [2–6]. В связи с этим в качестве растворителей мы использовали смеси воды с ацетоном и 1,4-диоксаном (далее диоксан), для которых в нашей лаборатории недавно получены данные по энтальпиям растворения алканов [7]. В качестве растворяемого электролита выбран Hex_4NBr, для катиона которого характерна универсальная сольватация [5]. Выбор соли аммония обусловлен тем, что согласно [1], катион NH_4^+ – один из наиболее "чувствительных" к изменению основности индивидуальных растворителей, и можно предположить такую же его способность и в смешанных растворителях. Исследование Et_4NBr было предпринято с целью выяснения возможности специфической сольватации иона Et_4N^+.

Из опубликованных работ следует, что в системе вода–ацетон при 25°C в интервале составов 0–0.45 мол. доли ацетона измерены энтальпии растворения перхлоратов лития, натрия, калия и CsI [8], $NaNO_3$ и $AgNO_3$ [9], а также $NaBPh_4$, Ph_4PBr и NaBr [10]. Данных по энтальпиям растворения ТАА-солей в водно-ацетоновых смесях в литературе нами не найдено. В смеси вода–диоксан при 25°C и только при трех составах x_2 = 0.2, 0.44 и 0.645 (x_2 – мол. доли неводного компонента) определены энтальпии растворения хлоридов и бромидов лития, натрия и калия, бромидов ТАА, а также $NaBPh_4$ и Ph_4PBr [11], а в работе [12] при содержании диоксана не более 0.2 мол. доли определены энтальпии растворения NaBr, $NaBPh_4$ и Ph_4PBr. Во всем интервале составов смеси вода–диоксан измерены энтальпии растворения KCl и NaCl [13] и энтальпии разведения Bu_4NBr [14]. В литературе имеются и политермические исследования водно-диоксановых смесей: при 25 и 50°C измерены энтальпии растворения Bu_4NNO_3 [15], а при 30, 35, 40 и 45°C – KCl, KBr и KNO_3 [16] во всем интервале составов смеси.

Анализ литературных данных по термохимии растворения электролитов в смесях воды с ацетоном и диоксаном свидетельствует о слабой изученности этих систем. Следует также отметить,

что согласованность данных, полученных разными авторами, оставляет желать лучшего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Hex_4NBr (Aldrich) очистке не подвергали, сушили в вакууме при 75–85°C в течение 72 ч. Et_4NBr марки "ч." трижды перекристаллизовывали из воды, сушили в вакууме при 70–85°C в течение 48 ч. NH_4Br марки "ч. д. а." дважды перекристаллизовывали из воды, затем сушили в вакууме при 70°C в течение 10 ч. $CsNO_3$ марки "ос. ч." дополнительной очистке не подвергали и сушили в вакууме при 85°C в течение 10 ч. NH_4NO_3 марки "ос. ч." без дополнительной очистки сушили в вакууме при 100°C в течение 10 ч.

Ацетон марки "ч. д. а." обрабатывали перманганатом калия с последующей перегонкой и отбором средней фракции с $t_{кип}$ = 56.2–56.3°C [17]. Диоксан марки "ч. д. а." анализировали на присутствие перекисных соединений, кипятили с металлическим натрием с последующей перегонкой и отбором средней фракции с $t_{кип}$ = 101.3–101.4°C [17]. В работе также использовали воду–бидистиллят с удельной электропроводностью не более 1.4×10^{-6} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$. Смеси вода–ацетон, вода–диоксан нужного состава готовили гравиметрическим методом с точностью 0.001 мол. доли.

Энтальпии растворения измеряли на калориметре ампульного типа с изотермической оболочкой и объемом реакционного сосуда 120 $см^3$ [18]. Измерения проводили при 25°C. Навески растворяемого вещества были в пределах 0.1–0.3 г при точности взвешивания 0.00005 г. Моляльность раствора (m) не превышала 0.03. Температуру термостата поддерживали с точностью ±0.002 K. Тепловая и температурная чувствительности калориметра соответственно составили 5×10^{-4} Дж/мм регистрирующего прибора и 5×10^{-6} K/мм регистрирующего прибора. Приборная погрешность не превышала 0.6%, а воспроизводимость результатов – 3% в зависимости от измеряемого эффекта и содержания неводного компонента в смеси. Для проверки работоспособности установки, воспроизводимости и согласованности результатов проводили калибровку калориметра по KCl. По результатам 10 опытов значения $\Delta_p H°$(KCl) = = 17.24 ± 0.06 кДж/моль, что хорошо согласуется с надежными литературными данными: $\Delta_p H°$(KCl) = = 17.242 ± 0.018 кДж/моль [19]. Стандартные энтальпии растворения (кДж/моль) исследуемых электролитов в воде сопоставлены ниже с литературными значениями: Et_4NBr 5.73 ± 0.12 (5.98 [1]), NH_4Br 16.82 ± 0.03 (16.78 ± 0.63 [20]), Hex_4NBr 15.84 ± 0.24 (14.56 ± 0.27 [5], 14.47 [21]) и $CsNO_3$ 40.10 ± 0.02 (40.00 ± 0.42 [20]), NH_4NO_3 25.57 ± 0.08 (25.69 ± 0.21 [20]). Интегральные энтальпии растворения этих солей приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для вычисления энтальпий разведения растворов Et_4NBr, NH_4Br, NH_4NO_3, Hex_4NBr и $CsNO_3$ от начальной концентрации до бесконечного разведения использовали выражение, полученное в работе [22] интегрированием уравнения Дебая–Хюккеля во втором приближении. Ассоциацией электролитов пренебрегали. Необходимые данные по плотности и диэлектрической проницаемости смесей вода–ацетон и вода–диоксан заимствовали из работ [23–25]. Считаем, что $(d\ln a/dT) = 0$ [22], a = = 0.5 нм для Et_4NBr, $CsNO_3$, NH_4Br, NH_4NO_3, а также a = 0.6 нм для Hex_4NBr во всем интервале составов смешанных растворителей. В табл. 2 приведены стандартные энтальпии растворения Et_4NBr, NH_4NO_3, NH_4Br, Hex_4NBr и $CsNO_3$ в смесях воды с диоксаном и ацетоном. Из рис. 1 следует, что энтальпии переноса NH_4Br из воды в водные смеси ацетона и диоксана практически не зависят от природы сорастворителя. Для Et_4NBr, Hex_4NBr и $CsNO_3$ наблюдается более резкое усиление сольватации электролитов с увеличением концентрации диоксана (по сравнению с ацетоном) в воде, а для NH_4NO_3 сольватация усиливается в обратном направлении.

Анализ собственных и литературных данных показывает, что тенденция к уменьшению эндотермичности растворения неорганических электролитов при переходе от воды к водно-органическим смесям является достаточно общей для многих водно-органических растворителей и обычно

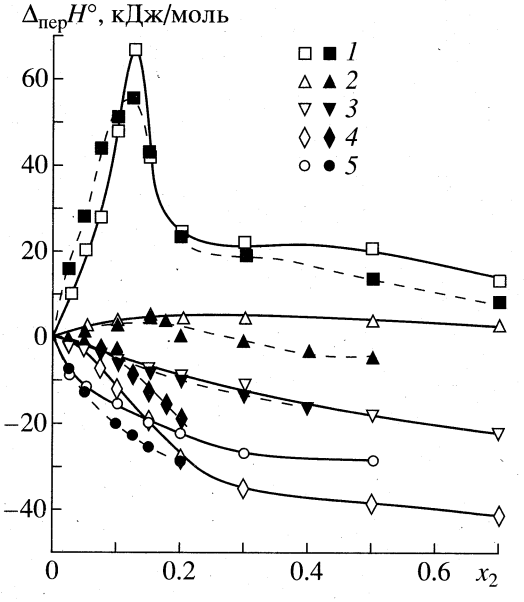


Рис. 1. Энтальпии переноса Hex_4NBr (*1*), Et_4NBr (*2*), NH_4Br (*3*), NH_4NO_3 (*4*) и $CsNO_3$ (*5*) из воды в ее смеси с ацетоном (светлые символы) и диоксаном (темные символы).

Таблица 1. Энтальпии растворения ($\Delta_p H^m$, кДж/моль) NH_4Br, NH_4NO_3, Hex_4NBr, Et_4NBr и $CsNO_3$ в смесях воды с ацетоном и диоксаном при 298.15 K

m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$
(вода–ацетон)–Hex_4NBr					
$x_2 = 0.000$		$x_2 = 0.025$		$x_2 = 0.050$	
0.0107	15.76	0.0206	25.63	0.0230	35.32
0.0167	15.62	0.0324	26.06	0.0320	36.44
0.0242	16.05	$x_2 = 0.100$		$x_2 = 0.125$	
0.0342	16.75	0.0235	63.32	0.0140	82.28
		0.0346	64.02	0.0246	83.06
$x_2 = 0.075$		$x_2 = 0.200$		$x_2 = 0.300$	
0.0213	43.53	0.0170	39.53	0.0120	36.93
0.0384	43.77	0.0364	39.89	0.0236	37.61
$x_2 = 0.150$		$x_2 = 0.500$		$x_2 = 0.700$	
0.0102	57.98	0.0199	35.46	0.0172	28.62
0.0209	58.18	0.0355	35.86	0.0264	29.05
(вода–ацетон)–Et_4NBr					
$x_2 = 0.000$		$x_2 = 0.050$		$x_2 = 0.100$	
0.0102	5.66	0.0201	6.84	0.0121	9.61
0.0135	5.84	0.0395	6.96	0.0215	9.74
0.0262	5.98	$x_2 = 0.150$		$x_2 = 0.200$	
0.0464	6.35	0.0104	10.61	0.0129	9.56
		0.0246	10.96	0.0263	9.63
$x_2 = 0.300$		$x_2 = 0.500$		$x_2 = 0.700$	
0.0151	9.22	0.0142	8.96	0.0218	8.63
0.0265	9.34	0.0310	8.98	0.0254	8.72
(вода–ацетон)–NH_4Br					
$x_2 = 0.000$		$x_2 = 0.025$		$x_2 = 0.050$	
0.0130	16.96	0.0122	14.42	0.0197	13.07
0.0165	17.05	0.0232	14.65	0.0265	13.82
0.0230	17.00	$x_2 = 0.100$		$x_2 = 0.150$	
0.0242	17.12	0.0162	11.02	0.0143	9.08
		0.0320	11.32	0.0332	9.15
$x_2 = 0.200$		$x_2 = 0.300$		$x_2 = 0.400$	
0.0250	6.98	0.0171	5.06	0.0151	3.42
0.0384	7.04	0.0343	5.42	0.0340	3.46
$x_2 = 0.500$		$x_2 = 0.700$			
0.0161	–2.52	0.0140	–5.76		
0.0293	–2.63	0.0392	–5.82		
(вода–ацетон)–$CsNO_3$					
$x_2 = 0.000$		$x_2 = 0.025$		$x_2 = 0.050$	
0.0164	40.34	0.0164	31.42	0.0212	28.41
0.0192	40.29	0.0332	31.65	0.0364	29.05
0.0263	40.39	$x_2 = 0.100$		$x_2 = 0.150$	
0.0305	40.35	0.0204	24.65	0.0156	20.15
		0.0364	24.72	0.0354	20.76
$x_2 = 0.200$		$x_2 = 0.300$		$x_2 = 0.500$	
0.0253	17.02	0.0105	12.16	0.0243	10.32
0.0342	17.65	0.0326	12.82	0.0365	10.64

Таблица 1. (Продолжение)

m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$
(вода–ацетон)–NH_4NO_3					
$x_2 = 0.000$		$x_2 = 0.025$		$x_2 = 0.050$	
0.0178	25.65	0.0158	24.13	0.0167	22.64
0.0245	25.76	0.0272	24.96	0.0307	22.98
0.0365	26.10	$x_2 = 0.075$		$x_2 = 0.100$	
0.0385	25.79	0.0242	18.34	0.0213	13.36
		0.0359	18.96	0.0305	13.56
$x_2 = 0.150$		$x_2 = 0.200$		$x_2 = 0.300$	
0.0207	6.35	0.0210	–2.59	0.0265	–9.96
0.0351	6.39	0.0346	–3.04	0.0330	–10.09
$x_2 = 0.500$		$x_2 = 0.700$			
0.0183	–13.62	0.0184	–15.62		
0.0221	–13.82	0.0394	–16.72		
(вода–диоксан)–Hex_4NBr					
$x_2 = 0.025$		$x_2 = 0.050$		$x_2 = 0.075$	
0.0212	32.14	0.0196	44.12	0.0196	60.26
0.0325	32.45	0.0340	45.16	0.0340	60.75
$x_2 = 0.100$		$x_2 = 0.125$		$x_2 = 0.150$	
0.0132	67.46	0.0293	72.65	0.0124	59.62
0.0245	68.06	0.0346	72.89	0.0265	60.05
$x_2 = 0.200$		$x_2 = 0.300$			
0.0180	40.46	0.0176	38.06		
0.0349	41.07	0.0243	38.42		
(вода–диоксан)–Et_4NBr					
$x_2 = 0.050$		$x_2 = 0.100$		$x_2 = 0.150$	
0.0172	6.84	0.0165	9.11	0.0194	11.65
0.0374	7.15	0.0305	9.60	0.0365	11.94
$x_2 = 0.175$		$x_2 = 0.200$		$x_2 = 0.300$	
0.0123	10.71	0.0198	7.92	0.0206	8.02
0.0289	10.82	0.0356	8.05	0.0423	8.09
(вода–диоксан)–NH_4Br					
$x_2 = 0.025$		$x_2 = 0.050$		$x_2 = 0.100$	
0.0143	15.62	0.0155	14.60	0.0182	11.84
0.0364	15.96	0.0322	14.72	0.0315	11.92
$x_2 = 0.150$		$x_2 = 0.200$		$x_2 = 0.300$	
0.0128	10.03	0.0148	8.45	0.0226	7.04
0.0343	10.16	0.0343	9.06	0.0385	7.26
$x_2 = 0.400$		$x_2 = 0.400$			
0.0108	6.52	0.0347	6.64		
(вода–диоксан)–$CsNO_3$					
$x_2 = 0.025$		$x_2 = 0.050$		$x_2 = 0.075$	
0.0242	32.65	0.0132	28.14	0.0142	25.42
$x_2 = 0.025$		$x_2 = 0.050$		$x_2 = 0.075$	
0.0356	32.79	0.0262	28.56	0.0305	25.32
$x_2 = 0.100$		$x_2 = 0.125$		$x_2 = 0.150$	
0.0131	20.45	0.0195	18.42	0.0143	15.44
0.0253	20.96	0.0382	18.53	0.0346	16.01
		$x_2 = 0.200$		$x_2 = 0.200$	
		0.0146	12.91	0.0256	13.04

Таблица 1. (Окончание)

m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$
(вода–диоксан)–NH_4NO_3					
$x_2 = 0.025$		$x_2 = 0.050$		$x_2 = 0.075$	
0.0120	24.84	0.0143	24.01	0.0165	23.04
0.0251	25.02	0.0265	24.32	0.0202	23.46
$x_2 = 0.100$		$x_2 = 0.125$		$x_2 = 0.150$	
0.0104	22.65	0.0126	18.02	0.0224	14.05
0.0225	22.94	0.0305	18.15	0.0368	14.14
$x_2 = 0.175$		$x_2 = 0.200$			
0.0135	11.04	0.0162	7.84		
0.0304	11.26	0.0302	8.06		

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения ($\Delta_p H°$, кДж/моль) NH_4Br, Hex_4NBr, Et_4NBr, NH_4NO_3 и $CsNO_3$ в смесях воды с ацетоном и диоксаном при 25°C, а также коэффициенты a_0, a_1 уравнения (3)

x_2	Et_4NBr	NH_4Br	Hex_4NBr	$CsNO_3$	NH_4NO_3	a_0 [7]	$-a_1$ [7]
вода–ацетон							
0.000	5.73	16.82	15.84	40.11	25.57	–12.5	0.274
0.025	–	14.44	25.74	31.43	24.44	–7.9	0.282
0.050	6.85	13.40	35.83	28.68	22.76	–4.3	0.291
0.075	–	–	43.66	–	18.66	–1.7	0.298
0.100	9.74	11.24	63.75	24.76	13.54	0.3	0.305
0.150	10.96	9.31	82.79	20.66	6.58	3.0	0.316
0.200	9.90	7.38	58.24	17.70	–2.46	4.4	0.324
0.300	9.82	5.82	40.03	13.06	–9.40	5.5	0.338
0.500	9.71	–1.83	36.11	11.31	–13.00	4.9	0.355
0.700	9.09	–5.37	29.21	–	–15.73	3.4	0.366
вода–диоксан							
0.025	–	15.46	31.99	32.36	24.63	–9.7	0.285
0.050	6.53	14.22	44.17	27.94	23.75	–7.5	0.294
0.075	–	–	59.92	–	22.72	–5.9	0.302
0.100	8.64	11.13	67.10	20.03	22.16	–4.6	0.309
0.125	–	–	71.78	17.48	17.20	–	–
0.150	10.58	9.98	58.86	14.58	12.85	–2.7	0.320
0.175	9.45	–	–	–	10.15	–	–
0.200	6.19	7.06	39.10	11.38	6.27	–1.5	0.329
0.300	4.36	3.46	35.16	–	–	–0.1	0.342
0.400	2.45	0.98	–	–	–	0.7	0.351
0.500	1.29	–	29.32	–	–	1.1	0.357

Примечание. Ван-дер-ваальсовый молярный объем ионов ТАА ($см^3$/моль) [26]: Et_4N^+ (96.50) и Hex_4N^+ (260.27), x_2 – мольная доля неводного компонента. В таблице приведены средние величины $\Delta_p H°$ электролитов, полученные из двух измерений (для воды – из четырех измерений).

объясняется разрушением структуры воды неводной добавкой [27]. Однако резонно поставить вопрос, почему одна и та же добавка в случае одних растворенных веществ уменьшает эндотермичность растворения, а в случае других – увеличивает. Это противоречие хорошо видно на рис. 1. В случае органических солей важно учитывать вклады от неспецифической и специфической сольватации ионов, а в случае неорганических электролитов основную роль играет специфичес-

Таблица 3. Кислотность и основность смесей воды с диоксаном (1), ацетоном (2), ДМСО (3) и ДМФ (4) [28]

x_2	E_T^N	$B_{кт}$	E_T^N	$B_{кт}$	E_T^N	$B_{кт}$	E_T^N	$B_{кт}$
	1		2		3		4	
0.0	1.00	0.19	1.00	0.19	1.00	0.19	1.00	0.19
0.1	0.77	0.36	0.82	0.42	0.85	0.35	0.85	0.41
0.2	0.69	0.45	0.74	0.47	0.75	0.45	0.74	0.50
0.3	0.62	0.48	0.71	0.51	0.69	0.50	0.68	0.58
0.4	0.60	0.50	0.68	0.54	0.63	0.56	0.63	0.61
0.5	0.54	0.51	0.65	0.57	0.58	0.62	0.59	0.64
0.7	0.43	0.55	0.59	0.55	0.52	0.70	0.52	0.69

кая сольватация. При добавлении к воде органического компонента кислотность (E_T^N) и основность ($B_{кт}$) растворителя изменяются в разных направлениях (табл. 3): кислотность уменьшается, основность растет. Поэтому сольватация анионов должна ослабляться, а сольватация катионов – усиливаться в соответствии с донорно-акцепторным механизмом взаимодействия иона с растворителем. Если перенос соли экзотермичен, значит, вклад от усиления специфической сольватации катиона превалирует над вкладом от ослабления специфической сольватации аниона. Для более детального рассмотрения этого вопроса необходимо иметь энтальпийные характеристики индивидуальных ионов.

В настоящем исследовании подход, основанный на моделировании ТАА-иона алканом, реализован в соответствии с уравнениями

$$\Delta_{пер}H^\circ(S_1 \longrightarrow S_2, Hex_4N^+) = \\ = \Delta_{пер}H^\circ(S_1 \longrightarrow S_2, C_nH_{2n+2}) \qquad (1)$$

при $V_w(Hex_4N^+) = V_W(C_nH_{2n+2})$,

$$\Delta_{пер}H^\circ(S_1 \longrightarrow S_2, Br^-) = \\ = \Delta_{пер}H^\circ(S_1 \longrightarrow S_2, Hex_4NBr) - \\ - \Delta_{пер}H^\circ(S_1 \longrightarrow S_2, Hex_4N^+), \qquad (2)$$

$$\Delta_{сольв}H^\circ(S, C_nH_{2n+2}) = a_0 + a_1V_W. \qquad (3)$$

Здесь $\Delta_{пер}H^\circ(S_1 \longrightarrow S_2, i)$ – энтальпия переноса моля ионов (или моля молекул алкана) из растворителя S_1 (вода) в смешанный растворитель S_2; $\Delta_{сольв}H^\circ(S, C_nH_{2n+2})$ – энтальпия сольватации алкана в растворителе S; V_W – ван-дер-ваальсов молярный объем атомно-молекулярной частицы. Коэффициенты уравнения (3) заимствованы из работы [7] и приведены в табл. 2.

Порядок расчета ионов был следующим: $Hex_4NBr \longrightarrow Br^-$, $NH_4Br \longrightarrow NH_4^+$, $Et_4NBr \longrightarrow Et_4N^+$, $NH_4NO_3 \longrightarrow NO_3^-$, $CsNO_3 \longrightarrow Cs^+$. Поскольку катионы сольватируются по донорно-акцепторному механизму, а анионы – посредством образования водородных связей с растворителем [27], то подтверждением правильности выбора того или иного метода деления на составляющие может служить взаимосвязь энтальпийных характеристик ионов и параметров сольватирующей способности растворителей. Сольватация катионов должна усиливаться, а анионов – ослабляться в соответствии с увеличением основности

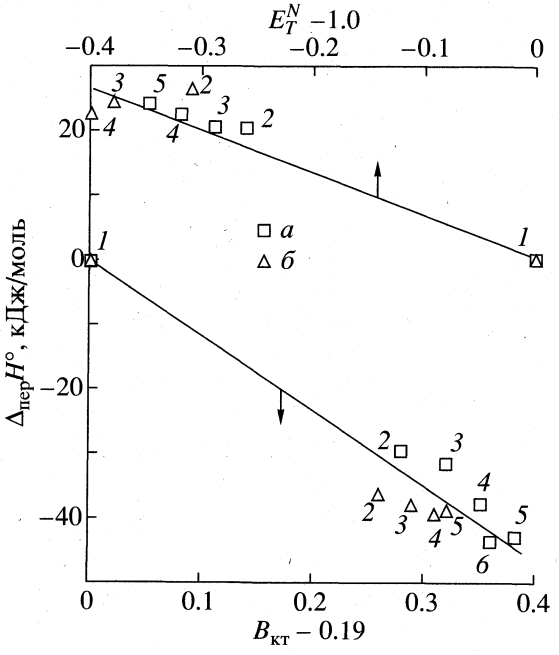


Рис. 2. Зависимости энтальпий переноса ионов Br^- и NH_4^+ из воды в ее смеси с ацетоном (*а*) и диоксаном (*б*) от относительной кислотности (E_T^N) и основности ($B_{кт}$) смесей; $x_2 = 0.0$ (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*), 0.4 (*4*), 0.5 (*5*) и 0.7 (*6*). Линии соответствуют аппроксимирующим уравнениям с наклоном $b_{ср}$ (табл. 4).

Таблица 4. Коэффициенты уравнений (4) и (5) для смесей воды с ацетоном (1) и диоксаном (2)

Ион	$-b$	s_f	r	n	$-b$	s_f	r	n	$-b$	s_f	r	n
	1				2				среднее			
Br^-	65.7 ± 4.2	3.1	0.884	6	67.2 ± 6.2	4.0	0.899	4	66.3 ± 3.3	3.2	0.892	10
NH_4^+	110.5 ± 3.3	2.5	0.976	6	131.5 ± 3.1	1.6	0.993	4	116.8 ± 3.9	3.6	0.952	11
Cs^+	82.6 ± 2.6	1.7	0.982	5	–	–	–	–	82.6 ± 2.6	1.7	0.982	5
Et_4N^+	52.9 ± 1.0	0.8	0.989	6	91.1 ± 3.5	1.7	0.983	4	64.4 ± 6.0	5.4	0.989	10

Примечание. Из расчета исключен состав, соответствующий 0.1 мол. доли диоксана и ацетона; s_f – стандартное отклонение, кДж/моль; r – коэффициент корреляции; n – число растворителей.

($B_{кт}$) и уменьшением кислотности (E_T^N) растворителя, что и показывает рис. 2. Эти зависимости для ионов Br^-, NH_4^+, Et_4N^+ и Cs^+ хорошо описываются уравнениями

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S_2, M^+) = b_+(B_{кт} - 0.19), \quad (4)$$

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S_2, X^-) = b_-(E_T^N - 1.00), \quad (5)$$

$$\Delta_{пер}H°(M^+, X^-) = b_+(B_{кт} - 0.19) + b_-(E_T^N - 1.0), \quad (6)$$

коэффициенты которых приведены в табл. 4. Из этих зависимостей следует, что ион NH_4^+ более чувствителен к основности системы, чем ионы Cs^+ и Et_4N^+. Из линейной корреляции энтальпий переноса ионов от параметров кислотности и основности смесей вода–ацетон и вода–диоксан исключили точку, соответствующую $x_2 = 0.1$, потому что резко ухудшается точность описания. Так для иона NH_4^+ с точкой $x_2 = 0.1$ корреляционные параметры принимают следующие значения r = = 0.665, s_f = 9.4 кДж/моль и r = 0.316, s_f = = 14 кДж/моль соответственно в смесях воды с ацетоном и диоксаном, а для других ионов корреляция нарушается полностью. Для иона NO_3^- подобной линейной зависимости не обнаружено. Объяснения данному факту мы пока не нашли, необходимы дальнейшие исследования.

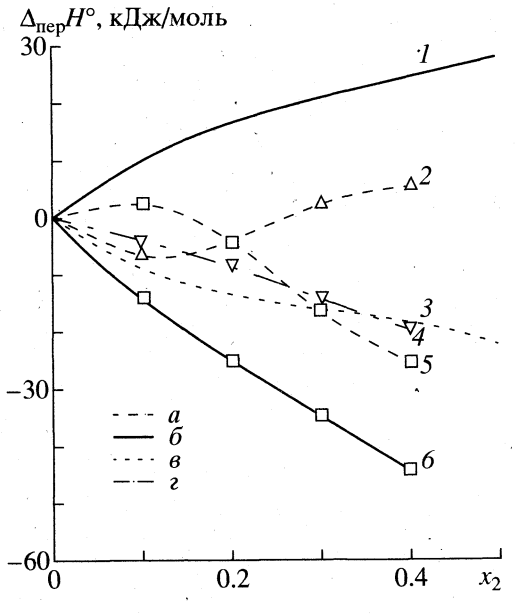


Рис. 3. Энтальпии переноса ионов Br^- (*1*, *2*), $\sum NH_4^+$, Br^- (*3*, *4*), NH_4^+ (*5*, *6*) из воды в ее смеси с ДМСО от мольной доли ДМСО: *а* – шкала Ph_4P^+–Ph_4B^- [29]; *б* – шкала, основанная на уравнении (9); *в* – расчет по уравнению (6) с величиной $b_{ср}$ (табл. 4); *г* – эксперимент [30].

Как видно из табл. 4, коэффициенты уравнений (4) и (5) различаются в двух исследованных смесях незначительно, что позволяет использовать уравнения (4)–(6) как предсказательные. Для этого можно использовать усредненные значения коэффициентов $b_{ср}$ из табл. 4. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют это сделать пока только для двух систем: вода–ДМСО и вода–ДМФ (рис. 3, 4). Откуда следует удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных для NH_4Br. Различие не превышает 5 (система вода–ДМСО) или 10 кДж/моль (система вода–ДМФ) в интервале составов смесей 0–0.5 мол. доли неводного компонента.

Следует отметить, что в работе [1] при описании энтальпий переноса ионов из воды в индивидуальные растворители в зависимости от параметров их сольватирующей способности методом множественного регрессионного анализа авторы вынуждены были использовать четыре параметра (π – полярность/поляризуемость, α – кислотность или Н-донорность, β – основность или Н-акцепторность и V_m – молярный объем):

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S_2, X^-) = A(\pi)\pi + A(V_m)V_m + A(\alpha)\alpha, \quad (7)$$

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S_2, M^+) = A(\pi)\pi + A(\beta)\beta + A(\alpha)\alpha. \quad (8)$$

Таблица 5. Коэффициенты уравнений (7) и (8)

Ион	$A(\pi)$	$-A(\beta)$	$A(\alpha)$	$A(Vm)$	r	s_f	n
Cl^-	3.6	–	–8.4	18.2	0.97	2.7	15
Br^-	9.5	–	2.1	17.1	0.82	4.1	14
I^-	2.1	–	13.1	11.6	0.81	4.2	15
Li^+	4.2	71.0	2.5	–	0.89	7.1	12
Na^+	16.4	22.8	17.6	–	0.90	7.0	17
NH_4^+	–3.5	63.7	19.3	–	0.99	1.4	7
Cs^+	2.1	14.9	26.1	–	0.98	2.6	13

Примечание. r – коэффициент корреляции; s_f – стандартное отклонение; n – число растворителей. Приведена часть данных [1].

Тем не менее, погрешность описания была в ряде случаев довольно значительной (табл. 5). Сопоставимые по точности результаты мы получили, используя всего лишь два параметра смеси E_T^N и $B_{кт}$. Важно также подчеркнуть, что уравнение (6) нельзя получить методом множественного регрессионного анализа, так как параметры E_T^N и $B_{кт}$ линейно зависимы в смесях воды с органическими растворителями (при $x_2 < 0.5$ для всех изученных в работе [28] смесей). Это указывает на физическую необоснованность таких корреляций в данном случае.

Важное значение уравнений (4), (5) состоит также в том, что каждое из них задает новую шкалу индивидуального иона, альтернативную используемой в литературе (Ph_4P^+–Ph_4B^-). При этом необходимо отметить, что новая шкала, задаваемая уравнением (4), использует основность растворителя, а уравнением (5) – его кислотность. Удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных энтальпий переноса NH_4^+, Br^- (рис. 3, 4) означает в таком случае лишь то, что обе шкалы достаточно хорошо согласуются при $x_2 < 0.5$. Тем не менее, точное соблюдение стехиометрии требует выбора одного из уравнений. Экспериментальный материал пока слишком ограничен, чтобы строго обосновать такой выбор. Все же мы отдаем предпочтение шкале на основе Br^--иона, так как коэффициент b_- в меньшей степени зависит от природы растворителя (табл. 4). Таким образом, задавая энтальпию переноса бромид-иона уравнением

$$\Delta_{пер}H^\circ(S_1 \longrightarrow S_2, Br^-) = -66.3(E_T^N - 1.00), \quad (9)$$

энтальпии переноса других ионов можно рассчитать из соответствующих экспериментальных данных.

На рис. 3–6 представлены зависимости рассчитанных таким образом ионных характеристик в водных смесях ДМСО, ДМФ, ацетона и диоксана. Эти зависимости сопоставлены с поведением ионных характеристик, полученных в рамках альтернативной шкалы Ph_4P^+–Ph_4B^-, обычно используемой в литературе. Такое сопоставление представляет принципиальный интерес, так как при изучении, например, процессов комплексообразования в смешанных растворителях знание характеристик индивидуальных ионов просто необходимо.

В смесях воды с ДМСО и ДМФ (рис. 3, 4) обращают на себя внимание некоторое усиление сольватации иона Br^- и незначительное ослабление сольватации иона NH_4^+ в области малых добавок

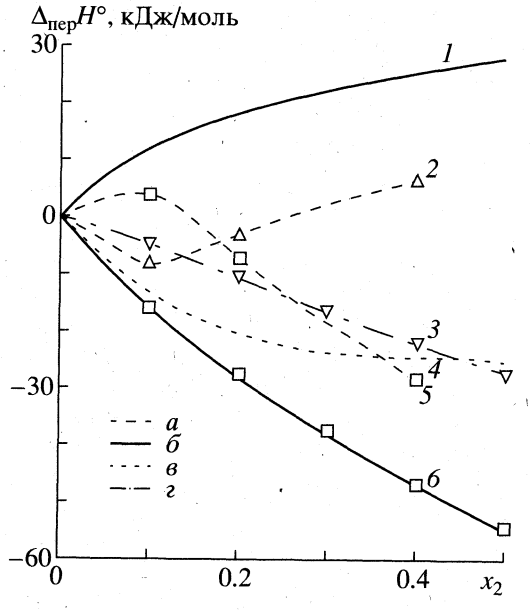


Рис. 4. Энтальпии переноса ионов Br^- (*1*, *2*), $\sum NH_4^+$, Br^- (*3*, *4*), NH_4^+ (*5*, *6*) из воды в ее смеси с ДМФ от мольной доли ДМФ: *а* – шкала Ph_4P^+–Ph_4B^- [31]; *б* – шкала, основанная на уравнении (9); *в* – расчет по уравнению (6) с величиной $b_{ср}$ (табл. 4); *г* – эксперимент [32].

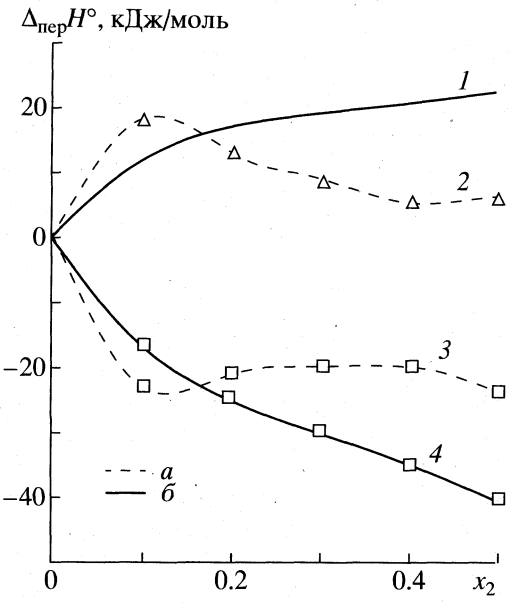


Рис. 5. Энтальпии переноса ионов Br^- (*1*, *2*) и NH_4^+ (*3*, *4*) из воды в ее смеси с ацетоном от мольной доли ацетона; *а* – шкала Ph_4P^+–Ph_4B^- [10]; *б* – шкала, основанная на уравнении (9).

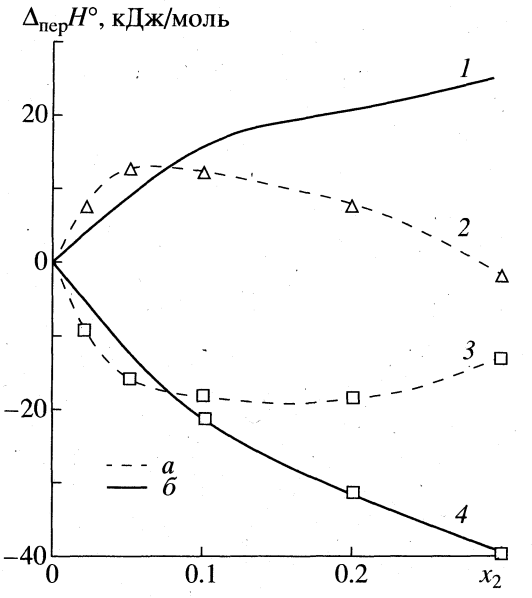


Рис. 6. Энтальпии переноса ионов Br^- (*1*, *2*) и NH_4^+ (*3*, *4*) из воды в ее смеси с диоксаном от мольной доли диоксана; *а* – шкала Ph_4P^+–Ph_4B^- [12]; *б* – шкала, основанная на уравнении (9).

органического растворителя (шкала Ph_4P^+–Ph_4B^-). Если шкала Ph_4P^+–Ph_4B^- является "правильной", то трудно найти физически обоснованное объяснение такому изменению энтальпийных характеристик ионов. Какие причины приводят к появлению экстремумов при $x_2 \sim 0.1$? Единственное, на наш взгляд, приемлемое объяснение – некорректность шкалы Ph_4P^+–Ph_4B^-.

В смесях воды с ацетоном и диоксаном (рис. 5, 6) шкала Ph_4P^+–Ph_4B^- качественно правильно передает поведение ионов Br^- и NH_4^+ при $x_2 = 0$–0.1, однако, дальнейшее усиление сольватации аниона, а также экстремальный характер зависимостей трудно объяснимы.

Указанных недостатков не имеет шкала, предложенная нами в настоящей работе [уравнение (9)]. Она позволяет с единых позиций и внутренне непротиворечиво объяснить поведение индивидуальных ионов в четырех исследованных водно-органических смесях. Следует отметить, что в работах [2, 3] сделан вывод о непригодности шкалы Ph_4P^+–Ph_4B^- для получения энтальпийных характеристик ионов в индивидуальных растворителях.

Таким образом, наличие корреляций энтальпий переноса ионов с кислотно-основными свойствами бинарных растворов согласуется с донорно-акцепторным механизмом взаимодействий ион–растворитель, подтверждает правильность метода получения энтальпийных характеристик индивидуального иона, основанного на моделировании органического катиона соответствующим алканом, позволяет предсказывать энтальпии сольватации (переноса) солей, а также получать ионные характеристики на основе нового подхода, учитывающего кислотно-основные свойства смешанного растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Markus Y., Kamlet M.J., Taft R.W.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 12. P. 3613.
2. *Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 1. С. 12.
3. *Королев В.П., Крестов Г.А.* // Там же. 1995. Т. 65. № 2. С. 185.
4. *Манин Н.Г., Королев В.П., Крестов Г.А.* // Там же. 1991. Т. 61. № 6. С. 1301.
5. *Манин Н.Г., Лапшина Т.А., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1351.
6. *Крестов Г.А., Королев В.П., Вандышев В.Н.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 1. С. 132.
7. *Куликов М.В., Кропотова М.Ю., Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 12. С. 1953.
8. *Шарнин В.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1978. 150 с.
9. *Марков М.А.* // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1990. 15 с.
10. *Марков В.И., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1192.
11. *Bhatnagar Om.N.* // Can. J. Chem. 1976. V. 54. № 12. P. 3487.

12. *Пятачков А.А.* Дис. ... канд. хим. наук, Иваново: ИХНР АН СССР, 1984. 176 с.
13. *Feakins D., Mullally J., Waghorne E.W.* // J. Solut. Chem. 1993. V. 22. № 4. P. 311.
14. *Feakins D., Mullally J., Waghorne E.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 1. P. 87.
15. *Гришакова Л.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ ЦБП, 1974. 19 с.
16. *Das N.C., Das P.B.* // Thermochim. Acta. 1983. V. 32. P. 321.
17. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д.* // Органические растворители. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
18. *Королев В.П., Колкер А.М., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 3. С. 751.
19. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Спр. Т. 4. Кн. 1 / Под ред. Л.В. Гурвича, В.А. Медведева и др. М.: Наука, 1982. С. 623.
20. *Воробьев А.Ф.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1972. Т. 6. С. 165.
21. *Krishnan C.V., Friedman H.L.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 23. P. 3606.
22. *Соловьев С.И., Привалов Н.М., Воробьев А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 8. С. 2719.
23. *Хименко М.Т., Литинская В.В.* // Вестн. Харьк. ун-та. 1980. Т. 202. С. 3.
24. *Akerlof G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 11. P. 4125.
25. *Хименко М.Т., Клейнерт Т., Гриценко Н.Н.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2403.
26. *Abraham M.H., Markus Y.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. № 10. P. 3255.
27. *Крестов Г.А.* // Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 264 с.
28. *Krygowski T.M., Wrona P.K., Zielkowska U., Reichardt C.* // Tetrahedron. 1985. V. 41. № 20. P. 4519.
29. *Fuch R., Hagan C.P.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 14. P. 1794.
30. *Егоров Г.И.* // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 8. С. 1274.
31. *Гусев В.Д., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Растворы – электролитные системы. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1988. С. 109.
32. *Somsen G.* Thermochim, and its appl. to chem. and biochim systems / Ed. by M.A.V. Ribeiro da Silva. D. Reid. Publ. Corp., 1984. P. 411.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 480–485

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135.2

САМОДИФФУЗИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $Al(NO_3)_3$

© 1999 г. В. А. Севрюгин, А. Р. Буданов, В. Д. Скирда, Н. Е. Журавлева

Казанский государственный университет

Поступила в редакции 24.02.98 г.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля на частоте протонного резонанса проведено исследование процессов самодиффузии молекул воды в водных растворах $Al(NO_3)_3$. Показано, что в этих растворах наряду с измерением среднего коэффициента самодиффузии молекул воды из диффузионных затуханий сигнала спинового эха могут быть определены коэффициенты самодиффузии долгоживущих ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ и молекул воды раствора, не входящих в эти комплексы. По зависимости формы диффузионных затуханий от времени диффузии определено характерное время (8.6×10^{-3} с) обменного процесса, наблюдаемого в диффузионных экспериментах и отнесенного к протонному обмену между протонами молекул воды ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ и протонами прочих молекул воды раствора.

Проблемой в экспериментальных исследованиях закономерностей процессов самодиффузии компонентов растворов неорганических электролитов является измерение коэффициентов самодиффузии ионов. В методиках ЯМР это предполагает проведение диффузионных ЯМР-измерений на различных частотах резонанса соответствующих ядер, что не всегда осуществимо. В то же время существует возможность получить данные о трансляционной подвижности ионов опосредованно из трансляционной подвижности молекул, входящих в состав их ион-сольватных комплексов. На основании известных данных [1] о временах "жизни" молекул воды в первых гидратных оболочках ионов объектами таких исследований могут служить водные растворы с ионами Cr^{3+}, Co^{3+}, Al^{3+}, а с учетом развития техники эксперимента, и с ионами Be^{2+}, V^{3+}, Ga^{3+}. Однако в этом случае возникает задача выделения и соотнесения получаемой в диффузионном эксперименте информации к протонам молекул воды ион-гидратных комплексов и к протонам молекул воды "объемного" растворителя. Дополнительное осложнение этой задачи связано, как правило, с конечным временем жизни ион-гидратного комплекса. В отличие от обычно используемого при исследовании растворов электролитов метода ЯМР со стационарным градиентом магнитного поля [2], в методе ЯМР с импульсным градиентом (ЯМР–ИГМП) [3] диффузионные эксперименты осуществляются с существенно бóльшими величинами градиента магнитного поля. Это дает возможность создания в эксперименте таких условий, при которых время регистрации диффузионных перемещений может оказаться порядка или меньше времени жизни ион-гидратного комплекса.

В данной работе представлены результаты исследования процессов самодиффузии в водных растворах $Al(NO_3)_3$ методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые водные растворы $Al(NO_3)_3$ готовили методом последовательного разбавления стандартного раствора, концентрацию которого определяли по его плотности. Величину pH в растворах поддерживали постоянной на уровне 0.4 путем добавления HNO_3.

Экспериментальное исследование трансляционной подвижности в водных растворах $Al(NO_3)_3$ проводили методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля на частоте резонанса ^1H, равной 64 МГц, с максимальной величиной импульсного градиента магнитного поля 216 Тл/м. Описание используемой аппаратуры и особенности методик экспериментов ЯМР–ИГМП подробно описаны в [3].

Обычно в водных растворах электролитов, не содержащих парамагнитных ионов, как и в простых жидкостях, измерение коэффициентов самодиффузии молекул воды D_{aq} методом ЯМР с градиентом магнитного поля не вызывает затруднений и может быть осуществлено при использовании простейших импульсных последовательностей [3]. Это обусловлено тем, что результатом диффузионных ЯМР-экспериментов являются диффузионные затухания сигнала спинового эха $\Psi(G^2)$, которые для метода ЯМР–ИГМП могут быть представлены в виде простой экспоненциальной зависимости

$$\Psi(G^2) = \exp[-0.5\gamma^2 G^2 \langle X^2 \rangle], \qquad (1)$$

где γ – гиромагнитное отношение резонирующих ядер; $G = g_x\delta$ – действующее значение импульсного

градиента магнитного поля величиной g_x и длительностью δ; $\langle X^2 \rangle$ – среднеквадратичное диффузионное смещение резонирующих ядер в направлении оси x за время диффузионного эксперимента (время диффузии) t. Значение t в свою очередь определяется соотношением $t = \Delta - (1/3)\delta$, где Δ – временной интервал между импульсами градиента магнитного поля.

Величина экспериментально измеряемого среднеквадратичного перемещения $\langle X^2 \rangle$ однозначно связана с коэффициентом самодиффузии D резонирующих ядер (или частиц, их содержащих) выражением: $\langle X^2 \rangle = 2Dt$. Хотя структура водных растворов электролитов, обусловленная явлениями гидратации, сравнительно сложна, интерпретация определяемого из диффузионного затухания (1) коэффициента самодиффузии D, как усредненной характеристики трансляционной подвижности молекул воды раствора, как правило, не вызывает сомнений. Это обусловлено тем, что обычно для диффузионных затуханий в растворах электролитов выполняется условие "быстрого обмена" [4]. Следует подчеркнуть, что условия "быстрого" или "медленного обмена" определяются как скоростью обмена молекул воды между состояниями-фазами с различной трансляционной подвижностью молекул в них, так и параметрами диффузионного эксперимента [3–5].

Уже в предварительных экспериментах [6] методом ЯМР–ИГМП для водных растворов $Al(NO_3)_3$ нами была обнаружена сложная форма диффузионных затуханий сигнала спинового эха $\Psi(G^2)$, которая формально может трактоваться в терминах спектра коэффициентов самодиффузии $p(D)$, а диффузионное затухание может быть описано выражением типа [5]

$$\Psi(t, G) = \int p(D) \exp(-\gamma^2 G^2 D t) dD. \qquad (2)$$

Важной особенностью этих диффузионных затуханий является зависимость их формы, следовательно, и функции $p(D)$, от времени диффузии t. Как известно [3, 5], такой признак характерен для молекулярных систем, частицы которых участвуют в обменных процессах между состояниями ("фазами") с различающимися значениями D. Другой причиной зависимости функции $p(D)$ от t может быть различие характеристик процессов ядерной магнитной релаксации в упомянутых состояниях – "фазах".

Для получения информации, связанной только с особенностями диффузионных процессов, в настоящей работе использовали специальную импульсную последовательность, схематично изображенную на рис. 1. Из приведенного рисунка видно, что такая последовательность позволяет исследовать зависимость параметров диффузионных затуханий от времени диффузии при фиксированных относительно процессов ядерной релаксации параметрах последовательности.

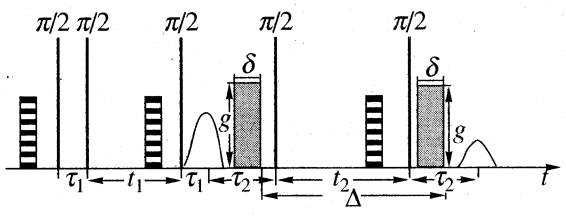


Рис. 1. Последовательность модифицированного "стимулированного эха", обеспечивающая возможность фиксации времени протекания процессов спин-решеточной ядерной магнитной релаксации $t_1 + t_2 = \text{const}$ при варьировании интервала Δ. Закрашенными прямоугольниками представлены основные импульсы градиента магнитного поля величиной g и длительностью δ. Штрихованные прямоугольники – дополнительные градиентные импульсы, симметризирующие условия приложения радиочастотных импульсов.

Особенности диффузионных затуханий $\Psi(t, G)$ *в водных растворах* $Al(NO_3)_3$. На рис. 2 как наиболее характерные показаны диффузионные затухания сигнала спинового эха $\Psi(t, G)$, полученные с помощью описанной выше методики при различных временах диффузии t, в водном растворе $Al(NO_3)_3$ с концентрацией нитрата алюминия 1.74 моль/л. Из этого рисунка видно, что представленные диффузионные затухания при $t < 14 \times 10^{-3}$ с неэкспоненциальны, а параметры затуханий зависят от времени диффузии t. Как уже отмечалось, использование специальной импульсной последовательности (рис. 1) позволяет в получаемых затуханиях $\Psi(t, G)$ сохранять постоянными по величине вклады, обусловленные процессами ядерной магнитной релаксации. Следовательно, наблюдаемая зависимость формы $\Psi(t, G)$ от времени диффузии t может трактоваться в терминах обменных процессов [3, 5]. Исходя из известных [3, 5] представлений о проявлении "межфазного" обмена, в диффузионных экспериментах ЯМР в наиболее общем виде полученные нами диффузионные затухания $\Psi(t, G)$ могут быть аппроксимированы выражением

$$\Psi(t, G) = \sum_i P_i(t) \exp(-\gamma^2 G^2 D_i t) + \phi(t). \qquad (3)$$

В этом выражении величины $P_i(t)$ представляют собой времязависящие вклады в диффузионное затухание сигнала спинового эха от состояний ("фаз") частиц исследуемой системы, в которых трансляционная подвижность частиц характеризуется коэффициентами самодиффузии D_i. Слагаемое $\phi(t)$ в (3) соответствует доле спинов, принимавших участие в обменном процессе в интервале времени t.

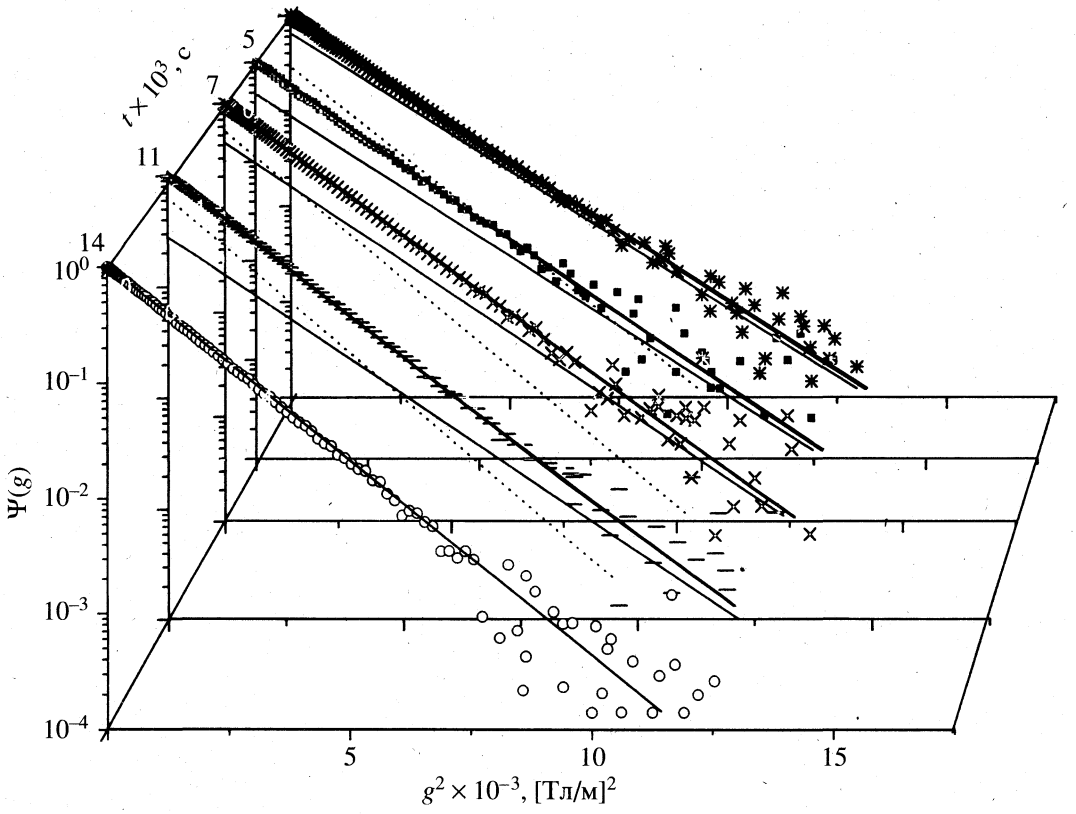


Рис. 2. Диффузионные затухания сигнала спинового эха в водном растворе $Al(NO_3)_3$ с концентрацией нитрата алюминия 1.74 моль/л при температуре 303 K и pH = 0.4. Затухания получены при временах диффузии t, равных 3×10^{-3}, $5 \times$ $\times 10^{-3}$, 7×10^{-3}, 11×10^{-3}, 14×10^{-3} с и постоянном факторе затухания $\delta^2 t = 3 \times 10^{-11}$ с^3. Сплошными линиями показаны экспоненциальные вклады разложения диффузионных затуханий, соответствующие компоненте с минимальным коэффициентом самодиффузии $D_{Al} = 4 \times 10^{-9}$ м^2/с, пунктирными линиями показаны компоненты разложения с максимальным коэффициентом $D_{aq} = 5 \times 10^{-9}$ м^2/с, жирными линиями представлены аппроксимации диффузионных затуханий выражениями вида (9).

Из достаточно простых представлений о вероятностях переходов частиц между обменными состояниями несложно показать [5], что вклады $P_i(t)$ определяются функциями плотности $f_i(\tau)$ распределения вероятностей случайных величин времен жизни резонирующих ядер в обменных состояниях и в общем случае $P(t)$ и $f(\tau)$ связаны соотношением

$$P(t) = p_0\left\{\alpha + \beta\left[1 - \int_0^t f(\tau)d\tau\right]\right\}, \qquad (4)$$

где $p_0 = \lim p(t)_{t \to 0}$ – относительный вклад в диффузионное затухание частиц рассматриваемого обменного состояния; α и β – весовые коэффициенты, определяющие доли не обменивающихся (α) и обменивающихся (β) частиц этого состояния.

Основную проблему в диффузионных экспериментах при исследовании обменных процессов составляет обоснованное выделение в диффузионном затухании экспоненциальных компонент, соответствующих состояниям частиц системы, между которыми осуществляются процессы обмена, и нахождение величин вкладов этих компонент, как зависимостей $P(t)$ от времени диффузии t.

Поскольку при $t \longrightarrow 0$ величина обменного члена $\phi(t)$ в диффузионных затуханиях (3) стремится к нулю, то из диффузионных затуханий, которые в этом случае будут иметь вид

$$\Psi(t \longrightarrow 0, G) = \sum_i p_{0i} \exp(-\gamma^2 G^2 D_i t), \qquad (5)$$

можно определить число обменных состояний i и их характерные величины p_{0i} и D_i. При этом наиболее надежно можно выделить компоненту, соответствующую состоянию с наименьшим значением коэффициента самодиффузии. Некоторые затруднения при выделении этой компоненты могут возникнуть в случае малой разницы трансляционных подвижностей частиц в обменных состояниях, что и наблюдается в нашем эксперименте. В этих случаях необходимая для выделения вкла-

дов компонент степень "диффузионного подавления" сигнала спинового эха должна составлять не менее 3–4 десятичных порядков. Последовательным исключением из диффузионного затухания (5) определенных таким образом вкладов компонент можно найти искомые характеристики обменных состояний и их число. На рис. 2 результаты такой процедуры, для диффузионных затуханий, полученных при различных временах диффузии, представлены в виде сплошных и пунктирных линий, которые соответствуют экспоненциальным вкладам $P_{1(2)}(t)\exp(-\gamma^2G^2D_{1(2)}t)$. Из этих же диффузионных затуханий, по их начальному участку $\Psi(t, G)_{g\to 0}$, может быть определен, в соответствии с выражением

$$\langle D\rangle = \left.\frac{\partial[\ln\Psi(t, G)]}{\partial(-\gamma^2G^2t)}\right|_{g=0}, \qquad (6)$$

усредненный по системе и по времени коэффициент самодиффузии $\langle D\rangle$ [3].

Для среднего коэффициента самодиффузии $\langle D\rangle$ и полученных из диффузионных затуханий величин D_1 и D_2, с соответствующими им $P_1(t \longrightarrow 0) = p_{10}$ и $P_2(t \longrightarrow 0) = p_{20}$, хорошо выполняется соотношение

$$\langle D\rangle = p_{01}D_1 + p_{02}D_2. \qquad (7)$$

Это можно рассматривать как один из критериев корректности процедуры разложения диффузионных затуханий на экспоненциальные составляющие.

Из рассуждений, приведенных в [5], следует, что при некоторых оговорках вклад обменного члена $\phi(t)$ в выражении (3) можно представить как экспоненциальный вклад со средним коэффициентом самодиффузии $\langle D\rangle$, т.е. в виде

$$\phi(t) \approx P_\phi(t)\exp(-\gamma^2G^2\langle D\rangle t), \qquad (8)$$

где $P_\phi(t)$ – доля этого вклада в диффузионное затухание. На рис. 2 "жирными" кривыми показаны аппроксимации диффузионных затуханий выражениями вида

$$\Psi(t, G) = P_1(t)\exp(-\gamma^2G^2D_1t) + P_2(t)\exp(-\gamma^2G^2D_2t) + \phi(t). \qquad (9)$$

Следует обратить внимание на то, что представленное на рис. 2 диффузионное затухание, полученное при времени диффузии 14×10^{-3} с, достаточно хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью

$$\psi(G^2) = \exp(-\gamma^2G^2\langle D\rangle t), \qquad (10)$$

что соответствует условию быстрого обмена.

Таким образом, полученные в водных растворах $Al(NO_3)_3$ диффузионные затухания могут быть хорошо описаны моделью системы с двумя обменными состояниями и аппроксимироваться выражением вида (9).

Интерпретация формы диффузионных затуханий $\Psi(t, G)$ – связь с динамикой структуры водных растворов $Al(NO_3)_3$. По имеющимся и общепринятым представлениям [1] в водных растворах, содержащих ионы Al^{3+}, можно выделить "долгоживущие" ион-гидратные образования $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ с характерным для них временем τ_R "жизни" молекул воды. По данным ЯМР-спектроскопии ^{17}O [3] время τ_R для ион-гидратных образований $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ по различным оценкам составляет достаточно большую величину (от 0.6 до 6 с). В соответствии с этим в водных растворах $Al(NO_3)_3$ можно выделить несколько структурно-динамических состояний молекул воды. Это в первую очередь 6 молекул воды первой гидратной оболочки ионов Al^{3+}, далее – молекулы воды гидратных оболочек ионов NO_3^- и молекулы воды, связанные водородными связями с молекулами воды ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$, кроме того – молекулы воды, участвующие в гидратации ионов H^+, образованных при диссоциации молекул HNO_3, добавляемых в исследуемые растворы для поддержания pH, и наконец – молекулы объемной воды раствора, организованные в разбавленных растворах в структуре чистой воды. Все эти состояния молекул воды характеризуются корреляционными временами трансляционной подвижности τ_{tr}. Причем, для короткоживущих ион-гидратных образований, к которым можно отнести гидратные комплексы $[NO_3^-(H_2O)_{4-8}]$ и $[H^+(H_2O)_5]$ [6], времена τ_{tr} практически однозначно определяются временами жизни τ_R молекул воды в этих комплексах. В случае долгоживущих гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$, при временах регистрации трансляционных перемещений $t < \tau_R$, можно говорить о трансляционной подвижности этих комплексов как целых, и характеристическое время τ_{tr} в этом случае можно связать с коэффициентом самодиффузии этих образований соотношением $D = \langle r^2\rangle/6\tau_{tr}$.

Из этих представлений следует, что выделяемая нами из диффузионных затуханий экспоненциальная компонента с $D = D_{min}$ может быть отнесена к молекулам воды ион-гидратного комплекса $[Al^{3+}(H_2O)_6]$, который при временах диффузии 3–15 мс можно рассматривать как некоторую частицу. В связи с этим наблюдаемый в наших экспериментах обменный процесс можно отнести: 1) либо к процессу обмена молекул воды этого комплекса $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ с прочими молекулами воды раствора; 2) либо к возможному обмену протонами между молекулами воды этого "долгоживуще-

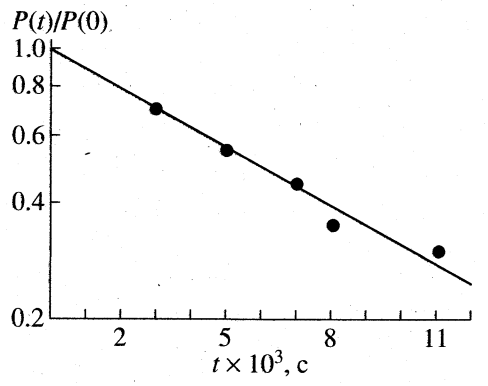


Рис. 3. Нормированная к единице зависимость $P(t)/P(t = 0)$ экспоненциального вклада $P(t)$ с $D = D_{min}$ в диффузионное затухание сигнала спинового эха в водном растворе $Al(NO_3)_3$ с концентрацией 1.72 моль/л, pH 0.4 и температуре 303 K. Сплошной линией представлена аппроксимирующая функция $P(t)/P(0) = \exp(-t/8.6 \times 10^{-3}$ с).

го" комплекса и прочими молекулами воды раствора. Одним из определяющих критериев соотнесения наблюдаемого обменного процесса к какому-либо из отмеченных случаев может являться величина характеристического времени обмена $\langle\tau_{ch}\rangle$, которое можно экспериментально определить из зависимости $P(t)$.

На рис. 3 показана полученная в водном растворе $Al(NO_3)_3$ с концентрацией 1.74 моль/л, нормированная к единице зависимость $P(t)/P(t = 0)$ экспоненциального вклада $P(t)$ в диффузионное затухание с $D = D_{min}$. Полученная зависимость хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью $P(t) \propto \exp(t/\langle\tau_{ch}\rangle)$ при значении $\langle\tau_{ch}\rangle = 8.6 \times 10^{-3}$ с, которая показана на рис. 3 сплошной линией. Определенное таким образом значение $\langle\tau_{ch}\rangle$ значительно меньше известных оценок (0.6–6 с) времен жизни молекул воды в гидратном комплексе ионов алюминия и практически совпадает с измеренным в подобных системах методами ЯМР-спектроскопии характерным временем обмена 8×10^{-3} с, отнесенным авторами [7] к протонному обмену.

Следует отметить, что специально предпринятые нами попытки обнаружить аналогичные явления в водных растворах HNO_3 при временах диффузии $t = 3 \times 10^{-3}$–3×10^{-2} с не показали признаков обменных процессов.

Все это позволяет полагать, что наблюдаемые в растворах $Al(NO_3)_3$ процессы обмена являются процессами протонного обмена, осуществляющегося между молекулами воды первой гидратной оболочки ионов Al^{3+} и остальными молекулами воды раствора. Из этого следует, что измеряемый нами в водных растворах $Al(NO_3)_3$ коэффициент самодиффузии D_{min} может интерпретироваться как коэффициент самодиффузии ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$. В связи с этим коэффициент самодиффузии $D = D_{max}$, получаемый из разложения диффузионного затухания (5), при выполнении условия $\phi(t) \longrightarrow 0$, можно отнести ко второму обменному состоянию протонов, соответствующему молекулам воды раствора, не входящим в ион-гидратные образования ионов алюминия.

Таким образом, по результатам диффузионного эксперимента в водных растворах $Al(NO_3)_3$ можно определить как коэффициенты самодиффузии D_{Al} ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$, которые опосредованно характеризуют как трансляционную подвижность связанных с ними ионов Al^{3+}, так и коэффициенты самодиффузии D_{aq} молекул воды раствора, не включенных в комплексы $[Al^{3+}(H_2O)_6]$.

Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии. При построении концентрационной зависимости $D_{aq}(n)$ коэффициентов самодиффузии молекул воды в растворе $Al(NO_3)_3$ можно воспользоваться представлением этих зависимостей в виде [8]

$$D_{aq}(n) = D_0 \exp\left[\sum_i (k_i n_i)\right], \qquad (11)$$

где D_0 – коэффициент самодиффузии молекул чистой воды, а параметр k_i имеет смысл парциального параметра гидратации ионов раствора, где индекс i приписывается определенной химической природе иона, $n_i = N_i/N_{aq}$ – отношение числа молей i-го компонента к числу молей воды N_{aq} раствора. Исходя из полного состава исследуемых растворов $Al(NO_3)_3$, выражение (11) можно переписать в виде

$$D_{aq}(n) = D_0 \exp(k_{Al} n_{Al} + k_{NO_3} n_{NO_3} + k_H n_H). \qquad (12)$$

В этом выражении k_{Al}, k_{NO_3}, k_H – парциальные гидратационные параметры ионов алюминия Al^{3+}, нитрат-ионов NO_3^- и протонов H^+; n_{Al}, n_{NO_3} и n_H – соответствующие им концентрации.

Ранее в [9] экспериментально было показано, что в разбавленных растворах парциальные параметры компонентов независимы и являются характерной величиной соответствующего иона. Поэтому воспользовавшись определенным в [10] для иона NO_3^- значением k_{NO_3}, которое равно нулю при температурах вблизи 308 K, и также тем, что содержание протонов n_H в растворах в нашем случае невелико и постоянно, выражение (12) для концентрационной зависимости $D_{aq}(n)$ в растворах $Al(NO_3)_3$ при температуре 303 K можно записать в виде

$$D_{aq}(n) = D_0 \exp(k_{Al} n_{Al}). \qquad (13)$$

Выше при обсуждении особенностей диффузионных затуханий сигнала спинового эха в растворах $Al(NO_3)_3$ мы показали, что в исследуемых растворах ион-гидратный комплекс $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ следует рассматривать как единую частицу. Поэтому гидратационный параметр k_{Al} в выражении (13) имеет смысл гидратационного параметра комплекса $[Al^{3+}(H_2O)_6]$. В качестве меры концентрации комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ в исследуемых растворах, по-видимому, следует выбрать величину $n_{Al} = N_{Al}/(N_{aq} - 6N_{Al})$, учитывающую шесть молекул воды, прочно связанных в этом комплексе.

На рис. 4, в выбранной шкале концентраций, представлены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии $D_{aq}(n)$ и $D_{Al}(n)$ в растворах $Al(NO_3)_3$. Как видно из этого рисунка, при концентрациях растворов $n_{Al} < 0.035$ зависимость $D_{aq}(n)$ хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью вида

$$D_{aq}(n) = D_0 \exp(-21.5 n_{Al}). \qquad (14)$$

Концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии $D_{Al}(n)$ ион-гидратных комплексов, при $n_{Al} < 0.035$ также может быть аппроксимирована экспоненциальной зависимостью вида

$$D_{Al} = D_{i0} \exp(-23 n_{Al}). \qquad (15)$$

На рис. 4 сплошными линиями показаны зависимости $D_{aq}(n)$ и $D_{Al}(n)$, рассчитанные по выражениям (14) и (15) при $D_0 = 2.8 \times 10^{-9}$ м^2/с и $D_{i0} = 2.5 \times \times 10^{-9}$ м^2/с.

Таким образом, использование методик ЯМР–ИГМП позволяет исследовать не только усредненные характеристики трансляционной подвижности молекул воды растворов электролитов, но и получить информацию о их структуре. С другой стороны, подходы, развитые ранее в [8] для описания концентрационных зависимостей молекул воды в растворах 1–1-электролитов могут быть применимы и при интерпретации таких зависимостей в растворах электролитов с многозарядными ионами и сложным составом.

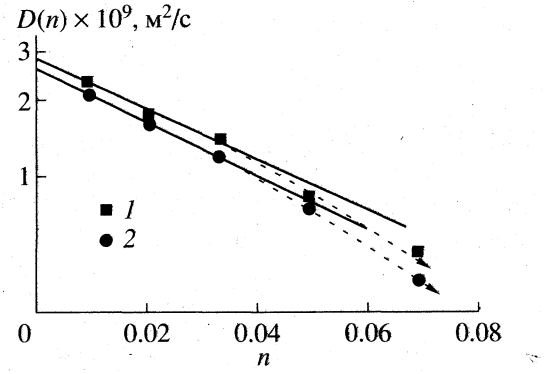


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии D_{aq} молекул воды в водных растворах $Al(NO_3)_3$ – (*1*) и коэффициентов D_{Al} ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ – (*2*), полученные при температуре 308 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-32438а, 97-03-32668а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ohtaki H., Radnai T.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 1157.
2. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 552.
3. *Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во КГУ, 1987. С. 223.
4. *Karger J.* // Ann. Phys. 1969. B. 24. № 7. S. 7.
5. *Севрюгин В.А., Скирда В.Д.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Ч. 2. Йошкар-Ола, 1996. С. 54–58.
6. *Буданов А.Р., Севрюгин В.А., Севрюгин С.В., Глебов А.Н.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Ч. 3. Йошкар-Ола, 1996. С. 97–102.
7. *Sholery J.N., Alder B.* // J. Chem. Phys. 1955. № 23. P. 805.
8. *Севрюгин В.А., Загайнов В.М., Каширин Н.В., и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1412.
9. *Загайнов В.М., Севрюгин В.А., Алексеева С.И., Емельянов М.И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 4. С. 1071.
10. *Севрюгин С.В., Буданов А.Р., Виноградов А.Г.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Ч. 3. Йошкар-Ола, 1997. С. 28–31.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 486–493

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.212

ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ-ГИДРАТНЫЙ КОМПЛЕКС КАК МОДЕЛЬНЫЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ АССОЦИАТОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 1999 г. Ю. Э. Кирш, Ю. М. Попков, С. Ф. Тимашев

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 01.07.98 г.

Установлено, что поли-N-винилкапролактам-гидратный комплекс выступает в качестве модельного детектора нескольких типов состояний водного раствора при введении водорастворимых органических соединений с функциональными группами, взаимодействующими с молекулами воды (например, амидов или спиртов с одной и двумя гидроксильными группами). Обнаружены объемные эффекты амидов и гликолей на структуру воды, вызывающие разрушение крупных ассоциатов с тетраэдрическим расположением молекул воды на мелкие с протоно-донорными свойствами, оценены средние размеры свободных локальных областей в ассоциатах в чистой воде при 38°С. Показана роль длины алкильных заместителей спиртовых молекул (гидрофобный эффект) на формирование другого типа объемных ассоциатов, обладающих большими размерами пустот и протоно-акцепторной функцией.

Ранее было установлено [1–3], что водорастворимый полимер – поли-N-винилкапролактам (ПВКЛ) в водном растворе образует полимер-гидратный комплекс, растворимость которого зависит от температуры раствора и определяется взаимодействием амидных групп с водой и конформационными превращениями полимерной цепи. Температура $T_{фр}$ фазового перехода "растворение–осаждение" этого комплекса в значительной мере зависит от присутствия в растворе неорганических солей различного строения. При этом характер соответствующих концентрационных зависимостей величины $T_{фр}$ полимера при введении солей определяется изменением структуры всей водной системы, происходящей под их влиянием [4].

В данной работе основное внимание уделено исследованию концентрационных зависимостей $T_{фр}$ при введении в водные системы спиртов и амидов разнообразного строения. Поли-N-винилкапролактам, присутствующий в водном растворе в небольших количествах, проявляет себя как эффективный модельный детектор, фиксирующий изменения состояния водной среды при добавлении в нее указанных органических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение полимера с среднемассовой молекулярной массой (M_W), равной 2.1×10^4, и молекулярно-массовым распределением (M_W/M_n, где M_n – среднечисленная молекулярная масса), равным 3.2, описано в [3]. Концентрация полимера в водном растворе составляла 0.02 моль/л. Значение температуры осаждения $T_{фр}$ определяли визуально по изменению мутности раствора, а при незначительных изменениях величины $T_{фр}$ (менее 1–5°С) эту величину оценивали спектрофотометрически (при $\lambda = 400$ нм) в специальной термостатированной кварцевой ячейке, помещенной в кюветное отделение спектрофотометра СФ-46. Запись турбидиметрической кривой проводили при нагревании раствора со скоростью 0.25 К/мин. Значение $T_{фр} \pm 0.1$°С находили на полувысоте этой кривой. Сравнение двух последних методов позволило оценить ошибку измерения $T_{фр}$ визуальным методом, которая составила ±(0.3–0.5°С) [4].

При исследовании влияния органических добавок на значение $T_{фр}$ раствор после введения органического соединения тщательно перемешивали до полного его растворения. Использовался большой набор соединений амидного ряда, соединения с одной и двумя гидроксильными группами и другие органические вещества.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние соединений с амидной группой на величину $T_{фр}$ полимер-гидратного комплекса. Ранее было показано [4], что температурное поведение фазового перехода "растворение–осаждение" для ПВКЛ при увеличении концентрации неорганических солей в водном растворе оказывается весьма чувствительным к природе вводимой соли. Разнообразный характер этого поведения демонстрирует тот факт, что каждое соединение специфически взаимодействует с молекулами воды в растворе, влияя на концентрационное соот-

ношение формирующихся в объеме нескольких типов ассоциатов. Информация о присутствии молекул того или иного вещества в воде проявляется через регулирование концентрационного соотношения этих типов ассоциатов молекул воды в растворе. Макромолекулы ПВКЛ, имеющие синдиотактическую структуру главной цепи и объемные капролактамные кольца в конформации "кресло", а вследствие этого, и специфическую гидратную оболочку, выступают в качестве высокочувствительного индикатора реализующихся в растворе отношений концентраций указанных ассоциатов.

В связи с обнаружением влияния добавок соли на изменение температуры фазового перехода ПВКЛ представляет не меньший интерес изучение подобного рода эффектов в водной среде при введении в нее органических соединений различной структуры, например, соединений с амидной группой, в которых варьируются заместители у атома азота и карбонильной группы, а также конформационное строение. При этом следует отметить, что все используемые соединения являются хорошими растворителями ПВКЛ. Поэтому можно было ожидать, что при введении амидов в воду эффект влияния их концентрации на величину $T_{фр}$ будет слабо зависимым от строения амидов. Однако картина изменения $T_{фр}$ при введении амидов различного строения в водный раствор ПВКЛ является более сложной, что, как и в случае солей различного строения, указывает на происходящие в водной среде перестройки водородных связей, чувствительные к химическому строению вводимых амидов.

Значения $T_{фр}$ ПВКЛ в водном растворе при различных концентрациях ($c_{орг.\,р}$) для ряда амидов представлены на рис. 1. Видно, что для всех исследованных амидов наблюдается линейная зависимость $T_{фр}$ от $c_{орг.\,р}$. Для проведения сравнительной оценки действия амидов различного строения на $T_{фр}$ был введен фактор стабилизации полимер-гидратного комплекса, γ, (К л)/моль = $dT_{фр}/dc_{орг.\,р}$. Линейная зависимость $T_{фр}$ от $c_{орг.\,р}$ для каждого

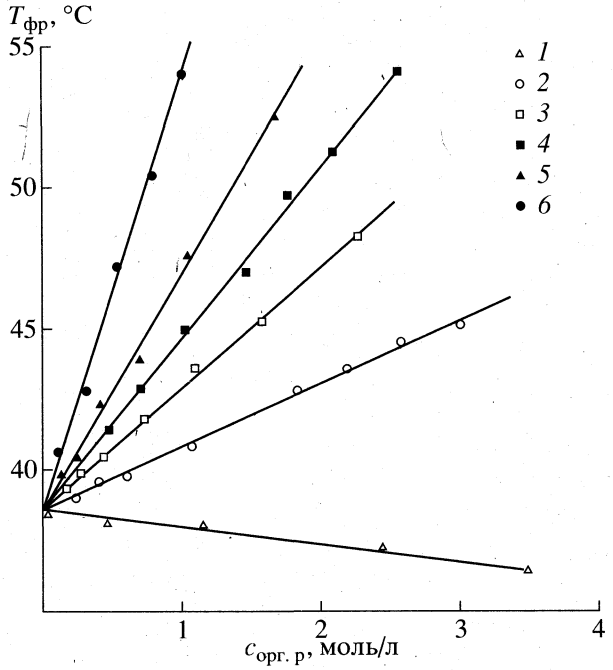


Рис. 1. Влияние концентрации ($c_{орг.\,р}$) амидов в воде на температуру фазового разделения ($T_{фр}$) ПВКЛ-гидратного комплекса: *1*– формамид, *2* – мочевина, *3* – пропионамид, *4* – диметилформамид, *5* – диметилацетамид, *6* – капролактам.

амида означает также постоянство указанного выше коэффициента в исследованном интервале концентраций (от 0 до 3 моль/л) вводимых в раствор амидов. Из данных рис. 1 и табл. 1 можно заключить, что строение заместителей вблизи карбонильной и аминной групп существенным образом отражается на температуре осаждения полимера: чем объемнее заместитель, тем выше значение γ. Введение этих амидов в водный раствор вызывает значительную стабилизацию конформационного состояния полимер-гидратного комплекса, причем капролактам из исследованных амидов вызывает наибольший эффект повышения $T_{фр}$. Амиды с объемными заместителями обладают высокими значениями γ стабилизации поли-

Таблица 1. Влияние строения амидов, введенных в водный раствор, и других циклических органических растворителей на коэффициент стабилизации (γ, (К л)/моль) полимер-гидратного комплекса

Растворитель	γ	Растворитель	γ
Формамид	-0.6 ± 0.1	Мочевина	2.5 ± 0.2
Метилформамид	5.5 ± 0.2	Тетраметилмочевина	15.0 ± 0.5
Диметилформамид	6.3 ± 0.3	Метилпирролидон	13.5 ± 0.5
Ацетамид	4.2 ± 0.2	Капролактам	15.2 ± 0.5
Пропионамид	4.8 ± 0.2	Диоксан	6.8 ± 0.3
Акриламид	4.0 ± 0.2	Морфолин	8.0 ± 0.3
Диметилацетамид	8.3 ± 0.3		

мер-гидратного комплекса в сравнении с незамещенными амидами типа мочевины или формамида (табл. 1). В случае формамида наблюдается даже слабый эффект дестабилизации полимер-гидратного комплекса ($\gamma = -0.6$ (К л)/моль).

Результаты работы [2] подтвердили возможность формирования полимер-гидратного комплекса в случае ПВКЛ, когда две соседние карбонильные группы связываются водородными связями через мостик из двух молекул воды, а еще две молекулы воды взаимодействуют с первыми "мостиковыми" молекулами воды. При этом молекулы воды, находящиеся во втором и более удаленных слоях гидратного комплекса, вносят свой вклад в его стабилизацию. Квантово-химические расчеты показывают, что присоединение дополнительной молекулы воды к атому кислорода "мостиковой" молекулы с образованием водородной связи в большей степени понижает свободную энергию системы (стабилизирует комплекс), нежели в случае, когда молекула воды присоединяется к атому водорода другой "мостиковой" молекулы воды. Поэтому водные ассоциаты, которые стабилизируют выгодное конформационное состояние полимер-гидратного комплекса, выполняют протоно-донорную функцию, т.е. содержат молекулы воды с Н-фрагментом или со свободной ОН-группой. В другом случае, когда ассоциаты дестабилизируют это состояние, они становятся протоно-акцепторными: в них на границах ассоциатов находятся в основном атомы кислорода, а атомы водорода задействованы в системе водородных связей внутри ассоциатов.

Анализ коэффициентов стабилизации при введении в водный раствор амидов с различными заместителями у карбонильной и аминной групп показывает, что введение амидов приводит к значительным структурным изменениям в водной среде, которые отражаются на состоянии гидратного комплекса макромолекул ПВКЛ и проявляются в повышении температуры $T_{фр}$. Действительно, при переходе от формамида к мочевине и другим замещенным формамидам (метилформамид, диметилформамид, диметилацетамид) значение γ растет, указывая на разрушение водных ассоциатов с тетраэдрической структурой в их присутствии и на увеличение количества водных ассоциатов с протоно-донорной функцией.

Ранее нами было обнаружено [4], что среди ряда исследованных солей аналогичным образом действуют на структуру воды роданиды, иодиды и перхлораты. Установлено, что введение иодида до 1.2 моль/л повышает коэффициент самодиффузии молекул воды [5], это указывает на разрушение водных ассоциатов с тетраэдрической структурой, которые присутствовали до введения соли, и появление ассоциатов с протоно-донорной функцией. В этом типе ассоциатов уменьшается число водородных связей, приходящихся на одну молекулу воды. Под воздействием этой соли, возможно, происходит дробление "крупных" ассоциатов, присутствующих в чистой воде, в более дефектные "мелкие" ассоциаты.

Скорее всего, подобная ситуация в воде возникает и при введении амидов, в особенности, амидов с заместителями, имеющими объемное строение. Разрушающее действие молекул амидов на водную структуру растет в ряду: формамид < мочевина < ацетамид = пропионамид < метилформамид < диметилформамид < диметилацетамид < < метилпирролидон < капролактам = тетраметилмочевина. Отсутствие разрушающего влияния (даже стабилизирующий эффект) для формамида на структуру воды, в отличие от всех других изученных амидов, обусловлен тем, что его малые молекулы, по-видимому, хорошо вписываются в тетракоординационную структуру водных ассоциатов и образуют четыре водородные связи с соседними молекулами воды. Дело в том, что молекула формамида, подобно молекуле воды, может выступать как в качестве донора двух водородных связей ($-NH_2$), так и в качестве акцептора двух водородных связей (–C=O). Введение заместителей любого строения в формамидную молекулу, прежде всего, изменяет указанную выше способность к образованию такого вида и числа водородных связей (4 связи) и увеличивает объем амидной молекулы.

Далее следует отметить, что молекулы всех исследованных амидов, включая и формамид, имеют высокие и близкие по величине дипольные моменты (3.8–4.0 D). Амидные растворители также обладают высокой диэлектрической проницаемостью (μ). В рассмотренном ряду амидов значение μ для амидов с протоном у атома азота, например, для метилформамида или метилацетамида ($\mu = 189$), в несколько раз (в 4-5 раз) превышает таковое для амидов с двумя заместителями у атома азота, например, диметилформамида или диметилацетамида ($\mu = 37.8$) [1].

Поэтому обнаруженные нами слабо различающиеся коэффициенты стабилизиации для метилформамида и диметилформамида, равные 5.5 ± 0.2 и 6.3 ± 0.3 соответственно, указывают на то, что диэлектрическая проницаемость (μ) введенного вещества не может выступать в качестве фактора, влияющего на состояние воды при введении соединений с амидной группой. Здесь важно отметить также тот факт, что молекулы, не содержащие амидной группы и имеющие низкий дипольный момент, а именно, молекулы типа диоксана и морфолина (жидкости со значительно более низкими значениями μ), оказывают почти такое же стабилизирующее действие ($\gamma = 6.8$ и 8.0 (К л)/моль соответственно) на конформационное состояние ПВКЛ-гидратного комплекса, как и диметилформамид и диметилацетамид (см. табл. 1).

Этот результат свидетельствует, что важным фактором для проявления разрушающего действия введенных органических молекул исследуемого типа на водные ассоциаты с тетраэдрической структурой является объем молекулы, занимающий определенное пространство между молекулами воды. Необходимым условием, конечно, для такого воздействия является водорастворимость молекул, что определяется присутствием в них нескольких атомов или групп, способствующих включению молекул в сетку водородных связей благодаря образованию водородных связей этих атомов с окружающими их молекулами воды.

Поэтому указанный выше ряд амидов с возрастающей способностью разрушения структуры воды при их введении в водную среду обусловлен, по нашему мнению, объемным эффектом: стоит сравнить значения γ для мочевины (2.8 (К л)/моль) и тетраметилмочевины (15 (К л)/моль) или значения γ для формамида (–0.6 (К л)/моль) и диметилацетамида (8.5 (К л)/моль). Циклическое строение молекулы (капролактам, метилпирролидон или диоксан) является предпочтительным для возмущения структурной организации молекул воды, когда молекула вследствие стерических затруднений не "вписывается" в свободный локальный объем (или "пустотное" пространство [6]) между молекулами воды. Полагаем, что воздействие на водную структуру оказывают объемный размер и пространственная форма (конформационное состояние) молекулы при наличии нескольких групп или атомов, образующих водородные связи с молекулами воды.

Роль гидратной оболочки в этом эффекте, по-видимому, является не столь значительной в сравнении с ролью формы и размера молекулы. Возмущение водной среды с последующим влиянием на гидратную оболочку ПВКЛ при введении, например, капролактама можно обнаружить уже при весьма его малой концентрации (0.01 моль/л) (спектрофотометрический метод измерения позволяет различить оптическую плотность раствора, когда изменения температуры системы составляет 0.1 К), когда на одну молекулу капролактама приходится в среднем до 5000 молекул воды. Эффект влияния молекулы капролактама на ПВКЛ-гидратный комплекс может усилиться только в результате разрушения крупных ассоциатов молекул воды с тетраэдрической структурой, приводящего к увеличению числа более мелких ассоциатов с протоно-донорной функцией. Линейная зависимость $T_{фр}$ от $c_{орг.\,р}$ в исследованном интервале концентраций введенных молекул (до 3 моль/л или 15–17 молекул воды, приходящихся на молекулу органического соединения), когда, возможно, уже наступает перекрывание гидратных оболочек вблизи этих молекул, свидетельствует о слабом их влиянии на ПВКЛ-гидратный комплекс или о малом числе молекул воды, входящих в эти оболочки.

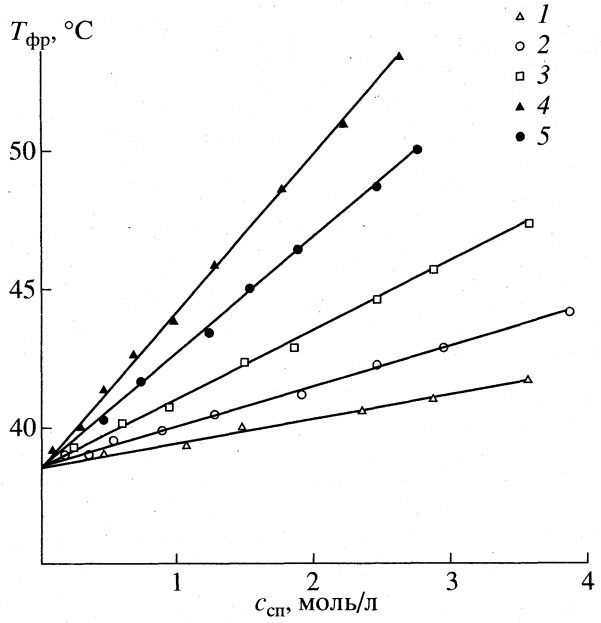


Рис. 2. Влияние концентрации ($c_{сп}$) спирта в воде на температуру фазового разделения ($T_{фр}$) ПВКЛ-гидратного комплекса: *1* – метанол, *2* – этиленгликоль, *3* – 1,2-пропиленгликоль, *4* – 1,4-бутиленгликоль, *5* – 1,3-пропиленгликоль.

Влияние органических соединений с двумя гидроксильными группами на температуру фазового разделения ПВКЛ. Приведенные выше рассуждения о роли размеров и пространственной формы введенных молекул в разрушении первоначальной структуры водных ассоциатов подтверждаются данными, полученными при изучении влияния спиртов с двумя гидроксильными группами на температуру $T_{фр}$ перехода ПВКЛ-гидратного комплекса (рис. 2 и табл. 2). Так, введение в воду этиленгликоля, 1,2-пропиленгликоля, бутиленгликолей различного строения или 1,3-пропиленгликоля способствует повышению его стабильности: в указанном ряду растет коэффициент γ, который рассчитывается из линейной зависимости $T_{фр}$ от $c_{сп}$. Для сравнения, метанол как соедине-

Таблица 2. Влияние природы спирта на стабильность полимер-гидратного комплекса (γ, (К л)/моль)

Спирт	$\gamma \pm 0.2$	Спирт	$\gamma \pm 0.2$
Метанол	0.6	1,4-Бутиленгликоль	4.0
Этиленгликоль	1.3	1,3-Бутиленгликоль	4.0
1,2-Пропиленгликоль	2.2	Глицерин	1.2
1,3-Пропиленгликоль	5.6		

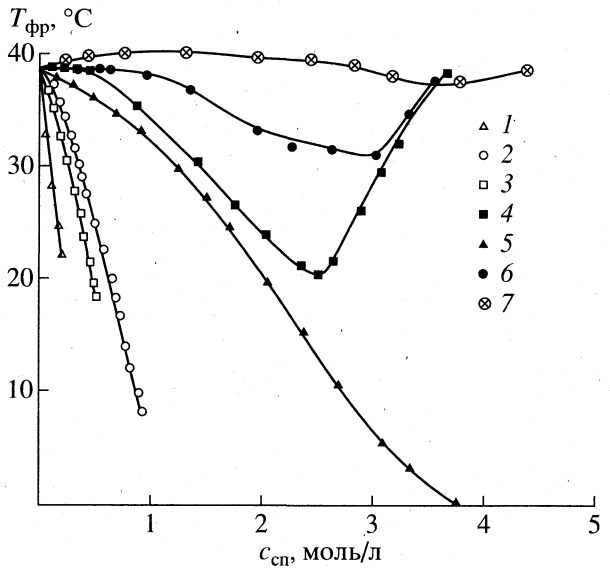


Рис. 3. Влияние концентрации ($c_{сп}$) спирта в воде на температуру фазового разделения ($T_{фр}$) ПВКЛ-гидратного комплекса: *1* – амиловый, *2* – бутиловый, *3* – изобутиловый, *4* – пропиловый, *5* – *трет*-бутиловый, *6* – изопропиловый, *7* – этиловый.

ние с одной гидроксильной группой обладает самым слабым среди рассмотренных спиртов стабилизирующим эффектом ($\gamma = 0.6$ (К л)/моль).

Интересно, что максимальный эффект стабилизации наблюдается для наиболее объемной молекулы – 1,3-пропиленгликоля. Возможно, его размеры несколько превышают таковые для 1,4- или 1,3-бутиленгликоля и в большей степени превосходят радиус этиленгликоля. Известно [7], что пропан, $d_V = 0.43$ нм, имеет значительный вандер-ваальсовый диаметр (средний диаметр, рассчитанный для сферы с объемом, равным молекулярному объему), равный таковому для бутана (0.43 нм) и превышающий соответствующие величины для этана (0.39 нм) и метана (0.38 нм).

При введении в воду рассматриваемых гликолей, содержащих короткие углеводородные фрагменты (до 4 углеродных атомов и две ОН-группы с разных концов), в среде, вероятно, происходят явления, сходные с теми, которые возникают в случае добавления амидов. Присутствие двух гидроксильных групп, взаимодействующих с молекулами воды, позволяет внедряться молекуле спирта в сетку водородных связей, что вызывает распад крупных водных ассоциатов на более мелкие с меньшим числом водородных связей.

Влияние спиртов с одной гидроксильной группой на величину $T_{фр}$. При внедрении в рассматриваемую водную среду соединений с одной ОН-группой наблюдаются явления другого характера. Все полученные зависимости $T_{фр}$ от концентрации этанола, пропанола, изопропанола и бутиловых спиртов различного строения (рис. 3), в отличие от соответствующих зависимостей для метанола и других спиртов с двумя ОН-группами (рис. 2), оказываются нелинейными и располагаются в области температур, не превосходящих величину $T_{фр}$ для ПВКЛ в чистой воде. Снижение $T_{фр}$ ПВКЛ в смеси двух "хороших" растворителей (вода + спирт с одной группой ОН) при определенных концентрационных соотношениях означает, что такая смесь становится дестабилизатором конформационного состояния полимер-гидратного комплекса. Это обусловливается изменением структуры водных ассоциатов под влиянием введенных молекул, в которых один фрагмент (ОН-группа) образует водородные связи с молекулами воды, а другой – алифатический фрагмент практически не взаимодействует с полярными молекулами воды. Причем, дестабилизирующий эффект молекул спиртов на конформационное состояние ПВКЛ, как следует из наших представлений о структуре ПВКЛ-гидратного комплекса, возникает из-за формирования нового типа ассоциатов с протоно-акцепторной функцией, т.е. ассоциатов с более прочными водородными связями, чем водородные связи "мостиковых" молекул воды в полимерной цепи.

Видно, что короткие алифатические фрагменты, а именно, метильная (метанол) (рис. 2) и, особенно, этильная (этанол) группы (рис. 3), оказывают слабое влияние на изменение $T_{фр}$ и, следовательно, на структуру воды. Введение метанола вызывает даже незначительное повышение $T_{фр}$, указывая на то, что эти молекулы оказывают слабое разрушающее действие на водные ассоциаты с тетраэдрической структурой. Однако из всех изученных спиртов (рис. 3) наименьший эффект на ПВКЛ-гидратный комплекс оказывает этанол, для которого в широком интервале концентрации (от 0 до 4.5 моль/л) наблюдается слабо осциллирующая зависимость $T_{фр}$ от $c_{сп}$ с весьма малыми отклонениями от исходного значения $T_{фр}$ (0.9 К при 1.2 моль/л и –0.6 К при 4.0 моль/л) (рис. 3). И только в области высоких концентраций ($c_{сп} > 4.5$ моль/л) значение $T_{фр}$ начинает повышаться, что свидетельствует о стабилизации конформационного состояния полимерного комплекса.

В то же время переход к пропанолу, т.е. при добавлении всего одного углеродного атома к этанольной молекуле, приводит к существенно бóльшим, чем в случае метанола и этанола, изменениям $T_{фр}$ при увеличении концентрации спирта (рис. 3). При увеличении $c_{сп}$ от нуля до 3.7 моль/л температура фазового разделения падает не линейно с 38.3 до 0°С. При более высоких концентрациях ($c_{сп} > 5$ моль/л), как было показано ранее [8], температура $T_{фр}$ начинает повышаться, что может быть связано с прямым взаимодействием молекул пропанола с фрагментами полимерной цепи по-

средством дисперсионных взаимодействий и формированием водородных связей R–OH…O=C–, которые начинают действовать как хороший растворитель ПВКЛ-макромолекул.

Дальнейшее увеличение числа углеродных атомов в алифатическом фрагменте до C_4 (бутанол и изобутанол) и C_5 (изоамиловый спирт) приводит к тому, что при введении меньших количеств спирта наблюдается более сильное снижение $T_{фр}$, чем в случае пропанола, это характеризует значительные изменения в структуре водных ассоциатов. Так, в случае изобутанола так же, как и бутанола, значение $T_{фр}$ падает от 38.3 до 8.5°C при введении 1 моль/л спирта (рис. 3).

Для обсуждения роли структурной реорганизации водных ассоциатов в присутствии спиртов и ее влияния на конформационное состояние полимер-гидратного комплекса особый интерес представляет зависимость $T_{фр}$ от $c_{сп}$ в случае *трет*-бутанола с минимумом значения $T_{фр} = 20$°C при $c_{сп} = 2.6$–2.7 моль/л (6 мол. % спирта в воде). При этой концентрации обнаруживается максимальная стабилизация конформационного состояния полимерного комплекса. Оказалось, что эта концентрация *трет*-бутанола в воде, установленная нами с применением ПВКЛ как детектора для определения структурных изменений, точно соответствует таковой (6 мол. %) в воде, когда имеет место максимальное структурирование молекул воды, установленное другими физико-химическими методами [9, 10].

Методом ЯМР-релаксации были изучены времена T_1 спин-решеточной релаксации групп CH_3 и OH в смеси вода–*трет*-бутанол в широком интервале составов [9, 10]. В области малых концентраций спирта в водном растворе (до 0.06–0.07 мол. доли или 2.6–2.7 моль/л) наблюдается резкое снижение T_1 для групп OH в сравнении со значением T_1 в чистой воде (в 4 раза, $T_1 = 12$ с для чистой воды и $T_1 = 3$ с для указанной выше смеси при 20°C), что указывает на значительное уменьшение подвижности молекул воды. Дальнейшее увеличение $c_{сп}$ оказывает слабое влияние на подвижность как молекул воды, так и спирта. Установлено, что зависимость энергии активации переориентации молекул воды от концентрации *трет*-бутанола, найденная из температурной зависимости T_1 сигналов групп OH, имеет экстремальный характер с максимальным значением $E_a = 39.8$ кДж/моль как раз при $c_{сп} = 2.6$–2.7 моль/л. Для этой же концентрации в интервале $c_{сп}$ от нуля до 5.8 моль/л обнаруживается максимальное значение энергии активации переориентации CH_3-групп спирта ($\Delta E_a = 20$ кДж/моль) [10]. При повышении $c_{сп}$ от 2.6 до 5.8 моль/л величина ΔE_a для молекул воды падает с 39.8 до 22 кДж/моль, что объясняется дестабилизацией водных структур при введении молекул спирта в водную среду.

Другим свидетельством значительных изменений свойств водных ассоциатов в присутствии *трет*-бутанола является то, что именно при этой концентрации (2.6–2.7 моль/л) наблюдается максимальная основность растворителя, установленная по наибольшему слабопольному сдвигу протонов в спектре ЯМР ^1H хлороформа как зонда на кислотно-основные свойства водного раствора [11]. Другими словами, *трет*-бутанол до указанной концентрации вызывает значительное структурирование молекул воды (с превращением мелких ассоциатов в более крупные), что влечет за собой образование водных ассоциатов с прочными водородными связями.

Такой же эффект характерен для всех спиртов с числом углеродных атомов больше двух. Такие алкильные фрагменты, не "вмещающиеся" в пустоты водных ассоциатов, не взаимодействуют с молекулами воды и снижают локальную диэлектрическую проницаемость, способствуя объединению мелких ассоциатов в водной среде в более крупные с реализацией большего числа водородных связей в таких ассоциатах. При этом процесс объединения сопровождается вытеснением на границу между крупными ассоциатами неполярных молекул, которые, вероятно, также начинают ассоциировать, формируя неполярные области (гидрофобный эффект). Все это должно приводить к увеличению энергии активации переориентации как молекул воды в таких ассоциатах, так и алкильных фрагментов (их данных ЯМР для *трет*-бутанола [10]). Рост длины алкильной группы вызывает дальнейшее усиление описываемых процессов структурирования как для молекул воды, так и для неполярных фрагментов спирта в связи со снижением локальной диэлектрической проницаемости и увеличением пространственного объема в водной среде, где это снижение происходит. Так, уже при относительно невысокой концентрации $c_{сп}$ молекулы с четырьмя углеродными атомами теряют растворимость в воде (1.25 моль/л для бутанола и 1.14 моль/л для изобутанола): при указанных условиях они переходят в отдельную фазу.

Другая интересная информация о структуре водных ассоциатов, в частности, о средних размерах свободных локальных объемов ("пустотном" пространстве) в ассоциатах из молекул воды при 38°C, может быть получена при рассмотрении зависимостей $T_{фр}$ от $c_{сп}$ в случае этанола, пропанола и изопропанола (рис. 3), когда в воде присутствует малое количество вещества. Как при низкой концентрации спирта (до 1 моль/л), так и при более высоких концентрациях (до 4–5 моль/л) этанол оказывает наименьшее влияние на структуру воды (рис. 3). По нашему мнению, такое слабое воздействие этанола может быть объяснено тем, что этильный фрагмент входит в пустотные полости водных ассоциатов, размер которых бли-

зок к размеру этильной группы, а гидроксильная группа становится поверхностным фрагментом водных ассоциатов, участвуя в образовании водородных связей с молекулами воды. Другими словами, вхождение молекул этанола в водную среду приводит к весьма незначительным возмущениям сетки водородных связей и слабым структурным изменениям в водных ассоциатах по сравнению с их структурой в чистой воде при рассматриваемой температуре. В этом случае можно оценить число молекул воды, которые организуют одну пустотную локальную область, занимаемую этильной группой. Тот факт, что значение $T_{фр}$ комплекса при $c_{сп} = 4.5$ моль/л совпадает со значением $T_{фр}$ в чистой воде, позволяет рассчитать это число, которое оказывается равным 9.1.

Тот факт, что пропанол резко снижает значение $T_{фр}$ уже при малых введенных концентрациях, указывает на то, что пропильная группа не может встроиться в размер полостей рассматриваемых водных ассоциатов с тетраэдрическим расположением молекул воды. Можно полагать, что размер пропильного фрагмента уже превышает средний размер свободных локальных областей в ассоциатах, в которые могут входить только метильный или этильный фрагменты. При сравнении величин радиуса (r_a) молекул метанола (0.215 нм), этанола (0.25 нм) и пропанола (0.285 нм), рассчитанные как радиус сферы с площадью поверхности, равной площади поверхности соответствующей спиртовой молекулы [12], можно заключить, что значение радиуса этильной группы в молекуле этанола будет составлять ~0.23 нм, поскольку оно должно быть несколько больше радиуса метанола и меньше радиуса этанола. Отсюда следует, что средний диаметр свободных локальных объемов в водной среде, преимущественно содержащих тетраэдрические ассоциаты из молекул воды, при 38°С будет составлять ~0.46 нм. В связи с этой оценкой стоит отметить экспериментальные данные по образованию соединений "включения" – газогидратов атомов ксенона в воде при невысоких давлениях (0.1–0.5 МПа) и 5°С [13]. Атомы ксенона легко включаются в полости ассоциатов из молекул воды, стабилизируя водную структуру вокруг себя таким образом, что в системе появляется твердая фаза. Это может происходить именно потому, что их диаметр (0.44 нм [14]) не превышает диаметр пустот внутри ассоциатов.

Пропильная и бутильная, а также более длинные алкильные группы, молекулярные размеры которых превышают размеры пустот в ассоциатах чистой "невозмущенной воды", с помощью своей ОН-группы в исследованном интервале концентраций инициируют новое состояние водной среды. При объединении мелких ассоциатов в крупные в присутствии этих молекул создаются условия для вовлечения все большего числа молекул воды в структуры с тетраэдрическим расположением, в которых возможно образование большего числа водородных связей по сравнению с чистой водой при данной температуре. В то же время происходит формирование полостей большего размера, в которые уже помещаются объемные алкильные фрагменты. Причем, как следует из вышесказанного, структурирование сопровождается появлением более сильных водородных связей, чем в ассоциатах в чистой воде. Удивительно, что в такое структурирование включаются не только ближайшие к неполярным группам молекулы воды, но и довольно удаленные. Так, в случае изоамилового спирта изменения величины $T_{фр}$ становятся заметными (спектрофотометрический метод) уже при $c_{сп} \approx 0.02$–0.03 моль/л, когда на одну молекулу спирта приходится ~2000 молекул воды.

Следует обратить внимание на тот факт, что при увеличении концентрации изопропанола и *трет*-бутанола в воде с ПВКЛ от нуля до 0.5 моль/л (рис. 3) отсутствует влияние введенного вещества на $T_{фр}$. Здесь, как и в случае этанола, можно предположить, что в ассоциатах чистой воды при 38°С присутствуют еще свободные локальные области (пустоты) с несколько большим средним диаметром по сравнению с соответствующим диаметром (0.46 нм) пустот, которые могут заполняться этильной группой этанола, но с меньшим диаметром, чем диаметр пропильной группы, которая не помещается в пустотах ассоциатов (приблизительно 0.50–0.53 нм). Однако их количество (0.5 моль/л) в общем объеме воды незначительно и составляет ~1% от общего объема жидкости при 38°С.

Таким образом, ПВКЛ-гидратный комплекс может выступать в качестве индикатора различного типа состояний водного раствора при введении не только солей [4], но и водорастворимых органических соединений с функциональными группами, взаимодействующими с молекулами воды. Благодаря использованию этого комплекса удалось выявить объемные эффекты амидов и гликолей на структуру воды, вызывающие разрушение крупных ассоциатов с тетраэдрическим расположением молекул воды и образование более мелких ассоциатов с протоно-донорными свойствами. Были оценены средние размеры свободных локальных областей в ассоциатах в чистой воде при 38°С и показана роль длины алкильных заместителей спиртовых молекул в формировании другого типа объемных ассоциатов с большими размерами пустот и преимущественным тетраэдрическим расположением молекул, обладающих протоно-акцепторной функцией.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта 96-15-97608).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kirsh Yu.E.* Water-Soluble Poly-N-Vinylamides: synthesis and physico-chemical properties. Chichester: John Wiley & Sons, 1998. P. 233.
2. *Януль Н.А., Землянова О.Ю., Калниньш К.К., Кирш Ю.Э.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1857.
3. *Кирш Ю.Э., Януль Н.А., Бакеева И.В. и др.* // Там же. 1998. Т. 72. № 11.
4. *Кирш Ю.Э., Януль Н.А., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф.* // Там же. 1999. Т. 73. № 2.
5. *Загайнов В.М.* Дис. ... канд. хим. наук. Йошкар-Ола: Марийский государственный педагогический институт им. Н.К. Крупской, 1996.
6. *Яшкичев В.И.* Вода, движение молекул, структура, межфазные процессы и отклик на внешнее воздействие. М.: АГАР, 1996. 86 с.
7. *Breck D.W.* Zeolite molecular sieves. Structure, Chemistry and Use. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1974. Ch. 8.
8. *Кирш Ю.Э., Крылов А.В., Белова Т.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1403.
9. *Родин В.В., Исангалин Ф.Ш., Волков В.Я.* // Химия и технология воды. 1980. Т. 2. № 6. С. 505.
10. *Родин В.В.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 1997.
11. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. С. 712.
12. *Lloyd D.R., Meluch T.* Materials Science of Synthetic Membranes. ACS Symposium Series 269. Washington. D.C., 1985. P. 48.
13. *Родин В.В., Архангельский А.И., Исангалин Ф.Ш., Волков В.Я.* // Криобиология и криомедицина. 1984. Вып. 14. С. 8.
14. *Некрасов Б.В.* Курс общей химии. М.: Госхимиздат, 1962.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 494–499

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.782:529.213

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АМОРФИЗАЦИИ УГЛЕРОДА И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

© 1999 г. В. А. Полухин, Е. А. Кибанова

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

Поступила в редакцию 30.09.97 г.

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования процесса аморфизации углерода сверхбыстрым охлаждением расплава, а также динамики фрагментарного разрушения фуллерена C_{60} при разной интенсивности нагрева. Проведен статистико-геометрический анализ изменения микроструктуры, типов координационных группировок, частотных характеристик моделируемых состояний в зависимости от температуры. Показано, что стадии фрагментированного разрушения фуллерена C_{60} определяются интенсивностью разогрева молекулы.

Несмотря на гипотетические предположения астрофизиков о существовании необычных глобулярных структур углерода вне Земли, считалось, что углерод в реальности может образовывать две кристаллические структуры – алмаз и графит. Позднее была обнаружена способность углерода к образованию необычной аморфной структуры, а затем открыты фуллерены – новое состояние углерода с молекулами-сфероидами (1985 г.), что подтвердило гипотезу астрофизиков. Кроме того, углерод может находиться в жидком металлическом состоянии с довольно высокой электропроводностью.

Однако крайне ограниченная экспериментальная база данных по жидкому и переохлажденному металлическому углероду и противоречивость результатов теоретических моделей определяют актуальность проведения интенсивных компьютерных экспериментов – молекулярно-динамического моделирования, которое в настоящее время при известных потенциалах межчастичного взаимодействия может в какой-то мере восполнить недостаточную информацию. Достоверность результатов компьютерного моделирования благодаря прогрессу вычислительной техники зависит, прежде всего, от адекватности описания межчастичного взаимодействия. В развитии новых подходов при оценке потенциалов необходим анализ уже накопленного ранее опыта [1–3].

Специфика рассмотрения систем с ковалентным типом связи требует разработки таких потенциалов, которые могли бы обеспечить высокую точность воспроизведения энергии и свойств в расчетах различных полиморфных структур. При этом потенциалы должны естественным образом включать зависимость порядка связи от локального окружения, присущего системам с ковалентными связями. Квантово-механический расчет потенциалов для систем из атомов с незаполненными оболочками, каковыми являются элементы IV группы, достаточно сложен. В кристаллическом состоянии элементы этой группы имеют тенденцию образовывать структуры по типу алмаза, как результат действий ковалентных сил связи. Концепция парного взаимодействия в системах ковалентных связей является грубым приближением, если речь идет о моделировании динамики движения атомов, релаксационных процессов, формировании ближнего порядка, кластеринга. Пары углерода состоят из ковалентных кластеров C_4, а также цепочечных структур C_m ($m \leq 7$).

При охлаждении жидкого углерода фракция ковалентных кластеров растет, поэтому появляется необходимость учета в потенциале дополнительно угловой зависимости, т.е. использовать в компьютерной модели потенциалы типа Стиллинджера–Вебера [1] или Терсоффа [3]. Естественно, вклад в диффузию кластерных группировок и отдельных ионов C^{4+} различается в несколько раз. Наиболее успешные расчеты с помощью параметризованного потенциала Стиллинджера–Вебера, учитывающего специфику ковалентных связей, выполнены для кремния [4]. Этот же подход был применен и в отношении другой системы с ковалентным типом взаимодействия – для построения потенциала взаимодействия в германии [5]. При моделировании структуры с ковалентным типом связи этот потенциал корректно описывает не энергию системы, что в разумном приближении может быть выполнено с помощью парного потенциала, а направленность связей и углы между ними.

Полный набор констант потенциальной функции Стиллинджера–Вебера, получаемых параметризацией квантово-механических расчетов Хартри–Фока, для углерода взят из работы [2]. Предложенный потенциал проверялся на соответствие изменения рассчитываемых силовых констант

связи C–C при растяжении и тангенциальной деформации в пределах 5%, а также частотных характеристик экспериментальным данным [6] для неопентана, циклогексана и алмаза. При этом равновесное значение длины связи двухатомной молекулы C_2 оценивалось величиной 0.1216 нм, а соответствующая этой связи частота составляла 1855 $см^{-1}$. Отметим, что энергия, рассчитанная на одну связь нашей молекулярно-динамической ячейки из 64 атомов углерода, составляла 3.21 эВ с учетом парных и трехчастичных вкладов потенциала Стиллинджера–Вебера (T = 0 K, ρ = 3.52 г/$см^3$).

АМОРФИЗАЦИЯ УГЛЕРОДА ЗАКАЛКОЙ РАСПЛАВА

Термическая эволюция алмаза, плавление с последующей закалкой расплава быстрым охлаждением моделировалась методом молекулярной динамики с потенциалом Стиллинджера–Вебера. Исходная базовая модель представляла собой фрагмент простой кубической ячейки из 64 атомов (период a = 0.357 нм, T = 20°C). Граничные условия – периодические, временной шаг интегрирования составлял 1.0×10^{-3} пс для высокотемпературных состояний (свыше 3000 K) и 2.0×10^{-3} для $T < 3000$ K.

После перегрева системы до 7000 K, плавления и поэтапного охлаждения до 5000 K с интервалом в 100 K проводился статистико-геометрический анализ структуры полученных состояний, а также рассчитывались динамические характеристики, электросопротивление. Установлено, что для расплава с макроскопической плотностью 1.9 г/$см^3$ характерно преобладание трех типов структурных конфигураций – цепочечных фрагментов, включающих до 10 атомов (свыше 30%), тетраэдрических группировок 15%, а также около 50% n-членных колец ($n \leq 11$) и цепочечных ветвлений. Связи идентифицировались в соответствии с 20%-ным критерием, учитывающим влияние тепловых флуктуаций на метрику связей идеальной структуры алмаза.

Статистическое координационное число z_0, определяемое площадью под кривой функции радиального распределения (ФРР), до расстояний R = 0.2 нм в интервале температур от 7000 до 5000 K менялось с 2.7 до 3.0, что существенно ниже, чем в жидких кремнии и германии (6–7) в металлах (10–12). Более детально структуру расплава характеризует статистика локальных координаций. Так, атомы углерода с координацией первой оболочки соседей, равной 4, могут быть только условно классифицированы как sp^3-узлы состояний алмаза ввиду значительных отклонений средних значений длин связей и углов в тетраэдрических конфигурациях. Точно так же трехкоординационные узлы отдаленно напоминают sp^2-состояния графита, а двухкоординационные – sp-карбина.

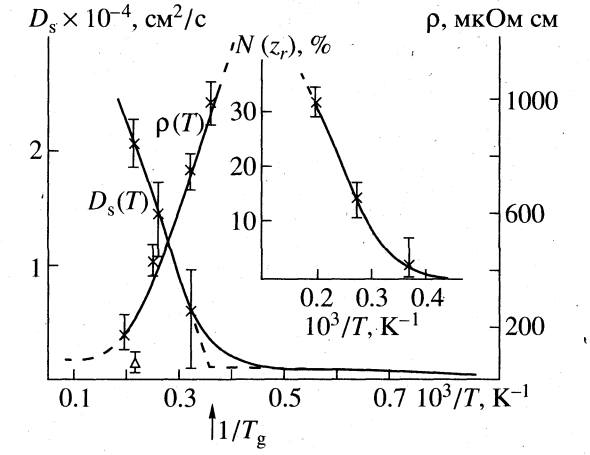


Рис. 1. Коэффициент самодиффузии $D_s(10^{-4}$ $см^2/с)$, электросопротивление ρ (мкОм см), статистический вес $N(z_2)$ координационного числа $z_2 = 2$ (%, график на вставке), рассчитанные методом молекулярной динамики как функции температуры при закалке расплава углерода. Стрелкой отмечена предполагаемая температура стеклования. Треугольник, отвечающий температуре T = 4550 K – экспериментальное значение электросопротивления (Хереманс и др. [8]). Вертикальные отрезки характеризуют статистическую точность (усреднение) рассчитанных значений.

Исходя из моделируемых функций распределения ($S(k)$-Фурье-образа ФРР), а также известного нелокального псевдопотенциала углерода по известной формуле Фабера–Займана [7] рассчитывалось электросопротивление расплава (рис. 1). Значение электросопротивления при T = 5000 K составляло около 100 ± 50 мкОм см, что типично для жидких металлов и несколько выше экспериментального, найденного Херемансом с коллегами, 30–70 мкОм см [8]. Следует учесть метастабильный характер состояний, моделируемых методом молекулярной динамики (МД), и значительные флуктуации давления в столь малом NVT-ансамбле, что может существенно повлиять на результаты оценки электросопротивления [9].

Диффузионную активность анализировали двумя методами – через расчет среднеквадратичного смещения $\langle \Delta \mathbf{R}(t) \rangle^2$ и $Z(t)$ – автокорреляционную функцию скоростей (АФС)

$$\langle \Delta R^2 \rangle = \left(\frac{1}{N}\right) \sum [\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(0)]^2, \qquad (1)$$

$$Z(t) = \sum [\mathbf{v}_i(t_0 - t)\mathbf{v}_i(t_0)] / \sum (\mathbf{v}_i(t_0))^2, \qquad (2)$$

где $\mathbf{R}_i$ – радиус-векторы местоположения атомов, $\mathbf{v}_i$ – векторы скорости (i = 1, ..., N). По функции $Z(t)$ рассчитывается спектр частот (ω) системы

$$Z(\omega) = \frac{k_Б T}{2m} \int_0^\infty Z(t) \cos \omega t dt, \qquad (3)$$

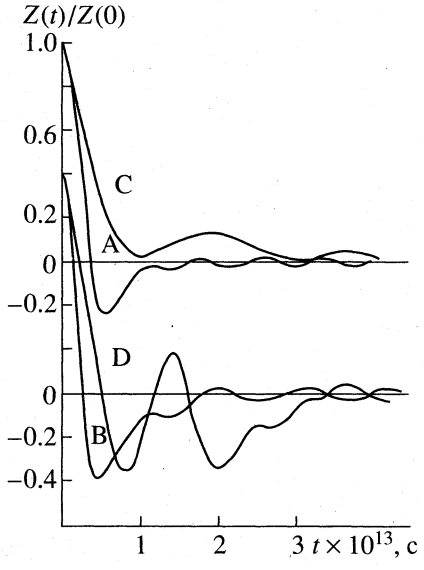


Рис. 2. Рассчитанные для МД-моделей автокорреляционные функции скоростей жидкого состояния алюминия (A), углерода (C) вблизи $T_{пл}$, а также аморфного состояния алюминия (B), углерода (D) при $T = 300$ K.

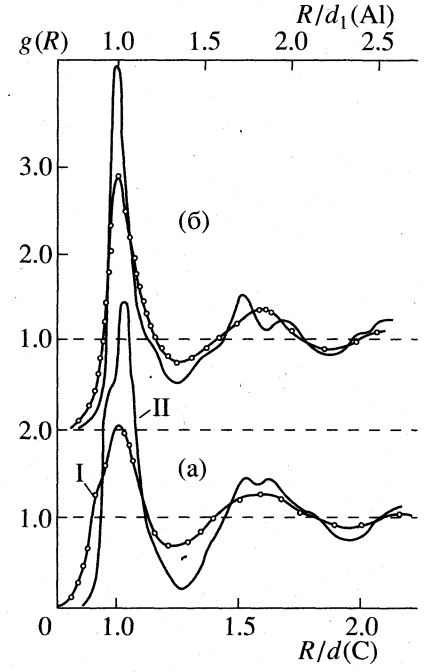


Рис. 3. Рассчитанные методом молекулярной динамики в зависимости от расстояния R функции радиального распределения $g(R)$ атомов углерода (а) и алюминия (б): I – жидкое, II – аморфное состояния; d_1 – межатомное расстояние, $T = 300$ K.

при этом коэффициент самодиффузии D_s непосредственно равен значению нормированной таким образом спектральной функции при $\omega = 0$

$$D_s = Z(\omega = 0).$$

Так, рассчитанный через среднеквадратичное смещение коэффициент самодиффузии при этой температуре составлял (рис. 1)

$$D_s = 2.1 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Автокорреляционная функция скоростей помимо информации об индивидуальной динамике атомов содержит таковую и о кооперативном движении. В случае броуновского движения функция $Z(t)$ просто монотонно убывает. Однако для C, так же как и для жидких полупроводников Ge и Si, на монотонную диффузионную составляющую $Z(t)$ накладывается осциллирующая составляющая с периодом осцилляций около 2.07×10^{-13} с (рис. 2). При этом практически вся кривая лежит выше оси абсцисс, что резко контрастирует не только с поведением функций $Z(t)$ жидких металлов (Al, Na, K, Fe), но и плотных моноатомных жидкостей, таких как инертные газы (Ar, Kr), где $Z(t)$ уже на первой осцилляции заходит в отрицательную область [10] (см. кривую A на рис. 2 для сравнения). Столь существенное различие в поведении функции $Z(t)$ может быть объяснено тем, что в жидких металлах и сжиженных инертных газах поступательное движение атомов блокируется плотным окружением координационной оболочки атомов – ближайших соседей ($z < 12$), и высока вероятность многократного возвратного рассеяния импульса. В то время как в системе углерода с низкокоординационным ближним порядком ($z < 4$) и жесткими ковалентными связями, описываемыми потенциалом Стиллинджера–Вебера, для поступательного движения атомов характерны тангенциальные участки индивидуальных траекторий с орбитальным огибанием "центров", с наиболее сильными связями.

При быстром охлаждении жидкого углерода от 5000 до 3000 K он все еще остается переохлажденным жидким металлом. Структурные функции при этом претерпевают несущественные изменения – происходит возрастание амплитуд и симметризация первого и вторых пиков ФРР (рис. 3), а значение координационного числа возрастает до величины 3.5 при существенном уменьшении доли более высоких координаций. Полученное состояние, несмотря на четырехкратное падение коэффициента диффузии в сравнении с таковым вблизи $T_{пл}$ (рис. 1), все еще может характеризоваться как жидкий металл, к описанию которого приемлемы законы классической механики ($T \gg \theta_D/3$). Более существенные изменения в структуре происходят при дальнейшем понижении температуры ($T < 3000$ K). Отметим, что отношение $3000 \text{ K}/T_{пл} \sim 0.6$ можно считать относительной температурой стеклования.

При последующем охлаждении в интервале 3000–2500 K идет изменение характера координации до практически полного исчезновения низкокоординационных группировок (координации 2 с

длиной связи 0.25 нм и энергией в 0.294 а. е.) и частичной потери металлических свойств: резкое увеличение электросопротивления свыше 1000 ± 50 мкОм см (рис. 1).

Можно дать объяснение сохранению преимущественно металлической связи в сильно переохлажденных системах IV группы. Так, при температурах выше $T_{пл}$ только часть связей имеют ковалентный характер: 13% составляют узлы с координацией, близкой 3, а 25% – узлы с координацией, равной 4, и связями короче ковалентных с тетраэдрическими углами. Для этих связей характерно сосредоточение заряда ближе к середине их длин, в отличие от равномерного сферического распределения заряда. Естественно, если в системе наблюдаются сильные флуктуации координации в масштабах, сопоставимых с характерным временем диффузии, то ковалентные связи будут нарушены. При снижении диффузионной подвижности атомов будет происходить образование ковалентных связей и их сохранение в отсутствие возмущающего диффузионного движения с дальнейшей реализацией перехода от металла к полупроводнику.

Дальнейшее снижение температуры характеризовалось резким падением диффузионной подвижности ($D_s \sim 3.2 \times 10^{-7}$ см^2/с при $T = 300$ K), а также перераспределением локальных координаций. При этом статистические веса координаций, близких к 4, в a-фазах не должны являться ключевым моментом. Однако доля тетраэдрических координаций (углов между образующими их связями) в любом случае не может быть ниже 40%. Именно доля тетраэдрических углов между связями должна быть ключевой характеристикой аморфной структуры углерода (a-C). Между структурами a-Ge и a-Si гораздо больше взаимного сходства, тогда как аморфный углерод обладает рядом отличительных особенностей.

Моделируемая ФРР структуры a-C свидетельствует о значительных искажениях алмазоподобной тетраэдрической "сетки" связей. При этом наблюдается явная тенденция к образованию планарных кольцевых структур, отвечающих углу $\theta \sim 120°$. С помощью анализа электронной структуры можно объяснить очень малую долю вкладов в угловых распределениях a-C, a-Si, a-Ge от плотноупакованных координаций (по типу твердых сфер). Атомные координации состояния при 300 K имели тенденцию образования гексагональных кольцевых структур, при этом число центров с координацией 3 составляло около 80%, и с координацией 4 – 20%. Тест на "ближайших соседей" выполнялся как на основе статистической геометрии многогранников Вороного, так и с помощью дистанционного критерия R_{max}, соответствующего расстоянию до первого минимума функции радиального распределения, $R = 0.2$ нм.

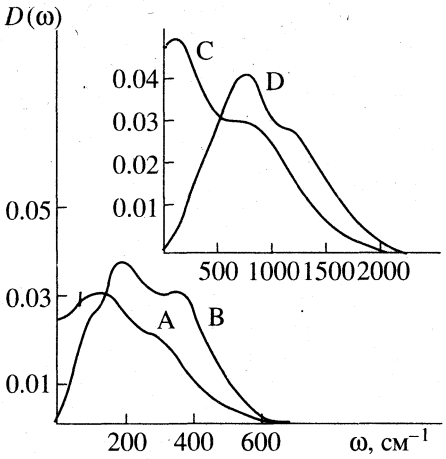


Рис. 4. Спектры частот, как Фурье-образы соответствующих АФС, изображенных на рис. 2, жидких алюминия (A), углерода (C), аморфного алюминия (B), углерода (D).

Атомы с трехкоординационной конфигурацией ближайших соседей могут быть классифицированы в a-C при 300 K как почти идеальные sp^2-узлы. Средние значения длины связей для них, определяемые расстоянием до первого максимума их парциальной ФРР, в точности соответствует таковому значению для графита при $T = 0$, а средний угол между связями близок 120° в графите. Атомы с координацией, равной 4, представляют собой sp^3-узлы искаженных тетраэдрических координаций.

Помимо низкочастотных мод, соответствующих рассмотренному диффузионному движению, спектр $Z(\omega)$ имеет побочный неупругий пик (рис. 4, кривая C) в области частот 680~870 см$^{-1}$ (280~350 см$^{-1}$ в жидком Al – кривая A), который может быть соотнесен с продольными модами в кристаллическом и аморфном состояниях: в области частот для аморфного углерода 1100~1233 см$^{-1}$, а аморфного алюминия 350~420 см$^{-1}$ (соответственно кривые D и B на рис. 4). Вывод о связи этих мод с продольными колебаниями плотности сделан на основании диффузионной модели [11], построенной для описания динамики разупорядоченных жидких и аморфных состояний. Отметим, что соответствующий пик рамановского спектра алмаза соответствует частоте 1332 см$^{-1}$ [12] (растяжению и сжатию связей в пятиугольниках C_{60} – частота 1469 см$^{-1}$, согласно данным [13]; МД-расчет с потенциалом Стиллинджера–Вебера определяет частоты для двойных и одинарных связей соответственно значениями 1500 и 500 см$^{-1}$ [14]). Следует обратить внимание на то, что жесткость углов между связями значительно меньше в системах металлической связи (кривые A и B на рис. 2), и, следовательно, сдвиговые моды демпфированы (затухают в более значительной степени, чем

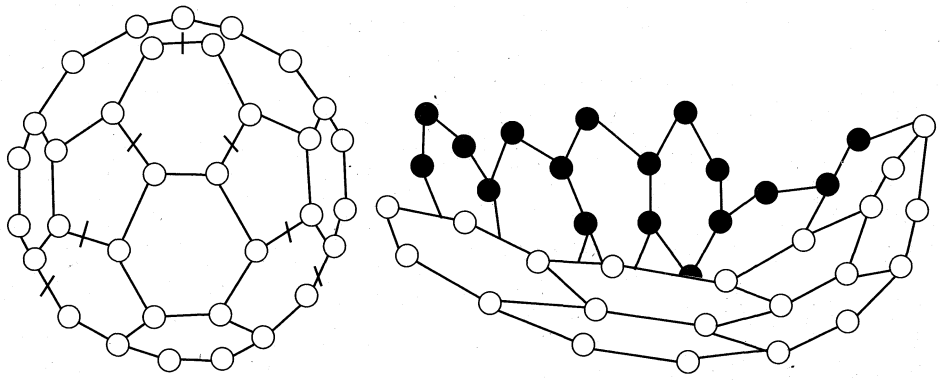


Рис. 5. Иллюстрация, характеризующая начальную стадию разрушения фуллерена C_{60} (а) с развертыванием в искаженный фрагмент гексагональной решетки (б) и разрывом одинарных связей в пятиугольниках (места предполагаемых разрывов отмечены), интенсивность нагрева не выше 5.0×10^{-4} K/Δt.

коллективные флуктуации плотности). Сравнение с вышеописанным спектром аморфных металлов дает основание для вывода, что в структуре аморфного углерода имеется упорядочение, присущее кристаллическому состоянию и отражает более высокую степень упорядочения в аморфном состоянии по сравнению с флюидной фазой.

ЭНЕРГЕТИКА РАЗРУШЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА ПРИ НАГРЕВЕ

Молекула фуллерена условно представляет собой многогранник – сфероид с шестьюдесятью вершинками-атомами, 20 шестиугольными и 12 пятиугольными гранями, рис. 5. При моделировании фуллерена C_{60} мы ограничились задачей смоделировать его термическую и структурную эволюцию, а также процесс разрушения при нагреве. Формирование начальной или исходной конфигурации фуллерена C_{60} начнем с построения икосаэдра I_{12}. Затем пересечем его поверхность сферой так, чтобы каждая сторона икосаэдра дважды пересекалась. Точки пересечения должны делить стороны икосаэдра на три равные части.

Структура молекулы фуллерена C_{60} будет воссоздана, если каждую точку пересечения отождествить с положением атомов углерода (рис. 5). Энергия связи фуллерена, приходящаяся на один атом, составляет 0.257 ± 0.001 а. е./атом (сравним с таковым алмаза 0.2709 а. е./атом и графита 0.2724 а. е./атом). Молекулярно-динамическая модель фуллерена C_{60} отличалась от модели алмаза, жидкого и аморфного углерода отсутствием периодических граничных условий, т.е. моделировался сфероподобный кластер из 60 атомов со структурой фуллерена как бы в вакууме.

Нагрев фуллерена C_{60} выполнялся по той же схеме, что и при плавлении алмаза, поэтапно в 50 K с последующей релаксацией структуры в течение $500\Delta t$. Структура фуллерена C_{60} вблизи температуры 1200 K оказалась сильно искаженной, что топологически идентифицировали многогранники Вороного разбросом типа и числа граней. Преобладающими гранями многогранников Вороного для фуллерена перед разрушением (~4000 K) оказываются – семиугольные (9), восьмиугольные (10), десятиугольные, наибольшее количество (13), одиннадцатиугольные (9). Всего в полиэдре 60 граней (каждому атому в такой молекуле фуллерена соответствует одна грань) и 116 вершин. Мы анализировали методом многогранников Вороного несколько сфероидов – изомеров, появляющихся в результате термических искажений первоначальной усеченной икосаэдрической молекулы C_{60}. Возникшим изомерам можно сопоставить соответствующие пики гистограмм кинетической энергии. По мере роста энергии среди многогранников появляется все большее количество с дефектами разрыва связей – кольца $c\ n_i > 6$ (n_i – число сторон многоугольника).

Напомним, что аналитический анализ плавления в модели дефектов Стиллинджера–Вебера предсказывает наличие резких энергетических пределов стабильности твердоподобных агрегатов, т.е. аналога энергии "плавления" $E_{пл}$ флюидных кластеров и "энергии" затвердевания – $E_{тв}$. Таким образом, область фазового перехода лежит в ограниченном интервале $E_{тв} < E < E_{пл}$ или (0.040 + + 0.001) а. е./атом $< E <$ (0.050 + 0.001) а. е./атом.

Ввиду ограниченного числа степеней свободы моделируемого кластера допустим полный анализ возникающих изометрических фаз, динамики фазовых изменений по методике, хорошо отработанной нами для жидких и аморфных металлов [10]. Таким образом, энергия $E_{пл} = 0.040 \pm 0.001$ а. е./атом определяет границу флюидной фазы. Коэффици-

ент самодиффузии при этом по порядку близок к таковому жидкого углерода, т.е. порядка $D \leq 1.57 \times \times 10^{-8}$ м^2/с (жидкого 2.17×10^{-8} м^2/с).

Режим нагрева определяет характер фрагментирования – при очень медленном нагреве ~10^{-4} K/Δt развертывание C_{60} в фрагмент дефектной плоскости графита (нельзя исключить при этом возможность образования цилиндрических структур), рис. 5. Следующий режим нагрева при интенсивности $6\sim8 \times 10^{-4}$ K/Δt протекает в соответствии с реакцией $C_{2n} \longrightarrow C_{2(n-1)} + C_2\uparrow$.

Быстрый нагрев (~10^{-3} K/Δt), который трудно воспроизвести в реальности, сопровождается спонтанной эмиссией отдельных атомов углерода (интенсивная фононная накачка энергии), а также трехатомных фрагментов $C_{2n} \longrightarrow C_{2(n-1)} - 1 + + C_2\uparrow + C$. Дальнейшее увеличение скорости нагрева приводит к спонтанному разлетанию атомов молекулы и может быть определено как "тепловой взрыв" (свыше 5×10^{-3} K/Δt).

Таким образом, развитие компьютерных методов, а также квантовой теории в настоящее время позволяют моделировать не только аморфизацию кремния, германия, но и состояний алмазоподобного углерода, фуллерена и получить не только качественное, но и количественное согласие моделируемых и экспериментальных структурных функций. Это дает основание также для более глубокого анализа микроскопической структуры моделируемых систем – распределение координационных чисел, длин связей, углов между связями. При этом очевидно, что компьютерные модели воспроизводят одно из главных особенностей полупроводниковых систем – тетраэдрический характер локальной симметрии [4–16].

Можно было бы ожидать, что после разрушения фуллерена C_{60} шестьдесят атомов по закону формирования микрокластеров образуют не почти планарный фрагмент графита, а плотную упаковку икосаэдрического типа, как в случае конденсатов благородных газов или металлических паров. Однако в фуллерене C_{60} при медленном (~10^{-3} K/Δt) нагревании появляются дисклинационные дефекты, которые приводят политоп C_{60} в планарный фрагмент подобно снятию кожуры с апельсина. При более интенсивных скоростях нагрева идет процесс мономолекулярного распада от фуллерена C_{60} к фуллерену C_{58} с выбросом C_2, как предсказывает теория [17], однако в молекулярно-динамической модели с потенциалом Стиллинджера–Вебера, разрушение при реальных скоростях нагрева носит чисто топологический характер. Дальнейшее уточнение межатомных взаимодействий в фуллерене C_{2n} может внести коррективы в процесс разрушения, усложнит химию распада.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stillinger F.H., Weber T.A.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 8. P. 5262.
2. *Mahon P., Pailthorpe B.A., Bacsay G.B.* // Phil. Mag. B. 1991. V. 63. № 6. P. 1419.
3. *Tersoff J.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 25. P. 2879.
4. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Резонтов К.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 655; 1997. Т. 71. № 4. С. 656; 1997. Т. 71. № 5. С. 834.
5. *Ding K., Anderson H.C.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 10. P. 6987.
6. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al.* // Handbook of Chemistry and Physics. 67-ed. / Ed. by R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer. Boca Raton: CRC Press, 1987. P.D-58.
7. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
8. *Heremans J., Olk C.H., Elsley G.L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. № 5. P. 452.
9. *Reitze D.H., Wang X., Ahn H., Downer M.C.* // Phys. Rev. 1990. V. 640. № 11. P. 11986.
10. *Полухин В.А., Ватолин Н.А.* Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985. 290 с.
11. *Jackle J., Frobose K.* // J. Phys. 1977. V. F7. № 4. P. 2331.
12. *Lanin J.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 5. P. 3863.
13. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977.
14. *Ватолин Н.А., Кибанова Е.А., Полухин В.А.* // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 1. С. 57.
15. *Galli G., Martin R.M.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 12. P. 7470.
16. *Comelli G., Stohr J., Robinson C.J., Jark W.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 12. P. 7511.
17. *Соколов В.И., Станкевич И.В.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 500–506

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+541.572.7

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ АРГОНА В УЗКИХ ПОРАХ

© 1999 г. Ю. К. Товбин, В. Н. Комаров, Н. Ф. Васюткин

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 27.10.97 г.

С помощью модели решеточного газа исследовано влияние потенциала взаимодействия атомов аргона со стенкой щелевидной поры на характер концентрационных распределений (локальных и усредненных по сечению поры) кластеров аргона. Из анализа потенциальной энергии сделан вывод, что притяжение атомов стенками поры может существенно влиять на структуру кластера, деформируя его и приводя к разрыву связей и растеканию кластера по поверхности стенок пор. Показано, что в микропорах с хорошо смачиваемыми стенками кластеры могут существовать в центральной части пор только в результате динамического равновесия: происходит объединение атомов в кластеры после их распада на стенках; а в случае несмачиваемых стенок устойчивость кластеров определяется межмолекулярными взаимодействиями как в объемной фазе.

В последние годы наблюдается интенсивное исследование кластеров в различных объемных фазах. Связь в кластерах в газовой фазе, в основном, осуществляется за счет ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Энергия разрыва связи в кластерах относительно невелика, поэтому, например, при нормальных условиях в газах их концентрация мала. С понижением температуры происходит интенсивное образование кластеров. Большая часть работ по кластерам относится к исследованию строения и реакционной способности соединений металлов [1]. Исследования кластеров, состоящих из газовых компонентов, в основном относятся к ди- и тримерам [2, 3]. В настоящее время в основном исследуются свойства многочастичных кластеров в газах. Такие исследования позволяют корректно сформулировать теорию конденсации в газах, основанную на молекулярно-кинетической теории [2].

Малоизученными остаются многие вопросы взаимодействия кластеров с поверхностями твердых тел, в частности, вопросы о структуре кластеров вблизи поверхности или в ограниченном пространстве, например, в микропорах или капиллярах. Поверхность может существенно влиять на структуру кластера, деформируя его, приводя к разрыву связей и растеканию кластеров по поверхности. В пористых системах устойчивость структуры кластеров зависит от параметров взаимодействия частиц со стенкой и геометрических размеров микропор. Эффекты кластерирования могут играть роль в фазовых равновесиях в микро- и узких мезопорах, влиять на перенос молекул в этих порах и на механизм элементарных процессов гетерогенного катализа в порах, так как присутствие соседних частиц кластера эффективно меняет тип среды (от газовой до конденсированной). Практически не исследован вопрос о влиянии кластерирования на свойства флюида в близкритических условиях, когда под влиянием стенок пор сильно меняются все известные объемные фазовые диаграммы [4–10] и резко изменяются области пересыщенного состояния флюида. До настоящего времени нет также полного понимания механизма взаимодействия кластеров с поверхностью твердых тел и взаимосвязи этого механизма с традиционными элементарными процессами адсорбции и десорбции отдельных частиц. Образование кластеров меняет характеристики энергообмена. Этот вопрос имеет важное значение для построения граничных условий в задачах переноса вещества в пористых телах [11–13].

В начале развития численных методов Монте-Карло и молекулярной динамики рассматривалось поведение кластеров и капель флюидов в сферических порах с инертными стенками (см., например, [14]). В поздних работах исследовались различные свойства сорбатов в разных порах [15], но сами кластеры не изучались. Интерес к ним появился в последнее время в связи с изучением эффектов сольватации и ее влияния на химические, в том числе, и каталитические реакции [16].

В настоящей работе впервые исследована роль потенциала взаимодействия сорбата со стенками пор на концентрационные распределения кластеров. Учитывая сложность взаимодействия кластеров с поверхностями твердого тела, ограничимся анализом равновесного состояния сорбата, когда процессы энергообмена себя не проявляют, и рассмотрим бесконечную щелевидную пору. Статья посвящена анализу системы аргон–щелевидная

пора и состоит из двух частей. В первой части исследованы равновесные концентрационные распределения кластеров аргона в узких порах (локальные, для разных положений центров масс кластеров относительно стенок пор, и усредненные по сечению) с помощью модели решеточного газа. Во второй части исследована механическая устойчивость отдельных кластеров в узких порах путем анализа потенциальной энергии системы кластер–щелевидная пора.

Щель моделировалась двумя плоскостями, расположенными на расстоянии H друг от друга (для конкретности по оси y). Потенциал взаимодействия атома со стенкой рассчитывался как сумма $U(y) + U(H-y)$, где $U(y)$ – модельный потенциал взаимодействия (9–3) ближайшей стенки углерода, например, с атомом аргона:

$$U(y) = 3^{3/2}/2\varepsilon_{ArC}[(\sigma_{ArC}/y)^9 - (\sigma_{ArC}/y)^3],$$

где $\sigma_{ArC} = (\sigma_{ArAr} + \sigma_{CC})/2 = 0.338$ нм, $\sigma_{CC} = 0.335$ нм, $\varepsilon_{ArC} = 9.2367\varepsilon_{ArAr}$ [3, 17]. Потенциальная энергия межатомных взаимодействий атомов аргона рассчитывалась с помощью потенциала Леннард-Джонса:

$$U_{LJ} = 4\Sigma_{ij}\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6],$$

$i, j = 1, N$; $\varepsilon_{ArAr}/k = 119.8$ K, $\sigma_{ArAr} = 0.341$ нм [3, 17]; индексы i и j отвечают разным атомам аргона, N – число атомов в кластере.

В рамках модели решеточного газа пространство поры разбивается на моноатомные слои, параллельно стенке щелевидной поры, а каждый слой разбивается на ячейки (узлы) размерами, равными размеру частиц сорбата. Узлы образуют структуру с числом ближайших соседей z (в расчетах принято $z = 6$). Каждый узел слоя q имеет одинаковую энергию взаимодействия сорбат–сорбент Q_q, $1 \le q \le t$, t – число разных типов узлов решетки. Для однородных стенок пор $t = H/2$, если H – четное, и $t = 1 + (H-1)/2$, если H – нечетное число слоев в поре. Решеточная модель учитывает основные свойства конденсированной фазы: собственный объем молекул и межчастичные взаимодействия. Собственный объем молекул учитывается тем фактом, что в узле решетки может находиться не более одной молекулы сорбата, а межчастичные взаимодействия учитываются параметром латерального взаимодействия ε (средняя энергия взаимодействия частиц, находящихся в соседних узлах решетки). На основе уравнений [18, 19], учитывающих энергетическую неоднородность узлов решетки и взаимодействия между ближайшими молекулами сорбата, может быть получена изотерма полислойной адсорбции:

$$\theta(P) = \sum_{q=1}^{t} f_q\theta_q(P), \quad a_qP = \frac{\theta_q}{1-\theta_q}\Lambda_q, \qquad (1)$$

$$\Lambda_q = \prod_{p=q+1}^{q-1}(1 + xt_{qp})^{z_{qp}},$$

где θ – степень заполнения объема пор при давлении P; f_q – доля узлов типа q в решетке; θ_q – мольная доля частиц в узлах типа q, $a_q = a_q^0\exp(\beta Q_q)$ – локальная константа Генри узла решетки с номером q и энергией связи Q_q, $\beta = (kT)^{-1}$, a_q^0 – предэкспонента локальной константы Генри (для наших целей можно считать $a_q^0 = 1$); Λ_q – член, учитывающий латеральные взаимодействия между частицами, находящимися в соседних узлах, в квазихимическом приближении, сохраняющем эффекты корреляции между частицами; z_{qp} – число ближайших соседей узла q в слое $p = q, q \pm 1$; для $z = 6$ эти числа равны $z_{qq} = 4$; $z_{qq-1} = z_{qq+1} = 1$. Выражения для условных вероятностей t_{qp} имеют следующий вид:

$$t_{qp} = 2\theta_p/[\delta_{qp} + b_{qp}], \quad x = \exp(-\beta\varepsilon) - 1,$$

$$\delta_{qp} = 1 + x(1 - \theta_q - \theta_p), \quad b_{qp} = (\delta_{qp}^2 + 4x\theta_q\theta_p)^{1/2}.$$

Энергия связи узла типа q вычислялась как

$$Q_q = Q(k) = U(k) + U(H - k + 1),$$

где k – номер слоя поры, в котором находится узел типа q, $U(k)$ – потенциал взаимодействия со стенкой поры: $U(k) = \varepsilon_a/k^3$, что соответствует потенциалу $U(y)$ (3–9).

Ввиду симметричности поры систему (1) можно решать не для всей ширины поры H, а до центрального слоя, учитывая конкретные значения t. Равновесное распределение частиц по узлам разного типа находилось из системы уравнений (1) стандартным методом Ньютона [10]. Зная их, можно рассчитать вероятности реализации кластеров θ_{clus} разного размера и формы. По аналогии с газовой фазой будем называть кластером размера n изолированную частицу, состоящую из n атомов (мономеров), связанных между собой хотя бы одной связью и вокруг которых находятся вакантные (свободные) узлы решетки. Указанные вакансии обеспечивают существование изолированной частицы. Мономеры в кластере могут быть организованы разными способами (иметь разную структуру) в зависимости от числа внутренних связей. В порах кластеры формируются из атомов, находящихся в разных слоях. Это приводит к зависимости вероятностей образования

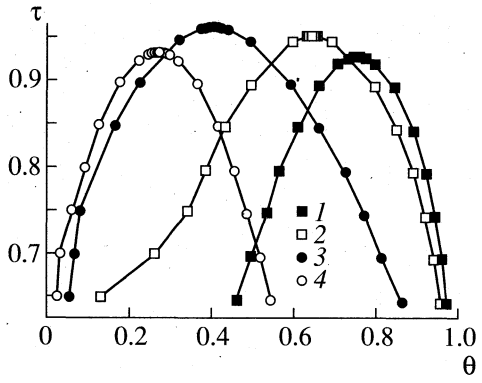


Рис. 1. Фазовая диаграмма в координатах (τ, θ) для щелевидной поры с $H = 10$ при различных значениях Q_1/ε: *1* – 9.24, *2* – 1.00, *3* – 0.00, *4* – –8.00.

кластеров от положения центра масс кластера по нормали к поверхности и от ориентации кластера относительно нормали. Решение системы уравнений (1) позволяет рассчитать равновесные вероятности существования кластеров $\theta_{clus}(n|k)$ размера n с центром масс в слое k (или просто концентрации указанных кластеров):

$$\theta_{clus}(n|k) = \theta(n|k)\Phi(n|k),$$

где $\theta(n|k)$ представляет собой вероятность заполнения мономерами некоторой группы связанных между собой n узлов с центром масс в слое k, $\Phi(n|k)$ – вероятность существования множества вакантных узлов, окружающих указанную совокупность мономеров.

В качестве примеров приведем функции $\theta(n|k)$ и $\Phi(n|k)$, выражающиеся через θ_q и t_{qp}, для простейших кластеров. Горизонтальный димер в слое k:

$$\theta(2|k) = \theta_k t_{k,k}, \quad \Phi(2|k) = (t^{Av}_{k,k-1} t^{Av}_{k,k+1})^2 (t^{Av}_{k,k})^6,$$

где $t^{Av}_{k,m} = 1 - t_{k,m}$. Вертикальный димер в слоях k и $k+1$:

$$\theta(2|(k+1)/2) = \theta_k t_{k,k+1};$$

$$\Phi(2|(k+1)/2) = t^{Av}_{k,k-1} t^{Av}_{k+1,k+2} (t^{Av}_{k,k} t_{k+1,k+1})^4.$$

Горизонтальный линейный тример в слое k:

$$\theta(3|k) = \theta_k (t_{k,k})^2, \quad \Phi(3|k) = (t^{Av}_{k,k-1} t^{Av}_{k,k+1})^3 (t^{Av}_{k,k})^8.$$

Вертикальный линейный тример:

$$\theta(3|k+1) = \theta_k t_{k,k+1} t_{k+1,k+2};$$

$$\Phi(3|k+1) = t^{Av}_{k,k-1} t^{Av}_{k+2,k+3} (t^{Av}_{k,k} t_{k+1,k+1} t_{k+2,k+2})^4.$$

Угловой тример в плоскости k имеет такое же выражение для $\theta(3|k)$ (так как учитываются только ближайшие соседи), а

$$\Phi(3|k) = (t^{Av}_{k,k-1} t^{Av}_{k,k+1})^3 (t^{Av}_{k,k})^8 / \theta_k,$$

так как один из соседних узлов связан с двумя атомами кластера. И т.д.

В работе исследовались: 1) распределения кластеров аргона разных размеров (от 2 до 20 атомов) в зависимости от положения центра масс кластеров относительно стенки щелевидной поры; 2) распределения кластеров разной структуры и ориентации относительно стенок пор при их фиксированном размере (расчеты относятся к области температур от 70 до 300 K, и 3) механическая устойчивость кластера внутри поры.

Варьирование потенциала сорбат–стенка, в первую очередь, меняет значение энергетического параметра ε_a. В качестве примера хорошо смачиваемых стенок рассматривалась система аргон–углерод, для которой $\varepsilon_a = 9.24\varepsilon$, а в качестве примера плохо смачиваемых стенок – система аргон–перфторированная матрица мембраны типа Нафион [21, 22], для которой $\varepsilon_a = -8\varepsilon$. (Макроскопические термины "смачиваемая" и "несмачиваемая" поверхности мы используем в традиционном смысле, чтобы охарактеризовать свойства флюида и поверхностей стенок, непосредственно зависящие от характера их потенциала взаимодействия. Ниже показано, что распределения кластеров в узких порах зависят от этого свойства системы, поэтому отделять от него характеристики кластеров нельзя.) Параметр латерального взаимодействия принимался равным глубине ямы потенциала U_{LJ}: $\varepsilon = 0.987$ кДж/моль.

Основные полученные закономерности иллюстрируются ниже на примере поры с $H = 10$. На рис. 1 приведены кривые сосуществования газ–жидкость в узких порах в зависимости от соотношения потенциалов латерального взаимодействия и молекула–стенка. Сильное притяжение молекул к стенке формирует поверхностную пленку (моно- или двухслойную), и процесс конденсации происходит в оставшейся части пространства поры (шириною $H - 2$). Критическая точка отвечает заполнению θ_c, для которого можно получить качественную оценку:

$$\theta_c = [1 \times 4 + 0.5 \times (H-4)]/H = (H+4)/2H$$

(случай двухслойной пленки, для монослойной пленки $\theta_c = (H \pm 2)/2H$). Например, для $H = 10$ имеем $\theta_c = 14/20 = 0.7$. Аналогичная оценка для несмачиваемых стенок (отталкивающий потенциал) дает $\theta_c = (H-4)/2H = 0.3$ (в обоих случаях оценки удовлетворительно согласуются с численными расчетами на рис. 1). Отталкивание атомов

от стенок препятствует их адсорбции, и они конденсируются в центральной части поры.

Ограниченность объема пространства поры вызывает понижение критической температуры T_c. Этот факт хорошо известен. Он подтвержден всеми теоретическими методами [4–10] и экспериментально [10]. Потенциал взаимодействия молекул со стенкой сильно влияет на положение критической точки. Притяжение молекул смещает θ_c в область $\theta > 0.6$ и одновременно понижает критическое давление по сравнению с критическим давлением в объемной фазе p_s, а отталкивание – в область $\theta < 0.4$ и одновременно увеличивает критическое давление по сравнению с p_s. Напомним, что для объемной фазы кривая расслаивания пар–жидкость симметрична относительно $\theta_c = 0.5$ и проходит через точку $\theta = 0.5$ и $\tau = T/T_c = 1$ [18]. Условия расслаивания пар–жидкость (капиллярная конденсация) в порах отличается от условий в объемной фазе, и это меняет условия пересыщения пара и формирования кластеров.

На рис. 2 показано послойное распределение концентраций димеров атомов аргона разной ориентации в зависимости от степени заполнения объема пор. Кривые *1–4* отвечают адсорбции аргона в углеродных порах (сильное смачивание), для сравнения даны кривые *5*, *6* для второго мономолекулярного слоя в случае несмачиваемых стенок. Очевидно, что рост концентрации аргона увеличивает равновесные концентрации димеров. Эти зависимости резко отличаются для разных слоев. Максимальное количество димеров в первом слое наблюдается при заполнении порядка $\theta \le 0.04$, для второго слоя – $\theta \sim 0.22$, для третьего – $\theta \sim 0.4$, для последнего слоя – $\theta \sim 0.6$. Для первых слоев проявляется четко выраженное послойное заполнение объема пор. Последовательное заполнение каждого слоя резко уменьшает вероятность существования изолированных димеров. Для внутренних слоев ход кривых для вертикальных димеров (*1–4*) подобен наблюдаемому для горизонтальных димеров. Для первого и последнего слоев эти отличия обусловлены характером заполнения соседних слоев. Второй слой более разрежен чем первый, а четвертый слой более плотный чем пятый, поэтому кривые для вертикальных димеров отклоняются в разные стороны от кривой для горизонтальных димеров. Для несмачиваемых стенок происходит "объемное" заполнение поры, и доля димеров во втором слое резко сокращается только после заполнения внутренних слоев. В этом случае доля димеров значительно выше, чем в случае сильно смачиваемых стенок, так как поверхностный слой остается практически свободным пока значение θ не достигнет ~0.8.

На рис. 3 и 4 представлены средние по сечению концентрации кластеров разного размера, которые получаются взвешиванием из послойных распределений:

$$\bar{\theta}_{clus}(n) = \sum_{k=1}^{H-u(k)} \theta(n|k)/[H-u(k)],$$

где $u(k)$ – число соседних слоев, которые занимает кластер с началом в слое k. Для плоского кластера в слое k число $u(k) = 0$.

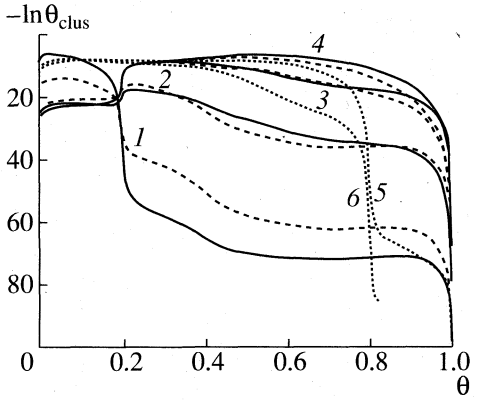


Рис. 2. Зависимости концентраций димеров (сплошные линии – горизонтальных, штриховые – вертикальных) в слоях щелевидной поры с $H = 10$ от величины θ при значении $\tau = 0.8$ и $Q_1/\varepsilon = 9.24$ в первом (*1*), втором (*2*), третьем (*3*) и пятом (*4*) мономолекулярных слоях; *5* и *6* – горизонтальные и вертикальные димеры соответственно во втором мономолекулярном слое при значении $Q_1/\varepsilon = -8$.

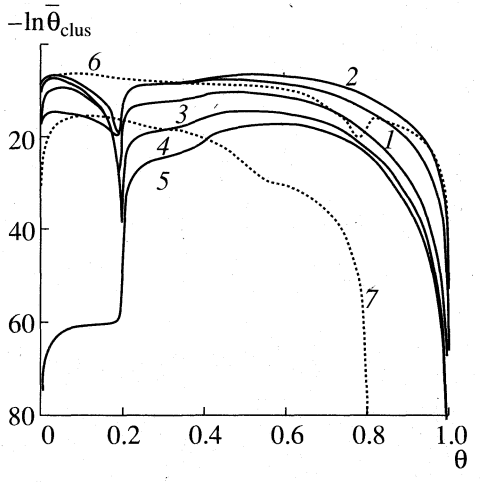


Рис. 3. Зависимости средних по сечению щелевидной поры с $H = 10$ концентраций различных кластеров от величины θ при значении $\tau = 0.8$ и $Q_1/\varepsilon = 9.24$; *1*, *2*, *3*, *4*, *5* – вертикальные и горизонтальные димеры, горизонтальные три- и тетрамеры и объемные семимеры (состоящие из центрального узла и всех $z = 6$ ближайших соседей) соответственно; *6* и *7* – горизонтальные димеры и объемные семимеры при значении $Q_1/\varepsilon = -8$.

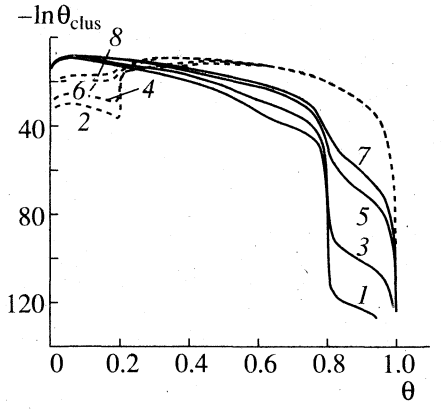


Рис. 4. Зависимости средних по сечению щелевидной поры с $H = 10$ концентраций вертикальных тримеров от величины θ при различных значениях τ: *1*, *2* – 0.65, *3*, *4* – 0.8, *5*, *6* – 1.2, *7*, *8* – 1.4; $Q_1/\varepsilon = 9.24$ (*2*, *4*, *6*, *8*) и –8 (*1*, *3*, *5*, *7*).

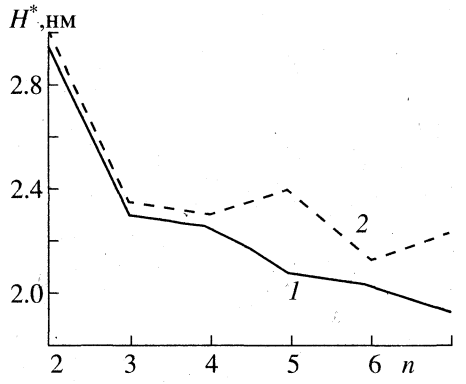


Рис. 5. Области механической устойчивости горизонтальных (*1*) и вертикальных (*2*) малых кластеров аргона в щелевидной поре углерода.

Послойный характер заполнения смачиваемых стенок пор отражается на этих зависимостях наличием минимумов для горизонтальных кластеров и для вертикальных димеров (рис. 3). Для семимера (это – капля минимального размера, в нем есть центральный атом, окруженный со всех сторон другими атомами), расположенного в трех соседних слоях (кривая *5*), аналогичная зависимость не имеет минимума. В области малых заполнений вероятность образования данного кластера мала. В то же время в области, близкой к критической (θ ~ 0.5–0.8), вероятность образования такого семимера не сильно отличается от вероятности образования малых кластеров $n = 3$ и 4. С увеличением размера капель вероятность их образования в близкритической области резко возрастает. Для несмачиваемых стенок вероятность образования больших кластеров имеет максимальное значение при θ ~ 0.1–0.3 (вблизи θ_c) и резко уменьшается при повышении плотности аргона, так как при этом в центральной части резко уменьшается вероятность окаймления "капли" вакансиями. Для горизонтального димера особенность заполнения поверхностного (последнего) слоя поры также характеризуется наличием минимума и максимума (как для смачиваемых поверхностей при малых θ).

Отметим, что, оценивая концентрации кластеров, мы сопоставляем, в какой степени функции $\theta_{clus}(n|k)$ и $\theta_{clus}(n)$ превосходят величину θ^n и как это отношение меняется с изменением полной концентрации атомов θ. Тот факт, что для областей $\theta < 0.6$–0.7 на рис. 2–4 значения функции $\theta_{clus}(n|k)$ и $\theta_{clus}(n)$ сопоставимы с их значениями при $\theta \longrightarrow 0$, свидетельствует о существенной роли процессов кластерирования атомов аргона в порах.

На рис. 4 приведены температурные зависимости вероятностей реализации вертикальных тримеров. Для хорошо смачиваемых поверхностей эффект температуры проявляется только в области малых заполнений ($\theta < 0.4$). Очевидно, что с понижением температуры первый монослой становится наиболее плотным, и доля изолированных кластеров в нем уменьшается. Для несмачиваемых стенок эффект температуры наиболее сильно проявляется при высоких объемных плотностях $\theta > 0.6$.

Представленные расчеты показывают, что равновесное распределение кластеров разного размера характеризуется сильной анизотропией по нормали к поверхностям стенок пор, и концентрация кластеров немонотонно меняется с увеличением объемного заполнения поры. Характер распределения кластеров сильно зависит от потенциала взаимодействия мономер–стенка поры и от величины θ. В критической области увеличивается вероятность реализации кластеров большого размера.

Рассмотренное поведение равновесного ансамбля атомов аргона следует сопоставить с поведением индивидуальных кластеров в поле стенок пор. Притяжение кластеров к стенкам пор вызывает их деформацию, и, в зависимости от положения кластера относительно стенок, возможно их разрушение на более мелкие фрагменты (мономеры и кластеры меньшего размера). Полная потенциальная энергия U системы состоит из двух составляющих

$$U = U^{(1)} + U^{(2)}$$

взаимодействия кластера со стенками $U^{(1)}$ и внутренней энергии кластера $U^{(2)}$. Определим механическую устойчивость кластера как условие $U^{(2)} > U^{(1)}$. Максимальное значение $U^{(2)}$ получается при отсутствии стенок пор ($H \longrightarrow \infty$). По мере сближения хорошо смачиваемых стенок пор вклад $U^{(1)}$ увеличивается, и можно ввести такое значение H^*, отвечающее равенству $U^{(2)} = U^{(1)}$, которое яв-

ляется границей устойчивости кластера определенного размера, строения и ориентации по нормали к поверхности. Характерные значения H^* для ряда кластеров приведены на рис. 5 (точность определения ±0.25 Å). Для определения H^* сначала в вакууме получалась (оптимизационной процедурой Давидона–Флетчера–Пауэлла [23]) структура кластера в отсутствие стенок, затем данный кластер с фиксированной ориентацией помещался в центр поры и определялось значение $U^{(1)}$.

Анализ локальных минимумов потенциальной энергии "нежестких" кластеров, находящихся в центре щелевидной поры, показывает, что область устойчивости малых кластеров с n от 2 до 10 (при изменении длин связей не более чем на 10% по сравнению с вакуумом) отвечает $H_0 \sim 3.1$–3.2 нм. Более крупные кластеры имеют большие размеры, и при помещении их в пору происходит их разрушение (отрыв части мономеров и переход их на стенки). Таким образом, результаты расчетов показывают, что около углеродных стенок пор все рассмотренные кластеры механически неустойчивы в области размеров микропор ($H < 2$ нм, по классификации М.М. Дубинина) и имеют сильные деформации в областях ширин пор $H^* < H < H_0$. При смещении положений центра масс кластеров относительно центра поры притяжение ближайшей стенки стремится перевести кластер в "островок" плоской монослойной пленки. Для несмачиваемых стенок отталкивательная ветвь потенциала быстро уменьшается при удалении от стенок поры (величина $U^{(1)} \sim 0$), и основную роль играют межатомные взаимодействия в кластере, как и в отсутствие стенок.

Принципиальную роль стенок пор легко понять из следующей оценки. Согласно элементарной кинетической теории газов [24], для пор шириною до 3.0 нм частота столкновения атомов Ar и малых кластеров Ar_n со стенками примерно на два порядка превосходит частоту их столкновения между собой в газовой фазе (300 K, 1 атм). Из первой части работы следует, что равновесная концентрация кластеров сильно зависит от степени заполнения поры и от положения кластера в сечении поры, но не равна нулю, хотя и, естественно, уменьшается с увеличением размера кластера. Из второй части следует, что кластеры аргона в узких порах со смачиваемыми стенками неустойчивы и, следовательно, должны исчезать на больших временах. Чтобы объяснить, почему их концентрация может оставаться ненулевой, следует сделать единственно возможный вывод о динамической природе существования кластеров и их постоянном образовании.

В этом отношении наблюдаемые концентрационные зависимости кластеров разных размеров и ориентаций в условиях равновесного распределения на рис. 2–4 для хорошо смачиваемых пор качественно объясняются следующей динамической картиной. Кластеры, в основном, образуются из атомов во внутренней части поры (вопрос о точных соотношениях десорбирующихся потоков атомов аргона и их кластеров из разных монослоев требует отдельного исследования) и по мере приближения к стенкам поры деформируются в пристеночной области размером порядка одного–трех монослоев с каждой стороны (при малых θ) и распадаются на поверхности, формируя первый монослой. После его образования по мере увеличения θ кластеры, растекаясь, формируют второй монослой и т.д. Для несмачиваемых стенок все процессы формирования кластеров протекают только во внутренней "объемной" части поры. Эти процессы в первом приближении аналогичны процессам в объеме газовой фазы. Роль стенок сводится к ограничению пространства, содержащего сорбат, – на них не происходит распад кластеров.

Основной вывод работы состоит в том, что потенциал системы адсорбат–адсорбент в узких порах имеет принципиальное влияние как на концентрацию разных кластеров и на характер их распределения по сечению поры, так и на механизмы формирования кластеров в порах.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS–РФФИ (проект 95-116).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Губин С.П.* Химия кластеров. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий в газах. Новосибирск: Наука, 1982. 176 с.
3. *Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. 1984. Т. 142. № 1. С. 31.
4. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 287.
5. *Tovbin Yu.K., Votyakov E.V.* // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2652.
6. *Fisher M.E., Nakanishi H.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5857.
7. *Nakanishi H., Fisher M.E.* // Ibid. 1983. V. 78. P. 3279.
8. *Tarasova P., Marconi U.M.B., Evans R.* // Molec. Phys. 1987. V. 60. P. 573.
9. *Bruno E., Marconi U.M.B., Evans R.* // Physica A. 1987. V. 141. P. 187.
10. *de Kreizer A., Michalski T., Findenegg G.H.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 1495.
11. *Мэйсон Э., Малинаускас А.* Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
12. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.

13. *Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е.* Явления переноса. М.: Химия, 1974. 687 с.
14. *Nauchitel V.V., Pertsin A.J.* // Molec. Phys. 1980. V. 40. P. 1341.
15. *Товбин Ю.К.* // Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1996. С. 128.
16. *Chialvo A.A., Debenedetti P.G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. P. 1391.
17. *Sokolowski S., Fischer J.* // Molec. Phys. 1990. V. 71. P. 393.
18. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
19. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 918.
20. *Самарский А.А., Гулин А.В.* Численные методы. М.: Наука, 1989. 432 с.
21. *Тимашев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 237 с.
22. *Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 524.
23. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
24. *Рейф Ф.* Статистическая физика. М.: Мир, 1977. 351 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 507–512

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

К ПРОБЛЕМЕ СЛУЧАЙНОГО ВЫРОЖДЕНИЯ ТЕРМОВ В *d*-ОБОЛОЧКЕ

© 1999 г. Г. Т. Климко

Национальная академия наук Украины,
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк

Поступила в редакцию 04.11.97 г.

Дано полное описание двухчастичных матриц плотности для *d*-оболочки введением нового пространственного сферически симметричного оператора $\hat{W}$, все матричные элементы которого вычислены. Случайное вырождение ^2P- и ^2H-термов объяснено аналогичным свойством матричных элементов оператора $\hat{W} + \hat{L}^2/2$, не зависящим от природы межчастичного взаимодействия.

Согласование симметрии молекулярных или атомных орбиталей с симметрией ядерного остова актуально для открытой оболочки [1–9], особенно для нерутановских состояний [3, 6]. Чтобы оптимизировать орбитали для произвольного состояния, необходимо проварьировать соответствующий функционал энергии [3, 6, 8]. Решению такой задачи с неотделенными угловыми переменными в функционале энергии для термов *d*- и *f*-оболочек посвящена работа [9]. В ней, например, доказана ошибочность коэффициентов векторной связи (КВС) для состояний *d*-оболочки из [7, с. 59], показано, в каком модельном подходе к расчету нерутановских состояний неизбежно появление несимметричных КВС, введенных в [8], и вычислены их "канонические" значения для *d*- и *f*-оболочек.

В настоящей работе, дополняющей результаты [5, 9], однозначное описание двухчастичной редуцированной матрицы плотности (РМП-2) любого состояния *d*-оболочки достигается привлечением сферически симметричного оператора $\hat{W}$, не применявшегося ранее в теории атомных термов. Его диагональный матричный элемент w_{sL}^{uv} вместе с числом частиц $N = 2n$, спином S, квантовым числом "старшинства" $2u$ и угловым моментом L однозначно определяют РМП-2 соответствующего состояния. Переходная РМП-2 пропорциональна только недиагональному элементу оператора $\hat{W}$. *Один* новый параметр w_{sL}^{uv} вместо рассчитываемых ранее *двух* ($C^{(2)}$ и $C^{(4)}$) задает с учетом результатов [9] значения всех КВС в *d*-оболочке. Нерешенная проблема вырождения ^2P- и ^2H-состояний "хорошо иллюстрирует, с какого рода общей проблемой мы будем иметь дело" [10]. Она объяснена здесь вырождением собственных значений сферически симметричного оператора $\hat{W} + \hat{L}^2/2$, не зависящим от природы межчастичного взаимодействия.

РМП-2 ДЛЯ ТЕРМОВ КОНФИГУРАЦИИ d^N

В вещественном базисе состояния молекулярной или атомной системы удобно классифицировать по неприводимому представлению (НП) (s, u) [5] ортогональной группы O, по входящему в него НП Γ пространственной группы симметрии и его компоненте j. Учитывая вырождение состояний по компоненте j, введем усредненный двухчастичный оператор для бесспиновой РМП-2.

$$\hat{R}_{s\Gamma}^{uv}(1, 2) = \sum_{j=1}^{m_\Gamma} \hat{R}_{\Gamma j,\, \Gamma j}^{uv}(1, 2)/m_\Gamma. \qquad (1)$$

(Следуя обозначениям из [4, 5], не будем злоупотреблять обилием верхних или нижних индексов, если нет неоднозначности.) Необходимо подчеркнуть, что для $u \neq v$ оператор (1) не является эрмитовым и к нему не применима известная спектральная теорема [11]. Но оператор $\hat{R}_{s\Gamma}^{uv}(1, 2)$ будет полносимметричным вследствие усреднения по всем m_Γ компонентам j. Поэтому для сферически симметричного случая, когда $\Gamma = L$ и $m_\Gamma = 2L + 1$, получим разложение

$$\hat{R}_{sL}^{uv}(1, 2) = \sum_{L'=0}^{2l} \lambda_{L'}^{uv} \hat{I}_{L'}(1, 2),$$
$$I_{L'}(12|1'2') = \sum_{M'=-L'}^{L'} g_{L'M'}(1, 2) g_{L'M'}^{*}(1', 2'). \qquad (2)$$

Оно напоминает натуральное разложение для РМП, но является следствием теоремы Вигнера [12], примененной здесь непосредственно к сферически симметричной плотности $R_{sL}^{uv}(12|1'2')$. В (2) инварианты $\hat{I}_{L'}(12)$ группы вращений R_3 определены через геминали $g_{L'M'}$, которые однозначно строятся из орбиталей оболочки с помощью коэффициентов Клебша–Гордана. Это верно для

всех просто приводимых групп, какой является и группа вращений.

Коэффициенты $\lambda_{L'}^{uv}$ в разложении (2) для R_{sL}^{uv} любой пары состояний определим, действуя аналогично [4]. Для этого отберем пять независимых двухчастичных операторов, матричные элементы которых известны, и применим для их вычисления РМП (2) с неизвестными $\lambda_{L'}^{uv}$. Ясно, что для каждой пары состояний значения $\lambda_{L'}^{uv}$ должны быть решением полученной для них системы линейных уравнений.

Такими операторами могут быть: оператор числа частиц $\hat{N}$ (его значение определяет нормировку плотности R), оператор класса перестановок $\hat{T}$ (аналог оператора квадрата полного спина в бесспиновом пространстве), оператор $\hat{M}$, заменяющий оператор квадрата углового момента, и оператор $\hat{O}_N = \sum_{i<j} |g_{00}(i,j)\rangle\langle g_{00}(i,j)|$ из [5]. Они определяются через те же инварианты группы R_3, что и $\hat{R}_{sL}^{uv}$ [4, 5],

$$\hat{N} = \sum_{L'=0}^{2l} \hat{I}_{L'}, \quad \hat{T} = \sum_{L'=0}^{2l} (-1)^{L'} \hat{I}_{L'},$$
$$\hat{M} = \sum_{L'=1}^{2l} L'(L'+1)\hat{I}_{L'}, \quad \hat{O}_N = \hat{I}_0. \tag{3}$$

Здесь $\hat{I}_{L'} = \sum_{1 \le i < j \le N} \hat{I}_{L'}(i,j)$. Коэффициенты при $\hat{I}_{L'}$ в (3) равны собственным значениям этих операторов для геминалей $g_{L'M'}$. Поэтому достаточно применить условие ортонормировки инвариантов $\hat{I}_{L'}$

$$\mathrm{Sp}_{(1,2)} \hat{I}_L(1,2)\hat{I}_{L'}(1,2) = \delta_{LL'}(2L'+1), \tag{4}$$

чтобы выразить через $\lambda_{L'}^{uv}$ известные из [4, 5] матричные элементы операторов (3). В результате имеем четыре уравнения

$$\mathrm{Sp}_{(1,2)} \hat{R}_{sL}^{uv}(1,2) = \sum_{L'} (2L'+1)\lambda_{L'}^{uv} = n(2n-1)\delta_{uv},$$

$$\mathrm{Sp}_{(1,2)}\{(1,2)\hat{R}_{sL}^{uv}(1,2)\} =$$

$$= \sum_{L'} (-1)^{L'}(2L'+1)\lambda_{L'}^{uv} = \{n(2-n) - s(s+1)\}\delta_{uv},$$

$$\mathrm{Sp}_{(1,2)}\{(\hat{L}(1)+\hat{L}(2))^2 \hat{R}_{sL}^{uv}(1,2)\} =$$

$$= \sum_{L'} L'(L'+1)(2L'+1)\lambda_{L'}^{uv} =$$

$$= \{L(L+1) + 4l(l+1)n(n-1)\}\delta_{uv}, \tag{5}$$

$$\mathrm{Sp}_{(1,2)}\{\hat{I}_0(1,2)\hat{R}_{sL}^{uv}(1,2)\} = \lambda_0^{uv}\delta_{uv} =$$
$$= \{n(6-n) - u(6-u)\}\delta_{uv}/5.$$

Для d-оболочки $l = 2$ и $L' = 1, 2, 3, 4$.

Равенство нулю в (5) линейных комбинаций недиагональных $\lambda_{L'}^{uv}$ не случайно. Соответствующая волновая функция, функция Фока $\Phi_{LM}^{u}(1, \ldots, n+s|\bar{1}, \bar{2}, \ldots, \overline{n-s})$ [13], является собственной функцией операторов Казимира для цепочки групп: $U_{2l+1} \supset SU_{2l+1} \supset O(2l+1) = R_{2l+1} \supset R_3$ [14–16]. Но эти операторы эквивалентны операторам (3), давшим уравнения (5) для пяти параметров $\lambda_{L'}^{uv}$. Для пятого уравнения, включающего недиагональные $\lambda_{L'}^{uv}$, нужен новый оператор.

Определим оператор $\hat{W}$ разложением

$$\hat{W} = \sum_{L'=0}^{4} c_{L'}\hat{I}_{L'}. \tag{6}$$

Число неизвестных коэффициентов $c_{L'}$ можно уменьшить, применив РМП-2 $R_{(s,u)}$ из [5] для состояния, усредненного по всем компонентам НП (s, u). Это состояние назвали усредненным квазиспиновым мультиплетом (УКМ). Для него всегда РМП-2 выражается через РМП-1

$$R_{(s,u)}(12|1'2') = f^2\{2aP(1|'1)P(2|2') -$$
$$- b^{(1)}P(1|2')P(2|1') - b^{(2)}P(1|2)P(1'|2')\}. \tag{7}$$

Поэтому разложение (2) примет вид

$$\hat{R}_{(s,u)}(1,2) = \lambda_0\hat{I}_0(1,2) +$$
$$+ \lambda_+ \sum_{0<L'_{\mathrm{even}}} \hat{I}_{L'}(1,2) + \lambda_- \sum_{L'_{\mathrm{odd}}} \hat{I}_{L'}(1,2). \tag{8}$$

Здесь λ_0 и $\lambda_\pm$ определяются через известные из [5] a, $b^{(1)}$ и $b^{(2)}$

$$\lambda_0 = f^2(2a - b^{(1)} - mb^{(2)}), \quad \lambda_+ = f^2(2a - b^{(1)}),$$
$$\lambda_- = f^2(2a + b^{(1)}), \tag{9}$$

$f = n/m$ – число заполнения $2n$ электронами $2m$ орбиталей открытой оболочки. Возможные в (6) упрощения связаны с естественным требованием

Структура атомных конфигураций d^N (в обозначениях из [5, 15])

Конфигурация	s, u	$(\mu_1\mu_2)$	$^{2s+1}L(w^{uu}_{sL})$	$w^{uv}_{sL} \neq 0$
$d^1(d^9)$	1/2, 1/2	(10)	^2D	
$d^2(d^8)$	0.0	(00)	^1S	
	0.1	(20)	$^1D(9)$, $^1G(-5)$	
	1.1	(11)	$^3P(-7)$, $^3F(3)$	
$d^3(d^7)$	1/2, 1/2	(10)	^2D	$(^2D) = 3\sqrt{21}$
	1/2, 3/2	(21)	$^2P(11)$, ^2D, $^2F(-9)$, $^2G(7)$, $^2H(-3)$	
	3/2, 3/2	(11)	$^4P(-7)$, $^4F(3)$	
$d^4(d^6)$	0.0	(00)	^1S	$(^1S) = 6\sqrt{21}$
	0.1	(20)	$^1D(-9)$, $^1G(5)$	$(^1D) = 12\sqrt{2}$
	0.2	(22)	^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I	$(^1G) = 4\sqrt{11}$
	1.1	(11)	$^3P(7)$, $^3F(-3)$	$(^3P) = 4\sqrt{14}$
	1.2	(21)	^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H	$(^3F) = 12$
	2.2	(10)	^5D	
d^5	1/2, 1/2	(10)	^2D	$(^2D) = 6\sqrt{14}$
	1/2, 3/2	(21)	$^2P(-22)$, ^2D, $^2F(18)$, $^2G(-14)$, $^2H(6)$	
	1/2, 5/2	(22)	^2S, ^2D, ^2F, ^2G, ^2I	
	3/2, 3/2	(11)	$^4P(14)$, $^4F(-6)$	
	3/2, 5/2	(20)	^4D, ^4G	
	5/2, 5/2	(00)	^6S	

Примечание. Отсутствие скобки в четвертом столбце означает $w^{uu}_{sL} \equiv 0$. В последнем столбце в скобках указаны взаимодействующие термы для конфигурации d^N, для d^5 приведено значение недиагонального элемента $w^{1/2\ 5/2}_{1/2\ 2}$.

равенства нулю среднего значения оператора $\hat{W}$ для УКМ (s, u)

$$\mathrm{Sp}\{\hat{R}_{(s,u)}(1,2)\hat{W}(1,2)\} = \\ = c_0\lambda_0 + (5c_2 + 9c_4)\lambda_+ + (3c_1 + 7c_3)\lambda_- \equiv 0. \quad (10)$$

Действительно, усреднение оператора $\hat{W}$ с помощью $\hat{R}_{(s,u)}$ не должно вести к ограничениям на значения a, $b^{(1)}$, $b^{(2)}$ (или λ_0 и $\lambda_\pm$, удовлетворяющие уравнениям (9)). Вследствие этого в (10) $c_0 = 0$, $3c_1 = -7c_3$ и $5c_2 = -9c_4$. Поэтому в (6) останется два свободных параметра и новый оператор

$$\hat{W} = c_1'\hat{W}_1 + c_2'\hat{W}_2, \\ \hat{W}_1 = -7\hat{I}_1 + 3\hat{I}_3, \quad \hat{W}_2 = -9\hat{I}_2 + 5\hat{I}_4 \quad (11)$$

не даст дополнительных ограничений на λ_0 и $\lambda_\pm$.

Исключая оставшуюся в (11) неоднозначность, сохраним независимость $\hat{W}$ от уже примененных в (5) операторов $\hat{N}$, $\hat{T}$, $\hat{M}$, $\hat{O}_N$. Простейшим решением являются $c_1' = -c_2' = 1$, когда $\hat{W}$ имеет вид

$$\hat{W} = -7\hat{I}_1 + 9\hat{I}_2 + 3\hat{I}_3 - 5\hat{I}_4 = \hat{W}_1 - \hat{W}_2. \quad (12)$$

Противоположная комбинация $\hat{W}_1$ и $\hat{W}_2$ дает

$$\hat{W}_1 + \hat{W}_2 = -12\hat{N} - 3\hat{T} + \hat{M} + 15\hat{O}_N.$$

Методика вычисления значений матричных элементов

$$w^{uv}_{sL} = \langle \Phi^v_{LM} | \hat{W} | \Phi^u_{L'M'} \rangle = \\ = \mathrm{Sp}_{(1,2)}\{R^{uv}_{sL}(1,2)\hat{W}(1,2)\}\delta_{LL'}\delta_{MM'} \quad (13)$$

описана ниже. Знание всех w_{sL}^{uv}, включенных в таблицу, позволяет дополнить уравнения (5) для $\lambda_{L'}^{uv}$ пятым тождеством

$$-21(\lambda_1^{uv} - \lambda_3^{uv}) + 45(\lambda_2^{uv} - \lambda_4^{uv}) = w_{sL}^{uv}. \quad (14)$$

Из системы уравнений (5), (14) получаем аналитические выражения для коэффициентов $\lambda_{L'}^{uv}$ в разложении (2):

$$5\lambda_0^{uv} = (n(6-n) - u(6-u))\delta_{uv},$$

$$60\lambda_1^{uv} = (9n(n-1) + 3u(6-u) - L(L+1))\delta_{uv} - w_{sL}^{uv},$$

$$140\lambda_2^{uv} = (7n(n-1) + 5u(6-u) - 8s(s+1) - L(L+1))\delta_{uv} + w_{sL}^{uv}, \quad (15)$$

$$140\lambda_3^{uv} = (21n(n-1) - 3u(6-u) + 10s(s+1) + L(L+1))\delta_{uv} + w_{sL}^{uv},$$

$$1260\lambda_4^{uv} = (63n(n-1) + 3u(6-u) - 30s(s+1) + 5L(L+1))\delta_{uv} - 5w_{sL}^{uv}.$$

Этими коэффициентами $\lambda_{L'}^{uv}$ описываются все атомные состояния в d-оболочке.

Таблица является основным результатом работы. Ее четвертый и пятый столбцы содержат полную информацию о РМП-2 всех спектроскопических термов, входящих в определенное НП группы $O(5)$ для конфигурации d^N, где N = 1–9. Стандартный символ $(\mu_1\mu_2)$ [14, 15] в отличие от обозначения (s, u) из [5] одинаков для всех эквивалентных НП (см., например, шестую и двенадцатую строки таблицы). В четвертом столбце таблицы в скобке при символе состояния приводится значение $w_{sL}^{uu} \neq 0$. Его отсутствие означает $w_{sL}^{uu} = 0$. Недиагональные $w_{sL}^{uv} \neq 0$ помещены в пятый столбец.

Чтобы определить, какие состояния ^{2s+1}L входят в отвечающую НП (s, u) строку таблицы, обычно необходим трудоемкий теоретико-групповой анализ [5, 15]. Но эти же правила отбора содержатся в уравнениях (5). Действительно, усреднение по всем состояниям строки (s, u) возвращает нас к РМП-2 (8). Три параметра (9) должны удовлетворять четырем уравнениям, следующим из (5) после усреднения по $L \in (s, u)$. Это возможно только при выполнении тождества[1]

$$\sum_{L \in (s,u)} L(L+1)(2L+1) = (l+1)[u(2l+2-u) - s(s+1)](2l+1)_{s,u}, \quad (16)$$

где $(2l+1)_{s,u} \equiv \sum_{L \in (s,u)}(2L+1) = \frac{(m+1-2u)(2s+1)}{(m+1-u-s)(u+s+1)}\binom{m}{u+s}\binom{m+2}{u-s}$ и равно размерности НП (s, u). Оно отбирает значения L, которые могут войти в НП (s, u) любой атомной оболочки. Например, для d^3-конфигурации правая часть уравнения (16) при $s = u = 3/2$ равна 90, и ему удовлетворяют только два допустимых значения L: L = 1, 3 из семи возможных значений L = 0–6. Если (16) выполняется для одного значения L, то получим

$$L(L+1) = (l+1)[u(2l+2-u) - s(s+1)]. \quad (17)$$

Условие (17), приведенное в [9] без вывода, можно рассматривать как критерий рутановского состояния [1].

Связь между частичными (для конфигурации l^N) и дырочными (для конфигурации l^{4l+2-N}) состояниями заключена в тождестве

$$\lambda_{L'}^{uv}(l^N) = (2-(-1)^{L'})\frac{N-2l-1}{2l+1}\delta_{uv} + \lambda_{L'}^{uv}(l^{4l+2-N}). \quad (18)$$

Оно появляется в результате применения свойств НП ортогональной группы при вычислении РМП-2. (В левой части (18)опущен несущественный множитель $(-1)^{u-v}$, который исключается введением различных фаз для дырочных и частичных состояний.) Равенству (18) отвечают в (15) одинаковые значения w^{uv} для частичных и для дырочных состояний, что позволяет уменьшить число линий в таблице до 19.

Только 47 из возможных 93 матричных элементов w_{sL}^{uv} отличны от нуля в d-оболочке. Большое число нулевых значений w_{sL}^{uv} является следствием свойств симметрии оператора $\hat{W}$ (12), компоненты $\hat{W}_1$ и $\hat{W}_2$ которого применяются в теории ядра [14]. Там было установлено, что $\hat{W}_1$ и $\hat{W}_2$ принадлежат НП $(\mu_1\mu_2)$ = (22) ортогональной группы R_5 и НП L = 0 группы R_3. Тождество

[1] Тождество (16) можно рассматривать как диофантово уравнение для L. Его решением, например, для НП (3/2, 3/2) конфигурации g^3 являются значения L = 1, 3, 3, 4, 5, 6, 7, 9.

$w_{sL}^{uu} = 0$ для всех состояний строки $(\mu_1\mu_2) = (00)$ или (10) следует из отсутствия этих НП в кронекеровском произведении (22) ⊗ (00) или (22) ⊗ (10) соответственно (см. таблицу *D*-2 в [10]). Часть нулей следует из скрытой симметрии оператора $\hat{W}$ или равенства соответствующих матричных элементов для компонент $\hat{W}_1$ и $\hat{W}_2$, как, например, для строки $(\mu_1\mu_2) = (22)$.

В *d*-оболочке отсутствует взаимодействие более, чем двух конфигураций, и наличие одинаковых термов в строках с различными *u* не всегда равносильно их взаимодействию. Например, все состояния строки $(\mu_1\mu_2) = (21)$ конфигурации d^5 не взаимодействуют ни с одним таким же состоянием из других строк таблицы.

Опишем технику вычисления элементов w_{sL}^{uv}, значения которых не следуют непосредственно из симметрии. Сначала мы построили функции Фока Φ_{LL}^{u} (с $M = L$), удовлетворяющие трем условиям: циклической симметрии Фока (т.е. $\hat{A}_{u+s+1}\Phi_{LL}^{u} = 0$), $\hat{L}_+\Phi_{LL}^{u} = 0$ и ортонормировки функций Фока. Анализ редукции НП (s, u) на подгруппе R_3 провели так же, как в [5], проверяя и (16). После этого вычисление w_{sL}^{uv} свели к расчету в базисе функций Φ_{LL}^{u} матричного элемента только одного из инвариантов $\hat{I}_{L'}$, например $\hat{I}_1$, исключив $\hat{I}_2$, $\hat{I}_3$ и $\hat{I}_4$ из (12) с помощью разложений (3). Все w_{sL}^{uu} оказались целыми числами и для них вследствие (10) $\sum_{L\in(s,u)}(2L+1)w_{sL}^{uu} = 0$.

ЭНЕРГИИ ТЕРМОВ

Применение (1), (2) и стандартного интегрирования по угловым переменным дают результат Слетера для энергии E_{sL}^{uv}

$$E_{sL}^{uv} = (E' + N(N-1)F^0/2)\delta_{uv} + C_{uv}^{(2)}F^2 + C_{uv}^{(4)}F^4. \qquad (19)$$

В общую для всех термов энергию E' включено взаимодействие с замкнутой оболочкой [4, 5]. Для параметра Слетера–Кондона применено обычное обозначение

$$F^k = \iint dr dr' a_k(r, r')|R_{nl}(r)|^2|R_{nl}(r')|^2, \qquad (20)$$

где $a_k(r, r') = r_<^k/r_>^{k+1}$ (см., например, [7, 9]).

Учитывая (15), получим аналитические выражения

$$C^{(2)} = -\frac{1}{7}\left\{n(n-3) + \frac{1}{7}(4s(s+1) + u(6-u))\right\}\delta_{uv} - \frac{1}{49}\left\{\frac{L(L+1)}{2}\delta_{uv} + w_{sL}^{uv}\right\},$$

$$C^{(4)} = -\frac{1}{7}\left\{n(n-3) + \frac{5}{21}(s(s+1) + 2u(6-u))\right\}\delta_{uv} + \frac{5}{441}\left\{\frac{L(L+1)}{2}\delta_{uv} + w_{sL}^{uv}\right\}. \qquad (21)$$

(Формулы (21) воспроизводят по соответствующим значениям *n*, *s*, *u*, *L* и w_{sL}^{uv} коэффициенты $A_{l2} = -C^{(2)}$ и $A_{l4} = -C^{(4)}$ для состояний *d*-оболочки, включенных, например, в табл. 8 работы [17], или аналогичные коэффициенты из [10].) Энергетическая матрица (19)–(21) слагается из трех независимых частей. Первая определяется только числом электронов, вторая зависит от квантовых чисел (s, u), общих для строки таблицы, а третья определяется матричным элементом оператора $\hat{L}^2/2 + \hat{W}$ и только она является специфической для каждой пары состояний в конфигурации d^N.

Применяя значения w_{sL}^{uu} из таблицы для ^2P- и ^2H-состояний в конфигурации d^3 (или d^7), можно проверить равенство

$$\langle {}^2P|\hat{W} + \hat{L}^2/2|{}^2P\rangle = \langle {}^2H|\hat{W} + \hat{L}^2/2|{}^2H\rangle, \qquad (22)$$

гарантирующее совпадение функционалов (19) для этих термов. На наличие указанного случайного вырождения особое внимание было обращено в работе [10], однако, его причина там не выяснена. Существенно, что источником этого "случайного" вырождения является свойство (22) оператора $\hat{W} + \hat{L}^2/2$ для *d*-орбиталей, не зависящее от радиальной формы центрального поля и межэлектронного потенциала.

Автор благодарит М.М. Местечкина за полезные дискуссии и интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roothaan C.C.J.* // Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. № 2. P. 179.
2. *Эварестов Р.А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. № 5. С. 515.
3. *Кузьмицкий В.А., Климко Г.Т., Местечкин М.М. и др.* // Там же. 1986. Т. 22. № 2. С. 153.

4. *Klimko G.T., Mestechkin M.M., Plakhutin B.N. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 1990. V. 37. № 1. P. 35.
5. *Klimko G.T., Mestechkin M.M.* // Ibid.1990. V. 37. № 6. P. 753.
6. *Плахутин Б.Н., Жидомиров Г.М.* // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 2. С. 3.
7. Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-90 / Ed. by E. Clementi. Leiden, 1990.
8. *Plakhutin B.N., Zhidomirov G.M., Arbuznicov A.V.* // Int. J. Quantum Chem. 1992. V. 41. № 2. P. 311.
9. *Климко Г.Т.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 667.
10. *Джадд Б.Р., Вайборн Б.Д.* Теория сложных атомных спектров. М.: Мир, 1973. С. 296.
11. *Lowdin P.-O.* // Phys. Rev. 1955. V. 97. P. 1474.
12. *Вигнер Е.* Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 443.
13. *Фок В.А.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1940. Т. 10. № 9/10. С. 961.
14. *Бейман Б.Ф.* Лекции по применению теории групп в ядерной спектроскопии. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. С. 227.
15. *Хамермеш М.* Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М.: Мир, 1966. С. 587.
16. *Климко Г.Т., Лузанов А.В.* // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 5. С. 3.
17. *Хартри Д.* Расчеты атомных структур. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 271.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 513–518

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

© 1999 г. М. Ф. Щанов*, Л. И. Трахтенберг**

** Коми государственный педагогический институт, Сыктывкар*

*** Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический инстут им. Л.Я. Карпова", Москва*

Поступила в редакцию 01.07.98 г.

Обнаружен эффект сильной трансформации электронно-колебательных спектров люминесценции под действием высокого давления на твердые растворы высокосимметричных органических молекул. Показано, что эти изменения связаны с деформацией примесной молекулы (понижение симметрии) при сжатии матрицы. Спектры использованы для анализа межмолекулярных взаимодействий в твердых растворах. Построены схемы и пространственная модель взаимодействия примесной молекулы с молекулами матрицы основного вещества. Сделан вывод, что электронно-колебательные спектры высокосимметричных молекул ароматических углеводородов могут служить чувствительными датчиками (зондами), а высокое давление – инструментом в исследованиях межмолекулярных взаимодействий в примесных системах.

С открытием тонкоструктурных квазилинейчатых спектров [1], благодаря их высокой чувствительности к различным изменениям во взаимодействиях примесной молекулы с молекулами окружения, появилась возможность микроструктурных кристаллофизических исследований. При этом примесные молекулы используются в качестве зондов, дающих информацию о молекулярных взаимодействиях в примесных кристаллах. Удобной примесной молекулой для таких исследований является высокосимметричная молекула коронена $C_{24}H_{12}$, а матрицами основного вещества – нормальные парафины (*н*-гексан, *н*-гептан, *н*-октан) и этанол [2, 3].

Флуоресценция коронена относится в запрещенному по симметрии переходу $^1B_{2u} \longrightarrow {}^1A_{1g}$, 0–0-полоса (426 нм) которого имеет малую интенсивность [4]. Разрешены переходы на те колебательные подуровни типов e_{2g} и b_{1g} основного состояния, к которым (e_{2g}) относится наиболее интенсивная полоса (ν_{00}–995 см$^{-1}$) (444 нм). Выбор перечисленных парафинов обусловлен тем, что их молекулы имеют цепочечное (пилообразное) строение, образуют в твердом состоянии игольчатые кристаллы [5] и имеют высокую прозрачность вплоть до вакуумного ультрафиолета. В зависимости от длины цепочки (номера парафина) можно смоделировать полости включения разного объема для примесной молекулы.

Рассматриваемая в работе проблема – воздействие молекулярного окружения на свойства примесных молекул, причем, наряду с изменением обычно используемого параметра – температуры, в данной работе исследуется и влияние давления.

В ряде работ исследовалась люминесценция органических соединений в различных органических и неорганических матрицах. Проведен анализ поля локальных напряжений матрицы [6], изучено влияние электрических полей на спектры порфиринов [7]. В работе [8] получены тонкоструктурные спектры порфиринов в неорганических матрицах. Результаты исследования влияния симметрии молекул на параметры спектра флуоресценции и константу интеркомбинационной конверсии представлены в работе [9]. Сравнивались спектры симметричных и несимметричных молекул в одном и том же органическом растворителе, однако влияние растворителя не учитывалось.

Конкретная задача данной работы – анализ трансформации спектра люминесценции твердых растворов коронена в парафине в различных температурных интервалах в условиях высокого давления. В этом случае давление является инструментом, позволяющим моделировать в одной системе "примесный центр–матрица" различные ситуации локальных условий. Изучается возможность использования таких молекул как чувствительных зондов в кристалло-физических исследованиях сложных систем.

Приложение давления приводит к усилению воздействия матрицы основного вещества (парафина) на примесную молекулу коронена. В зависимости от ориентации молекул коронена в матрице парафина возможна их деформация (нарушения симметрии), которая должна привести к

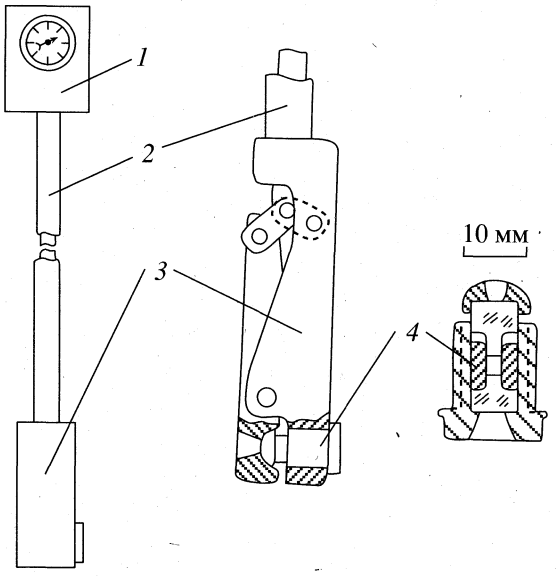


Рис. 1. Высокосветосильная камера с автономным силовым устройством для спектральных исследований при высоких давлениях в широком интервале температур: *1* – нажимное устройство, *2* – силовой шток, *3* – мультипликатор, *4* – стальная камера с сапфировыми наковальнями-поршнями.

снятию запрещения 0–0-перехода. Это зависит от степени нарушения симметрии молекулы коронена, т.е. в таком случае должна наблюдаться трансформация спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектральные измерения при высоких давлениях проводились на спектрометрах ИСП-51 с ФЭП, ДФС-12 и ДФС-24. Регистрация спектров осуществлялась ФЭУ-79 с усилителем в режиме счета фотонов с последующим выходом на двухкоординатный самописец. Источником возбуждения флуоресценции служила ртутно-кварцевая лампа (типа ДРШ-500) с фильтрами. Для низкотемпературных исследований применялся оптический гелиевый криостат с кварцевыми окнами и с системой регулирования и стабилизации температуры (датчик температуры – термосопротивление ТСКУ-21, погрешность 0.2 K).

Таблица 1. Точки фазовых переходов жидкость–твердое состояние *н*-парафинов

Растворитель	$T_{пл}$, K (при 1 атм)	$p_{затв}$, кбар (при 293 K)
н-C_6H_{14}	179.0	10.4
н-C_7H_{16}	185.5	11.2
н-C_8H_{18}	216.2	5.4

Давление создавалось в миниатюрных камерах двух типов: цилиндр-поршень [10] (рис. 1) и типа наковален [11]. Таблетка кристалла NaCl запрессовывалась в рабочую полость камеры цилиндр-поршень, затем в таблетке высверливалось углубление диаметром 2 мм. Стенки этого углубления полировались до оптической частоты. В углубление заливался исследуемый раствор, сверху оно закрывалось тефлоновой прокладкой толщиной 0.5–0.8 мм и сжималось поршнем. В камерах типа наковален между наковальнями помещалась прокладка (гаскетка) из меди с отверстием в середине (d = 0.6–1.0 мм). В это отверстие заливался образец и запечатывался наковальнями. Концентрация растворов составляла 10^{-5}–10^{-6} моль/л. Камера высоких давлений с исследуемым образцом помещалась в оптический криостат, который устанавливался на оптической скамье спектрального прибора. Спектр люминесценции коронена регистрировался в камерах под углом 30°.

Давление на образце определялось по специально разработанной методике калибровки давления [12, 13]. Микрокристаллик рубина помещался вместе с исследуемым образцом в камеру. Измерялся сдвиг R_1-линии рубина при увеличении давления. Давление находилось как отношение измеряемого сдвига R_1-линии рубина к удельному барическому сдвигу этой линии: $p = \Delta\lambda/b$, где b = $= (3.66 \pm 0.05) \times 10^{-4}$ нм/кбар.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассмотрим изменения спектра люминесценции коронена при фазовом переходе жидкость–твердое состояние растворителя под воздействием высокого давления при комнатной температуре. При увеличении давления в жидкой фазе до точки фазового перехода (табл. 1) наблюдается общий длинноволновый сдвиг полос флуоресценции во всех растворах (в среднем 14 $см^{-1}$/кбар) и значительное увеличение интенсивности.

Существенные изменения спектров люминесценции примеси (коронена) происходят при затвердевании матрицы (парафина). Они имеют различный характер в стеклующихся и кристаллизующихся растворах. Для стеклующихся растворов (рис. 2, коронен в этаноле) после затвердевания раствора (при p = 19.6 кбар и T = 293 K) наблюдается уменьшение пиковой интенсивности флуоресценции, структура спектра исчезает. Остаются лишь незначительные перегибы на месте бывших полос, фосфоресценция при этом не возникает. Для кристаллизующихся растворов (рис. 2б, 2в, 2г) наблюдаются увеличение пиковой интенсивности на 10–30%, некоторое улучшение структуры спектра флуоресценции, подавление общего фона и возникновение фосфоресценции. Однако переход в твердое состояние *н*-парафиновых растворов при комнатной температуре (293 K)

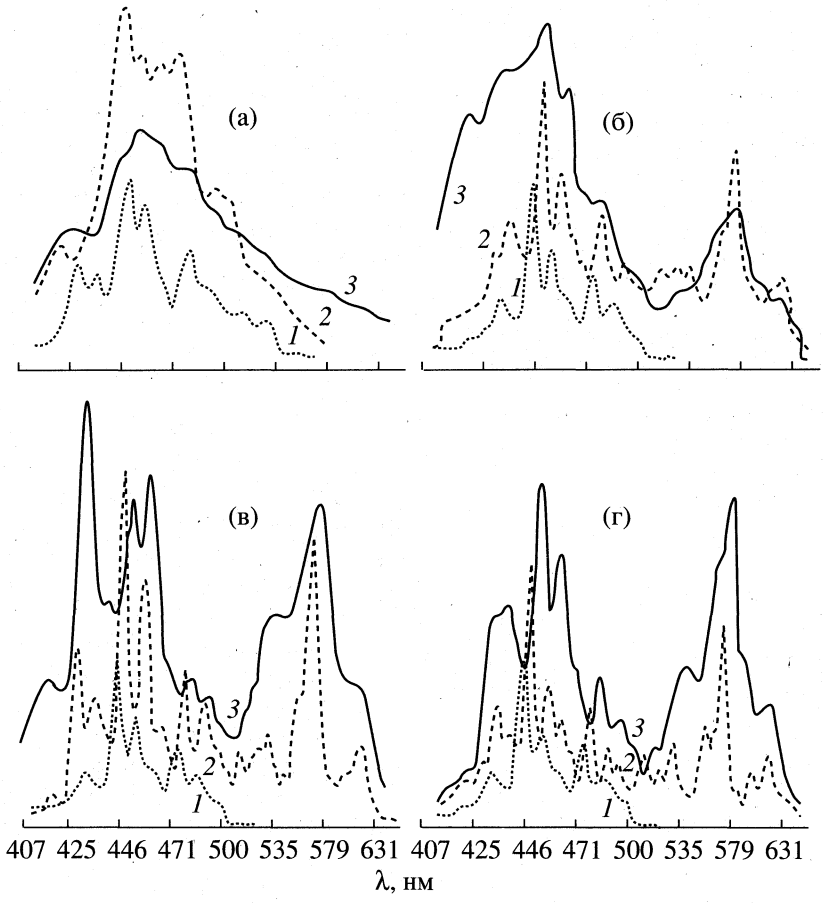


Рис. 2. Спектры люминесценции растворов коронена при комнатной температуре под давлением; а – в этаноле: *1* – 1, *2* – 17500, *3* – 19800 атм; б – в *н*-гексане: *1* – 1, *2* – 10500, *3* – 30000 атм; в – в *н*-гептане: *1* – 1, *2* – 11400, *3* – 35000 атм; г – в *н*-октане: *1* – 1, *2* – 8000, *3* – 38000 атм.

не приводит к разрешенности спектров, достаточной для наблюдения мультиплетной структуры полос.

С увеличением давления до 30–38 кбар происходят размывание спектра флуоресценции и подавление фосфоресценции коронена в коротко-цепочном парафине (*н*-C_6H_{14}). Это сопровождается ростом интенсивности флуоресценции в более длинноцепочечном парафине (*н*-C_8H_{18}) при сохранении полосатой структуры флуоресценции и фосфоресценции. В *н*-гептане (*н*-C_7H_{16}) наблюдается промежуточная картина, т.е. полосы шире, чем в *н*-октане, но у́же, чем в *н*-гексане; 0–0-полоса в *н*-гептане становится самой интенсивной.

С понижением температуры образца, переведенного в твердое состояние под давлением, наблюдается разрешение мультиплетной структуры полос. На рис. 3 представлен фрагмент спектра коронена в *н*-гептане, в котором полосы расщепляются на квазилинии. Увеличение давления в образцах при низких температурах приводит к уширению квазилинии. Из табл. 2 видно,

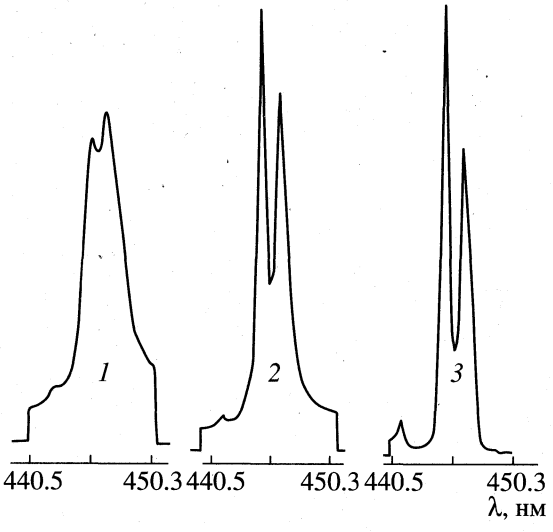


Рис. 3. Мультиплет ν_{00}–995 $см^{-1}$ в спектре коронена в *н*-гептане при фиксированном давлении (4000 атм) и постепенном понижении температуры: *1* – 213, *2* – 123, *3* – 83 K.

Таблица 2. Уширение квазилиний полосы ν_{00}–995 $см^{-1}$ в спектре коронена с увеличением давления

p, кбар	*н*-Гексан	*н*-Гептан	*н*-Октан
10^{-3}	14	11	9
5	23	20	14
10	70	40	28
33	200	95	70

что в короткоцепочных *н*-парафинах уширение имеет существенно бóльшую величину.

Интересным является факт различного поведения спектров коронена в нечетных и четных парафинах для образцов, переведенных в твердое состояние под давлением и охлажденных до 80 K. На рис. 4 приведены спектры коронена в нечетных ($н$-C_7H_{16}) и четных ($н$-C_8H_{18}) парафинах при атмосферном и высоком давлениях. Видно, что во всех спектрах образцов, переведенных в твердое состояние под давлением и охлажденных до 80 K, наблюдается появление квазилиний 0–0-полосы, но в нечетных ($н$-C_7H_{16}) парафинах эта квазилиния становится доминирующей. Кроме того, в *н*-гептане мультиплеты вырождаются практически в одиночные линии.

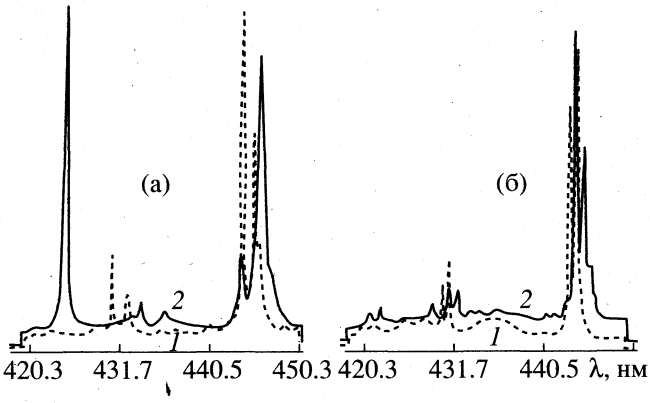


Рис. 4. Спектры флуоресценции коронена в *н*-гептане (а) и *н*-октане (б) при 77 K и давлении 1 атм (*1*); при 83 K и 10000 (*2*а) и 6500 атм (*2*б).

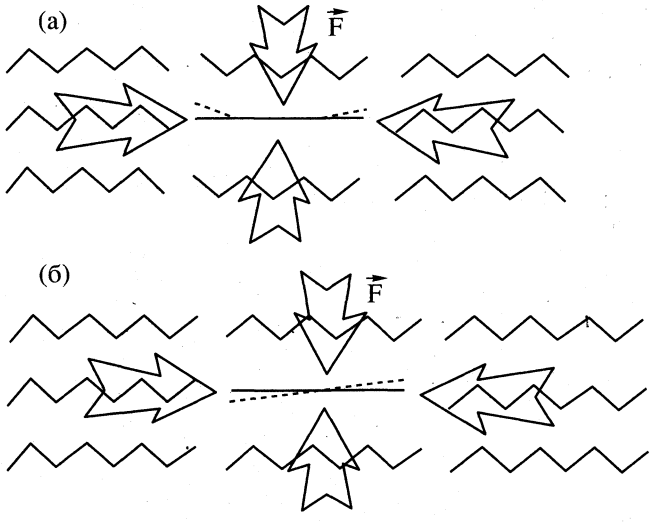


Рис. 5. Схема взаимодействия примесной молекулы с молекулами матрицы в нечетных и четных *н*-парафинах при увеличении давления; в центре представлена картина трансформации примесной молекулы коронена в *н*-гептане (а) и *н*-октане (б), сплошной линией изображена молекула в проекции при 1 атм, пунктирной линией – трансформированная молекула в проекции при росте высокого давления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [14, 15] изучены спектры бензола и его производных. Свободная молекула бензола имеет симметрию D_{6h}. Переход 0–0 вследствие высокой симметрии запрещен. Это подтверждается отсутствием 0–0-полосы в спектре паров бензола. В кристаллах бензола чисто электронный (0–0) переход разрешен. Снятие запрета связано с воздействием кристаллического анизотропного поля, имеющего более низкую симметрию, чем симметрия самой молекулы.

Молекула коронена [16], так же как и молекула бензола, имеет симметрию D_{6h}. Поэтому в жидких (рис. 2) и в твердых растворах и при низких температурах при атмосферном давлении 0–0-полоса коронена практически не проявляется (рис. 4). Перевод раствора в твердое состояние под давлением приводит к внедрению молекул коронена в анизотропный кристалл парафина и вызывает их деформацию. Последнее является причиной снятия запрета, и как следствие в спектре твердых образцов под давлением (рис. 2 и 4) появляется 0–0-полоса.

Доминирующую интенсивность квазилинии 0–0-полосы спектра коронена в *н*-гептане под давлением можно объяснить как следствие отличия строения матрицы кристалла нечетных и четных *н*-парафинов. Из рентгеноструктурных данных [17] известно, что в нечетных парафиновых кристаллах повторяемость заполнения молекулярных слоев идет через слой. В четных *н*-парафиновых матрицах каждый последующий молекулярный слой идентичен предыдущему. Все различие во взаимодействии примесной молекулы с молекулами окружения при переходе от нечетных к четным парафинам заключается во взаимодействии с концевыми звеньями, в силу различия симметрии строения молекул четных и нечетных *н*-парафинов.

На основе анализа рентгеноструктурных данных [17, 18] и результатов спектральных исследований [19, 20] предложена схема взаимодействия примесной молекулы с молекулами матрицы, позволяющая интерпретировать практически полное снятие запрета 0–0-перехода (рис. 5). Как следует из схемы, при внедрении коронена в *н*-гептан с

увеличением давления происходит нарушение плоского строения молекулы. Симметрия молекулы снижается от D_{6h} до D_{2h}. Это же подтверждается и спектрально. Молекула перилена в нормальных условиях имеет симметрию D_{2h}. Спектры коронена в *н*-гептане при высоком давлении (см. рис. 4, 2а) и перилена в *н*-октане при 1 атм (рис. 6) схожи по соотношению интенсивностей соответствующих компонентов (0–0-полосы и колебательной полосы) спектра.

В четных *н*-парафинах в силу их кристаллического строения примесные молекулы при увеличении давления испытывает лишь некоторый поворот без искажения плоскости молекулы (рис. 5). По этой причине в спектре коронена в *н*-октане 0–0-полоса имеет небольшую интенсивность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электронно-колебательные спектры высокосимметричных молекул ароматических углеводородов таких как бензол, коронен очень удобны для анализа межмолекулярных взаимодействий в твердых растворах примесных кристаллов и стекол. Эти молекулы можно использовать как чувствительные датчики (зонды), которые несут информацию о ближнем и дальнем порядке в матрице основного вещества, о различных конфигурационных ситуациях встраивания примесной молекулы в кристалл.

Спектры молекул ароматических углеводородов в *н*-парафинах имеют мультиплетный характер (группа близкорасположенных линий, повторяющаяся по спектру). Например, для коронена в *н*-гептане мультиплет может состоять из одиночных, двойных либо тройных линий в зависимости от условий получения кристалла (от скорости замораживания, либо задавливания, от концентрации). Разные линии мультиплета принадлежат разным типам центров. На рис. 7 представлены возможные варианты внедрения примесных молекул коронена в матрицу *н*-гептана. Мультиплет 0–0-перехода коронена имеет одиночную интенсивную линию. Это означает, что только молекулы лишь одного типа центров сильно деформированы. Симметрия этих молекул от D_{6h} снизилась до D_{2h} (рис. 5а, позиция *2* на рис. 7). Другие же молекулы образуют типы центров (позиции *1* и *3*), симметрия молекул которых мало изменяется по сравнению с симметрией свободной молекулы.

Интересны факт возникновения и поведение фосфоресценции примесных молекул при переводе раствора в твердое кристаллическое состояние под давлением при комнатной температуре. В стеклующихся растворах в твердом состоянии фосфоресценции нет (рис. 2а). При увеличении давления в образцах короткоцепочечного *н*-парафина в твердом состоянии (коронен в *н*-гексане) в окружении примесного центра генерируются большие неоднородности. В спектре это

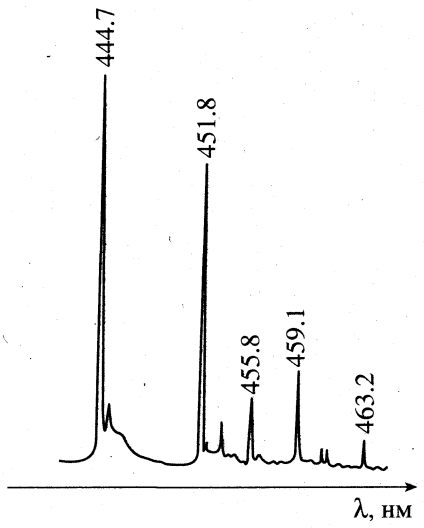


Рис. 6. Спектр флуоресценции перилена в замороженном *н*-октане при 1 атм.

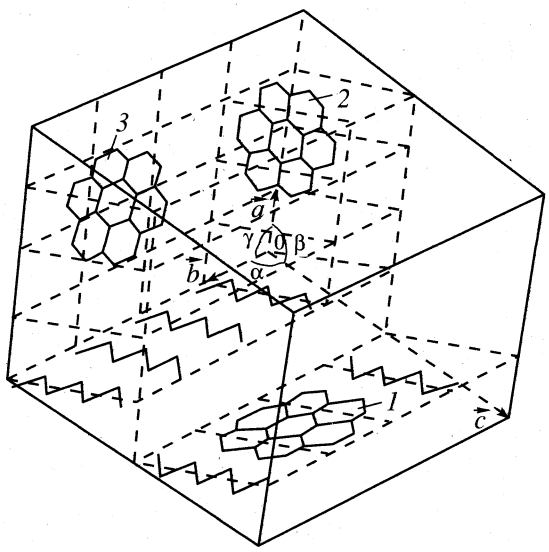


Рис. 7. Схема возможных вариантов внедрения коронена в матрицу *н*-гептана.

проявляется подавлением фосфоресценции и бо́льшим уширением полос по сравнению с уширением в спектрах коронена в *н*-гептане и *н*-октане (см. рис. 2, табл. 2), т.е. по спектрам таких систем можно оценивать и контролировать наличие порядка в системе и степень его нарушения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-32943а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шпольский Э.В., Ильина А.А., Климова Л.А.* // Докл. АН СССР. 1952. Т. 87. С. 935.

2. *Bowen E.J., Brocklehurst B.* // J. Chem. Soc. 1955. Dec. P. 4320.
3. *Ребане К.К., Хижняков В.В.* // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. № 3. С. 362.
4. *Zimmermann H., Joop N.* // Z. Elektrochemie. 1961. B. 65. S. 138.
5. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. С. 61.
6. *Sesselman Th., Richeter W., Haarer P., Morawitz H.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 7601.
7. *Персонов Р.И.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. С. 628.
8. *Куликов С.Г., Гало Ж.П.* // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 76. С. 249.
9. *Нижегородов Н.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 57. С. 477.
10. *Щанов М.Ф.* // Тез. Всесоюз. совещ. по люминесценции, посвященного 90-летию со дня рождения С.И. Вавилова. Л., 1981. С. 281.
11. *Щанов М.Ф., Мелетов К.П., Петровский В.А.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. С. 216.
12. *Щанов М.Ф., Субботин С.И.* // Там же. 1977. С. 246.
13. *Щанов М.Ф., Мелетов К.П., Петровский В.А.* // Минераловедение и минералогенезис. Сыктывкар, 1988. С. 163.
14. *Броуде В.Л., Климушева Г.В., Либерман Ф.Л. и др.* Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Киев: Наук. думка, 1965.
15. *Хохштрассер Р.* Молекулярные аспекты симметрии. М.: Мир, 1968.
16. *Нурмухаметов Р.Н.* Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
17. *Norman N., Mathisen H.* // Acta Chem. Scand. 1961. V. 15. P. 1747.
18. *Кабалкина С.С.* // Докл. АН СССР. 1959. Т. 125. С. 114.
19. *Щанов М.Ф.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 42. С. 883.
20. *Щанов М.Ф., Коротаев О.Н., Карпов В.П., Петровский В.А.* // Конденсированное состояние вещества земной коры. Л.: Наука, 1992. С. 29.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 519–525

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ДИФФУЗИЯ И РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ ПРИ АДСОРБЦИИ МЕТАНА В ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ УГЛЕЙ ПО ДАННЫМ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

© 1999 г. А. Вишняков, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 20.01.98 г.

Методами Монте-Карло и молекулярной динамики исследованы молекулярная структура, диффузия и расклинивающее давление метана в щелевидных порах углей шириной от 2 до 6 молекулярных диаметров при температуре 111 K; моделировалась реальная структура угольной поверхности. Показано, что характер зависимости свойств адсорбата от ширины поры оказался одинаковым для пор углей и для соответствующих пор с гладкими стенками. Установлено, что наличие неоднородностей на адсорбирующей поверхности способствует понижению коэффициентов продольной диффузии адсорбата и увеличивает осцилляции зависимости расклинивающего давления в поре от ее ширины.

Данная работа продолжает серию исследований адсорбции метана в порах углей методами численного эксперимента. В работах [1, 2] методом Монте-Карло (МК) рассматривались условия фазовых переходов пар–жидкость и жидкость–твердое тело в щелевидных порах углей шириной от 4 до 10 молекулярных диаметров. Молекулы метана считались простыми леннард-джонсовскими частицами с параметрами $\sigma = 3.775$ Å и $\varepsilon/k = 148.1$ K. Поры были образованы двумя бесконечными пластинами твердого тела, параллельными плоскости xy. Полагалось, что уголь имеет графитоподобную структуру, со значительным количеством вакансий и внедрений различных примесей; составы углей отвечали экспериментально полученным составам распространенных антрацитов.

В настоящей работе данная модель применена для изучения влияния неоднородностей адсорбирующей поверхности на различные характеристики конденсированного адсорбата в узких порах шириной до $H = 6\sigma$. Рассматривается структура, внутренняя энергия, коэффициенты диффузии и расклинивающее давление адсорбата в системах I и III из [1, 2] (номера систем I и III сохранены), а также в соответствующих им системах с гладкими стенками II и IV. Структура I характеризуется достаточно ровным адсорбционным полем, по средним характеристикам близким к полю графита. Структура III содержит большее количество дефектов; создаваемое ей адсорбционное поле примерно в два раза слабее. Все рассматриваемые системы подробно описаны в [1]. Продемонстрировать неровность адсорбирующей поверхности могут контурные карты расположения минимума адсорбционного потенциала над плоскостью xy, представленные на рис. 1 для систем I и III. Адсорбционные взаимодействия в системах II и IV описывались потенциалом 10–4–3; параметры подбирались так, чтобы глубина минимума адсорбционного поля и расстояние положения этого минимума от стенки совпадали с соответствующими средними характеристиками систем I и III.

Основное внимание в данной работе уделяется влиянию неоднородности адсорбирующей поверхности на коэффициенты диффузии и расклинивающее давление в порах. Коэффициенты диффузии адсорбата характеризуют кинетику адсорбционных процессов; расклинивающее давление определяет стабильность коллоидов и адсорбированных пленок. Практический интерес к этим свойствам метана, адсорбированного на углях, связан с проблемой выбросов метана при добыче угля, а также с задачей его извлечения для дальнейшего использования. Хотя диффузия и расклинивающее давление в щелевидных порах исследовались достаточно широко [3–11], подавляющее большинство работ по этим вопросам посвящено порам с гладкими стенками. Значительно меньшее внимание уделялось влиянию неоднородностей твердой поверхности на эти характеристики. Основные усилия в этом направлении связаны с исследованием диффузии в порах с механическими препятствиями – сужениями, барьерами. Немногочисленные работы, посвященные влиянию точечных дефектов кристаллической поверхности, показали, что неоднородности затрудняют движение молекул в пристеночных слоях [12, 13]. Систематических исследований расклинивающего давления в порах с неоднородными стенками, видимо, не проводилось.

Основная ячейка численного эксперимента имела размеры $l_x \times l_y = 6.405\sigma \times 6.660\sigma$. Ширина поры H менялась от 2.0σ до 6.0σ. Сначала методом МК в большом каноническом ансамбле (подробности описаны в [1]) рассчитывались профи-

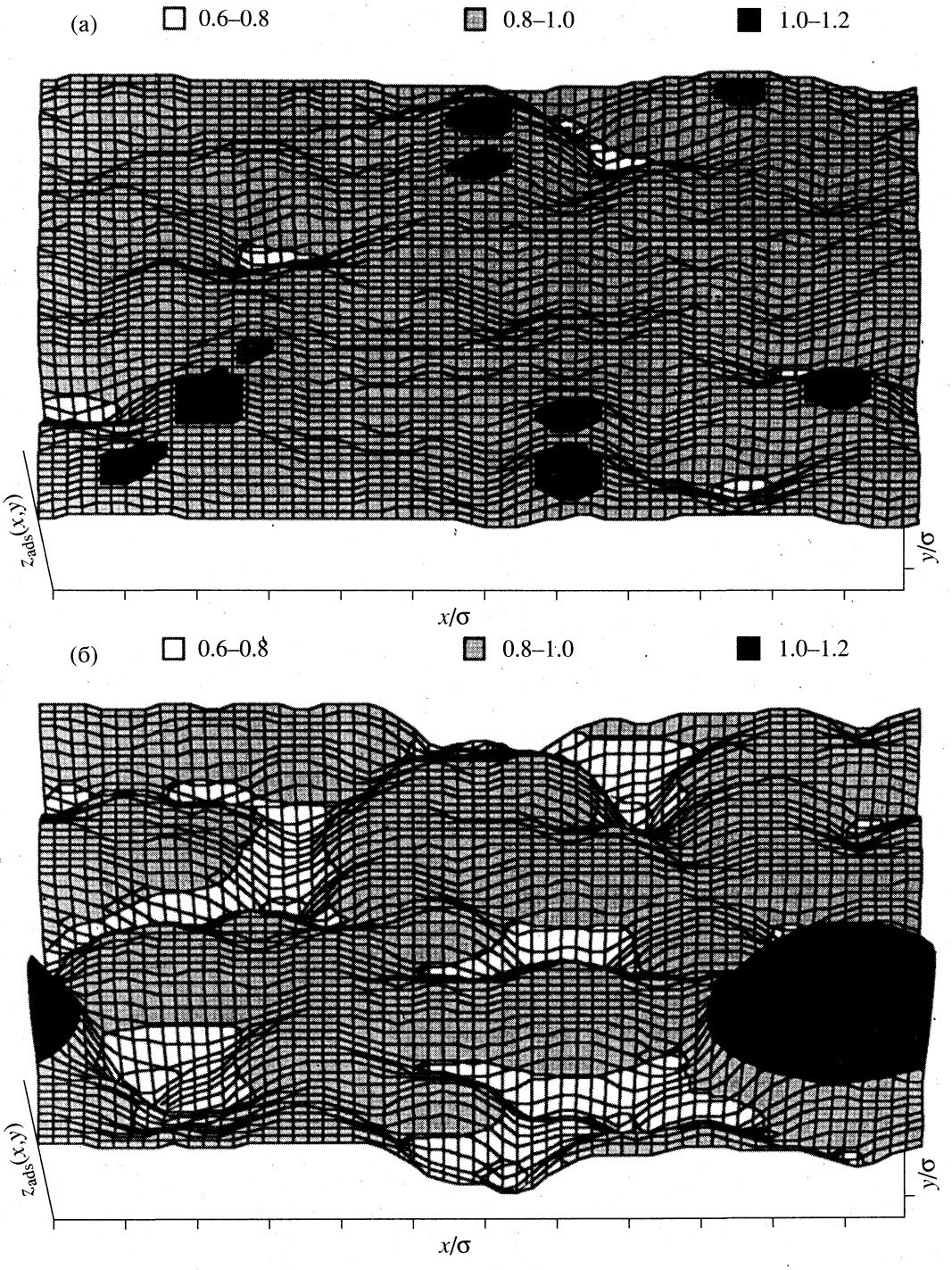


Рис. 1. Контурные карты расположения минимума адсорбционного потенциала над плоскостью стенки в системах I (а) и III (б).

ли локальной плотности и конфигурационной энергии в расчете на одну молекулу адсорбата. Условия моделирования при $T = 111$ K соответствовали адсорбции из насыщенного однородного пара. Далее методом молекулярной динамики (МД) в микроканоническом ансамбле рассчитывались коэффициенты диффузии и расклинивающее давление в поре. Для интегрирования уравнений движения применялся алгоритм Шефилда [14] с шагом $\Delta t = 10^{-14}$ с. Система релаксировала в течение 10^{-8} с, после чего приступали к расчету средних свойств системы. Общее время наблюдения за системой составляло не менее 2×10^{-8} с.

В узких порах диффузия является анизотропной характеристикой; в нашем случае имеет смысл

Таблица 1. Средняя плотность ρ, средняя энергия на молекулу U, коэффициент продольной диффузии $D_{\|}$ и расклинивающее давление f_s в системах I, II, III и IV при различных значениях ширины поры

H/σ	I	II	III	IV	I	II	III	IV
	$\rho\sigma^3$				$D_{\|} \times 10^2$, $(m/\varepsilon\sigma^2)^{1/2}$			
2.0	0.456	0.445	0.508	0.500	0.22	1.62	0.23	2.52
2.2	0.452	0.438	0.501	0.498	0.24	1.73	0.25	3.11
2.4	0.539	0.510	0.566	0.539	0.059	1.67	0.13	2.70
2.6	0.629	0.579	0.612	0.600	0.052	1.08	0.10	2.10
2.8	0.640	0.638	0.617	0.619	0.011	0.69	0.12	2.22
3.0	0.608	0.596	0.596	0.599	0.214	1.37	0.25	4.85
3.2	0.594	0.571	0.618	0.600	0.315	3.30	0.34	6.44
3.4	–	–	0.633	0.613	–	–	0.33	6.00
3.6	0.700	0.707	0.682	0.668	0.201	2.54	0.31	5.51
3.8	0.672	0.669	0.683	0.683	0.083	1.76	0.42	6.78
4.0	0.684	0.680	0.670	0.662	0.318	3.11	0.62	7.21
4.4	0.725	0.710	–	–	0.637	4.99	–	–
6.0	0.729	0.730	0.705	0.685	2.33	–	2.02	–
	U/ε				$f_s\sigma^3/\varepsilon$			
2.0	–16.38	–20.43	–10.87	–12.46	–7.05	–7.15	–3.35	–3.16
2.2	–13.82	–17.18	–8.65	–10.51	–4.96	–5.05	–2.48	–2.23
2.4	–12.52	–16.14	–7.36	–10.30	4.60	2.85	4.11	2.75
2.6	–12.76	–13.70	–8.74	–10.02	12.6	10.0	7.24	5.11
2.8	–12.85	–15.07	–8.68	–9.64	–2.06	–2.14	–1.18	–0.82
3.0	–11.99	–14.29	–7.21	–8.54	–2.01	–2.20	–1.02	–1.08
3.2	–10.97	–13.12	–6.34	–7.91	–1.30	–1.29	–0.58	–0.33
3.4	–	–	–6.50	–8.79	–	–	6.05	2.11
3.6	–11.04	–12.62	–7.50	–8.83	8.75	3.59	0.91	–0.02
3.8	–13.09	–12.99	–6.67	–7.91	–1.02	–0.64	–0.04	–0.01
4.0	–11.08	–13.99	–6.35	–6.98	–0.69	–0.79	–0.14	–0.01
4.4	–9.478	–11.88	–	–	–0.21	–0.15	–	–
6.0	–8.588	–8.508	–5.78	–6.31	–0.15	–0.17	–0.01	0

различать коэффициенты продольной (тангенциальной) $D_{\|}$ и поперечной (нормальной) диффузии $D_{\perp}$. Для определения коэффициентов диффузии использовались соотношения Эйнштейна

$$D_\alpha(t) = \lim_{t\to\infty} \sum_{j=1}^{N} \left\langle \frac{[r_j^\alpha(t) - r_j^\alpha(0)]^2}{2t} \right\rangle. \qquad (1)$$

Здесь N – число молекул, r_j^α – α-компонента радиус-вектора молекулы, t – время наблюдения за системой. В силу симметрии системы, $D_{\|} = (D_x + D_y)/2$, $D_{\perp} = D_z$. Так как размер системы в направлении z ограничен, предел в правой части уравнения (1) для движения в этом направлении равен нулю. Несмотря на это, для многих систем зависимость среднеквадратичных смещений молекул от времени в нормальном стенкам направлении имеет значительный линейный участок, который может быть использован для оценки величин $D_{\perp}$. В узких смачиваемых порах флюид состоит из выраженных адсорбированных слоев, и величина $D\perp$ характеризует частоту переходов молекул между соседними слоями.

Согласно [15], расклинивающее давление представляет собой избыточную силу, действующую со стороны адсорбата на единицу поверхности плоской стенки. Если в системе выполняется условие механического равновесия,

$$f_s = p_n - p^\infty, \qquad (2)$$

где f_s – расклинивающее давление, p_n – нормальная составляющая тензора давления в поре, p^∞ – давление в объемной фазе, равновесной с флюидом в поре.

Результаты расчета средней плотности ρ, энергии на молекулу U, коэффициента продольной диффузии $D_{\|}$ и расклинивающего давления f_s для всех изученных систем приведены в табл. 1. Наглядную картину зависимости этих свойств от

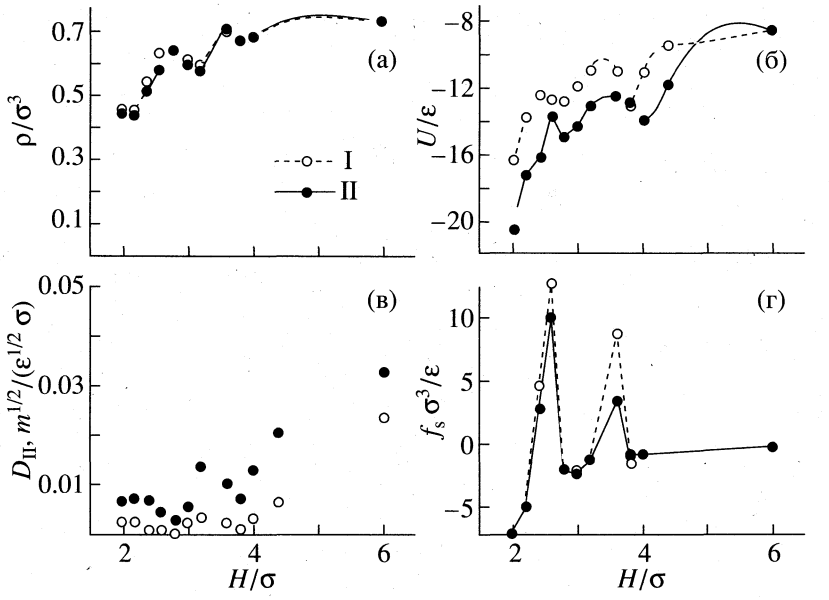


Рис. 2. Зависимости средней плотности (а), конфигурационной энергии на молекулу (б), коэффициентов диффузии (в) и расклинивающего давления (г) от ширины поры H в системах I и II.

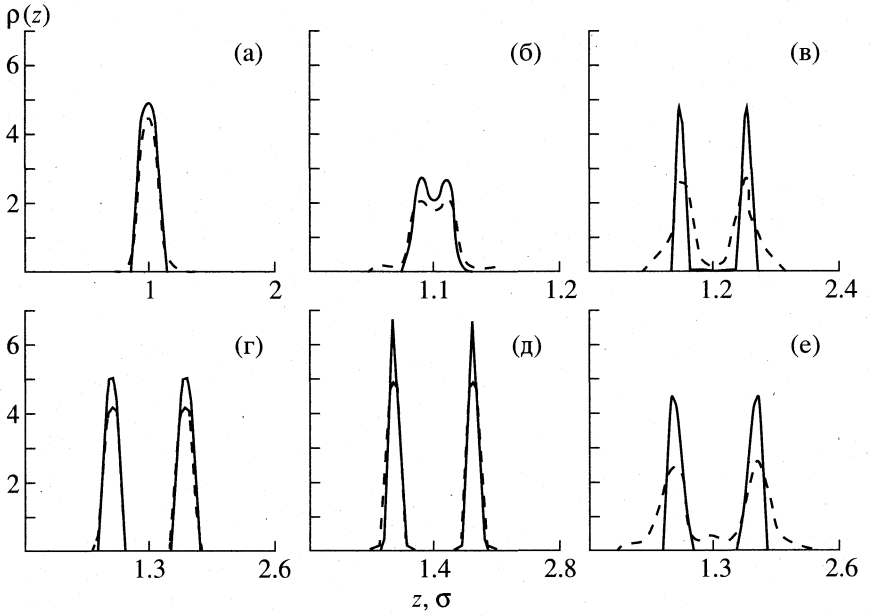


Рис. 3. Профили локальной плотности для систем I и II при $H = 2.0\sigma$ (а), $H = 2.2\sigma$ (б), $H = 2.4\sigma$ (в), $H = 2.6\sigma$ (г), $H = 2.8\sigma$ (д) и профиль плотности для систем III и IV при $H = 2.6\sigma$ (е).

ширины поры дает рис. 2. В [3, 4] было показано, что в узких смачиваемых порах адсорбат имеет сильно выраженную слоистую структуру, что приводит к немонотонной зависимости различных характеристик системы от ширины поры. Аналогичная картина наблюдалась и в нашей работе, как для однородных, так и для неоднородных пор. Из рис. 2 видно, что при увеличении ширины поры от 2.0σ до 4.0σ в системе наблюдается некоторая периодичность, связанная с характером заполнения пор, представление о котором дают профили локальной плотности $\rho(z)$ (рис. 3). В поре с $H = 2.0\sigma$ содержится лишь один адсорбированный слой (рис. 3а). Плотность флюида в порах практически одинакова для систем I и II, хотя максимум профиля плотности для поры с гладкими стенками II резче. В столь узкой поре молекулы движутся практически только в плоскости xy, а основной вклад во внутреннюю энергию вносится взаимодействиями флюид–твердое тело. Коэффициент

диффузии в поре с неоднородными стенками I оказался примерно в 3 раза меньше, чем в системе II, что характерно и для других значений H. Такой результат представляется естественным: в неоднородной поре подвижность молекул существенно понижается прежде всего из-за молекул, локально адсорбированных на адсорбционно активных участках поверхности. Покидание такого участка связано с преодолением определенного энергетического барьера, что замедляет движение флюида в целом. Кроме того, неравномерное распределение молекул вдоль поверхности препятствует и движению относительно свободных, нелокализованных молекул. Очевидно, что данные факторы имеют место во всех порах с неоднородными стенками.

При переходе к порам с $H = 2.2\sigma$ в системе попрежнему существует один адсорбированный слой, но максимум профиля плотности раздваивается. Увеличение ширины поры до 2.2σ сопровождается небольшим уменьшением плотности в поре, некоторым ростом коэффициентов диффузии и увеличением внутренней энергии на молекулу за счет увеличения среднего расстояния между молекулой и стенкой. Рост расклинивающего давления обусловливается ослаблением взаимодействия стенок между собой. При увеличении ширины поры до $H = 2.4\sigma$ в системе появляются два адсорбированных слоя (рис. 3в), расстояние между максимумами локальной плотности 0.65σ, расстояние от максимумов плотности до ближайших стенок 0.875σ. И то, и другое значение существенно меньше тех, что соответствуют минимуму внутренней энергии; можно сказать, что пространство поры все еще недостаточно для размещения двух слоев. Однако в неоднородной поре молекулы имеют возможность перераспределиться, заняв участки, на которых они могут ближе подойти к поверхности. Этим вызвано заметное различие как в средней (рис. 2а), так и в локальной (рис. 3в) плотности между системами I и II для $H = 2.4\sigma$. Ввиду малого расстояния между адсорбированными слоями в порах с гладкими стенками, их структуры в значительной степени согласованы между собой. В системе I неоднородности поверхности препятствуют образованию слоев с согласованными структурами, что приводит к резкому повышению энергии на молекулу адсорбата (рис. 2б) и понижению коэффициента диффузии в системе I в сравнении с системой II, причем значения последнего отличаются почти в 20 раз.

В целом относительные изменения коэффициентов диффузии с увеличением ширины поры в системе с неоднородными стенками (I) оказались существенно больше. Коэффициент продольной диффузии в системе II, выраженный в приведенных единицах $\sigma(\varepsilon/m)^{1/2}$ равен 6.6×10^{-3}, что примерно на 30% меньше полученного в [16] значения для бинарной леннард-джонсовской смеси Ar–Kr в графитовой поре, содержащей два адсорбированных слоя с близким расстоянием между максимумами профиля плотности при той же температуре. Это различие объясняется большей поверхностной плотностью в слоях в случае метана, его молекулы взаимодействуют с графитовой поверхностью сильнее, чем компоненты смеси в [16]. Другим следствием малости расстояния между пиками локальной плотности является большое положительное значение расклинивающего давления в поре с $H = 2.4\sigma$ для обеих систем, в особенности для системы I, что также обусловлено меньшей согласованностью между структурами отдельных слоев в неоднородной поре. Стенки рассматриваемых в настоящей работе пор симметричны относительно центральной плоскости; соответственно участки с наименьшими значениями локальной энергии адсорбции в системе I располагаются напротив друг друга, что может повлиять на величину f_s в узких порах. Смещение стенок на половину горизонтального размера ячейки в направлении x привело к понижению расклинивающего давления от 4.60 до $3.7\varepsilon/\sigma^3$, приблизив его к соответствующему значению для системы II. Отметим, что смещение практически не сказалось на других характеристиках системы.

Процесс формирования двухслойной структуры адсорбата с повышением ширины поры продолжается вплоть до $H = 2.8\sigma$ и сопровождается ростом плотности, уменьшением энергии и падением коэффициента диффузии. Расклинивающее давление проходит через максимум при $H = 2.6\sigma$ и принимает минимальное значение при $H = 2.8\sigma$, когда расстояния между слоями и между слоями и стенками соответствует потенциальному минимуму. При $H = 2.8\sigma$ структуры слоев в системе II все еще сильно согласованы между собой, чем вызвано большое различие в значениях энергии и коэффициента продольной диффузии для систем I и II. Это различие несколько снижается с увеличением расстояния между слоями, т.е. в ряду ($H = 2.4$–2.6–2.8–3.0σ).

Начиная с $H = 3.2\sigma$ начинается процесс постепенного формирования третьего слоя, проходя через те же стадии и завершаясь при $H = 3.8\sigma$. С образованием третьего слоя появляется возможность оценки коэффициентов продольной диффузии в отдельных адсорбированных слоях (табл. 2). Как отмечалось и в более ранних работах, диффузия во внутренних слоях в порах с гладкими стенками протекает более активно [16]. Об этом свидетельствуют и результаты настоящей работы (табл. 2). Сравнение коэффициентов диффузии во внутренних слоях систем I и II показывает, что в тех порах, где расстояния между соседними слоями не превышает расстояния, соответствующего минимуму энергии взаимодействия слоев 0.916σ ($H = 3.6\sigma$ и 3.8σ), коэффициенты продольной диффузии во внутреннем слое в глад-

Таблица 2. Коэффициенты послойной диффузии ($D_{\parallel} \times 10^2$, $(m/\varepsilon\sigma^2)^{1/2}$) в системах I, II (1 – пристеночный слой; 2 – второй слой)

Слой	I	II	I	II	I
	$H/\sigma = 3.6$		$H/\sigma = 4.0$		$H/\sigma = 6.0$
1	0.129	2.23	0.135	2.43	0.232
2	0.704	3.92	1.54	4.38	4.24
Σ	0.201	2.54	0.318	3.11	2.33

кой поре (система II) больше, чем в поре с неоднородными стенками (система I). Если же расстояние между соседними слоями достаточно велико ($H = 4.0\sigma$ и 6.0σ), коэффициенты диффузии во внутренних слоях систем I и II практически равны. Для пристеночных слоев коэффициенты диффузии в системе I меньше при всех значениях ширины поры. С увеличением ширины поры различие между порами с однородными и неоднородными стенками сглаживается за счет уменьшения относительного вклада пристеночных слоев; для самой широкой из рассмотренных пор $H = 6.0\sigma$, содержащей 5 слоев, системы I и II отличаются только коэффициентами диффузии в пристеночных слоях. При этом коэффициенты диффузии в системе II по-прежнему меньше полученных в [16] значений для бинарной системы Ar–Kr за счет большей плотности.

Процессы, наблюдавшиеся в системах I и II, характерны и для систем с менее сильным адсорбционным полем III и IV (см. табл. 1). Ввиду более слабого адсорбционного поля, поверхностная плотность в адсорбированных слоях для этих систем оказалась меньше, а средняя энергия на одну молекулу – больше, чем в системах I и II. В целом осцилляции адсорбционных характеристик с изменением ширины поры в этих системах оказались менее выраженными, что согласуется с результатами предыдущих исследований. Чем сильнее неоднородность стенки, тем большие различия наблюдаются между свойствами рассматриваемой системы и соответствующей ей системы с гладкими стенками. Слоистая структура адсорбата в системе III ослаблена по сравнению с системой IV (рис. 3е). Как отмечалось в [1], наименьшими значениями энергии адсорбции в системе III характеризуются скопления вакансий, т.е. участки, на которых молекула адсорбата может наиболее близко подойти к поверхности (см. рис. 1б). Оценка времени жизни молекул адсорбата в таких местах показала, что оно сравнимо с общим временем наблюдения за системой. Это создает значительные препятствия движению молекул в контактном слое, замедляя диффузию во всем объеме поры, а также затрудняет образование слоев с согласованной структурой.

Другим следствием ослабления структурированности адсорбата в направлении, нормальном стенкам поры, является достаточно интенсивное движение молекул в этом направлении, позволяющее в ряде случаев оценить коэффициент нормальной диффузии $D_{\perp}$. Наибольшие значения коэффициента нормальной диффузии отмечались на стадии формирования новых адсорбированных слоев, т.е. для пор, характеризующихся наибольшим расклинивающим давлением.

Для всех рассматриваемых систем зависимость расклинивающего давления от ширины поры носит выраженный осциллирующий характер. Так, в системе I при увеличении ширины поры от 2.6σ до 3.2σ оно изменяется от 12.6 до $-2.5\varepsilon/\sigma^3$ (от –95 до 478 MPa). Несмотря на то, что слоистая структура адсорбата в неоднородных порах проявлена в меньшей степени, осцилляции расклинивающего давления в них выражены сильнее; особенно заметное различие наблюдается в области второго максимума зависимости $f_s(H)$. Видимо, это обусловлено тем, что неоднородности адсорбирующей поверхности препятствуют образованию адсорбированных слоев с согласованной структурой.

Суммируя полученные результаты для метана, адсорбированного в микропорах угля, можно сказать, что в порах с энергетически шероховатыми стенками энергия на молекулу по абсолютной величине несколько ниже, чем в порах с гладкими стенками. Несмотря на это, средняя плотность в неоднородных порах, наоборот, превышает плотность в соответствующих гладких порах. Последнее обстоятельство является одной из причин уменьшения коэффициента продольной диффузии в неоднородных порах. Однако этот фактор недостаточен в тех случаях, когда коэффициент диффузии уменьшается более чем на порядок по сравнению с гладкими порами. Более того, при сравнении неоднородных систем между собой (системы I и III) видно, что порой увеличение средней плотности сопровождается увеличением коэффициента диффузии. Это в особенности справедливо для самых узких пор с двумя–тремя адсорбированными слоями. Это позволяет сделать вывод, что микроструктура адсорбента оказывает чрезвычайно сильное влияние на движение молекул адсорбата и определяет характер зависимости диффузии от ширины поры. Сравнивая зависимость расклинивающего давления метана от ширины

поры для пор углей и соответствующих гладких пор, можно прийти к выводу, что в шероховатых порах амплитуда изменения расклинивающего давления в зависимости от ширины поры значительно больше, в предельных случаях она достигает 6×10^8 МРа, что заведомо превышает предел механической прочности каменных углей.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-15-97339, 96-15-97312).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вишняков А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. *Вишняков А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Там же. В печати.
3. *Magda J.J., Tirrell M., Davis H.T.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 1888.
4. *Shoen M., Cushman J.H., Diestler D.J., Rhykerd C.L., Jr.* // Ibid. 1988. V. 88. P. 1394.
5. *Diestler D.J., Schoen M., Hertzner A.W., Cushman J.H.* // Ibid. 1991. V. 95. P. 5432.
6. *Demi T., Nicholson D.* // Mol. Simul. 1991. V. 5. P. 363.
7. *Lane J.E., Spriling T.H.* // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 67. № 1. P. 107.
8. *Snook I.K., van Megen W.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 5. P. 2907.
9. *van Megen W., Snook I.K.* // Ibid. 1981. V. 74. P. 1409.
10. *Snook I.K., van Megen W.* // Ibid. 1981. V. 75. P. 4738.
11. *Balbuena P.B., Gubbins K.E.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 937.
12. *Diestler D.J., Schoen M., Hertzner A.W., Cushman J.H.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 5432.
13. *Bojan M.J., Steele W.A.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1993. V. 290. P. 127.
14. *Schofield P.* // Comput. Phys. Commun. 1973. V. 5. P. 17.
15. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
16. *Клочко А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69, С. 1102.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 526–529

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ЭФФЕКТ КИНЕТИЧЕСКОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ И ИНВЕРСИЯ ВЫХОДА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ЗОН

© 1999 г. О. А. Писарев*, И. В. Кручина-Богданов, Н. В. Глазова*****

**Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

***Научно-исследовательский центр "АМТ", Санкт-Петербург*

****Химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 11.12.97 г.

Проведена оценка скорости протекания подвижной фазы, при которой в неравновесном режиме целевое вещество может быть выделено в "проскоке" хроматографической колонки. Получены критериальные неравенства, необходимые и достаточные для реализации эффекта обращения (инверсии) селективности компонентов в хроматографическом процессе. Для объяснения эффекта введено понятие "кинетической селективности" сорбции. Приведены экспериментальные доказательства полученных соотношений.

При достаточно больших временах проведения динамических сорбционных процессов устанавливается режим, когда положение характерных точек (например, величин элюционных объемов выхода или точек перегиба фронтальных сорбционных кривых) определяется равновесными условиями [1]. Это соответствует регулярному (квазиравновесному) состоянию динамической системы. Регулярное состояние характеризуется не зависящим от времени темпом изменения относительного содержания разделяемых веществ между подвижной и неподвижной фазами хроматографической колонки.

Очевидно, что в этом случае выходные объемы компонентов (V_i), а следовательно, и порядок выхода зон определяются равновесными коэффициентами распределения (Γ_i) и не зависят от скорости подачи подвижной фазы

$$V_i = V_0(1 + \Phi\Gamma_i), \qquad (1)$$

где V_0 и Φ – свободный объем и фазовое отношение колонки. Таким образом, задача хроматографиста, работающего в регулярном режиме динамики сорбции, сводится к достижению необходимого отличия величины коэффициента распределения для целевого вещества от соответствующих величин для нежелательных примесей. При этом условия обострения границ хроматографических зон задаются критериальными неравенствами равновесной динамики [2]. Однако ширина размытия установившейся хроматографической зоны определяется кинетическими дисперсионными факторами. Поэтому, дополнительное обострение хроматографической зоны целевого компонента может быть достигнуто только за счет мер по улучшению кинетики сорбции [3].

Совершенно иначе картина динамического процесса выглядит в нерегулярном режиме хроматографии. Это следует из асимптотического решения задачи фронтальной хроматографии для i-го компонента смеси, которое в случае учета только одного размывающего фактора – внутренней диффузии – выглядит следующим образом [4]:

$$c_i = c_i^\circ \exp\{\lambda_i \operatorname{erfc}(\lambda_i/2) \times \times [F_0(1 - (1 + \Phi)\omega^{-1}t^{-1})]^{1/2}\} \qquad (2)$$

при $F_0[1 - (1 + \Phi)\omega^{-1}t^{-1}] < 0.13\lambda_i$ или

$$c_i = c_i^\circ \exp(-2\lambda_i) + \left[1 + \int_0^{2\sqrt{2}\lambda_2^{1/2}[1-(1+\Phi)\omega^{-1}t^{-1}-0.13\lambda_i]^{1/2}} \exp(-\xi/8\lambda_i) I_1(\xi) d\xi\right] \qquad (3)$$

при $F_0[1 - (1 + \Phi)\omega^{-1}t^{-1}] > 0.13\lambda_i$, где c_i° – концентрация i-го сорбтива на входе колонки, $F_0 = \bar{D}_i th^{-2}$ – критерий Фурье, $\omega = uh^{-1} = vV_g^{-1}$ – приведенная скорость движения подвижной фазы, t – время эксперимента, $\bar{D}_i$ – коэффициент внутренней диффузии i-го сорбтива в зерно сорбента, h и V_g – высота и геометрический объем колонки, u и v – линейная и объемная скорости подачи подвижной фазы; d – диаметр набухших зерен сорбента, $I_1(\xi)$ – функция Бесселя первого порядка от мнимого аргумента, λ_i – безразмерный критерий регулярности процесса

$$\lambda_i = [12\Phi/(1 + \Phi)]\Gamma_i \bar{D}_i d^{-2}\omega^{-1}. \qquad (4)$$

Область $\lambda_i > 4$ соответствует регулярному режиму, при этом выходной объем i-го компонента определяется уравнением (1). При $0 < \lambda_i < 1$ наблюдается нерегулярный режим динамики сорбции.

Экспериментально легче всего варьировать величину ω. Поэтому рассмотрим, как в конкретной хроматографической системе при увеличении скорости протекания подвижной фазы будут меняться концентрационный профиль и выходной объем максимума хроматографической зоны (рис. 1). Значения Γ_i и $\bar{D}_i$, взятые для расчета, очень характерны для хроматографического поведения органических ионов. Малым скоростям подачи (кривая *1*) соответствует симметричная кривая, близкая по форме к гауссовой. Положение максимума хроматографической зоны определяется уравнением (1). Рост величины ω приводит к асимметризации концентрационных профилей, их передний фронт обостряется, а задний размывается (кривые *2*, *3*).

Очевидно, что для кривых *2* и *3* должна существовать такая предельная величина ω, при которой объем выхода максимума хроматографической зоны становится равным свободному объему колонки. Из уравнений (3) и (4) следует, что при $0 < \lambda_i < 1$ выходной объем *i*-го компонента ($\tilde{V}_i$) связан с величиной Γ_i соотношением

$$\tilde{V}_i = V_0(1 + \Phi\Gamma_i\lambda_i/2). \qquad (5)$$

Подставляя (4) в (5), получаем, что $\tilde{V}_i \longrightarrow V_0$ при

$$\omega \gg [6\Phi^2/(1 + \Phi)]\Gamma_i^2\bar{D}_i d^{-2}. \qquad (6)$$

Неравенство (6) имеет практическое приложение, так как определяет область динамических режимов, когда в препаративных условиях целевое вещество может быть выделено в "проскоке" хроматографической колонки.

Покажем, что и порядок выхода хроматографических зон может также зависеть от величины ω. Рассмотрим двухкомпонентную систему, в которой $\Gamma_1 < \Gamma_2$. Следовательно, в регулярном режиме динамики сорбции $V_1 < V_2$. Тогда можно рассмотреть три ситуации, когда в двухкомпонентной системе динамический режим сорбции будет нерегулярным хотя бы для одного из компонентов.

1) Сорбция первого компонента осуществляется в нерегулярном, а второго в регулярном режиме. Тогда $\tilde{V}_1 < V_1 < V_2$, и следовательно, порядок выхода хроматографических зон не может измениться ни при каких значениях ω.

2) Сорбция первого компонента происходит в регулярном (уравнение (1)), а второго в нерегулярном режиме (уравнение (5)). Этой ситуации соответствуют значения величин ω, которые определяются неравенством

$$[12\Phi/(1 + \Phi)]\Gamma_2\bar{D}_2 d^{-2} < \omega < [3\Phi/(1 + \Phi)]\Gamma_1\bar{D}_1 d^{-2}. \qquad (7)$$

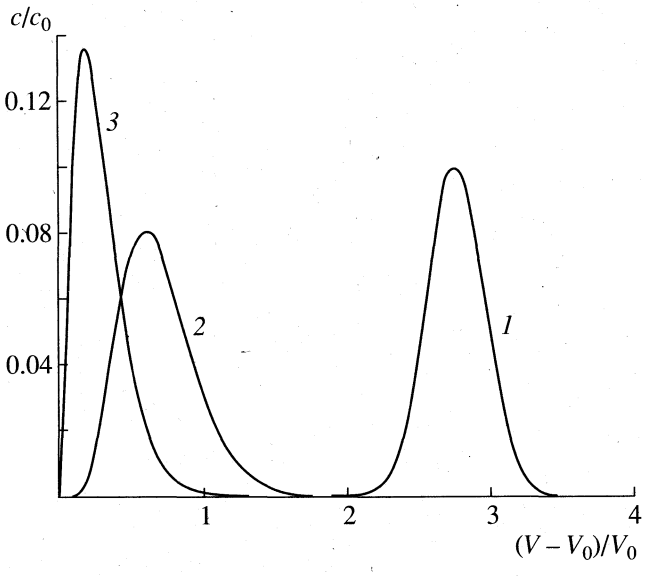


Рис. 1. Выходные кривые динамики сорбции одного компонента: c/c_0 – безразмерная концентрация; V/V_0 – безразмерный удерживаемый объем. Параметры колонки: $\Phi = 2.3$; $d = 10^{-1}$. Параметры сорбции: $\Gamma = 10.0$; $\bar{D} = 5.0 \times 10^{-8}$ см^2 с$^{-1}$; $\omega = 13.4 \times 10^{-4}$ (*1*), 50.4×10^{-4} (*2*), 693.3×10^{-4} (*3*).

Тогда обращение выхода хроматографических зон компонентов (инверсия селективности) будет наблюдаться при достаточном условии

$$\omega > [6\Phi/(1 + \Phi)](\Gamma_2^2/\Gamma_1)\bar{D}_2 d^{-2}. \qquad (8)$$

Вид необходимого условия для осуществления динамических режимов, ограниченных неравенством (8), будет определяться отношением коэффициентов распределения компонентов

при $\Gamma_2/\Gamma_1 > 2$:

$$\bar{D}_1 > 2(\Gamma_2^2/\Gamma_1^2)\bar{D}_2, \qquad (9)$$

при $\Gamma_2/\Gamma_1 \le 2$:

$$\bar{D}_1 > 4(\Gamma_2/\Gamma_1)\bar{D}_2. \qquad (10)$$

3) Оба компонента сорбируются в нерегулярном режиме

при $\Gamma_1\bar{D}_1/\Gamma_2\bar{D}_2 > 1$:

$$\omega > [12\Phi/(1 + \Phi)]\Gamma_1\bar{D}_1 d^{-2}, \qquad (11)$$

при $\Gamma_1\bar{D}_1/\Gamma_2\bar{D}_2 < 1$:

$$\omega > [12\Phi/(1 + \Phi)]\Gamma_2\bar{D}_2 d^{-2}. \qquad (12)$$

В этой ситуации, как следует из уравнения (5), обращение селективности ($\tilde{V}_1 > \tilde{V}_2$) может происходить при любых значениях ω, если выполняется соотношение

$$\bar{D}_1 > (\Gamma_2^2/\Gamma_1^2)\bar{D}_2. \qquad (13)$$

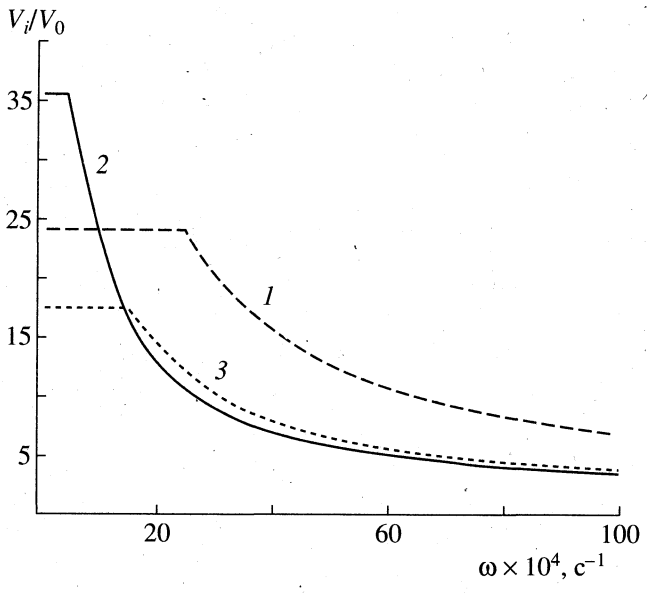


Рис. 2. Обращение селективности в двухкомпонентной хроматографической системе. Параметры колонки: Ф = 2.3; $d = 10^{-1}$ см. Параметры сорбции: *1* – Г = 10.0, $\bar{D} = 6.0 \times 10^{-7}$ $см^2$ $с^{-1}$; *2* – Г = 15.0, $\bar{D} = 1.1 \times 10^{-7}$ $см^2$ $с^{-1}$; *3* – Г = 7.1, $\bar{D} = 5.6 \times 10^{-7}$ $см^2$ $с^{-1}$.

Таким образом, при изменении скорости протекания подвижной фазы могут быть реализованы весьма необычные для хроматографии процессы, когда компонент с относительно более низким равновесным коэффициентом распределения появляется на выходе из колонки позже второго. Подобная инверсия выхода хроматографических зон осуществляется за счет эффекта, который можно назвать "кинетической селективностью" сорбции. Кинетическая селективность сорбции возникает в динамических системах при вполне конкретных скоростях протекания подвижной фазы и определенных комбинациях равновесных и кинетических параметров компонентов хроматографической системы. Величины ω, Г, $\bar{D}$ определяются критериальными неравенствами (8)–(13).

Случай 2) соответствует большей кинетической селективности компонента, сорбция которого протекает в регулярном режиме, а случай 3) демонстрирует возможность возникновения кинетической селективности и, как следствие, обращения выхода хроматографических зон в ситуации, когда концентрационные профили веществ перемещаются по хроматографической колонке в нерегулярном режиме. Критериальные неравенства (8)–(13) иллюстрирует рис. 2, где случай 2) соответствует сорбтивам *1* и *2*, а случай 3) – сорбтивам *2* и *3*.

Следует отметить, что впервые инверсия селективности сорбции компонентов хроматографической системы обнаружена в работе [5]. На рис. 3 приведены еще два экспериментальных доказательства критериальных неравенств (8)–(13). При хроматографическом разделении в кинетически селективном режиме динамики сорбции белка человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) и полипептида мелиттина (МТ) точка инверсии определяется неравенствами (8), (10). После точки инверсии ЧСА, который характеризуется более высокой величиной равновесного относительного объема задержки, начинает "опережать" МТ и появляется на выходе из колонки первым (рис. 3а). Для разделения эндотоксина (ЭТ) и примесных белковых компонентов (БК) точка инверсии определяется неравенствами (11), (13). Существует область значений скоростей протекания подвижной фазы, когда ЭТ выходит с относительным объемом задержки, близким к свободному объему, в то время как БК более кинетически селективно задерживаются хроматографическим

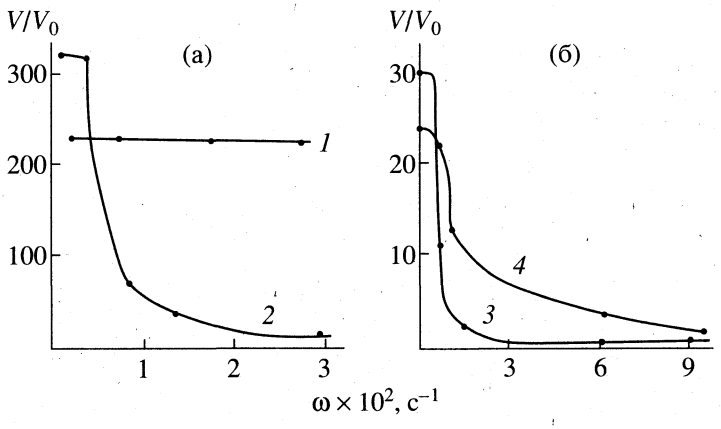


Рис. 3. Зависимости относительных удерживаемых объемов от скорости протекания подвижной фазы, когда разделяемыми компонентами являются МТ (*1*) и ЧСА (*2*), ЭТ (*3*) и БК (*4*). Параметры колонки и условия сорбции приведены в тексте.

носителем (рис. 3б). При разделении МТ и ЧСА использовали карбоксильный сорбент БДМ-12; параметры колонки: 1.54 × 1.5 см; $d = 10^{-1}$ см; параметры сорбции: $\Gamma = 133$, $\bar{D} = 3.7 \times 10^{-9}$ см^2 с$^{-1}$ (ЧСА); $\Gamma = 105$, $\bar{D} = 3.2 \times 10^{-7}$ см^2 с$^{-1}$ (МТ). При разделении ЭТ и БК использовали модифицированный "Полисорб"; параметры колонки: 0.7 × × 1.0 см; $d = 6 \times 10^{-1}$ см; параметры сорбции: $\Gamma = 16.1$, $\bar{D} = 1.4 \times 10^{-8}$ см^2 с$^{-1}$ (БК); $\Gamma = 10.8$, $\bar{D} = 8.9 \times 10^{-7}$ см^2 с$^{-1}$ (ЭТ).

В заключение следует отметить наиболее важный результат работы. Если традиционная хроматография основана на зависимости коэффициентов распределения разделяемых веществ от физико-химических свойств сорбентов и подвижной фазы, то в настоящей работе используется эффект кинетической селективности – инверсии выхода хроматографических зон за счет нерегулярности динамических режимов сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елькин Г.Э.* // Ионный обмен и ионометрия / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991. С. 3–15.
2. *De Vault D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 2. P. 532.
3. *Писарев О.А., Самсонов Г.В.* // Прикл. биохимия и микробиология. 1997. Т. 33. № 3. С. 257.
4. *Золотарев П.П., Радушкевич Л.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. Т. 15. № 8. С. 1906.
5. *Кадолина И.В., Елькин Г.Э., Глазова Н.В.* // Прикл. биохимия и микробиология. 1996. Т. 32. № 6. С. 586.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 530–537

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.13

АНАЛИЗ ФЛУКТУАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПЛАТИНЕ

© 1999 г. Е. Ю. Будников, С. В. Козлов, А. В. Колюбин, С. Ф. Тимашев

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 01.07.98 г.

Показано, что анализ флуктуаций электрического тока в процессе электрохимического восстановления водорода на платиновом катоде может нести новую информацию о динамике формирования и отрыва от электрода пузырьков водорода. На основе анализа временных рядов измеряемых флуктуационных значений тока получены параметры, которые имеют смысл компонентов вектора K-энтропии Колмогорова, и характеризуют скорость нелинейной релаксации в системе. Предложена модель, описывающая закономерность падения тока при образовании и росте на катоде пузырьков водорода.

Шумы в электрохимических системах являются источником новой информации о динамике электрохимических процессов [1]. Например, шумы при выделении водорода на ртути [2] или иода на платине [3] характеризуют соответствующие реакции восстановления водорода или иода. При исследовании равновесных флуктуаций электродного потенциала платины в окислительно-восстановительных системах Fe^{2+}/Fe^{3+} и I^{3-}/I^{-} выделены шумы, соответствующие стадиям замедленного разряда и диффузии окислителя и восстановителя в растворе [4]. Иногда шумы в электрохимической системе определяются динамикой конвективных процессов вблизи электрода [5]. С формированием гидродинамических неустойчивостей связываются также флуктуации в электромембранных системах в области запредельных токов [6].

Классическим для электрохимии процессом является формирование пузырьков газа, образующегося на электроде. Согласно [7], равновесие пузырька газа на электроде определяется гравитационными и поверхностными силами. Экранирование электродов пузырьками водорода и кислорода рассматривалось в [8]. Показано, что при интенсивном газовыделении отрыв пузырьков от поверхности создает течения электролита и инициирует отрыв соседних пузырьков. По-видимому, формирование на поверхности электрода и отрыв пузырьков газа может являться причиной флуктуаций в электрохимических системах, однако до сих пор взаимосвязь шумов с динамикой газообразования не обсуждалась.

В последнее время развиваются новые подходы к обработке шумовых сигналов, такие как фликкер-шумовая спектроскопия [9–12] и вейвлет-анализ [18], которые позволяют анализировать тонкие детали динамики системы. Согласно концепции фликкер-шумовой спектроскопии, информация, извлекаемая при анализе временных рядов измеряемых динамических переменных (плотности тока или напряжения), может быть представлена в виде совокупности феноменологических параметров, которые характеризуют скорость нелинейных релаксационных процессов в исследуемых электрохимических системах.

В данной работе изучаются низкочастотные флуктуации тока в процессе восстановления водорода на платиновом катоде [2, 13–17].

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

Эксперименты проводили при температуре 293 K в ячейке объемом 25 мл с платиновыми электродами: вертикально ориентированным проволочным катодом и сеточным цилиндрическим анодом. Площадь поверхности анода значительно превышала площадь поверхности катода. Последняя составляла 1 мм^2 и складывалась из площади поверхности направленного вниз торца (0.2 мм^2) и площади боковой цилиндрической поверхности (0.8 мм^2). Перед измерениями проводили травление катода в азотной кислоте, промывали его в воде и сутки выдерживали в исследуемом растворе. Потенциал E катода измеряли относительно хлорсеребряного электрода. Использовали растворы, содержащие серную кислоту и сульфат натрия. Перед проведением измерений растворы насыщались водородом путем пропускания тока в течение 15 мин.

Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ-50-1, результаты записывались на двухкоординатном столе.

Структурная схема установки для измерения флуктуаций тока в электрохимической системе

показана на рис. 1. В потенциостатическом режиме фиксировали изменения электрического тока, проходящего через эталонное сопротивление R = = 91 кОм, которое соединялось последовательно с электролитической ячейкой. Сигнал с эталонного сопротивления после усиления подавался на АЦП и формировался соответствующий цифровой код. Управляющая программа позволяла задавать частоту f_i дискретизации: 1; 10; 100; 1000 или 2500 Гц. Цифровые значения регистрируемого сигнала записывались в кодах ASCII на жесткий диск микро-ЭВМ в виде временного ряда длиной от 500 до 16000 отсчетов, анализ которого производился с использованием специального пакета программ.

Из полученных временных рядов вычислялись спектры мощности и разностные моменты второго порядка. В рамках фликкер-шумовой спектроскопии [9–12] из них определяются феноменологические параметры, которые рассматриваются как "паспортные данные" стационарной эволюции системы. Эти параметры представляют собой компоненты вектора K-энтропии Колмогорова и характеризуют скорость потери степени коррелированности временной последовательности всплесков и скачков наблюдаемой динамической переменной.

В данной работе для обработки временных рядов применяется вейвлет-анализ [18]. Вейвлет-анализ используется для выявления во временных рядах периодичностей и самоподобных фрактальных структур, а также позволяет проследить перераспределение энергии между разными временными масштабами. Вейвлет-преобразование сигнала представляет собой разложение по базису хорошо локализованных солитоноподобных функций – вейвлетов $\varphi(t)$ и включает вариацию масштабов анализирующей функции $\varphi(t)$ и сдвигов ее по шкале времени [18]. В данной работе в качестве базовой функции использовался так называемый МНАТ-вейвлет, представляющий собой вторую производную от функции Гаусса. В результате преобразования временного ряда $V(t)$ получается набор вейвлетных коэффициентов $W_V(a, b)$, где a – параметр сдвига, b – масштабный коэффициент. Самоподобие временного ряда характеризуется вейвлетной фрактальной размерностью, определяемой из зависимости числа локальных экстремумов на вейвлет-карте в зависимости от масштаба вейвлета [18].

Фрактальная хаусдорфова размерность определялась из зависимости длины ряда в координатах (t, $V(t)$) от длины измеряющего отрезка. Хотя и вейвлетная, и хаусдорфова размерности характеризуют самоподобие временного ряда, в общем случае они не совпадают, поскольку несут различную информацию.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Поляризационные зависимости показаны на рис. 2. Кривая *1* на этом рисунке получена при использовании раствора, содержащего 0.01 М H_2SO_4 и 0.5 М Na_2SO_4, кривая *2* – при использовании раствора, содержащего только соль 0.5 М Na_2SO_4. В растворе, содержащем кислоту, при изменении потенциала катода от $E = 0$ до $E = -1.0$ В фиксируется небольшое увеличение тока, тогда как при дальнейшем повышении абсолютного значения потенциала катода ток значительно увеличивается. В отсутствие кислоты при изменении потенциала катода в интервале от $E = 0$ до $E = -1.0$ В роста тока не наблюдается. Резкое увеличение тока, наблюдаемое для кривых *1* и *2* на рис. 2, обусловлено диссоциацией молекул воды.

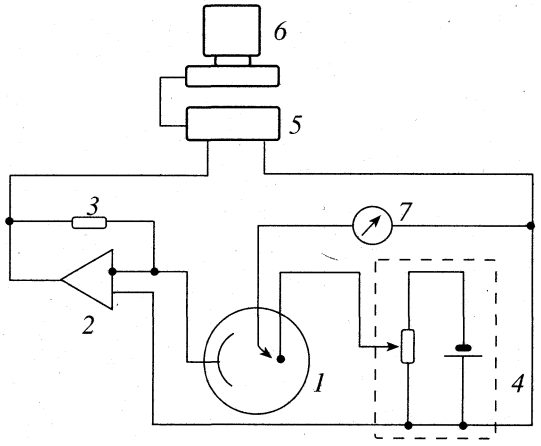


Рис. 1. Электрическая схема установки для регистрации низкочастотных шумов электрического тока: *1* – электрохимическая ячейка, *2* – усилитель, *3* – эталонное сопротивление, *4* – источник постоянного потенциала, *5* – аналого-цифровой преобразователь, *6* – компьютер, *7* – блок измерения потенциала.

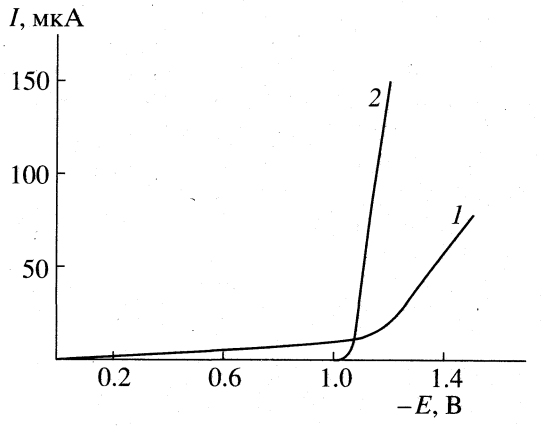


Рис. 2. Поляризационные кривые: *1* – при использовании раствора, содержащего 0.01 М H_2SO_4 и 0.5 М Na_2SO_4, *2* – при использовании лишь солевого раствора 0.5 М Na_2SO_4.

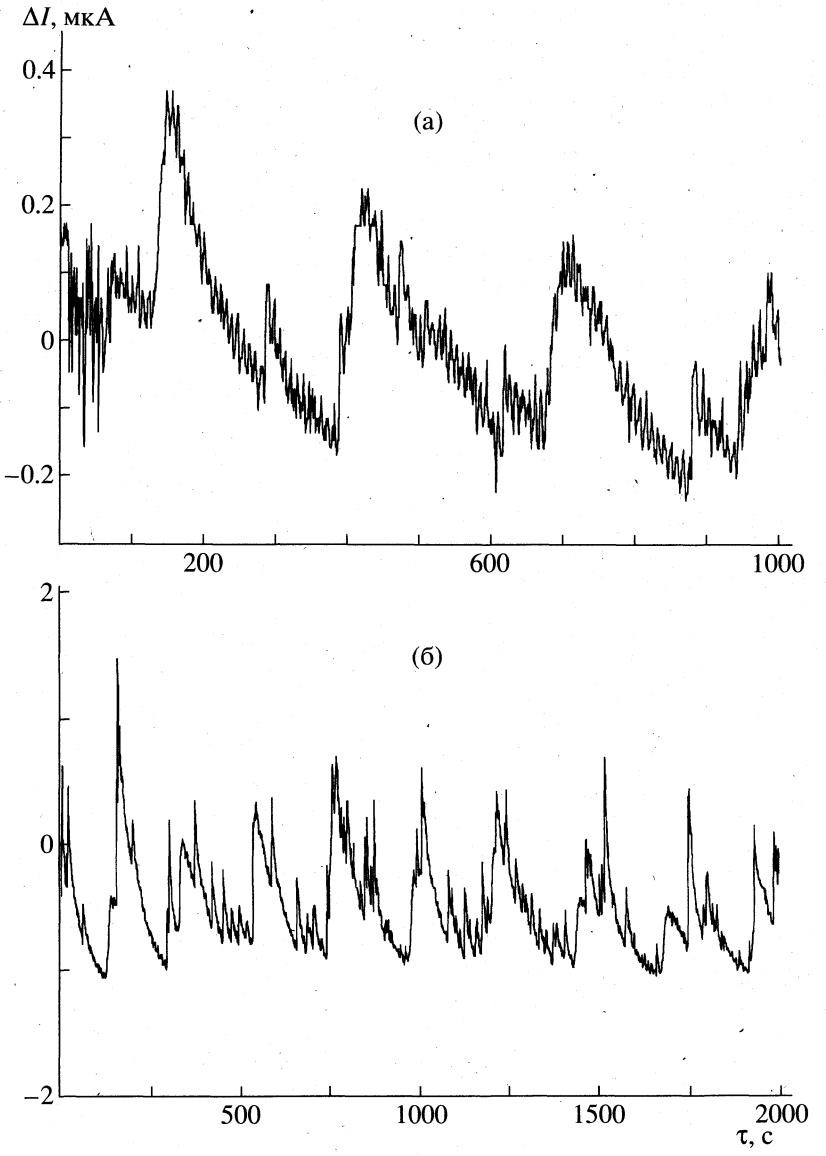


Рис. 3. Анализируемые временные ряды флуктуаций тока при $E = -0.5$ В (а) и $E = -0.8$ В (б).

Сравнение кривых *1* и *2* в отсутствие процесса диссоциации воды (в диапазоне потенциала $|E| < 1$ В) позволяет заключить, что протекание тока в растворе, содержащем кислоту, обусловлено реакцией восстановления водорода на катоде. Суммарная реакция разряда ионов водорода представляется в виде

$$2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2H_2O. \qquad (1)$$

Процесс разряда ионов водорода реализуется через электродные реакции с участием поверхностных фрагментов M [16]

$$M + H_3O^+ + e^- \longleftrightarrow MH(адс) + H_2O, \qquad (2)$$

$$MH(адс) + H_3O^+ + e^- \longleftrightarrow M + H_2O + H_2(г). \qquad (3)$$

Временные зависимости флуктуаций тока в исследуемой системе для раствора, содержащего кислоту, при потенциалах катода $E = -0.5$ В и $E = -0.8$ В представлены на рис. 3. Эти данные получены путем вычитания постоянной составляющей из измеряемых временных рядов. Наряду с хаотическими флуктуациями, наблюдаемые изменения тока обнаруживают характерную цикличность с периодами $T \approx 280$ с при $E = -0.5$ В и $T \approx 220$ с при $E = 0.8$ В. Длительности и амплитуды разномасштабных хаотических флуктуаций всегда меньше, чем период и амплитуда у циклического процесса. Однако форма флуктуации независимо от масштаба всегда одна и та же: плавный замедляющийся спад тока и затем резкий скачкообразный рост.

Наблюдаемые флуктуации тока могут быть обусловлены образованием на поверхности катода и отрывом пузырьков газа, экранирующих электрод, а также вызванной газовыделением конвекцией раствора электролита вблизи электрода [8]. Мы предполагаем, однако, что при небольшой плотности тока, реализуемой в наших измерениях, основным механизмом генерации шума является эффект экранирования пузырьками поверхности электрода. Модель, описывающая этот процесс, будет представлена ниже.

На рис. 4 представлены спектральные плотности $S_I(f)$ (f – частота) флуктуаций электрического тока, полученные путем обработки представленных на рис. 3 временных рядов для потенциалов: $E = -0.5$ В (рис. 4а) и $E = -0.8$ В (рис. 4б). Спектр при $E = -0.5$ В характеризуется достаточно сложной структурой – совокупностью резонансов в области частот 0.1–0.3 Гц на фоне возрастающей в области низких частот мощности флуктуаций. Частотная зависимость этого роста может быть представлена как $S_I(t) \sim 1/f^n$, где $n \approx 0.9$.

Возрастание функции $S_I(f)$ в области низких частот обусловлено также наличием в спектре неразрешенного пика, отвечающего периоду $T \approx 280$ с. Аналогичный этому пику максимум отчетливо проявляется в спектре флуктуаций при $E = -0.8$ В (рис. 4б) при большей длине анализируемого ряда. Существование двух выделенных частотных диапазонов (10^{-1} и 10^{-3} Гц) может быть связано с тем, что на торце и на боковой поверхности катода образуются пузырьки с разными характерными размерами и разной временной динамикой.

Спектр при $E = -0.8$ В характеризуется значительно более простой структурой. Спектр состоит из пика, отвечающего периодическому процессу с частотой $f^* \approx 0.005$ Гц, и непрерывной компоненты, характеризующей фликкер-шум (шум типа $1/f^n$ с параметром $n \approx 1.5$). Наличие в системе фликкер-шума, согласно [9–12], свидетельствует о коррелированности флуктуаций. Время корреляций в системе характеризуется параметром $\lambda_0 K_0$, который представляет собой компоненту K-энтропии Колмогорова и определяется из спектра мощности [9–12]. Значение этого параметра для спектра, приведенного на рис. 4б, оказалось равным $\lambda_0 K_0 \approx 0.032$ Гц.

Феноменологические параметры, характеризующие динамику системы, эволюция которой описывается временны́м рядом $V(t)$, могут быть получены из разностного момента второго порядка $\Phi^{(2)}(\tau)$

$$\Phi^{(2)}(\tau) = \langle |V(t) - V(t+\tau)|^2 \rangle. \qquad (4)$$

Соответствующая зависимость $\Phi^{(2)}(\tau)$ для временного ряда, приведенного на рис. 3б, изображена на рис. 5. Согласно общепринятым представ-

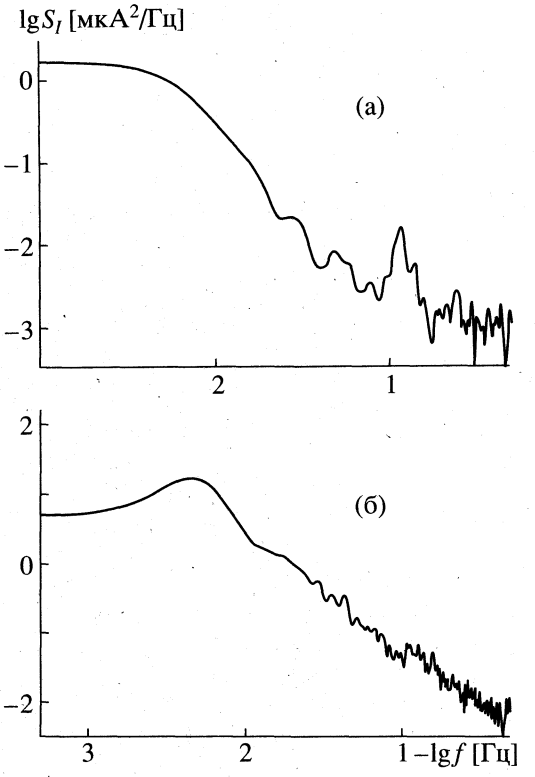


Рис. 4. Спектры мощности временых рядов флуктуаций тока при $E = -0.5$ В (а) и $E = -0.8$ В (б).

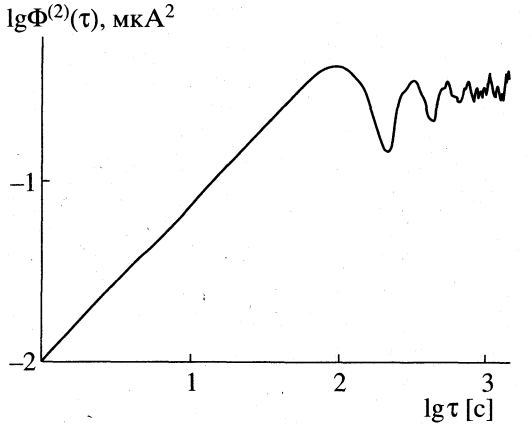


Рис. 5. Разностный момент второго порядка для временного ряда флуктуаций тока при $E = -0.8$ В.

лениям, параметры, определяемые из спектров мощности и из разностных моментов второго порядка, несут одну и ту же информацию и связаны однозначными зависимостями. Параметры, определяемые из разностного момента $2\nu_0 \approx 0.75$ и $\lambda_{01} K_{01} \approx 0.019$ Гц. Фиксируемые различия величин $(n - 1) \approx 0.5$ и $2\nu_0$, равно как и значений $\lambda_0 K_0$ и $\lambda_{01} K_{01}$, указывают на ограниченную применимость традиционного подхода к анализу временных рядов.

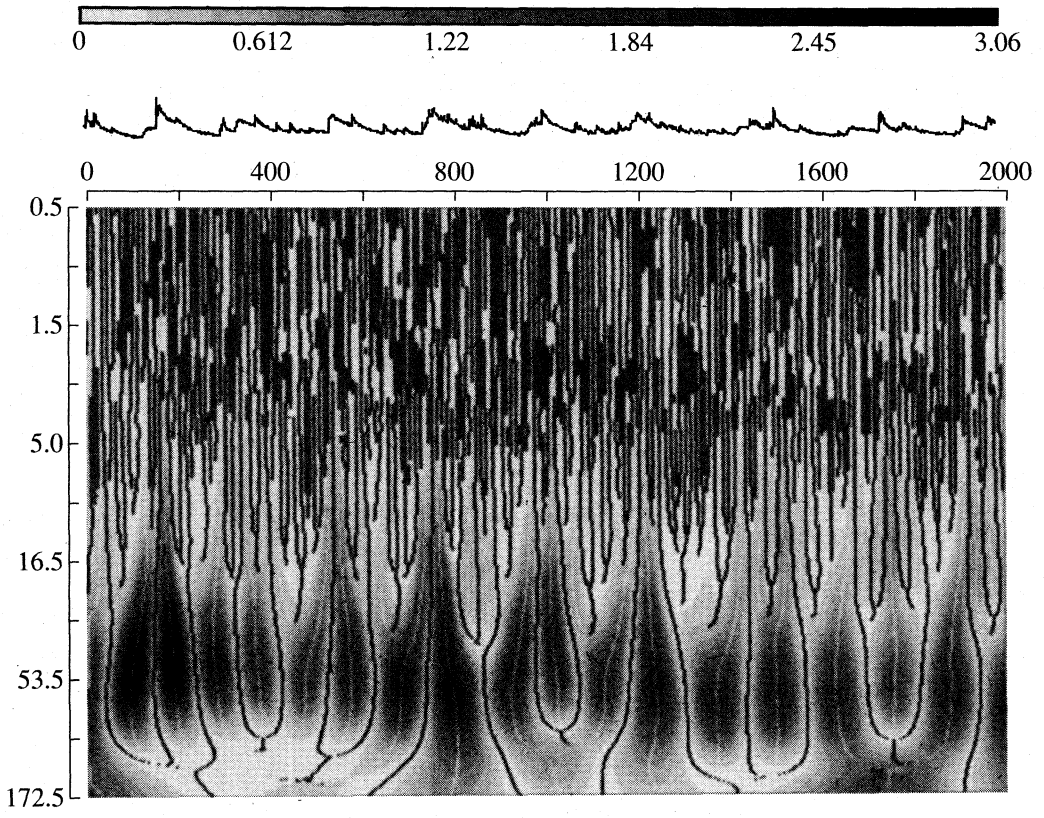


Рис. 6. Вейвлет-карта модулей коэффициентов вейвлет-разложения для временного ряда, представленного на рис. 3б ($E = -0.8$ В).

На рис. 6 приведена картина модулей коэффициентов вейвлет-преобразования временного ряда флуктуаций тока при $E = -0.8$ В (рис. 3б) в проекции на плоскость (a, b), характеризующая временную структуру процесса – динамику перераспределения в системе плотности энергии, определяемой квадратами коэффициентов $W_I(a, b)$. По оси абсцисс отложено время в секундах, по оси ординат в логарифмической шкале откладывается временной масштаб вейвлета в секундах. Различные градации серого цвета передают различия в амплитудах модулей коэффициентов вейвлет-преобразования. Логарифмический масштаб по оси ординат удобен для анализа динамики перераспределения энергии в системе в широком временном диапазоне.

Прежде всего, обращает на себя внимание концентрация энергии в диапазоне наибольших масштабов на рис. 6. Качественно это согласуется с фликкер-шумовой зависимостью спектра мощности флуктуаций тока, представленной на рис. 4б. Рисунок 6 выявляет также сложную иерархию масштабов в процессе перераспределения энергии. На вейвлетной картине отчетливо проявляется крупномасштабный процесс, отвечающий низкочастотному пику в спектре мощности (см. рис. 4б) и крупномасштабной периодике во временном ряду (см. рис. 3б). Энергия, представленная крупномасштабным "плато", в некотором диапазоне масштабов распределяется между двумя или тремя "хребтами", в промежутках между которыми также обнаруживаются энергетические максимумы. В различные моменты времени в каскад перераспределения энергии оказываются вовлеченными все возможные для данной системы масштабы.

Наиболее отчетливо иерархическая структура анализируемого сигнала видна на скелетоне (см. рис. 6) – линиях локальных экстремумов поверхности $W_I(a, b)$. Ветвлениям на картине локальных экстремумов, отвечающим дроблению масштаба и переходу на следующий этап каскадного процесса, не свойственна определенная упорядоченность, как это имеет место для вейвлет-карт множеств, как, например, канторово, построенных по строгому алгоритму. Тем не менее, можно утверждать, что исследуемые флуктуации электрического тока несут следы упорядоченного поведения – наблюдается некая воспроизводимость структуры скелетона на разных масштабах, которая заведомо сложнее, чем в случае канторова множества. Отсутствие характерных временных масштабов на представленной вейвлет-карте, кроме упомянутого низкочастотного масштаба, и реализующееся в ней самоподобие в исследованном

диапазоне частот свойственно пространственно-распределенным системам, не имеющих одного характерного пространственного масштаба.

Зависимость числа N локальных экстремумов функции $W_f(a, b)$ от величины масштаба a, характеризует вейвлетную фрактальную размерность. Эта зависимость представлена на рис. 7а, а соответствующая величина оказалась равной 1.0. Хаусдорфова размерность оказалась равной 1.3 (см. рис. 7б). Факт постоянства фрактальных размерностей на двух декадах временной шкалы отражает феномен самоподобия физических процессов, развивающихся в исследованной системе в указанном диапазоне времен.

Природа наблюдаемых флуктуаций тока. Исходной предпосылкой для построения модели, описывающей спад тока в ходе электролиза, является то, что восстанавливаемый водород отводится из системы в виде формирующихся на поверхности катода пузырьков. Поскольку эксперимент проводился в потенциостатическом режиме, величина электрического тока пропорциональна площади поверхности катода, не занятой пузырьками. Площадь анода в нашей системе во много раз больше площади катода, поэтому процессы, происходящие на аноде, практически не влияют на электрический ток. При достижении некоторого критического размера (или критического количества) пузырьки взаимодействуют друг с другом и сливаются в пузырьки большего размера или отрываются от поверхности электрода лавиной. При таком "очищении" катода от пузырьков электрический ток скачкообразно возрастает. По нашему мнению, взаимодействие пузырьков в группах разного масштаба является причиной коррелированности флуктуаций тока, о которой говорилось выше. Флуктуации наибольшего масштаба и периода соответствуют процессу образования системы пузырьков и их последующего лавинообразного удаления на площади всего катода. При повышении плотности тока интенсивность образования пузырьков увеличивается, из-за чего критические парамеры достигаются за более короткое время, и период наибольших флуктуаций уменьшается.

Модель, описывающая форму спада тока при образовании и росте пузырьков, может состоять в предположении, что на поверхности катода существует конечное число случайно распределенных центров, в которых зарождаются и растут пузырьки. Для простоты полагаем, что все пузырьки имеют шарообразную форму (пятном касания пренебрегаем), и один и тот же зависящий от времени диаметр. Также не учитывается сложная геометрия электрода и различия в размерах пузырьков на его разных частях. Взаимодействие пузырьков не рассматривается, поэтому модель не претендует на описание всей сложной динамики, которая наблюдается в действительности.

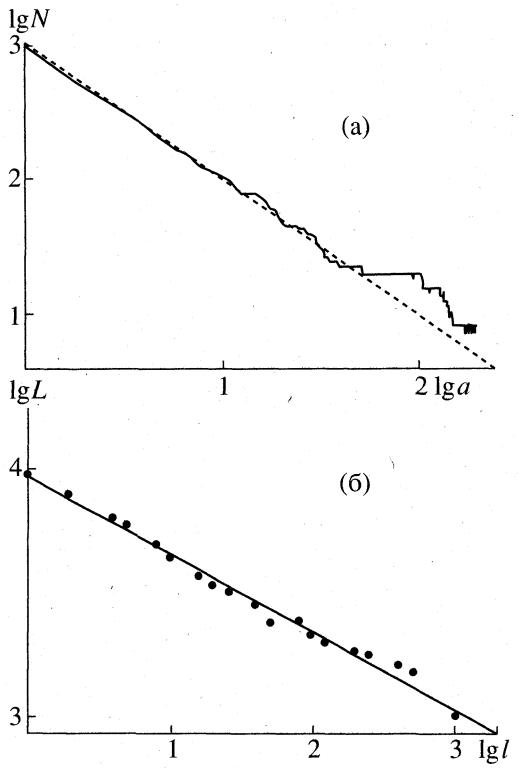


Рис. 7. Зависимость (а), характеризующая вейвлетную фрактальную размерность для вейвлет-карты, представленной на рис. 6, и зависимость (б), характеризующая хаусдорфову размерность для временного ряда (L – длина временного ряда, l – длина измеряющего отрезка), представленного на рис. 3б.

Если считать, что амплитуда флуктуаций тока мала по сравнению с величиной катодного тока I_0 в отсутствие пузырьков, то объем пузырька растет со временем как

$$\nu(t) = (I_0 V_m/2nF)t, \qquad (5)$$

где V_m – объем одного моля газа, F – число Фарадея, n – число пузырьков.

Пусть δ – толщина диффузионного слоя вблизи поверхности электрода. Тогда шарообразный пузырек с радиусом R экранирует (перекрывает) часть поверхности катода, имеющую вид круга с радиусом ρ, определяемого пересечением шаровой поверхности пузырька плоскостью, отстоящей на расстояние δ от поверхности электрода (рис. 8). Тогда при $\delta \ll \rho \ll R$ (что, однако, несправедливо для начальной стадии роста пузырька) имеем

$$\delta/\rho = \rho/2R, \qquad (6)$$

и площадь, которую перекрывают пузырьки

$$S = n\pi\rho^2(t) = 2n\pi\delta R(t) = \gamma n\delta\nu^{1/3}(t) = \gamma(I_0 V_m/2F)^{1/3} n^{2/3}\delta t^{1/3}, \qquad (7)$$

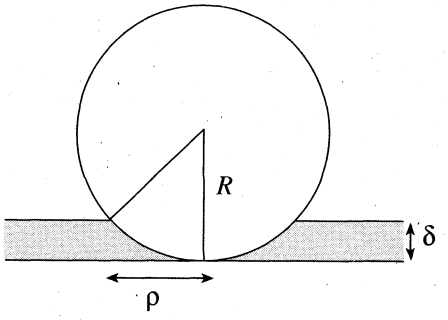


Рис. 8. Схема экранирования катода пузырьками водорода.

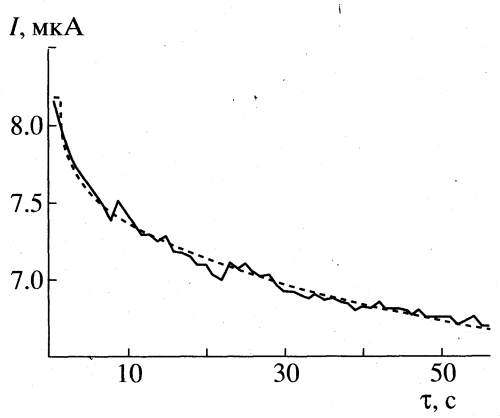


Рис. 9. Аппроксимация участка временного ряда (рис. 3б) зависимостью (8).

где $\gamma = 2\pi(3/4\pi)^{1/3}$. Электрический ток пропорционален площади, не занятой пузырьками

$$I(t) = I_0\left(1 - \frac{\gamma}{S_0}\left(\frac{I_0 V_m}{2F}\right)^{1/3} n^{2/3}\delta t^{1/3}\right), \qquad (8)$$

где S_0 – площадь катода.

На рис. 9 представлена аппроксимация зависимостью (8) участка временного ряда (рис. 3б), характеризующего наиболее крупный масштаб флуктуаций. Из сопоставления (8) с экспериментом при реализующейся величине $I_0 = 8.2 \times 10^{-6}$ А получаем оценку для

$$n^{2/3}\delta \approx 10^{-2} \text{ см}. \qquad (9)$$

Объем газа, выделяющегося за время наибольшей флуктуации ($T_m \approx 220$ с) составляет

$$V_0 = 1.8 \times 10^{-4} \text{ см}^3.$$

Поскольку этот же объем мы представляем в виде

$$V_0 = (4/3)\pi R_0^3 n$$

(R_0 – наибольший радиус пузырька), то согласно формуле (7), максимальная площадь экранирования

$$S_{max} = (6V_0)^{1/3}\pi^{2/3}n^{2/3}\delta \approx 2.2 \times 10^{-3} \text{ см}^2. \qquad (10)$$

Поскольку $S_0 \approx 10^{-2}$ см^2, то

$$S_{max} \approx 0.22 S_0. \qquad (11)$$

Величина флуктуаций тока, которая наблюдалась в данном опыте, составляет около 20% от величины начального тока, что хорошо согласуется с предложенной моделью. Чтобы оценить толщину диффузионного слоя, максимальный диаметр пузырька и количество пузырьков, примем, что полное лавинообразное самоочищение катода от пузырьков происходит, когда поверхность катода покрывается одним слоем пузырьков с упаковкой, близкой к плотной. Полагаем, что при такой упаковке пузырьки покрывают около 50% поверхности катода, т.е.

$$\pi R^2 n \approx 0.5 S_0. \qquad (12)$$

Из (7), (11) и (12) следует

$$R_0 \approx 5\delta \text{ и } S_{max} = 2\pi n\delta R \approx 10\pi n\delta^2.$$

Используя (9), получаем оценки

$$n \approx 4, \quad \delta \approx 4 \times 10^{-3} \text{ см}^2, \quad R_0 \approx 2 \times 10^{-2} \text{ см}.$$

Следует заметить, что всплытие пузырьков при отрыве от поверхности приводит к перемешиванию раствора, инициирующему отрыв последующих пузырьков. Так как диаметр отрывающихся пузырьков сравним с толщиной диффузионного слоя, то пузырьки растут в слое с сильно изменяющейся концентрацией водорода в направлении от поверхности электрода [8]. При повышении плотности электрического тока скорость образования пузырьков возрастает, и эффекты перемешивания раствора вблизи электрода усиливаются.

В данной работе представлены методы извлечения качественно новой информации о динамике электрохимических процессов, осложняемой, как правило, сопутствующими явлениями в электролите, на основе анализа флуктуаций измеряемых динамических переменных.

Низкочастотные коррелированные флуктуации ($f \sim 0.005$–1 Гц) при выделении водорода на платиновом электроде связаны с динамикой формирования и отрыва групп пузырьков водорода. Предложена модель экранирования катода пузырьками газа, описывающая динамику спада тока при росте пузырьков.

Смысл найденных параметров нуждается в дальнейшем обсуждении с целью конкретизации новой информации по динамике газовыделения при электрохимическом восстановлении водорода на платине. Эта задача потребовала бы как всесто-

роннего экспериментального изучения процесса (с широким варьированием значений используемых электродных потенциалов, с анализом динамики формирования пузырьков и т.д.), так и более последовательного анализа получаемых временных рядов.

Возможно, что анализ флуктуационных явлений в рассматриваемой классической системе может стать базовой основой для приложения излагаемой методологии к изучению других электрохимических процессов. Превращение флуктуационных методов анализа, фликкер-шумовой спектроскопии в рабочий инструмент исследователя, о чем мечтал еще более 20 лет назад В.А. Тягай, сегодня становится реальностью вследствие формирования в последнее десятилетие на основе концепций детерминированного хаоса новой "нелинейной науки" (nonlinear science) или "науки о сложном" (science of complexity).

Авторы признательны Р.Р. Салему за предоставление экспериментальной ячейки и обсуждение постановки электрохимического эксперимента.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33998 и 96-15-97608).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тягай В.А.* // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНИТИ, 1976. Т. 11. С. 109.
2. *Barker G.C.* // J. Electroanalyt. Chem. 1972. V. 39. № 2. P. 484.
3. *Тягай В.А.* // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 11. С. 1331.
4. *Тягай В.А., Лукьянчикова Н.Б.* // Там же. 1967. Т. 3. № 3. С. 316.
5. *Тягай В.А., Колбасов Г.Я.* // Там же. 1971. Т. 7. № 3. С. 299.
6. *Колюбин А.В., Максимычев А.В., Тимашев С.Ф.* // Там же. 1996. Т. 32. С. 227.
7. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н.* Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 278 с.
8. *Нефедов В.Г., Серебритский В.М., Ксенжек О.С. и др.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 534.
9. *Тимашев С.Ф.* // Российский химический журнал. 1996. Т. 40. № 2. С. 113.
10. *Тимашев С.В.* // Там же. 1997. Т. 41. № 3. С. 17.
11. *Тимашев С.Ф.* // Там же. 1998. Т. 42. № 3. С. 18.
12. *Тимашев С.Ф., Крученицкий Г.М., Будников Е.Ю. и др.* Атлас временных вариаций природных, антропогенных и социальных процессов. Т. 2. Циклическая динамика в природе и обществе. М.: Научный мир, 1998. Гл. 38.
13. *Колотыркин Я.М., Чемоданов А.Н.* // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. С. 128.
14. *Мюллер Л., Гейдрих Г.-Й.* // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1145.
15. *Подловченко Б.И., Максимов Ю.М., Гейдрих Г.-Й. и др.* // Там же. 1991. Т. 27. С. 864.
16. *Шенфус Д., Шпитцер Х.-Й., Мюллер Л.* // Там же. 1995. Т. 31. С. 1008.
17. *Нигматуллин Р.Р.* // Теорет. и математ. физика. 1992. Т. 90. С. 354.
18. *Астафьева Н.М.* // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. С. 1145.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 538–547

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.(14+64):537.3

КИНЕТИКА ФОТОПРОВОДИМОСТИ И ПРИРОДА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЦЕНТРОВ ФОТОГЕНЕРАЦИИ В РАСТВОРИМЫХ ФОТОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИИМИДАХ

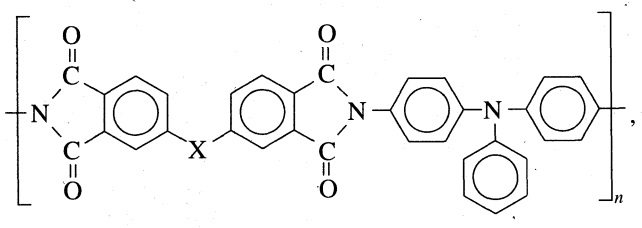
© 1999 г. Б. М. Румянцев, В. И. Берендяев, Б. В. Котов

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 20.02.98 г.

Исследованы природа и механизм образования чувствительных к свету в красной и ближней ИК-области (650–840 нм) центров фотогенерации (ИК-центров) в слоях растворимых фотопроводящих полиимидов (ПИ) на основе 4,4'-диаминотрифениламина. Стабильные ИК-центры в исходных слоях ПИ идентифицированы по спектрам фоточувствительности и поглощения как катион-радикалы электронодонорных (трифениламиновых) фрагментов цепей ПИ. Обнаружено образование аналогичных лабильных ИК-центров при действии света в полосе поглощения межцепных комплексов с переносом заряда (КПЗ) в ПИ; их фотовозбуждение как в красной и ближней ИК-области, так и в области поглощения КПЗ в ПИ, приводит к нестационарным фотостимулированным токам (ФСТ). На основании анализа кинетики ФСТ и ее зависимости от интенсивности света, напряженности поля и температуры сделан вывод о том, что обнаруженные ИК-центры можно рассматривать как дырки (основные носители в этих ПИ), захваченные кулоновским полем противоионов, т.е. как пул-френкелевские пары (ПФП). Образование стабильных ПФП установлено только при наличии в слое ПИ остатков хлорсодержащего растворителя или добавленного галогенуглеводорода, из которых образуются стабильные противоионы в результате диссоциативного присоединения электрона, следующего за термическим или фотопереносом заряда в ПИ; лабильные ПФП образуются только в присутствии кислорода воздуха. Обсуждены возможные механизмы образования ПФП. Выявлено влияние внешнего магнитного поля ($H \leq 5$ кЭ, $T = 290$–350 K) на фотопроводимость слоев исследованных ПИ, указывающее на участие спин-коррелированных разделенных ион-радикальных пар в процессах фотогенерации и фотостимулирования носителей тока.

Ранее [1] нами выполнено изучение процессов фотогенерации носителей заряда и ее спектральной сенсибилизации красителями в слоях растворимых фотопроводящих полиимидов (ПИ) на основе 4,4'-диаминотрифениламина (ДАТФА) общей формулы:



где X = O(I), –(II), SO_2(III), CO(IV), с использованием метода фотоиндуцированного спада поверхностного потенциала (электрофотографического метода).

Показано, что спектры и величина фоточувствительности этих ПИ определяются электронным донорно-акцепторным (ЭДА) взаимодействием структурных элементов их цепей, его преобладающим характером (внутри- или межмолекулярным), а также сродством к электрону (*EA*) электроноакцепторных диимидных фрагментов полимерных цепей, которое возрастает в указанном ряду ПИ: 1.12 (I), 1.24 (II), 1.46 (III) и 1.46 (IV) эВ [2, 3]. Потенциал ионизации (*IP*) этих ПИ, определяемый электронодонорным трифениламиновым фрагментом цепи, оценен как 7.14–7.22 эВ [2, 4] и практически не зависит от строения диимидного фрагмента.

Новым экспериментальным фактом, полученным в работе [1], является обнаружение стабильных центров фотогенерации в указанных ПИ, чувствительных в красной и ближней ИК-области (650–840 нм) и имеющих поглощение в этой области, не относящееся к основному поглощению полимеров, в том числе, и к поглощению межцепных комплексов с переносом заряда (КПЗ) [2, 5]. Показано [1], что эти центры играют важную роль в механизме спектральной сенсибилизации исследованных ПИ, и их концентрация увеличивается в присутствии некоторых сенсибилизаторов.

Форма и положение спектров фотоэлектрической чувствительности и поглощения дают основание предположить [1], что такими центрами являются катион-радикалы электронодонорных (трифениламиновых) фрагментов (Д) цепей ПИ, находящиеся в поле стабильных противоионов (анионов), образующихся из остатков хлорсодер-

жащего растворителя. Это позволяет рассматривать их как пул-френкелевские пары (ПФП) (см., например, [6]), включающие дырки (основные носители в этих ПИ [7]), захваченные кулоновским полем анионов, и стабильные анионы; вероятность геминальной рекомбинации дырки и аниона в ПФП близка к нулю, однако, фотовозбуждение захваченной дырки, прямое или в результате переноса энергии возбуждения, приводит к появлению стимулированной фотопроводимости.

Результаты исследования кинетики фототока и фотостимулированных токов, а также некоторые дополнительные эксперименты, выполненные в настоящей работе, подтверждают предположение о природе обнаруженных ИК-центров (ПФП). Нами показано также образование не только стабильных, но и промежуточных лабильных ПФП с теми же спектральными характеристиками. Выявлено влияние кислорода и остатков хлорсодержащего растворителя на образование этих центров, обсуждены механизмы их образования, а также их роль в процессах фотогенерации носителей заряда в исследованных ПИ, что, по-видимому, может иметь и более общее значение для фотофизики и фотохимии полимерных и низкомолекулярных донорно-акцепторных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез растворимых ПИ I–IV описан в работе [8]. Слои этих ПИ для исследования фотопроводимости получали поливом их растворов в 1,1,2,2-тетрахлорэтане (ТХЭ) или N-метилпирролидоне (МП) с добавкой толуола на стеклянные или кварцевые пластины, покрытые слоем прозрачной проводящей пленки SnO_2, с последующей сушкой при 50–60°C; дополнительно (если не оговорено особо) слои прогревали 2–3 ч при 100°C. Измерения фототока проводили в ячейках планарного типа или "сэндвич", получаемых с помощью второго прижимного металлического контакта или, в тех случаях, которые специально указываются, напыленного Al. В качестве источника света использовали галогенную лампу КГМ-100-12, свет которой пропускали через соответствующие стандартные стеклянные фильтры и тепловой водяной фильтр. Измерения эффектов магнитного поля на фотопроводимость проводили, как описано в [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика фотопроводимости и фотостимулированные токи в слоях растворимых фотопроводящих полиимидов

При изучении стационарной фотопроводимости слоев ПИ на основе ДАТФА, полученных из растворов в ТХЭ, в ячейке типа "сэндвич" и ее кинетики обнаружено, что долгоживущие, но лабильные ИК-центры (стабилизированные в поле анионов X^- катион-радикалы электронодонорных трифениламиновых фрагментов (Д) полимерной цепи $Д^+X^-$), аналогичные по спектральным характеристикам стабильным ИК-центрам в исходных слоях ПИ, образуются при фотовозбуждении этих ПИ в полосе поглощения межцепных КПЗ [2, 5]. Действительно, в слоях ПИ I и IV, выдержанных в темноте после приготовления, при действии света в полосе поглощения КПЗ (λ = 400–550 нм) наблюдается медленное, в течение десятков минут, нарастание фототока в несколько раз по сравнению с первоначальным, "быстрым", откликом, указывающее на образование промежуточного фотопродукта, предшествующего фотогенерации свободных носителей заряда (рис. 1).

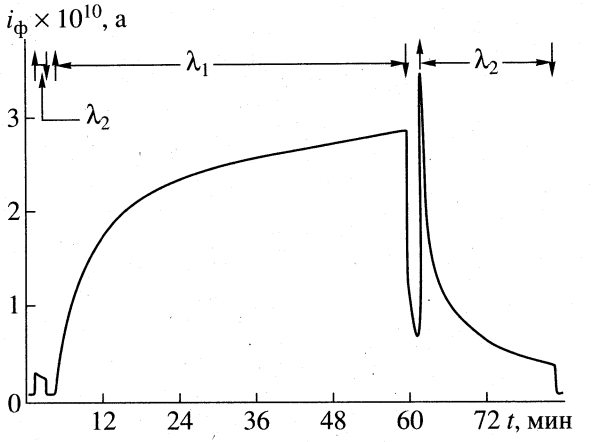


Рис. 1. Кинетика фотопроводимости в слоях ПИ IV, приготовленных из раствора в ТХЭ при возбуждении в полосе КПЗ (λ_1 = 400–570 нм, I_1 = 2.5 × × 10^{15} квант/(см^2 с)) и ПФП (λ_2 = 600–800 нм, I_2 = 1.7 × × 10^{16} квант/(см^2 с)) на воздухе. Напряженность поля $E = 2.7 \times 10^4$ В/см.

В отличие от обычно наблюдаемой инерционности фототока, связанной с захватом носителей нейтральными ловушками, в исследуемых ПИ наблюдается асимметрия медленного нарастания фототока и быстрого его спада при выключении возбуждающего света (рис. 1), указывающая на то, что здесь инерционен не сам фототок, а процесс накопления фотопродукта, фотостимулирование которого в этой же спектральной области приводит к образованию носителей тока. Следует отметить, что электрофотографическая чувствительность (ЭФЧ) этих ПИ, подробно изученная в работе [1], определяется главным образом "быстрой" компонентой фототока.

Для ПИ I и IV фотостимулирование наблюдается не только в полосе поглощения КПЗ, но и в красной и ближней ИК-области, причем спектральная зависимость фотостимулированного то-

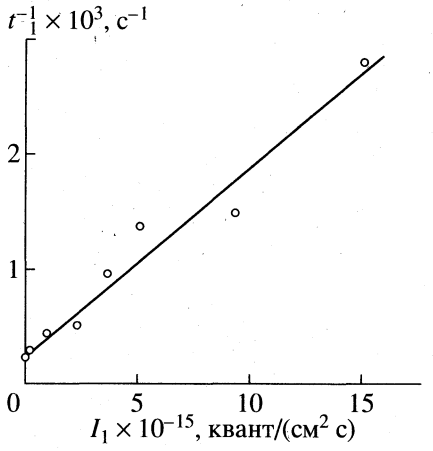


Рис. 2. Зависимость обратного времени нарастания фототока в слоях ПИ IV при возбуждении в полосе КПЗ (400–570 нм) от интенсивности света I_1. Ячейки типа "сэндвич", напряженность поля $E = 2.7 \times 10^4$ В/см, измерение на воздухе, $T = 291$ K.

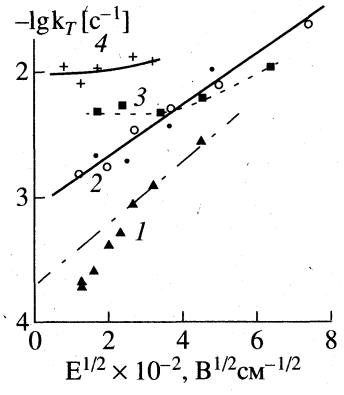


Рис. 3. Полевые зависимости констант скорости термодиссоциации ПФП $K_T(E, T)$, измеряемых по скорости нарастания (*1*) или спада ФСП (*2–4*) для слоев ПИ I (*2*), II (*3*), III (4) и IV (*1*) при возбуждении в полосе 400–570 нм (*1–3*) и 400–800 нм (*2*).

ка (ФСТ) в этой области (650–840 нм) хорошо совпадает с полосой чувствительности стабильных ИК-центров в спектре ЭФЧ этих ПИ, измеренной методом фотоиндуцированного спада поверхностного потенциала [1]. ФСТ при освещении в этой области резко возрастает и затем медленно уменьшается по мере расходования накопленного фотопродукта до уровня фототока от стабильных ИК-центров в исходном ПИ (рис. 1). Кинетика фотопроводимости указывает, что при освещении в области поглощения КПЗ в ПИ происходит в основном накопление фотопродукта, а под действием света в красной и ближней ИК-области имеет место его фотодиссоциация с образованием носителей тока.

Анализ кинетики нарастания фототока показывает, что через некоторое время после начала облучения в полосе КПЗ рост фототока экспоненциально замедляется, при этом характеристическое время экспоненты t_1 зависит от интенсивности света I_1, температуры и напряженности электрического поля (рис. 2):

$$t_1 = (k_T(E, T) + \sigma_1 I_1)^{-1}, \qquad (1)$$

где σ_1 – эффективное сечение фотостимулирования в области полосы КПЗ, $k_T(E, T)$ – константа скорости термополевой диссоциации фотопродукта.

Наклон линейной зависимости $1/t_1$ от I_1 (рис. 2) при постоянных значениях E и T дает сечение фотостимулирования в области поглощения КПЗ $\sigma_1 = 1.7 \times 10^{-19}$ см^2, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, – константу скорости термополевой диссоциации фотопродукта $k_T = 2.2 \times 10^{-4}$ с$^{-1}$ ($E = 2.5 \times \times 10^4$ В/см, $T = 291$ K). В ближней ИК-области аналогичная зависимость дает среднее значение сечения $\sigma_2 = 1.2 \times 10^{-19}$ см^2. Обнаружено, что сечение фотостимулирования максимально для ПИ IV, для ПИ I – на порядок меньше, а для ПИ II и III средние значения сечения $\sigma < 10^{-20}$ см^2. Это дает основание полагать, что оно определяется поглощением межцепных КПЗ, слабым в указанных ПИ.

Анализ кинетики фотопроводимости ПИ IV при различных температурах (в интервале 18–70°C) показывает, что константа k_T растет с температурой, энергия активации $E_a = 0.68$ эВ; ее можно считать высотой пул-френкелевского барьера [6] при $E = 2.7 \times 10^4$ В/см. Если этот барьер определяется только кулоновской энергией $U(r) = = -e^2/\varepsilon r_0'$, то расстояние между зарядами r_0' в пул-френкелевской паре (ПФП) должно быть не менее 7.2 Å.

Исследована полевая зависимость константы k_T, определяемой из кинетики спада фототока после выключения возбуждающего света или из кинетики его роста при низкой интенсивности света. Эта зависимость спрямляется в пул-френкелевских координатах ($\lg(k_T^{-1})$–$E^{0.5}$) (рис. 3), причем наклон прямой $\lg(k_T^{-1}) = A + BE^{0.5}$ близок к его теоретическому [6] значению $\beta_{ПФ}/k_Б T = (e^3/\pi\varepsilon k_Б^2 T^2)^{0.5} = = 6 \times 10^{-3}$ В$^{-1/2}$ см$^{1/2}$ для всех исследованных образцов ПИ, хотя сами величины k_T (при одном и том же значении E) отличаются довольно сильно. Если в формуле для константы скорости термополевой диссоциации ПФП:

$$k_T = \nu_0 \exp\{-(E_a - \beta_{ПФ} E^{0.5})/k_Б T\}, \qquad (2)$$

где ν_0 – частоты попыток преодоления пул-френкелевского барьера, считать величину ν_0 одинаковой для всех образцов, то отличия в значениях k_T определяются высотой барьера E_a в нулевом

поле: для ПИ IV значение $E_a \geq 0.68$ эВ, для ПИ I (в том числе и для сенсибилизированного образца) $E_a \leq 0.5$–0.6 эВ, т.е. расстояние между компонентами ПФП в последнем случае больше ($r_0' \geq 9.5$ Å), чем в случае ПИ IV ($r_0' \leq 7.2$ Å). Для ПИ II и III полевая зависимость времени спада ФСТ при возбуждении в области 400–570 нм проявляется только при высоких напряженностях поля ($E > 2 \times \times 10^5$ В/см) (рис. 3).

Таким образом, анализ кинетики фотопроводимости в исследуемых ПИ, ее полевых и температурных зависимостей, а также фотостимулированных токов, подтверждает ПФП-природу промежуточных фотопродуктов [5]. Хотя эти ПФП поглощают свет в красной и ближней ИК-области, их фотостимулирование наблюдается не только в этой области, но и в области поглощения межцепных КПЗ, по-видимому, в результате последующего переноса энергии на ПФП. Оценки расстояний разделения зарядов (r_0') в последних показывают, что они намного превышают межплоскостные расстояния, характерные для КПЗ, и, таким образом, заряды, составляющие ПФП, размещены на достаточно удаленных друг от друга акцепторных и донорных центрах. Это предполагает, что в процесс образования ПФП, следующий за фотоиндуцированным переносом заряда в межцепных КПЗ, вовлекаются дополнительные, более удаленные молекулярные центры. Следует отметить, что оцененные расстояния r_0' для разделения зарядов в ПФП совсем не идентичны расстояниям разделения r_0 в парах электрон–дырка, определенным по модели Онсагера для этих ПИ по фотоиндуцированному спаду поверхностного потенциала [1], хотя и должны коррелировать с ними.

Следствием образования лабильных ПФП при фотовозбуждении являются фотоусиленные (сверхаддитивные) фототоки, наблюдаемые в этих ПИ при одновременном действии света в синей и красной областях, по сравнению с суммой фототоков при раздельном действии синего света (400–520 нм, фильтры СС-5 + СЗС-21 + тепловой фильтр), возбуждающего в полосе поглощения КПЗ, и красного света (550–840 нм, фильтры ОС-12 + БС-6 + СЗС-24 + тепловой фильтр), возбуждающего только ИК-центры. Описанные эффекты представлены на рис. 4, из которого видно, что одновременное действие синего и красного света приводит к фототокам, более, чем в 2 раза превышающим сумму фототоков при раздельном действии, при этом коэффициент усиления k зависит от напряженности поля. Более высокие значение k получены для ПИ I, однако в этом случае значение k уменьшается с ростом напряженности поля (рис. 4); фотостимулированный ток

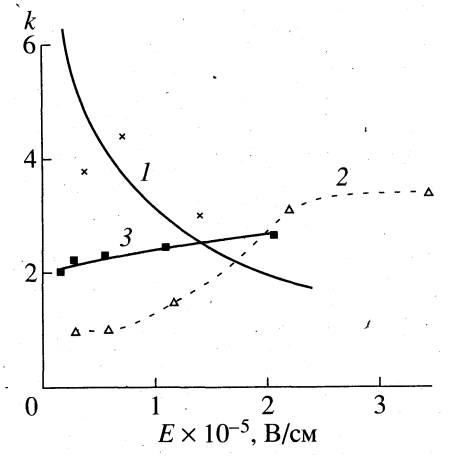


Рис. 4. Отношение фототока при возбуждении в широкой полосе $i_{ф12}$ (360–800 нм) к сумме фототоков, возбуждаемых в сине-зеленой $i_{ф1}$ (360–500 нм (*1*, *3*) и 350–600 нм (*2*)) и красной $i_{ф2}$ (560–800 нм (*1*, *3*) и 600–800 нм (*2*)) областях спектра ($k = i_{ф12}/(i_{ф1} + i_{ф2})$), в зависимости от напряженности электрического поля E для слоев ПИ I (*1*), II (*2*), III (*3*), приготовленных из раствора в ТХЭ. Ячейки типа "сэндвич", измерение на воздухе.

дает здесь более значительный вклад, хотя величина полного фототока существенно меньше, чем в случае ПИ IV.

Обнаружено, что снижение содержания стабильных ПФП, имеющихся в исходных слоях ПИ, т.е. частичное опустошение кулоновских ловушек для дырок, может быть достигнуто не путем их фотостимулирования, а нагреванием образца в условиях, когда исключена возможность их регенерации (возбуждение красным светом, измерение в вакууме). Получающиеся при нагревании с приблизительно постоянной скоростью (1 К/мин) изменения ФСТ и темнового тока похожи на кинетику термостимулированных токов (ТСТ): первоначальный рост с энергией активации $E_a \approx 0.47$ эВ сменяется спадом и стабилизацией в изотермических условиях (рис. 5). Оценка глубины ловушек по температуре T_m, соответствующей максимуму ТСТ (315 К), согласно [10], дает $E_t = 0.7$ эВ (частотный фактор $\nu = 10^9$ с). При выключении нагрева ФСТ и темновой ток устанавливаются на более низком уровне, чем в исходном образце (рис. 5). Полное исчезновение стабильных ИК-центров при одновременном резком уменьшении фоточувствительности в видимой и УФ-областях наблюдается только при прогреве слоев в вакууме выше температуры стеклования ПИ (300°С в случае ПИ IV).

Для ПИ II и III, в которых межцепное ЭДА-взаимодействие выражено слабее, и более интенсивны полосы внутрицепного переноса заряда (ВПЗ) [1], концентрация стабильных ИК-центров (ПФП) незначительна, а лабильные ПФП, ре-

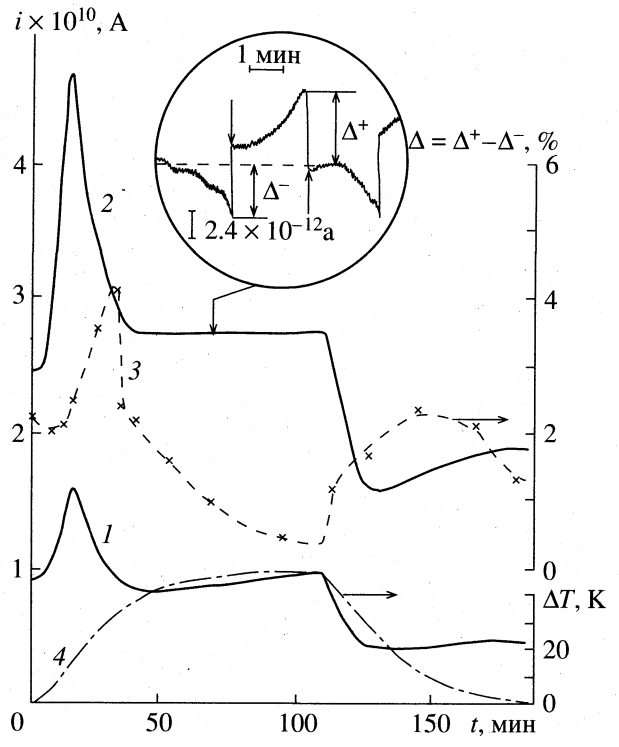


Рис. 5. Кинетика изменения темнового тока (*1*), ФСТ (*2*), а также величины относительного изменения ФСТ в магнитном поля H = 1 кЭ (T = 293–343 K) $\Delta i_ф/i_ф$ = = $(i_ф(H) - i_ф(0))/i_ф(0) = \Delta$ (*3*) при разогреве слоев ПИ IV с сенсибилизатором родамином 6Ж (c_k = 1 мас. %), приготовленных из ТХЭ, в вакууме; *4* – кинетика разогрева образца. Внутри круга показана форма отклика ФСТ на включение (↑) и выключение (↓) магнитного поля H = 1 кЭ при t = 68 мин (ΔT = 47 K). Ячейка поверхностного типа с Al-электродом, напряжение U = 50 В.

гистрируемые по появлению нестационарного фотостимулирования тока в красной области, образуются только при высоких напряженностях электрического поля ($E > 2 \times 10^5$ В/см). Последнее свидетельствует о том, что для стабилизации катион-радикала $Д^{+\cdot}$ необходимо образование достаточно разделенной ион-радикальной пары (ИРП). Это, по-видимому, затруднено в случае возбужденного состояния с ВПЗ в указанных ПИ и может быть реализовано только в области высоких внешних полей. В этим, вероятно, связан и "пороговый" характер полевой зависимости фотогенерации носителей заряда в слоях ПИ II и III [1]. Для ПИ I и IV образование лабильных ПФП также происходит при условии достаточно разделенной ПФП, на что указывает полевая зависимость ФСТ, хотя необходимая для этого величина напряженности поля здесь гораздо ниже.

Следует отметить также, что полоса возбуждения ФСТ в ПИ II и III несколько смещена в коротковолновую область (600–700 нм) по сравнению с соответствующей полосой для ПИ I и IV, по-видимому, вследствие более слабого электронного влияния имидного заместителя на ионизованный трифениламиновый фрагмент $Д^{+\cdot}$ в ПИ II и III или, возможно, более слабого взаимодействия катион-радикала $Д^{+\cdot}$ с противоионом X- в образующейся ПФП, чем в ПИ I и IV.

Механизмы стабилизации катион-радикалов и образования пул-френкелевских пар в слоях растворимых фотопроводящих полиимидов

Образование стабильных ИК-центров наблюдается только в слоях ПИ, полученных из растворов в ТХЭ, но не в полученных из растворов в МП. В последнем случае образование этих центров имеет место при введении в слой добавок галогенуглеводородов, таких как CBr_4 или ТХЭ. Слои, полученные из ПИ без этих добавок, обнаруживают пониженную общую фоточувствительность и совсем нечувствительны в красной и ближней ИК-области.

Нагревание слоев, полученных из ТХЭ, в вакууме при 280–300°C, т.е. выше температуры стеклования ПИ, приводит к исчезновению фоточувствительности в указанной области. При этом сильно понижается и фоточувствительность слоев в ближней УФ- и видимой областях. Последний эффект может быть связан не только с удалением ТХЭ, но и с изменением упаковки полимерных цепей, неблагоприятным для фотогенерации и/или транспорта носителей заряда, о чем, возможно, свидетельствует обнаруженное сжатие пленок ПИ IV при нагревании до 300°C и выше.

Без нагревания освещение слоев ПИ I и IV в красной и ближней ИК-области спектра в течение $\tau > 10^4$ с не приводит к заметному снижению содержания стабильных ПФП (ИК-центров), хотя при этом наблюдается стационарный фототок. Содержание стабильных ПФП существенно не меняется и при длительном освещении слоев ПИ в полосе поглощения межцепных КПЗ. Таким образом, в отличие от лабильных ПФП расходование стабильных ПФП в ходе фотостимулирования компенсируется их регенерацией в темновом процессе. Концентрация стабильных ПФП значительно увеличивается в присутствии некоторых красителей-сенсибилизаторов, что указывает на участие этих красителей в реакциях, приводящих к образованию ИК-центров в ПИ.

Образование лабильных ПФП в исследуемых ПИ наблюдается только в присутствии атмосферного кислорода в слоях, содержащих галогенуглеводороды (ТХЭ, CBr_4). При откачке воздуха, в условиях форвакуума (~0.1 Торр), описанная выше кинетика фотопроводимости и ФСТ исчезают, и наблюдается более слабая фотопроводимость с относительно быстрым нарастанием фототока и медленным его спадом при выключении освеще-

ния. Эффект кислорода является обратимым, и при напуске воздуха в откачанный образец исходная кинетика и ФСТ восстанавливаются. Удаление остатков ТХЭ из слоя ПИ при длительном нагревании выше температуры стеклования (при 280–300°С) в вакууме приводит к ослаблению и исчезновению ФСТ при измерениях на воздухе. В слоях, полученных из МП, наблюдается положительный эффект кислорода в быстрой компоненте фототока, но отсутствуют его замедленное нарастание и ФСТ.

Величины *EA* диимидных фрагментов (1.12–1.46 эВ) [2, 3] и *IP* трифениламинового фрагмента (7.14–7.22 эВ) [2, 4] в исследуемых ПИ указывают, что КПЗ, образуемые этими структурными элементами, неустойчивы. Термический или фотоперенос заряда в них не может привести к образованию стабильных ион-радикальных ПФП по энергетическим причинам и ввиду высокой вероятности обратной рекомбинации, хотя, по-видимому, фотовозбуждение КПЗ ($Д^{\delta+}A^{\delta-}$), прямое или через возбуждение Д- или А-фрагмента цепи, дает вклад в фотогенерацию носителей заряда через термополевое разделение образующихся короткоживущих ион-радикальных пар:

$$(Д^{\delta+}A^{\delta-}) + h\nu_{пз} \longrightarrow (Д^{+\bullet}\,A^{-\bullet})^* \longrightarrow [Д^{+\bullet}\ldots A^{-\bullet}]. \quad (I)$$

Как указывалось выше, необходимым условием образования стабильных ПФП в исследуемых ПИ является присутствие в слое хлорсодержащего растворителя (ТХЭ) или добавок некоторых галогенуглеводородов. Известно [11], что последние образуют КПЗ с различными органическими донорами электрона, в том числе, с третичными ароматическими аминами, характеризующиеся низкими константами равновесия комплексообразования. Оценки дают значение *EA* ~ 1–2 эВ, близкие для диимидных фрагментов в ПИ. Известно также, что галогенуглеводороды способны вступать в реакцию диссоциативного захвата с низкоэнергетическими электронами:

$$RX + e \longrightarrow (RX^{-\bullet}) \longrightarrow R^{\bullet} + X^{-} \quad (II)$$

с образованием галоген-анионов X^- и свободных радикалов. При этом реализуется высокое значение *EA* атомарных галогенов (3.7–3.8 эВ для Br, Cl [12, 13]), достаточное как для компенсации разрыва связи R–X, так и для общей экзотермичности реакции. Образующийся свободный радикал $R^{\bullet}$ может локализоваться рядом с анионом X^- или мигрировать в результате реакций с окружающими молекулами.

В случае фотовозбуждения межцепных КПЗ в качестве вероятного механизма может быть предположена следующая последовательность реакций:

$$(Д^{\delta+}A^{\delta-}) + h\nu_{пз} \longrightarrow (Д^{+\bullet}\,A^{-\bullet})^* \longrightarrow [Д^{+\bullet}\ldots A^{-\bullet}] + RX \longrightarrow [Д^{+\bullet}\ldots A^{-\bullet}\ldots RX] \longrightarrow [Д^{+\bullet}\ldots A\ldots X^{-}\ldots R^{\bullet}], \quad (III)$$

включающая стадию разделения зарядов при термализации нерелаксированного возбужденного КПЗ и реакцию анион-радикала с RX по механизму диссоциативного переноса электрона [14]. Ограничением возможности реакции (III) может быть, однако, малое время жизни термализованных ион-радикальных пар $[Д^{+\bullet}\ldots A^{-\bullet}]$ (~10^{-8} с по оценкам [1]), недостаточное для реакции с RX в твердой фазе.

Наиболее вероятным источником образования стабильных ПФП может быть термический или туннельный перенос электрона в некоторых парах донор–акцептор, имеющих наиболее благоприятные для переноса заряда поляризационное окружение и расстояние разделения, с последующим превращением образующихся ион-радикальных пар в стабильные ПФП в результате реакции диссоциативного переноса электрона от анион-радикала акцептора к галогенуглеводороду:

$$(Д^{\delta+}A^{\delta-}) \rightleftharpoons [Д^{+\bullet}\ldots A^{-\bullet}] + RX \longrightarrow [Д^{+\bullet}\ldots A^{-\bullet}\ldots RX] \longrightarrow [Д^{+\bullet}\ldots A\ldots X^{-}\ldots R^{\bullet}]. \quad (IV)$$

Образование примесных ион-радикальных центров в низкомолекулярных и полимерных донорно-акцепторных системах хорошо известно. При этом, как правило, стабилизируются ион-радикалы только одного знака заряда. В литературе рассматривалась возможность образования ион-радикалов в неупорядоченных донорно-акцепторных системах в процессе их получения [15] или путем туннелирования электронов в парах донор–акцептор (необязательно ближайших друг к другу), для которых при определенном подходящем расстоянии между Д и А существует благоприятное для поляризационной стабилизации зарядов окружение [16]. Мы предполагаем такой перенос электрона в исследуемых ПИ и соответствующие слабые окислительно-восстановительные равновесия, а также смещение последних в сторону переноса заряда в результате реакции образующихся анион-радикалов с галогенуглеводородами по механизму диссоциативного переноса электрона. При таком предположении становится понятным и влияние на концентрацию стабильных ПФП ряда красителей [1], катионы которых являются окислителями и которые содержат очень стабильные анионы (такие как ClO_4^-, BF_4^-).

Не исключено также, что наличие таких предпочтительных пар донор–акцептор для образова-

ния стабильных ПФП связано с особенностями транспортной структуры для носителей заряда в этих ПИ: хотя объемное содержание трифениламиновых фрагментов (транспортных центров для дырок) в них близко к 50%, вследствие аморфной структуры и анизотропии π-орбиталей образующаяся перколяционная структура [17] не является сплошной, и в ней могут присутствовать изолированные транспортные центры, на которых и локализуются катион-радикалы стабильных ПФП. Образующиеся стабильные ПФП, для которых в условиях эксперимента при отсутствии молекулярной подвижности и глубокой локализации электрона исключена возможность обратной рекомбинации, но имеется вероятность их термической или фотодиссоциации с образованием подвижной дырки, зависящая от температуры и напряженности поля, являются источником стационарных фототоков при прямом возбуждении в красной и ближней ИК-области или в результате переноса энергии возбуждения. При этом расходование дырок в процессе фотопроводимости компенсируется, по-видимому, их инжекцией из анода, индуцированной полем объемного заряда стабильных анионов.

Молекулярный кислород является очень слабым акцептором электрона (EA = 0.44 эВ [12]) по сравнению с диимидными фрагментами ПИ, имеющими EA = 1.12–1.46 эВ, хотя он легко образует комплексы с многими электронодонорными органическими молекулами [11, 18], в том числе, с трифениламином [18]. Сильный положительный эффект кислорода на образование ПФП и в целом на фотогенерацию носителей заряда в ПИ можно связывать, прежде всего, с триплетным (бирадикальным) характером его основного состояния. Сильное и обратимое влияние O_2 (как и другого парамагнитного газа NO) на реакцию переноса электрона между третичным ароматическим амином (донором) и пиромеллитовым диангидридом (акцептором) в растворе было обнаружено в [19]. Наблюдалось образование катион-радикала амина, а образование анион-радикала акцептора не было отмечено, что объяснено обратимым взаимодействием последнего с O_2 (или NO) и соответствующим смещением равновесия переноса заряда.

Можно предположить, что подобное взаимодействие имеет место и при фотовозбуждении переноса заряда в исследуемых ПИ в присутствии кислорода воздуха, при этом O_2 связывается с анион-радикалом акцептора, образуя новый анион-радикал $AO_2^{-\bullet}$ и ион-радикальную пару $Д^{+\bullet}\ldots AO_2^{-\bullet}$ в триплетном состоянии:

$$(Д^{\delta+}A^{\delta-}) + h\nu_{пз} \longrightarrow (Д^{+\bullet}A^{-\bullet})^* \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Д^{+\bullet}\ldots A^{-\bullet}] + {}^3O_2 \longrightarrow {}^3[Д^{+\bullet}\ldots AO_2^{-\bullet}], \quad (V)$$

которая в силу этого имеет большее разделение зарядов и большее время жизни, достаточное для реакции диссоциативного переноса электрона:

$$ {}^3[Д^{+\bullet}\ldots AO_2^{-\bullet}] + RX \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Д^{+\bullet}\ldots A\ldots {}^3O_2\ldots (RX)^{-\bullet}] \longrightarrow \quad (VI)$$
$$\longrightarrow [Д^{+\bullet}\ldots A\ldots R^{\bullet}\ldots X^-] + {}^3O_2.$$

Это предполагает, что реакция диссоциативного переноса электрона в образованием лабильных ПФП может происходить только в реакционном центре, включающем несколько донорных и хотя бы один акцепторный фрагмент ПИ, молекулы RX и O_2.

Влияние магнитного поля на фотопроводимость полиимидов и природа первично образующихся ион-радикальных пар в фотопроводящих полиимидах

С целью выяснения роли и спинового состояния ион-радикальных пар (ИПР) в процессах образования ПФП и фотогенерации носителей заряда исследовано влияние внешнего магнитного поля $H \le 1$ кЭ (T = 293–350 K) (магнитный спиновый эффект [20]) на фотопроводимость в слоях исследуемых ПИ, как чистых, так и с добавками (RX, сенсибилизаторы) (рис. 5). Масштаб напряженности действующего магнитного поля ($H \sim 100$ кЭ) и характер относительного изменения фототока $\Delta i_ф/i_ф = (i_ф(H) - i_ф(0))/i_ф(0) = \Delta$ от H (рис. 6) свидетельствуют о том, что влияние магнитного поля связано с модуляцией сверхтонкого изотропного спин-ядерного взаимодействия в спин-коррелированной ИПР (СТВ-механизм влияния магнитного поля [20]).

Согласно этому механизму, магнитное поле с напряженностью $H > a$ (a – константа СТВ) существенно (в 3 раза) уменьшает константу синглет-триплетного перехода в ИРП k_{ST}. Если заселение ИРП происходит через синглетный канал, и синглетные пары являются более короткоживущими, чем триплетные, то снижение k_{ST} в магнитном поле вызывает снижение квантового выхода фотогенерации носителей тока (отрицательный магнитный эффект). При синглетном основном состоянии (см. ниже схему VIII) наблюдаемое в работе положительное влияние магнитного поля свидетельствует о преобладании триплетного канала заселения ИРП. При этом время спиновой корреляции в ИРП τ должно удовлетворять следующим неравенствам:

$$1/\gamma H < \tau < T_1,$$

где $1/\gamma H$ – период ларморовской прецессии спина в поле H; $\gamma = g_e\mu_Б/h$ – гиромагнитное отношение для электрона (g_e – g-фактор, $\mu_Б$ – магнетон Бора

для электрона, h – постоянная Планка); T_1 – время спин-решеточной релаксации спинов (в твердой фазе обычно $T_1 > 10^{-7}$ с). Подставляя значения этих величин, находим 10^{-9} с $< \tau < 10^{-7}$ с.

Обнаружена спектральная зависимость предельной величины $\Delta(H)$: она максимальная для ФСТ в ИК- и красной области и минимальна в сине-зеленой области спектра, где вклад ФСТ меньше (рис. 6). Такая же зависимость сохраняется и для сенсибилизированных слоев. Отсюда следует, что фотостимулирование ПФП происходит через стадию образования спин-коррелированной ИРП ($ИРП_2$):

$$ПФП + h\nu \longrightarrow ИРП_2 \longrightarrow Д^{+\bullet} \text{ (носители тока)}. \quad \text{(VII)}$$

В работе [1] показано, что $ИРП_2$ отличается от $ИРП_1$ ($[Д^{+\bullet} \ldots A^{-\bullet}]$), образующейся при фотовозбуждении межцепного КПЗ, существенно бóльшим разделением зарядов (r_0 = 48–50 Å). Поскольку спины компонентов ПФП некоррелированы (так как время жизни ПФП $\gg T_1$), скорость заселения триплетных пар $^3ИРП_2$ будет ровно в 3 раза (согласно мультиплетности) выше скорости заселения синглетных пар $^1ИРП_2$, что приводит к одинаковой заселенности S- и T_0- (T_0 – триплетное состояние ИРП с нулевой проекцией спина) состояний ИРП и к нулевому магнитному эффекту. Для того, чтобы получить экспериментально наблюдаемое положительное влияние магнитного поля на ФСТ, необходимо, чтобы заселенность триплетных ^{3}ПФП была более чем в 3 раза выше заселенности синглетных ^{1}ПФП. Последнее возможно, если имеется небольшое синглет-триплетное расщепление в ПФП $\Delta W > kT$ (вследствие слабого обменного взаимодействия $\sim k_БT$). Слабое обменное взаимодействие $\sim k_БT$ в ПФП возможно на расстояниях между компонентами в ней $\lesssim$7–9.5 Å.

Наблюдаемое в работе положительное влияние O_2 на фотопроводимость в слоях ПИ, приготовленных из МП, при возбуждении в полосе КПЗ свидетельствует, по-видимому, об участии ИРП $[Д^{+\bullet} \ldots AO_2^{-\bullet}]$ в процессе фотогенерации носителей тока. Как и в случае карбазолильного донора в поли-N-(эпоксипропил)карбазоле [9], для этих ИРП наблюдается положительное влияние магнитного поля. Так как главный канал заселения ИРП в этом случае триплетный, он же является и основным каналом фотогенерации носителей. Наблюдаемый в работе положительный магнитный эффект $\Delta(H)$ уменьшается с ростом напряженности электрического поля E, и его нельзя объяснить магниточувствительностью процесса спин-решеточной релаксации [21].

Экспериментально отрицательное влияние магнитного поля, аналогичное наблюдаемому в

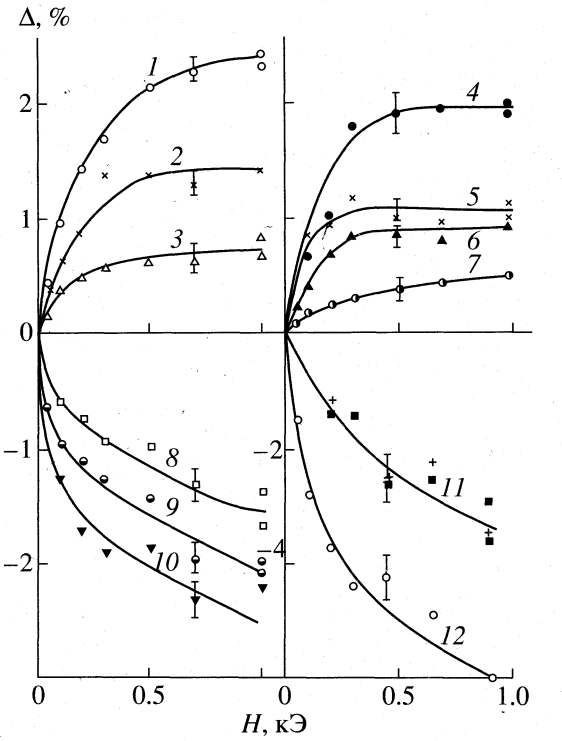
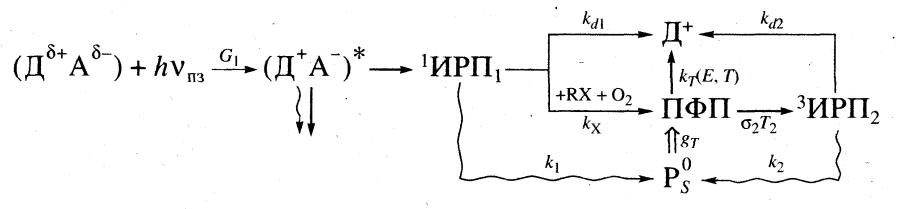


Рис. 6. Относительное изменение фототока $\Delta i_ф/i_ф = (i_ф(H) - i_ф(0))/i_ф(0) = \Delta$ в зависимости от напряженности магнитного поля H для слоев ПИ IV (*1–3*), IV с сенсибилизаторами (кумарин КН-30 (*4*, *5*), оксазин-1 (*6*), родамин 6Ж (*7*)), IV с добавкой ДФГ (50 мас. %) (*8–10*) и малахитового зеленого (*11*, *12*), приготовленных из ТХЭ, измерение на воздухе, T = 293 K. Возбуждение: *1*, *4*, *6*, *10*, *12* – красный свет (600–800 нм); *2*, *7*, *9*, *11* – зеленый свет (500–600 нм); *3*, *5*, *8* – синий свет (380–520 нм). Ячейка поверхностного типа с Al-электродом (*1–7*), напряжение U = 210 В; типа "сэндвич" с Al-(положительный) и SnO_2-(отрицательный) электродами, напряжение U = 1–2 В (*8–12*).

слоях КПЗ на основе ПВК–тринитрофлуоренон [22], обнаружено в слоях ПИ IV, легированных дополнительным электронным донором – N,N'-дифенилгидразоном *n*-диэтиламинобензальдегида (ДФГ) в количестве 30–50 мас. % в сэндвич-ячейках с напыленным Al-электродом в отсутствие O_2, когда основном транспорт дырок осуществляется не по ТФА-фрагментам ПИ, а по молекулам легирующей добавки (рис. 6). При этом в слоях с ДФГ существенно улучшается транспортная сеть для дырок, не наблюдается образования ПФП, а фотогенерация происходит при диссоциации ИРП $[ДФГ^{+\bullet} \ldots A^{-\bullet}]$. Снижение содержания стабильных ПФП при нагреве образцов при отсутствии их регенерации также приводит к возрастанию роли синглетного канала фотогенерации, связанного с термополевой диссоциацией $ИРП_1$, поскольку выход последней при этом возрастает в соответствии с законом Аррениуса с энергией активации E_a = 0.17 эВ. Поэтому на спадающей

части кинетической кривой разогрева (рис. 5) и следующем за ним изотермическом участке наряду с положительным появляется такое же по абсолютной величине отрицательное влияние магнитного поля. Указанные эффекты можно разделить кинетически, так как последние отличаются от первого более длительным временем нарастания ($t \approx 60$ с). Наличием двух магнитных эффектов противоположного знака и объясняется снижение его общей величины при разогреве образцов ПИ IV с родамином 6Ж, содержащих первоначально большой запас стабильных ПФП. Результирующая схема фотогенерации в слоях ПИ выглядит следующим образом:



(VIII)

Здесь $Д^+$ – заряженные носители тока, P_S^0 – нейтральные продукты в синглетном состоянии. Согласно схеме (VIII), в стационарных условиях ($\sigma_2 I_2 t \gg 1$) квантовый выход фотогенерации носителей тока при наличии двух источников возбуждения (в полосе КПЗ (G_1) и ПФП ($\sigma_2 I_2$)) выражается следующим образом:

$$\eta = k_{d1}\tau_1 + k_X\tau_1 k_{d2}\tau_2. \qquad (3)$$

Из (3) можно получить, что коэффициент усиления равен $k = 1 + k_X\tau_1 k_{d2}\tau_2/k_{d1}\tau_1$, где k_{d1}, k_{d2} – константы термополевой диссоциации, а τ_1, τ_2 – времена жизни ИРП, k_X – константа скорости образования ПФП в реакционном центре. Зависимость вероятности диссоциации $k_{d1}\tau_1$ и $k_{d2}\tau_2$ от поля приводит к полевой зависимости величины k (рис. 4).

В заключение следует отметить, что, так как образование стабильных и лабильных катион-радикальных продуктов в среде с низкой диэлектрической постоянной и при использованных значениях *IP* и *EA* полимерных фрагментов является термодинамически невыгодным процессом (с дефицитом более 3 эВ), для их образования и стабилизации требуется дополнительный источник свободной энергии. Таким источником, наряду с химическим (энергия электронного сродства атома галогена, вторичные реакции анион-радикала акцептора), является также и неравновесность полимерной матрицы при температуре ниже температуры стеклования T_g. Как отмечалось выше, для темнового образования ПФП необходимо локально благоприятное для поляризационной стабилизации зарядов окружение, которое может быть обеспечено только соответствующей неравновесной упаковкой донорных и акцепторных фрагментов полимерной матрицы. При этом в силу заторможенности молекулярных движений в полимере при $T < T_g$ неравновесные состояния могут сохраняться неопределенно долгое время и быть источниками свободной энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33529а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Василенко Н.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 720.
2. *Котов Б.В.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2709.
3. *Пебалк Д.В., Спасибин Ю.Л., Котов Б.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 3. С. 625.
4. *Гордина Е.А., Котов Б.В, Колнинов О.В., Праведников А.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 375.
5. *Ламская Е.В., Котов Б.В.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1397.
6. *Као К., Хуанг В.* Перенос электронов в твердых телах. Т. 2. М.: Мир, 1984. С. 32.
7. *Дубенсков П.И., Журавлева Т.С., Ванников А.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1988. Т. 30. № 6. С .1211.
8. *Василенко Н.А., Ахметьева Е.И., Свиридов Е.Б. и др.* // Там же. 1991. Т. 33. № 7. С. 1549.
9. *Kadyruv D.I., Rumyantsev B.M., Sokolik I.A., Frankevich E.L.* // Polym. Photochem. 1982. V. 2. № 4. P. 243.
10. *Smets G.J., Thoen J., Aerts A.* // J. Polym. Sci. C. 1975. № 51. P. 119.
11. *Ванников А.В., Гришина А.Д.* Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984. 261 с.
12. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
13. *Shimamori H., Uegaito H.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 6218.
14. *Билевич К.А., Охлобыстин О.Ю.* // Успехи химии. 1968. Т. 37. С. 2162.
15. *Stewart F.E., Eisner M.* // Mol. Phys. 1967. V. 12. № 2. P. 173.

16. *Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М.* Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах / Итоги науки и техники: Кинетика и катализ. Т. 5. М.: ВИНИТИ, 1978. 223 с.
17. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
18. *Бучаченко А.Л.* Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. М.: Наука, 1984. 158 с.
19. *Ардашников А.Я., Кардаш И.Е., Котов Б.В., Праведников А.Н.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 164. № 6. С. 1293.
20. *Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
21. *Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 15. P. 6507.
22. *Румянцев Б.М.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 10. С. 1352.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 548–553

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ОСОБЕННОСТИ ФОТООКИСЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА В ПРИСУТСТВИИ БЕЗМЕТАЛЬНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

© 1999 г. Н. Н. Глаголев*, А. Б. Соловьева*, Ю. И. Кирюхин**, Р. П. Евстигнеева***, В. Н. Лузгина***, О. В. Черменская***, А. В. Печенкин***

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

**Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

***Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 01.07.98 г.

Осуществлено фотоокисление холестерина в неводных растворах в присутствии безметальных тетрафенилпорфиринов (ТФП), содержащих донорные (амино-) и акцепторные (карбоксильные) группировки. Установлено, что скорость окисления холестерина зависит от полярности растворителя и уменьшается в ряду четыреххлористый углерод > хлороформ > этиловый спирт; состав продуктов фотоокисления холестерина отличен от продуктов темнового окисления холестерина в присутствии порфиринатов марганца и борогидрида натрия. При сравнении каталитических свойств ТФП в реакциях фотосенсибилизированного окисления холестерина и антрацена показано, что природа заместителей ТФП влияет на скорость и квантовый выход процессов, причем характер влияния зависит от типа субстрата.

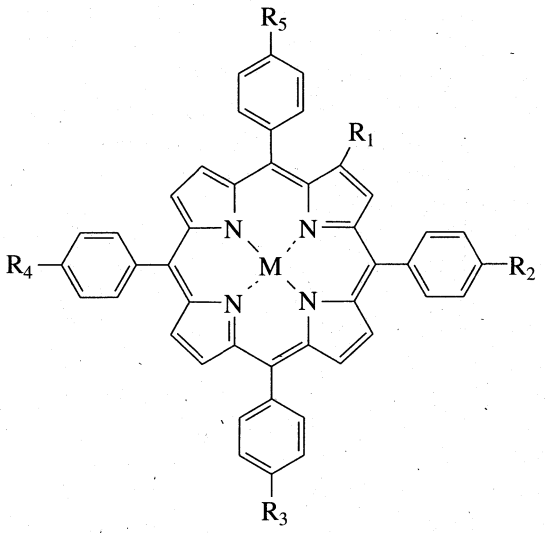
Известно [1–7], что порфириновые основания (ПО) и металлопорфирины (МП) – эффективные фотокатализаторы реакций окисления органических субстратов, в том числе, сопряженных диенов, аренов, циклогексана молекулярным кислородом. При этом происходит фотосенсибилизированное возбуждение молекулярного кислорода с переводом его в реакционноспособное синглетное состояние ($^1O_2$), сами ПО и МП в процессе окисления участия не принимают. В последнее время активно изучаются подходы к использованию биологически совместимых ПО и МП в терапевтических целях (свойство порфиринов катализировать фотоокислительные процессы путем генерации синглетного кислорода сейчас активно используется в фотодинамической терапии рака [8]).

В данной работе в присутствии ПО осуществлено фотоокисление одного из наиболее важных для жизнедеятельности человеческого организма стероидного циклоолефина – холестерина. Показано, что в этом процессе образуются полярные продукты, отличные от продуктов темнового каталитического окисления холестерина в присутствии порфиринатов марганца и восстановителя (борогидрида натрия) [9]. При этом активность безметальных ТФП и квантовый выход процессов зависят как от природы электронодонорных и электроноакцепторных заместителей ТФП, так и от субстрата, что однозначно указывает на участие ПО не только в процессе генерации $^1O_2$, но и в других стадиях фотоокисления субстрата, возможно, в образовании промежуточных комплексов (ПО–субстрат). В этом проявляется, очевидно, определенная специфика сенсибилизированного ПО фотоокисления холестерина и антрацена, описанного в данной работе. Последняя реакция является наиболее изученной и обычно используется в качестве тестовой для определения фотокаталитической активности сенсибилизаторов разной природы [10].

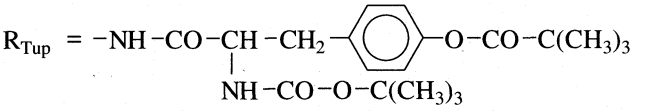
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

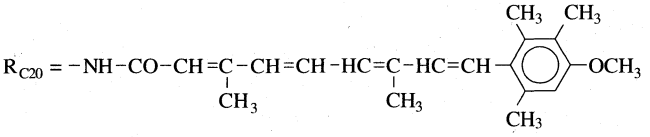
Синтез замещенных порфиринов (ПО) и их марганцевых комплексов (ПMn) проводили по методикам [11, 12]. Были получены: 1) 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (ТФП), 2) его марганцевый комплекс (Mn–ТФП), 3) 5-(*n*-стероиламинофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (ТФП–Ст), 4) его марганцевый комплекс (Mn–ТФП–Ст), 5) 5-[*n*-N(N^{α}-*трет*-бутилоксикарбонил-*о*-*трет*-бутилоксикарбонилтирозил)аминофенил]-10,15,20-трифенилпорфирин (ТФП–Тир), 6) его марганцевый комплекс (Mn–ТФП–Тир), 7) 2-(2-карбоксивинил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (ТФП–Акр), 8) его марганцевый комплекс (Mn–ТФП–Акр), 9) 5-моно-[*n*-9-(2',3',6'-триметил-4'-метоксифенил)-3,7-диметил-2E,4E,6E,8E-нонатетраенил]-аминофенил-10,15,20-трифенилпорфирин (ТФП–C_{20}), 10) 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (ТФП–

Ам), 11) 5,10,15,20-*тетра-п*-аминофенилпорфирин (ТФП–4Ам):



$R_{Ст} = -NH-CO-(CH_2)_{16}-CH_3$





$R_{Акр} = -CH=CH-CO-OH$

1. ТФП: M = 2H, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;

2. Mn–ТФП: M = Mn, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;

3. ТФП–Ст: M = 2H, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R_2 = R_{Ст}$;

4. Mn–ТФП–Ст: M = Mn, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R_2 = R_{Ст}$;

5. ТФП–Тир: M = 2H, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R_2 = R_{Тир}$;

6. Mn–ТФП–Тир: M = Mn, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R_2 = R_{Тир}$;

7. ТФП–Акр: M = 2H, $R_1 = R_{Акр}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;

8. Mn–ТФП–Акр: M = Mn, $R_1 = R_{Акр}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;

9. ТФП–C_{20}: M = 2H, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R_2 = R_{C20}$;

10. ТФП–Ам: M = 2H, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R_2 = -NH_2$;

11. ТФП–4Ам: M = 2H, $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = -NH_2$.

Фотоокисление холестерина и антрацена проводили в растворе хлороформа, четыреххлористого углерода и этилового спирта кислородом воздуха без дополнительного пропускания кислорода. Освещение проводили в кварцевой кювете ($l = 0.2$ см) светом ксеноновой лампы ДКсЭл-1000-5 с водяным фильтром и соответствующими стеклянными светофильтрами. Интенсивность падающего света определяли с помощью измерителя мощности ИМО-2.

При окислении холестерина в качестве сенсибилизаторов использовали безметальные порфирины (порфиринаты марганца в этом процессе были неактивны). Концентрация холестерина составляла 5.0×10^{-4} М, ПО – $5.0–5.5 \times 10^{-5}$ М. Освещение растворов проводили светом с $\lambda > 360$ нм (стеклянный светофильтр БС-10). За кинетикой процесса следили по уменьшению концентрации холестерина методом тонкослойной хроматографии (ТСХ; Silufol, элюент – гексан : этилацетат = 7 : 3, проявитель – фосфорно-молибденовая кислота). Холестерин и продукты его окисления идентифицировали по значениям R_f (отношения фронтов) в данной системе растворителей

$$R_f = H_b/H_0,$$

где H_b – расстояние от точки старта до середины пятна вещества, H_0 – расстояние, пройденное фронтом растворителя; R_f является характеристической величиной для химического соединения [13].

Фотоокисление антрацена проводили по методике [14] при следующих соотношениях реагентов:

а) безметальный порфирин – $(3.0–5.0) \times 10^{-5}$ М, антрацен – $(12.8–8.5) \times 10^{-4}$ М;

б) металлопорфирин – 4.2×10^{-5} М, антрацен – 9.0×10^{-4} М.

Безметальные порфирины возбуждали светом с $\lambda = 450$ нм (стеклянный светофильтр СЗС-22, интерференционный светофильтр с $\lambda = 450$ нм), либо светом с 400 нм $< \lambda <$ 600 нм (стеклянные светофильтры СЗС-22, ЖС-10). Для освещения МП использовали свет с $420 < \lambda <$ 600 нм (стеклянные светофильтры СЗС-22, ЖС-12). За кинетикой процесса следили по изменению концентрации антрацена, которую определяли по уменьшению оптической плотности полос поглощения антрацена в области 300–400 нм. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Pye-Unicam-8800.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения (ЭСП) раствора ТФП–Ст и холестерина в хлороформе при освещении на воздухе

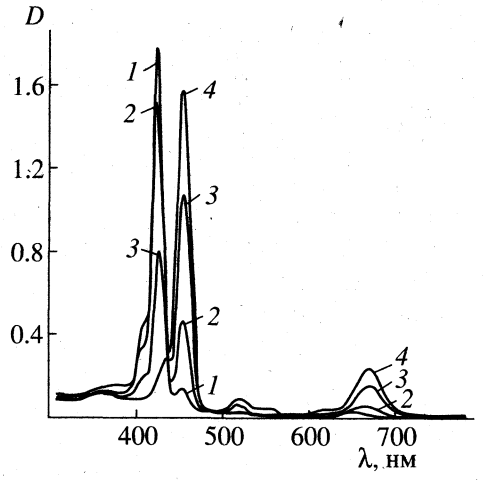


Рис. 1. Электронный спектр поглощения раствора ТФП–Ст (5.1×10^{-5} М) и холестерина (5.0×10^{-4} М) в хлороформе в процессе фотолиза светом с 400 нм < < λ < 600 нм; *1* – исходный раствор, *2*, *3* и *4* – после 10, 20 и 30 мин фотолиза соответственно.

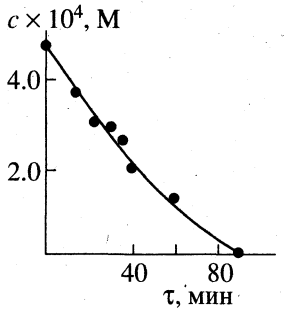


Рис. 2. Зависимость содержания холестерина от времени освещения системы (по данным ТСХ).

светом с 400 нм < λ < 600 нм, а на рис. 2 – зависимость содержания холестерина в системе от времени освещения. Из рис. 1 видно, что в ходе процесса уже через 10 мин после начала освещения происходит снижение интенсивности полосы Соре 420 нм исходного ТФП–Ст и появляются полосы поглощения при 450 и 680 нм, отвечающие поглощению дикатиона H_2[ТФП–Ст]$^{2+}$ [15]. После 30 мин фотолиза практически весь ТФП–Ст переходил в протонированную форму[1]. Поскольку образование продуктов окисления в системе происходило без индукционного периода (рис. 2) и константа скорости процесса (1.2×10^{-7} моль/(л с)) не менялась в течение достаточно длительного времени (~40 мин), можно полагать, что фотокаталитическая активность исходного и протонированного ТФП–Ст одинакова. В ходе освещения при больших временах экспозиции (>60 мин) наблюдается частичное разрушение системы двойных связей порфириновых структур в дикатионе H_2[ТФП–Ст]$^{2+}$ (сопровождаемое уменьшением интенсивности полос 450 и 680 нм), так что число каталитических циклов, в которых участвует ПО – "оборачиваемость" ТФП–Ст [9], определяемая устойчивостью порфириновой структуры в условиях освещения в присутствии кислорода, в этом процессе равна 700. Следует отметить, что устойчивость дикатиона H_2[ТФП–Ст]$^{2+}$ в присутствии субстрата возрастает – константа скорости деструкции ν (по изменению интенсивности полосы Соре) для системы ТФП–Ст–холестерин $\nu = 1.8 \times 10^{-9}$, в отсутствие субстрата – $\nu = 1.4 \times \times 10^{-8}$ моль/(л с). Это можно связать с существованием в системе достаточно прочных комплексов ПО–субстрат, в которых может идти диссипация энергии фотовозбуждения без активации ПО.

Аналогично, через образование дикатиона протекало фотоокисление холестерина в присутствии других изученных ПО (соединения 1,3,5,7,9–11). Квантовые выходы (Φ_{ch}) реакции фотоокисления холестерина в присутствии ПО, которые определяли как отношение числа окисленных в начальные моменты времени молекул холестерина (рассчитывались по линейному участку кинетической кривой рис. 2) к числу квантов света, поглощенных порфирином за это время, приведены в таблице. На основании этих данных можно привести ряд активности исследованных порфиринов в реакции фотоокисления холестерина в хлороформе:

$$\text{ТФП–С}_{20} \geq \text{ТФП–Ст} > \text{ТФП–Ам} \geq$$

$$\geq \text{ТФП} \gg \text{ТФП–4Ам} > \text{ТФП–Акр} \gg \text{ТФП–Тир}.$$

В результате реакции, по данным ТСХ, холестерин окислялся с образованием трех продуктов с $R_f = 0.45$, 0.20 и 0.05 ($R_f = 0.7$ для холестерина в этой системе), в отличие от данных работы [9], где описано взаимодействие $^1O_2$ с холестерином, приводящее к образованию монопродукта – 3-β-ол-5-гидропероксихолест-6-ена. При этом в ходе процесса происходило накопление более полярных продуктов с $R_f = 0.20$, 0.05. Как было показано ранее [10], в темновом окислении молекулярным кислородом (в присутствии ТФПMnCl и $NaBH_4$) холестерин через промежуточное образование 5α-гидропероксихолестана-3β-ола с $R_f = 0.4$ превращался в 3β, 5α-холестандиол ($R_f = 0.30$). Таким образом, в условиях фотопроцесса в присутствии порфиринов холестерин превращался в более полярные продукты, чем при темновом окислении. Скорость

[1] Образование дикатиона H_2[ПО]$^{2+}$, наблюдаемое при проведении фотоокисления в хлороформе и четыреххлористом углероде, возможно, связано с протонированием ПО продуктами фотодеструкции галогенсодержащих углеводородных растворителей [16]. Действительно, при освещении раствора ПО в этиловом спирте образования дикатиона не наблюдается.

Квантовые выходы фотосенсибилизированного порфиринами 1–11 окисления антрацена (Φ_A) и холестерина (Φ_{ch}) в хлороформе

Порфирин	$\Phi_A \times 10^4$	$\Phi_{ch} \times 10^4$	Порфирин	$\Phi_A \times 10^4$	$\Phi_{ch} \times 10^4$
1	320	2.3	7	130	0.42
2	1.3	–	8	1.1	–
3	220, (210)	3.4, 4.8 (в CCl_4)	9	250	3.9
4	5.8	–	10	200	2.8
5	(160)	<0.1	11	(140)	0.76
6	1.2	–			

Примечание. Порфиринаты марганца были неактивны в фотоокислении холестерина. В скобках – значения, полученные при фотолизе светом с $\lambda = 450$ (порфирины 3, 5) и 460 нм (порфирин 11) в полосу поглощения дикатиона порфирина.

фотоокисления холестерина, как и значение Φ_{ch}, зависела, помимо природы ПО, от типа растворителя. В CCl_4 холестерин полностью превращается в сумму продуктов за 60 мин ($\Phi_{ch} = 4.8 \times 10^{-4}$), в $CHCl_3$ – за 90 мин ($\Phi_{ch} = 3.4 \times 10^{-4}$), а в C_2H_5OH реакция практически не идет. Указанные особенности, возможно, связаны со временем жизни синглетного кислорода. В CCl_4 оно составляет 700 мкс, в $CHCl_3$ – 60 мкс, C_2H_5OH – 12 мкс [10].

Фотокаталитическую активность ПО в реакции окисления холестерина сравнивали с активностью ПО и ПМn в известной реакции фотоокисления антрацена. На рис. 3 приведены ЭСП раствора ТФП–Ст (3.0×10^{-5} М) и антрацена (1.28×10^{-3} М) в хлороформе при освещении светом с 400 нм < $< \lambda <$ 600 нм. В этом интервале длин волн, как видно из рис. 3, возбуждающий свет поглощается только молекулами порфирина. В процессе освещения оптическая плотность антрацена в области 300–400 нм уменьшается без изменения формы ЭСП, что связано с протеканием реакции окисления антрацена, приводящей к образованию эндоперекиси антрацена, поглощающей свет в области $\lambda < 300$ нм [17]. На рис. 4 приведена кинетика падения концентрации антрацена в процессе освещения, определенная по уменьшению оптической плотности полосы поглощения антрацена при 358 нм. Аналогичные закономерности изменения ЭСП антрацена при освещении наблюдались в присутствии всех изученных ПО и их марганцевых комплексов. В случае ПМn происходит некоторое падение интенсивности полосы Соре (на 10–15% за 30 минут), возможно, вследствие побочной реакции окисления сопряженных связей в ПМn[2].

[2] Низкие значения Φ_A для ПМn по сравнению с ПО обусловлены малой вероятностью образования синглетного кислорода в присутствии ПМn вследствие резкого возрастания скорости процесса безызлучательной дезактивации триплетного состояния ПМn (по сравнению с ПО), который конкурирует с процессом образования синглетного кислорода [14].

Следует отметить, что в реакции фотоокисления антрацена (как и фотоокисления холестерина) протонированные формы порфиринов обладают такой же активностью, как и исходные порфирины. В частности, в таблице приведены квантовые выходы образования эндоперекиси антрацена (Φ_A) для ТФП–Ст при разных способах фотовоз-

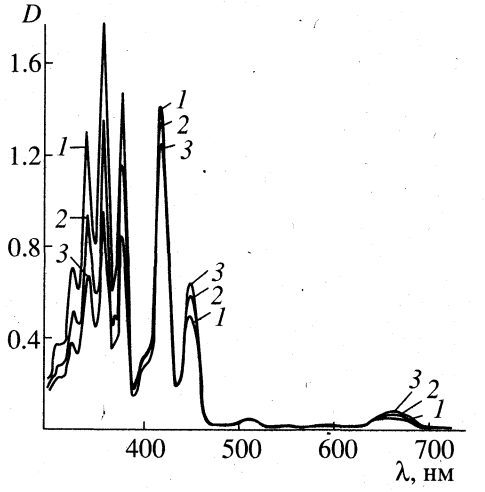


Рис. 3. Электронный спектр поглощения раствора ТФП–Ст (3.0×10^{-5} М) и антрацена (1.28×10^{-3} М) в хлороформе; *1* – исходный раствор, *2* и *3* – после 5 и 10 мин фотолиза соответственно.

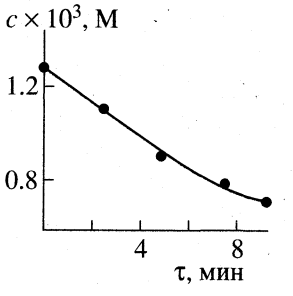


Рис. 4. Кинетика процесса окисления антрацена.

буждения – в полосу поглощения дикатиона порфирина ($\lambda = 450$ нм) и светом с 400 нм $< \lambda <$ 600 нм (в этом интервале длин волн поглощает и ПО и его дикатион) полученные величины квантовых выходов процесса были близки ($\Phi_A = 2.1 \times 10^{-2}$ и $2.2 \times \times 10^{-2}$ соответственно). Ряд активности ПО в фотоокислении антрацена в хлороформе выглядит следующим образом:

$$\text{ТФП} \gg \text{ТФП–С}_{20} \geq \text{ТФП–Ст} \geq \text{ТФП–Ам} \geq$$

$$\geq \text{ТФП–Тир} \geq \text{ТФП–4Ам} > \text{ТФП–Акр}.$$

Видно, что закономерность убывания активности ПО в фотоокислении антрацена не совпадает с полученной для холестерина, возможно, вследствие участия ПО не только в фотокаталитической генерации $^1O_2$, но и в последующих стадиях окисления каждого из субстратов, например, в образовании промежуточных комплексов с субстратом.

В этом случае наблюдаемые закономерности фотоокисления холестерина и антрацена в присутствии ПО можно представить следующим образом:

$$^1\text{ПО}_0 \xrightarrow{h\nu} {}^1\text{ПО}^* \longrightarrow {}^3\text{ПО}, \quad (1)$$

$$^3\text{ПО} + {}^3O_2 \xrightarrow{k_1} {}^1\text{ПО}_0 + {}^1O_2, \quad (2)$$

$$^1O_2 + \text{С} \xrightarrow{k_2} \text{С(окисл.)}, \quad (3)$$

$$^1O_2 \xrightarrow{k_3} {}^3O_2, \quad (4)$$

$$^1\text{ПО}_0 + \text{С} \xleftrightarrow{k_4} [\text{ПС}] \xrightarrow{h\nu} {}^1\text{ПО}_0 + \text{С}. \quad (5)$$

После поглощения кванта света молекула ПО переходит в результате интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние (стадия (1)), которое тушится растворенным кислородом воздуха, с образованием возбужденной молекулы синглетного кислорода $^1O_2$ и молекулы ПО в основном состоянии (стадия (2)). Образовавшийся $^1O_2$ взаимодействует с субстратом (стадия (3)) или дезактивируется (стадия (4)), причем константа скорости k_3 реакции дезактивации $^1O_2$ зависит от природы растворителя [14]. При этом за счет межмолекулярных π–π^*-взаимодействий олефинового фрагмента холестерина (или сопряженных связей антрацена) с ароматической π-системой плоского порфиринового цикла возможно образование внешнесферных комплексов порфирин–субстрат [ПС] [18, 19]. Комплекс [ПС] не участвует в процессе генерации $^1O_2$ и распадается под действием падающего света с высвобождением молекул исходного порфирина и субстрата (стадия (5)), что равносильно частичной дезактивации порфирина как фотокатализатора. При этом, очевидно, чем больше прочность комплекса [ПС], определяемая свойствами электронодонорных или электроноакцепторных заместителей порфиринового цикла и природой субстрата, тем меньше фотокаталитическая активность замещенного ТФП. Эффективная константа $k_{эф}$ скорости процесса фотоокисления будет определяться соотношением констант скорости элементарных стадий. Действительно, при $k_3 \gg k_1$ и k_2 процесс не реализуется (что и наблюдается при проведении реакции в этиловом спирте).

Указанная схема позволяет понять различие между значениями Φ_{ch} ($(2.3–3.4) \times 10^{-4}$) и Φ_A ($(1.2–3.2) \times 10^{-2}$). Можно предположить, что в реакции (3) $k_2^A \gg k_2^{ch}$ вследствие различных механизмов реакции окисления $^1O_2$ антрацена и холестерина: образование эндоперекиси для антрацена и присоединение $^1O_2$ по аллильному механизму для холестерина [10]. Введение электронодонорных заместителей в одно из фенильных колец ТФП(ТФП–$С_{20}$, ТФП–Ст, ТФП–Ам) снижает Φ_A на 23–40% и повышает Φ_{ch} на 21–71%. Можно предположить, что в данном случае заместители увеличивают стабильность вышеуказанного "дезактивационного" комплекса порфиринов с антраценом, а стабильность комплекса порфирина с холестерином снижают. Введение акцепторных заместителей (ТФП–Тир, ТФП–Акр) и ТФП–4Ам снижает Φ_A и Φ_{ch} на 50–60 и 70–95% соответственно, т.е. увеличивает стабильность комплексов порфирин–антрацен и порфирин–холестерин.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33158а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Randy B., Rabec J.F.* Synglet Oxygen. N.Y.; Brisbane; Toronto: Jonh Wiley & Sons, 1978. P. 331.
2. *Yamagushi K., Fueno T.* // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 22. P. 466.
3. *Devar M.J.S., Thiel W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3978.
4. *Джагаров Б.М., Гуринович Г.П., Новиченков В.Е. и др.* // Хим. физика. 1978. Т. 6. С. 1069.
5. *Сагун Е.И., Ганжа В.А., Джагаров Б.М., Шульга А.М.* // Там же. 1991. Т. 10. С. 477.
6. *Maldotti A., Bartocci C., Amalleli R. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. P. 1487.
7. Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. С.-Пб.: НИИ Химии, 1997. Т. 1. С. 357.
8. *Левинсон Е.Г., Миронов А.Ф.* // Биоорган. химия. 1995. Т. 2. С. 612.
9. *Ениколопян Н.С., Соловьева А.Б.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2289.
10. *Neckers D.C.* Mechanistic Organic Photochemistry. N.Y.: Reinolds Publ. Corp., 1967. P. 148.

11. *Лузгина В.Н., Филлипович В.И., Евстигнеева Р.П. и др.* // Журн. орган. химии. 1990. Т. 60. № 1. С. 2511.

12. *Грибкова С.Е., Лузгина В.Н., Евстигнеева Р.П.* // Там же. 1993. Т. 29. № 4. С. 758.

13. Хроматография в тонких слоях / Под ред. Э. Шталя. М.: Мир, 1965. С. 105.

14. *Кирюхин Ю.И., Соловьева А.Б., Лукашова Е.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 910.

15. *Карякин Б.Н., Джабиев Т.С., Шилов А.Е.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 620.

16. *Neckers D.C.* Mechanistic Organic Photochemistry. N.Y.: Reinolds Publ. Corp., 1967. P. 265.

17. *Gillet I.* // Bull. Soc. Chim. de France. 1950. P. 1135.

18. *Китайгородский А.Н., Степанов А.Г., Соловьева А.Б., Лукашова Е.А.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 8. С. 1113.

19. *Abraham R.J.* // Tetrahedron. 1973. V. 29. P. 553.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 554–558

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 542.61

ОСОБЕННОСТИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛОПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 1999 г. **Ю. И. Кирюхин*, Н. Н. Глаголев**, А. Б. Соловьева**, Р. П. Евстигнеева***, В. Н. Лузгина***, М. Л. Королькова*, Л. Л. Антонова***

**Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

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

****Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*

Поступила в редакцию 01.07.98 г.

Исследованы новые системы для сенсибилизированного и прямого фотовосстановления центрального иона тетрафенилпорфиринатов марганца ТФПMn(III) в растворах и твердой фазе, включающие в качестве сенсибилизаторов акридиновый оранжевый, сульфид кадмия и N,N-дифенилгидразон-*п*-диэтиламинобензальдегид (ДФГ). В качестве внешних доноров электронов использованы щавелевая кислота и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). Показано, что скорость восстановления ТФПMn(III) не зависит от фазового состояния системы, а образующийся ТФПMn(II) наиболее устойчив в твердофазных системах на основе ДФГ.

Комплексные соединения порфиринов играют важную роль в живой природе. Порфиринат магния в составе хлоропластов участвует в процессе фотосинтеза, порфиринат железа (ПFe) в составе гемоглобина осуществляет перенос кислорода к тканям, в составе миоглобина – его хранение, в составе цитохромов – катализ окислительно-восстановительных процессов. Важным фактором, обеспечивающим высокую каталитическую активность металлопорфиринов (МП), является лабильность электронного состояния МП, обусловленная сопряжением подсистемы 3*d*-электронов центрального иона металла с ароматической π-системой плоского порфиринового лиганда и способностью к изменению окислительного состояния этого иона.

Одни из наиболее эффективных каталитических систем для окисления углеводородов молекулярным кислородом – системы на основе порфиринатов двухвалентных марганца и железа (ПMn(II) и ПFe(II)), получаемых in situ из соответствующих ПMn(III) и ПFe(III) в присутствии восстановителей (борогидрида натрия, водорода на коллоидной платине, аскорбиновой кислоты). Ранее с использованием такого типа каталитических систем были реализованы процессы нецепного окисления олефинов, в том числе стероидных, причем окисление происходило со 100%-ной стерео- и региоселективностью [1]. Однако ПMn(II) и ПFe(II) в присутствии кислорода неустойчивы: после совершения 200–300 каталитических актов происходит необратимое разрушение сопряженной структуры порфиринового цикла МП с потерей активности. Поэтому одна из задач создания каталитических систем на основе ПMn(II) и ПFe(II) – достижение большей устойчивости их восстановленных форм.

Новые возможности в направлении получения активных (восстановленных) форм МП связываются с фотовосстановлением, при этом помимо МП, в качестве близкой восстанавливаемой системы исследуют металлофталоцианины (МФц). Так, в работе [2] методами ИК- и электронной спектроскопии были изучены процессы фотоокисления и восстановления центрального иона металла во МФ, причем этот процесс происходил в растворах метанола. Было показано, что в отсутствие O_2 под действием света идет быстрое восстановление ФцMn(III) в ФцMn(II), если в системе присутствует пиридин, образующий с ФцMn экстракомплекс ФцMn(III) · Py_2. Последнее обстоятельство указывает на участие пиридинового экстралиганда в процессе фотовосстановления.

В [3, 4] было зарегистрировано фотовосстановление в пиридине порфиринатов трехвалентных Mn, Fe, Co до соответствующих порфиринатов двухвалентных металлов. При напуске воздуха в реакционную кювету происходило реокисление восстановленных комплексов за характерные времена диффузионного насыщения кислородом воздуха пиридиновой среды.

В работе [5] описано восстановление тетрафенилпорфиринатов (ТФП) Mn(III), Fe(III) и MoO(IV) с галогенидными (Cl-, Br-, I-) или псевдогалогенидными (CH_3COO, NCS, N_3) лигандами в аксиальном положении в 2-метилтетрагидрофуране (2-МеТГФ) в процессе фотолиза под действием видимого света. Методами электронной и ЭПР-спектроскопиии было показано, что фотовосстанов-

ление центрального иона металла происходило только при возбуждении МП светом с $\lambda > 400$ нм, соответствующим возбуждению в полосу Соре. Квантовые выходы образования восстановленных форм различных МП составляли 10^{-4}–10^{-7}. Был предложен механизм процесса восстановления с гомолитическим разрывом связи металл–лиганд (M–X) и последующей реакцией радикала $X^{\cdot}$ с молекулой растворителя. Фотовосстановление ПFe(III), обнаруженное в [6], также происходило с участием аксиального лиганда. При облучении видимым светом ПFe(III)OCOR происходил перенос электрона с карбоксилатного иона на ПFe(III), в результате чего образовывались ПFe(II) и карбонильный радикал.

Таким образом, в описанных процессах фотовосстановления центральных ионов порфириновых и Фц-комплексов переходных металлов восстановленные формы МП получались вследствие возбуждения экстракомплексов МП и МФц с электронодонорными лигандами, которые в результате внутримолекулярного переноса электрона образовывали МП и МФц с восстановленным центральным ионом. Однако указанные системы оказались неактивными в последующих процессах окисления органических субстратов. Возможно, это обстоятельство связано с тем, что образующийся в рассмотренных случаях прочно связанный экстракомплекс M(II)П с донорным лигандом препятствует дальнейшему образованию тройных промежуточных комплексов восстановленного МП с кислородом и субстратом, через которые и осуществляется каталитический процесс.

Поэтому разработка эффективных каталитических систем на основе M(II)П предполагает дальнейший поиск фотохимических систем на основе компонентов, слабо координирующихся с центральным ионом МП, а также путей получения устойчивых форм M(II)П. В данной работе рассмотрены жидкофазные и гетерофазные системы для сенсибилизированного и прямого фотовосстановления центрального иона 5,10,15,20-тетрафенилпорфирината трехвалентного марганца (ТФПMn(III)), включающие слабо координирующиеся с ним внешние доноры электронов. Впервые получены твердофазные системы для фотовосстановления центрального иона МП. При этом оказалось, что использование чисто твердофазных систем позволяет получать восстановленный ТФПMn(II) в достаточно устойчивом состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТФПMn(III) получали нагреванием безметального порфиринового основания, полученного по [7], с ацетатом марганца в смеси хлороформа и метанола (5 : 1) в присутствии уксусной кислоты в течение 6 ч. Выделение МП проводили по известной методике [7]. Пленку ТФПMn(III) получали методом сублимации в вакууме на стеклянную подложку или на подложку, предварительно покрытую слоем сульфида кадмия (толщина пленки 0.10–0.15 мкм, температура испарения 300°C, вакуум 1×10^{-4} мм рт. ст.). Пленку сульфида кадмия также получали методом сублимации в вакууме на стеклянную подложку (толщина пленки 0.20–0.25 мкм, температура нанесения 600°C, вакуум 1×10^{-4} мм рт. ст.). Пленку ТФПMn(III), содержащую донор электронов N,N-дифенилгидразон-*n*-диэтиламинобензальдегид (ДФГ) в соотношении ТФПMn(III) : ДФГ = 1 : 2 готовили одновременной сублимацией в вакууме ТФПMn(III) и ДФГ на стеклянную подложку или подложку, предварительно покрытую сульфидом кадмия (толщина слоя 0.10–0.15 мкм, температура испарения 300°C, вакуум 1×10^{-4} мм рт. ст.). Толщину пленки и соотношение нанесенных веществ определяли с помощью калибровочного графика по интенсивности характерных полос поглощения ТФПMn(III) и ДФГ в электронном спектре поглощения (ЭСП) раствора пленки в хлороформе. Для получения пленок сублимацией в вакууме использовали вакуумный универсальный пост ВУП-4. Все образцы освобождали от кислорода воздуха путем продувки аргоном в течение 20 мин.

Фотовосстановление проводили при освещении системы в кварцевой кювете в атмосфере аргона светом ксеноновой лампы ДКсЭл-1000-5 с водяным фильтром и соответствующими стеклянными светофильтрами: БС-5 для возбуждения светом с $\lambda > 320$ нм, ЖС-4 для возбуждения светом с $\lambda > 400$ нм, ЖС-12 для возбуждения светом с $\lambda > 440$ нм и ОС-13 для возбуждения светом $\lambda > 530$ нм. Электронные спектры снимали на спектрофотометре PU-8800 (Pye Unicam).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фотовосстановление ТФПMn в жидкофазных системах. Для фотохимического получения восстановленной формы ТФПMn(III) в растворе была выбрана следующая система: изопропанол, содержащий ТФПMn(III) (1.8×10^{-5} М), акридиновый оранжевый (А) (6.0×10^{-5} М), использованный в качестве сенсибилизатора, и щавелевую кислоту (5.0×10^{-2} М). Поскольку потенциал восстановления центрального иона ТФПMn(III) в органических растворителях равен –0.23 В [8], было необходимо фотохимически получить активные частицы с более отрицательным восстановительным потенциалом. Известно [4], что из акридинового оранжевого в триплетном состоянии (^{3}А) в присутствии донора электронов образуется семихинон $A^{\cdot}$, восстановительный потенциал которого (–0.67 В) достаточен для восстановления ТФПMn(III). Щавелевая кислота была взята в ка-

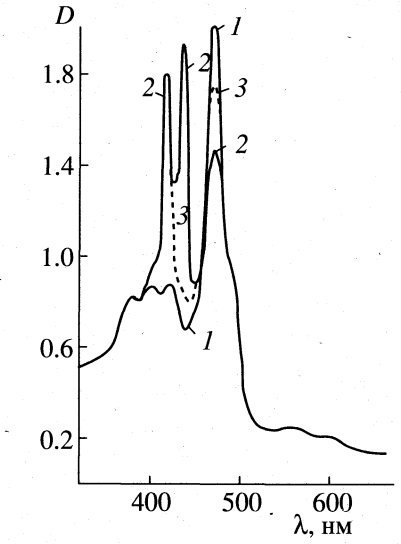


Рис. 1. Электронный спектр поглощения ТФПМn (1.8×10^{-5} М), А (6.0×10^{-5} М), $H_2C_2O_4$ (5.3×10^{-3} М) в растворе изопропанола: *1* – исходный раствор, *2* – после 40 мин освещения светом с $\lambda > 400$ нм, *3* – после напуска кислорода.

честве необратимо разрушающегося донора электронов.

В ЭСП исходной системы (рис. 1) присутствовала полоса Соре ТФПМn(III) при 470 нм с перегибом при 490 нм (максимум поглощения А). При этом следует подчеркнуть, что, по данным электронной спектроскопии, в системе не наблюдалось образования экстралигандов ТФПМn(III) с А или щавелевой кислотой.

При освещении этой системы светом с $\lambda > 400$ нм ЭСП исходного раствора изменялся: появлялись полосы поглощения при 400 и 420 нм, соответствующие восстановленному ТФПМn(II) и деметаллированной форме H_2ТФП, и уменьшалась интенсивность полосы поглощения при 470 нм. H_2ТФП образовывался в результате реакции деметаллирования восстановленного ТФПМn(II) [8, 9]. При больших экспозициях (≥50 мин) происходило последовательное протонирование H_2ТФП до дикатиона H_4ТФП$^{2+}$ (в ЭСП появляются полосы при 450 и 680 нм). После напуска кислорода в ЭСП наблюдали исчезновение полосы 440 нм и рост поглощения при 470 нм, т.е. происходила регенерация исходного МП – окисление ТФПМn(II) до ТФПМn(III). При освещении системы светом с $\lambda > 530$ нм, поглощаемым только ТФПМn(III), изменений в ЭСП не наблюдалось, т.е. в отсутствие ^{3}А прямая реакция переноса электрона от щавелевой кислоты на ТФПМn(III) не происходила.

Таким образом, в процессе фотолиза системы изопропанол–ТФПМn(III)–АО–щавелевая кислота в отсутствие кислорода происходили следующие процессы:

$$A \xrightarrow{h\nu} {}^1A \longrightarrow {}^3A, \quad (1)$$

$${}^3A + H_2C_2O_4 \longrightarrow A^{\cdot-} + H_2C_2O_4(\text{окисл.}), \quad (2)$$

$$A^{\cdot-} + \text{ТФПМn}^+(\text{III}) \longrightarrow \text{ТФПМn(II)} + A, \quad (3)$$

$$\text{ТФПМn(II)} + 2H^+ \longrightarrow H_2\text{ТФП} + Mn^{2+},$$

$$H_2\text{ТФП} + H^+ \longrightarrow H_3\text{ТФП}^+,$$

$$H_3\text{ТФП}^+ + H^+ \longrightarrow H_4\text{ТФП}^{2+},$$

$$\text{ТФПМn(II)} + O_2 \longrightarrow \text{ТФПМn}^+(\text{III}) + O_2^{\cdot-}. \quad (4)$$

Время жизни восстановленного ТФПМn(II) в данной системе в присутствии кислорода не превышало 2–5 с.

Следует отметить, что введение нуклеофильных заместителей в порфириновое кольцо (2-(2-карбоксивинил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (ТФПАкр)) или в фенильную группу (5(*n*-стеароиламинофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (ТФПСт)) приводило к резкому падению устойчивости соответствующих восстановленных МП. Так, ТФПАкМn(III) при освещении в изопропанольном растворе в присутствии А и щавелевой кислоты разрушался без образования восстановленной формы. Образование ТФПСтМn(II) было зарегистрировано, но реакция деметаллирования для него протекала в несколько раз быстрее, чем для ТФПМn(II).

Фотовосстановление ТФПМn(III) в гетерогенных системах осуществлялось также в присутствии фотосенсибилизатора и донора электронов. В качестве фотосенсибилизатора были использованы А или сульфид кадмия. Внешним донором электронов служили щавелевая кислота или динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). Были исследованы две системы:

1) ТМФПМn(III) (пленка) + (А + $H_2C_2O_4$) (раствор в воде),

2) (ТМФПМn(III) + CdS) (пленка) + трилон Б (раствор в воде).

Первая система представляла собой микрокристаллическую пленку ТФПМn(III), нанесенную на стеклянную подложку и помещенную в водный раствор А (6.0×10^{-5} М) и щавелевой кислоты (5.0×10^{-2} М). При освещении пленки светом с $\lambda > 400$ нм (в этой области, как уже упоминалось, поглощает и А, и ТФПМn(III)) так же, как и в жидкофазной системе, наблюдались уменьшение поглощения полосы Соре ТФПМn(III) при 470 нм и появление новой полосы поглощения при 440 нм, относящейся к ТФПМn(II). При напуске в кювету воздуха полоса поглощения при 470 нм восстанав-

ливалась (не полностью), а полоса 440 нм исчезала. Освещение пленки ТФПМn(III) в отсутствие А или щавелевой кислоты не приводило к изменению спектра. При освещении системы светом с $\lambda > 530$ нм (при этом поглощает свет только ТФПМn(III)), изменений в ЭСП также не происходило.

Таким образом, в данной системе также наблюдалось обратимое фотосенсибилизированное АО восстановление ТФПМn(III) в результате реакции межфазного переноса электрона от растворенного семихинона $A^{\cdot-}$ к ТФПМn(III), находившемуся в твердом состоянии, при этом щавелевая кислота, как и в жидкофазной системе, являлась необратимо разрушающимся донором, т.е. в процессе фотолиза происходили реакции (1)–(4).

Следует отметить, что в рассмотренной системе также наблюдалось частичное разрушение восстановленного МП (в ЭСП интенсивность полосы ТФПМП(III) после цикла восстановление–окисление была всегда меньше, чем для исходного ТФПМn(III)), при этом в гетерофазной системе степень деструкции МП была меньше, чем в растворе. Можно полагать, что деструкции МП способствует растворенное состояние реагирующих веществ.

Другая гетерогенная система представляла собой стеклянную подложку с напыленными слоями сульфида кадмия и ТФПМn(III), погруженную в водный раствор трилона Б (5.0×10^{-2} М). При освещении этой системы светом с $\lambda > 320$ нм наблюдались изменения спектров поглощения, аналогичные приведенным выше (рис. 2). При напуске в кювету воздуха полоса 440 нм исчезала, а полоса 476 нм не восстанавливалась. При освещении образца в отсутствие трилона Б в инертной атмосфере ЭСП не менялся. В данном случае ТФПМn(III), очевидно, восстанавливался электроном зоны проводимости сульфида кадмия, а трилон Б нейтрализовывал дырку (h^+) в валентной зоне сульфида кадмия; при напуске в кювету воздуха происходило разрушение восстановленной формы ТФПМn(II). Следует отметить, что в данной гетерогенной системе время жизни восстановленного ТФПМn(II) (до полного разрушения) составляет ~60 мин.

Твердофазные двойные и тройные системы ПМn–донор электронов. Для исключения участия растворителя в процессах фотовосстановления была создана чисто твердофазная система ТФПМn(III)–ДФГ (в данном случае ДФГ – разрушающийся донор электронов).

Образец получали одновременной сублимацией в вакууме ТФПМn(III) и ДФГ на стеклянную подложку. По данным рентгеноструктурного анализа в системе не обнаружено присутствия кристаллических структур. При освещении этих образцов в атмосфере аргона наблюдались умень-

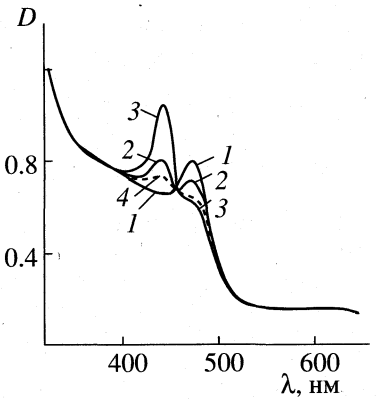


Рис. 2. Электронный спектр поглощения пленки ТФПМn–CdS в водном растворе Трилона Б ($5 \times \times 10^{-2}$ М): *1* – исходная система, *2* и *3* – после 10 и 35 мин освещения светом с $\lambda > 320$ нм, *4* – через 60 мин освещения и после напуска кислорода.

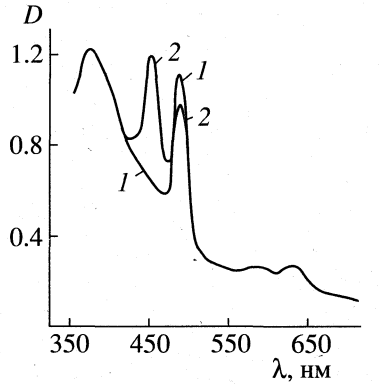


Рис. 3. Электронный спектр поглощения твердофазного образца ТФПМn–ДФГ (соотношение 1 : 2): *1* – исходная система, *2* – после 10 мин освещения светом с $\lambda > 440$ нм.

шение полосы поглощения ТФПМn(III) при 470 нм и появление полосы поглощения ТФПМn(II) при 440 нм (рис. 3). При напуске в кювету кислорода происходила регенерация ТФПМn(III). Полоса 440 нм исчезала, полоса 470 нм восстанавливалась. Аналогичные изменения в ЭСП наблюдались при освещении раствора ТФПМn(III) ($5.0 \times \times 10^{-5}$ М) и ДФГ (1×10^{-4} М) в метиловом спирте. Указанные изменения наблюдались при освещении как светом с $\lambda > 320$ нм, так и светом с $\lambda > 440$ нм, поглощаемым только ТФПМn(III). В последнем случае восстановление центрального иона ТФПМn(III) происходило, очевидно, в результате твердофазной реакции фотопереноса электрона от ДФГ к находящемуся в триплетном состоянии ^{3}ТФПМn$^+$(III). Кроме того, в данной системе процесс фотовосстановления может протекать по другому механизму: при освещении происходят фотоиндуцированное разложение ДФГ [10] и взаимодействие образовавшихся радикалов с

ТФПMn(III). Происходящие процессы можно представить следующей схемой:

$$\text{ТФПMn}^{+}(\text{III}) \xrightarrow{h\nu} {}^{1}\text{ТФПMn}^{+}(\text{III})^{*} \longrightarrow {}^{3}\text{ТФПMn}^{+}(\text{III}), \quad (5)$$

$${}^{3}\text{ТФПMn}^{+}(\text{III}) + \text{ДФГ} \longrightarrow \text{ТФПMn}^{+}(\text{III}) + \text{ДФГ(окисл.)}, \quad (6)$$

$$\text{ДФГ} \xrightarrow{h\nu} \text{ДФГ}^{*} \longrightarrow \dot{R}_1 + \dot{R}_2, \quad (7)$$

$$\dot{R} + \text{ТФПMn}^{+}(\text{III}) \longrightarrow \text{ТФПMn(II)} + R^{+\cdot}, \quad (8)$$

$$\text{ТФПMn(II)} + O_2 \longrightarrow \text{ТФПMn}^{+}(\text{III}) + 2O^{-}. \quad (9)$$

Процесс регенерации ТФПMn(III) в твердофазных системах шел гораздо медленнее, чем в гомогенных. Это было обусловлено, вероятно, меньшей, чем в растворах, скоростью диффузии кислорода внутрь пленки и приводило к тому, что время жизни ТФПMn(II) составляло несколько часов.

При сравнении ЭСП, представленных на рис. 1–3, видно, что скорость восстановления ТФПMn(III) не зависит от фазового состояния системы

$$(dI/dt)_{\text{ж}} \cong (dI/dt)_{\text{г}} \cong (dI/dt)_{\text{т}},$$

где I – интенсивность полосы Соре ТФПMn(III) в соответствующих жидко-, гетеро- и твердофазных системах.

Следует отметить, что при совместном напылении ТФПMn(III) и ДФГ частично происходило темновое восстановление ТФПMn(III), вероятно, за счет взаимодействия его с продуктами термического разложения ДФГ:

$$\text{ДФГ} \xrightarrow{t} \dot{R}_1 + \dot{R}_2,$$

$$\dot{R} + \text{ТФПMn}^{+}(\text{III}) \longrightarrow \text{ТФПMn(II)} + R^{+\cdot}.$$

Твердофазная система ТФПMn(III)–ДФГ интересна тем, что она может быть использована для создания датчика на наличие кислорода в инертной среде.

Для выяснения возможности получения на основе этой системы токопроводящих сенсорных датчиков ТФПMn(III) и ДФГ были напылены на полупроводниковую подложку – пленку сульфида кадмия. Была получена трехкомпонентная система ТФПMn(III)–сульфид кадмия–ДФГ. Компоненты наносили на подложку двумя слоями. Первый слой – сульфид кадмия, напыленный в вакууме, второй слой был получен при одновременной сублимации ТФПMn(III) и ДФГ в вакууме. В этой системе также было осуществлено фотовосстановление центрального иона ТФПMn(III). В данной трехкомпонентной системе фотовосстановление ТФПMn(III) может осуществляться несколькими путями:

1. Фотоперенос электрона из зоны проводимости возбужденного сульфида кадмия на ТФПMn(III) и восстановление его; нейтрализация образовавшейся дырки в валентной зоне сульфида кадмия ДФГ

$$\text{CdS} \xrightarrow{h\nu} \bar{e} + h^{+},$$

$$\text{ТФПMn}^{+}(\text{III}) + \bar{e} \longrightarrow \text{ТФПMn(II)},$$

$$h^{+} + \text{ДФГ} \longrightarrow \text{ДФГ(окисл.)}.$$

2. Фотоперенос электрона от донора электронов ДФГ к ТФПMn(III) в триплетном состоянии с последующим его восстановлением (реакции (5) и (6)).

3. Восстановление ТФПMn(III) продуктами фотоиндуцированного разложения ДФГ (реакции (7) и (8)).

Регенерация ТФПMn(III) происходила при напуске в систему кислорода. Так же, как и в двухкомпонентной системе, процесс регенерации ТФПMn(III) проходит гораздо медленнее, чем в растворе, вследствие малой скорости диффузии кислорода внутрь пленки (реакция (9)).

Таким образом, исследованные новые фотохимические жидко- и твердофазные системы оказались эффективными в сенсибилизированном и прямом фотовосстановлении центрального иона ПMn(III). Показано, что наиболее эффективно ПMn(III) восстанавливается в жидкофазных системах, а образующийся ПMn(II) наиболее устойчив в твердофазных системах на основе сульфида кадмия и ДФГ. Полученные твердофазные системы можно использовать для создания каталитических систем, а также сенсорных датчиков.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33158а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ениколопян Н.С., Соловьева А.Б.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2289.
2. *Engellsma G., Yamamoto A., Markhain E., Calvin M.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 2517.
3. *Whitten D.G., Yan L.C., Carroll F.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. №9. P. 2291.
4. *Whitten D.G., Wildes P.D., De Rosier C.A.* // Ibid. 1972. V. 94. P. 7811.
5. *Jmamura T., Jin T., Suzuki T., Fudzimoto M.* // Chem. Lett. 1985. P. 847.
6. *Gilbert B.O., Hadges G.R., Smith J.R. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1996. V. 2. P. 519.
7. *Евстигнеева Р.П., Грибкова С.В., Лузгина В.И. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 9. С. 1656.
8. *Карякин Б.Н., Джабиев Т.С., Шилов А.Е.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 23. № 4. С. 620.
9. *Тарасевич М.П., Радюшкина К.А.* Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука, 1982. С. 22.
10. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера. Л.: Химия, 1976. С. 380.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 559–562

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128

ИЗОТОПНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ АКТИВАЦИИ H–H-СВЯЗИ АТОМОМ Pd

© 1999 г. В. М. Мамаев, И. П. Глориозов, В. В. Симонян, А. В. Присяжнюк, Е. В. Зернова

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

Поступила в редакцию 05.02.98 г.

Полуэмпирическими методами квантовой химии построено сечение поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции присоединения водорода к палладию. С использованием формализма гамильтониана пути реакции даны квантово-механические оценки кинетических характеристик этой реакции. Интерпретировано аномальное повышение скорости реакции при замещении протия на дейтерий.

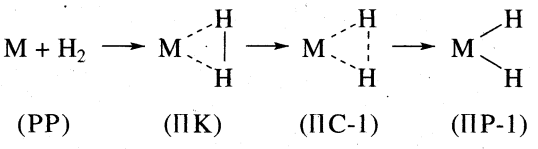
Согласно результатам экспериментальных и теоретических исследований химических реакций, H/D-замещение приводит к увеличению высоты и ширины потенциального барьера, т.е. снижению активационного и туннельного вкладов в константу скорости [1–6]. Это означает, что величина кинетического H/D эффекта ($k_H/k_D \equiv \eta$) превышает 1 при любой температуре. Например, согласно экспериментальным данным [1], для бимолекулярных реакций (окислительных, реакций переноса протона и атома водорода), в которых происходит разрыв связей X–H (X = C, N, O) значение $\eta > 10$ при $T \approx 300$ K. В случае реакции активации связи C–H комплексом Rh величина η при $T \sim 200$ K достигает ~20 [2–3]. Для реакции с разрывом H–H-связи ($H_2 + Cl \longrightarrow H + HCl$) $\eta = 9.6$ при $T = 298$ K, причем вклад туннелирования достигает 30% [1, 4]. Теоретический анализ реакции активации метана атомом Pd [5] показал, что $\eta \sim 7$ при $T = 300$ K. Без учета туннелирования изотопный эффект снижается на 20%. В то же время, согласно газофазным кинетическим измерениям диссоциационной хемосорбции (активации) H_2, D_2 на нейтральных кластерах Pd_n (в том числе Pd_1), кинетический H/D-эффект является аномальным: $\eta < 1$ [7]. Авторы работы [7] предположили, что подобный эффект проявляется вследствие уменьшения скорости распада продукта на разделенные реагенты при H/D-замещении.

В настоящей работе проведено исследование механизмов реакций активации связей H–H и D–D атомом Pd:

$$Pd + H_2 \longrightarrow H\text{–}Pd\text{–}H, \qquad (I)$$

$$Pd + D_2 \longrightarrow D\text{–}Pd\text{–}D, \qquad (II)$$

в диапазоне температур 100–500 K в приближении гамильтониана реакционного пути (ГРП) [8]. Оценка термических констант скорости выполнена в рамках динамической модели с учетом туннелирования. Расчет строения интермедиатов, структур переходных состояний и продуктов реакции (I) с участием Pd был выполнен различными неэмпирическими методами квантовой химии [9–13], в том числе с учетом релятивистских и корреляционных эффектов [11, 12], а также спин-орбитального взаимодействия. Согласно наиболее точным расчетам [11–13], схема реакции образования дигидридного комплекса Pd представляется следующим образом:



После образования предреакционного комплекса (ПК) из разделенных реагентов (РР) через переходное состояние (ПС-1) образуется *цис*-продукт (ПР-1). Активационный барьер для этого процесса составляет ≈0.2 эВ. В структуре ПК длина H–H-связи практически не изменяется по сравнению с интактной молекулой, а в ПР-1 она полностью разорвана (табл. 1). ПР-1 может пере-

Таблица 1. Результаты расчетов параметров структур стационарных точек (ССТ) на ППЭ реакции (I)

ССТ	l	α	E	E'	l	α	E
	CNDOIS[2]				ab initio [11]		
ПК	2.16	22	–5.9	–5.4	1.83	30	–5.0
ПС-1	1.57	53	5.3	5.6	1.55	51	5.1
ПР	1.54	72	4.0	4.7	1.51	73	3.6

Обозначения: l – длина связи Pd–H, Å; α – угол H–Pd–H, град; E и E' – энергия системы относительно энергии разделенных реагентов без учета и с учетом нулевых колебаний соответственно, ккал/моль.

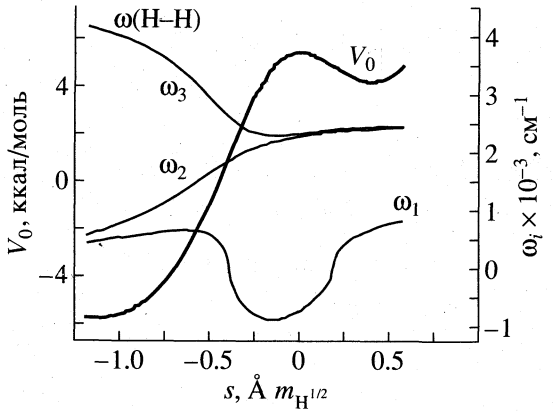
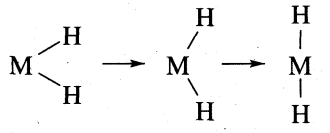


Рис. 1. Потенциал $V_0(s)$ вдоль пути минимальной энергии реакции Pd + H_2; ω_1–ω_3 – частоты колебаний молекулярной системы Pd + H_2 в зависимости от координаты реакции s; точкам s = –1, 0, 0.47 Å $m_H^{1/2}$ соответствуют структуры ПК, ПС-1, ПР; ω_1 – α(H–Pd–H), A_1; ω_2 – q^-(Pd–H), B_2; ω_3 – q^+(Pd–H), A_1.

группировываться в *транс*-продукт (ПР-2) через переходное состояние (ПС-2):



(ПР-1) (ПС-2) (ПР-2) (Iб)

Активационный барьер для реакции (Iб) очень велик (≈2 эВ) [13].

Для построения ГРП была использована программа [14] на основе полуэмпирического метода CNDO/S^2 [15]. С помощью этого программного комплекса были рассчитаны:

– потенциал $V_0(s)$ вдоль пути минимальной энергии, т.е. реакционного пути (РП), ведущего от реагентов к продуктам через переходное состояние (s – координата реакции);

– частоты поперечных к РП колебаний $\omega_i(s)$;

– коэффициенты связи между движением вдоль РП и i-й колебательной модой $B_{1i}(s)$, через которые выражается кривизна реакционного пути [16].

Термические константы скорости бимолекулярных реакций (I) и (II) были рассчитаны нами в рамках теории переходного состояния (ТПС) с учетом туннелирования в квазиклассическом приближении [16]:

$$k(T, n) = \frac{1}{(2\pi\mu k_B T)^{1/2}} \int_0^\infty \exp(-E_A/k_B T) P_n(E) dE, \quad (1)$$

где μ – эффективная масса движения молекулярной системы (МС) вдоль РП, k_B – постоянная Больцмана, E_A – энергия активации, E – энергия столкновения частиц, $P_n(E)$ – реакционная вероятность для случая, когда реагенты, рассматриваемые как МС, находятся в n-м колебательном состоянии, $n = \{n_1, n_2, \ldots n_{3N-6}\}$ – вектор квантовых чисел, N – число частиц МС.

Поскольку разность энергий реагентов в основном и первом возбужденном колебательных состояниях велика (~$10k_BT$, T = 500 K), мы ограничились рассмотрением процессов (I) и (II) для основного колебательного состояния реагентов (n = 0). Реакционная вероятность $P_{n=0}(E)$, вследствие малой кривизны РП реакций (I) и (II) вычислялась с использованием квазиклассического приближения [16] с колебательно-адиабатическими потенциальными функциями $V(s, n = 0)$:

$$V(s, n = 0) = V_0(s) + \sum_{i=2}^{3N-6} \frac{1}{2}\hbar\omega_i(s). \quad (2)$$

Для оценки туннельного вклада в константу скорости рассчитывался коэффициент прохождения $\chi(T, n)$ как отношение полной термической константы скорости $k(T, n)$ к надбарьерному (активационному) вкладу k^{act}, который, в свою очередь, вычисляется через надбарьерные значения реакционных вероятностей $P_n(E)$.

Как видно из табл. 1, результаты расчетов методом CNDO/S^2 структур стационарных точек поверхности потенциальной энергии реакции (I) находятся в хорошем согласии с данными неэмпирических расчетов с учетом корреляционных и релятивистских эффектов [11].

Результаты расчетов $V_0(s)$, $\omega_i(s)$ реакции (I) представлены на рис. 1. Колебание ω_1, частота которого равна нулю в случае разделенных реагентов, становится деформационным колебанием ПР-1 (α(H–Pd–H) симметрии A_1). Собственному значению ω_1^2 матрицы Гессе соответствует собственный вектор, направленный вдоль РП (СВ1). Значения $\omega_1 < 0$ на рис. 1 условно представляют мнимую частоту в области переходного состояния. Анализ СВ1 показал, что для $s > -0.2$ смещения атомов, соответствующих этому вектору, в основном определяются изменением одной внутренней координаты, а именно α(H–Pd–H). При движении вдоль РП колебание q(H–H) молекулы H_2 переходит в валентное колебание q^+(Pd–H) (ω_3, симметрия A_1). Крутильное колебание реагента H_2 в системе PdH_2, частота которого равна нулю в разделенных реагентах, переходит в валентное колебание q^-(Pd–H) (ω_2, симметрия B_2).

Качественно сходные результаты получены и для реакции (II), для которой $\omega_i(s)$ в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем для реакции (I). Так как мы использовали масс-взвешенные координаты, то при замене H_2

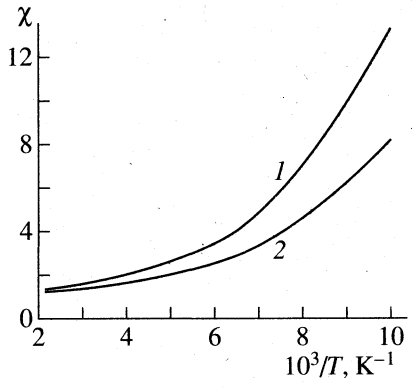


Рис. 2. Зависимости коэффициентов прохождения χ от обратной температуры для реакций Pd + H_2 (*1*) и Pd + D_2 (*2*).

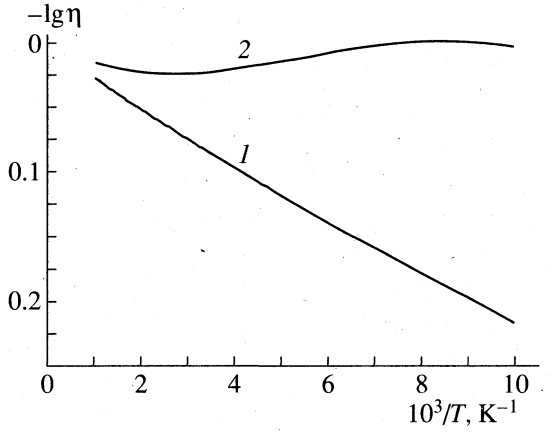


Рис. 3. Логарифмические зависимости кинетического изотопного эффекта η от обратной температуры для реакций Pd + H_2 без учета (*1*) и с учетом туннельного вклада (*2*).

на D_2 происходит увеличение ширины потенциального барьера $V_0(s)$. Колебания $\omega_i(s)$ (см. формулу (2)) увеличивают высоту потенциального барьера реакции (I) на 0.3 ккал/моль (см. табл. 1), а для реакции (II) – на 0.2 ккал/моль. Это означает, что H/D-замещение приводит к уменьшению энергии переходного состояния. Заметим, что увеличение высоты потенциального барьера обеспечивает частота ω_2, которая значительно увеличивается при переходе от разделенных реагентов к переходному состоянию (см. рис. 1).

Для реакции активации C–H-связи ситуация обратная: H/D-замещение приводит к увеличению высоты потенциального барьера [5]. Этот эффект обеспечивает частота ω_{CH}, которая значительно уменьшается при переходе от разделенных реагентов к переходному состоянию [5].

Результаты оценки зависимостей коэффициентов прохождения χ реакций (I) и (II) от температуры представлены на рис. 2. Можно видеть, что туннелирование является доминирующим механизмом в процессе образования дигидридного комплекса PdH_2 при $T < 250$ K. Для процесса образования комплекса PdD_2 туннелирование доминирует при $T < 200$ K. Это различие определяется, главным образом, влиянием эффективных масс трехчастичных молекулярных систем на функции реакционных вероятностей $P_{n=0}(E)$: $\mu(PdH_2) = 0.99m_H$, $\mu(PdD_2) = 1.96m_H$ ($m_H = 1836$ а. е.).

На рис. 3 и в табл. 2 представлены результаты оценки кинетического изотопного H/D-эффекта в зависимости от температуры. Поскольку туннельный вклад в константу скорости реакции (I) больше, чем для реакции (II), с понижением температуры происходит увеличение изотопного эффекта. Однако, несмотря на учет туннелирования, $\eta < 1$ при $T > 100$ K. Таким образом, аномальное значение η для реакции активации H–H-связи атомом Pd объясняется влиянием частот поперечных к реакционному пути колебаний на высоту потенциального барьера.

Согласно результатам нашего исследования, возможно, существование реакций, для которых H/D-замещение увеличивает термическую константу скорости даже при температуре, когда туннелирование дает основной вклад в константу скорости. Очевидно также, что если с повышением температуры константа скорости активации C–H-связи повышается вследствие снижения энергии переходного состояния [5], то для активации H–H-связи (реакция (I)) повышение температуры может снижать константу скорости.

Таблица 2. Кинетические изотопные H/D эффекты реакций окислительного присоединения H_2 к атому Pd

T, K	η
100	0.99
150	0.98
200	0.97
250	0.96
300	0.95
500	0.95

Эта работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-32536а) и Международным научным фондом (грант № INTAS-RFBR-95-0163).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bell R.P.* // The Tunnel Effect in Chemistry. L.; N.Y.: Chapman and Hall, 1980. P. 106.
2. *Weiller B.H., Wasserman E.P., Bergman R.G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8288.
3. *Schultz R.H., Bengali A.A., Tauber M.J. et al.* // Ibid. 1994. V. 116. № 16. P. 7269.

4. *Chiltz G., Escling R., Goldfinger P. et al.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 1053.
5. *Mamaev V.M., Gloriozov I.P., Shchehenko S.Ya. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. P. 3779.
6. *Мамаев В.М., Присяжнюк А.В., Глориозов И.П. и др.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 2. С. 178.
7. *Fayet P., Kaldor A., Cox D.M.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 254.
8. *Miller W.H.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 3811.
9. *Brandermark U.B., Blomberg M.R.A., Pettersson L.G.M., Siegbahn E.M.* // Ibid. 1984. V. 88. P. 4617.
10. *Blomberg M.R.A., Schule J., Siegbahn E.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 6156.
11. *Low J.J., Goddard III W.A.* // Organometallics. 1986. V. 5. P. 609.
12. *Low J.J., Goddard III W.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 8321.
13. *Balasubramanian K.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 6955.
14. *Русанов В.В., Глориозов И.П., Мамаев В.М.* // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. С. 170.
15. *Filatov M.J., Gritsenko O.V., Zhidomirov G.M.* // J. Mol. Catal. 1989. V. 54. P. 452.
16. *Skodie R.T., Truhlar D.G., Garrett B.C.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 3019.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 563–565

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ИЗБЫТОЧНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ФОРМАМИДА С ДИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫМИ АЦЕТАМИДАМИ

© 1999 г. А. М. Зайчиков, О. Е. Голубинский

Ивановский государственный химико-технологический университет

• Поступила в редакцию 01.04.98 г.

Калориметрическим методом измерены избыточные энтальпии бинарных смесей формамида с диметилацетамидом и диэтилацетамидом при 298.15 K. Результаты сопоставлены с ранее полученными величинами H^E для водных растворов этих диалкилацетамидов. Описана конструкция калориметрических ячеек, в которых проводились измерения.

Данная работа является продолжением наших исследований термодинамических свойств бинарных смесей N,N-диалкилзамещенных ацетамидов. Ранее были изучены избыточные термодинамические свойства водных растворов N,N-диметилацетамида (ДМА) и N,N-диэтилацетамида (ДЭА) [1, 2]. Водные растворы апротонных амидов привлекают внимание многих исследователей из-за сложного характера межмолекулярных взаимодействий, характерных для этого класса жидкостей. Формамид (ФА), как и вода, способен к образованию четырех водородных связей, что приводит к возникновению трехмерных ассоциированных структур [3]. С другой стороны, протонодонорные свойства формамида и воды достаточно близки [3]. В данной работе представлены избыточные энтальпии смесей ФА с ДМА и ДЭА при 298.15 K. Энтальпии смешения имеют важное значение для изучения межчастичных взаимодействий в растворах, поскольку непосредственным образом отражают их энергетику. Сопоставление избыточных энтальпий в водных и формамидных растворах диалкилацетамидов поможет выяснению специфики гетерокомпонентных взаимодействий в исследуемых системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формамид квалификации "ч", предварительно вымороженный, дважды перегоняли под вакуумом с осушкой промежуточного продукта молекулярными ситами марки "3А". Диалкилацетамиды квалификации "ч" перегоняли однотипно по методикам [1, 2]. Содержание воды в очищенных растворителях, определенное методом Фишера, не превышало 0.03 мас. %. Плотность и показатели преломления хорошо согласовывались с надежными справочными значениями [4].

Измерения проводили в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой. Для снижения расхода растворителей был разработан набор из четырех калориметрических ячеек с суммарным внутренним объемом от 5 до 16 см^3, позволяющий проводить измерения избыточных энтальпий во всей области концентраций. Калориметрическая ячейка схематично представлена на

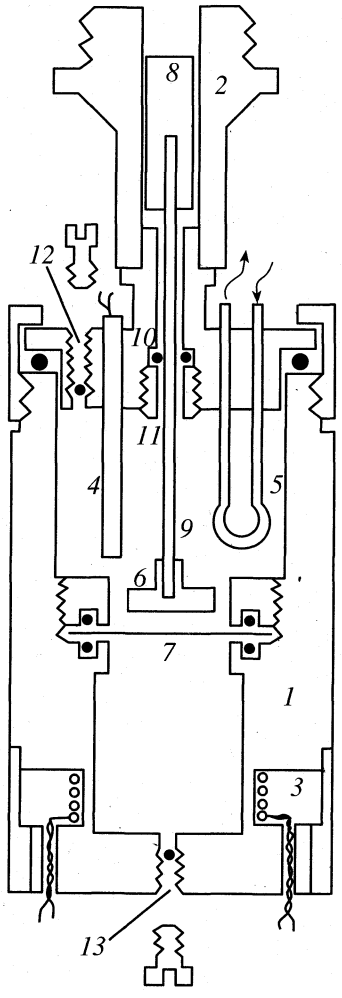


Рис. 1. Калориметрическая ячейка (пояснения в тексте).

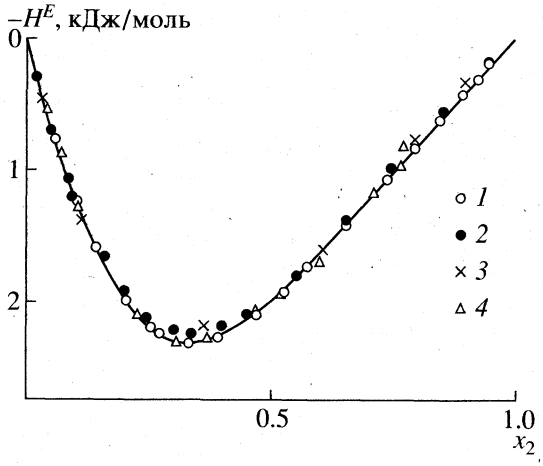


Рис. 2. Избыточные энтальпии в системе вода–диметилформамид (x_2 – мол. доли ДМФА): *1* – наши данные при 298.15 K; *2* – данные [5] при 298.15 K; *3* – данные [6] при 300.15 K; *4* – данные [7] при 303.15 K.

рис. 1. Основной ее частью является герметично закрывающийся реакционный сосуд *1*, изготовленный из нержавеющей стали 20Х13. Крышка ячейки крепится к изотермической оболочке с помощью эбонитового переходника *2*. В нижней части калориметрического сосуда расположен калибровочный нагреватель *3* (R = 400 Ом) из манганиновой проволоки. Датчиком температуры *4* служит микротерморезистор МТ-54М (R_{298} = = 12 кОм). В реакционном сосуде также размещены холодильник *5* и разрыватель *6* мембраны *7*, выполненной из алюминиевой фольги. Сердечник электромагнита, расположенного снаружи изотермической оболочки, через тепловой эбонитовый разъем *8* соединен с отполированным штоком *9*. Уплотнение штока обеспечивается прокладкой *10* из силиконовой резины и регулируется винтом *11*. Заправка реакционного сосуда производится в осушенном боксе через заливочные отверстия *12* и *13*.

Конструкция ячейки позволяет определить массу каждого компонента, залитого в ее отсеки, взвешиванием на аналитических весах пустого и последовательно заполняемого калориметрического сосуда. После заправки растворителями ячейка помещается в изотермическую оболочку, которая погружается в водяной термостат. Покачивание калориметрического блока с частотой 40 раз в минуту обеспечивается устройством, разработанным нами ранее [8]. В остальном методика проведения опыта и аппаратурное оформление установки аналогичны описанным в работе [9].

Для того чтобы избежать заметного изменения давления в ходе опыта, в отсеках калориметрической ячейки имеется свободное пространство, составляющее около одной десятой объема жидких фаз. Однако, поскольку используются растворители с очень низким давлением паров, это практически не влияет на погрешность измерений. Надежность работы калориметра в экзо- и эндообластях измерений проверена путем измерения избыточных энтальпий в системе вода–изопропанол при 298.15 K. Полученные нами данные не более чем на 3% отличаются от надежных литературных значений [10, 11]. Проверка работоспособности калориметра при измерении экзоэффектов, имеющих тот же порядок величин H^E, что и в исследуемых смесях, проведена определением избыточных энтальпий в системе вода–диметилформамид (рис. 2). Наблюдается хорошее согласие полученных результатов с наиболее надежными данными [5, 6]. Воспроизводимость измерений была проверена для составов, содержащих 0.2498 и 0.4658 мол. доли диметилформамида. Стандартное отклонение, рассчитанное из семи измерений, составило ±0.28% для первого раствора и ±0.32% для второго раствора. Относительная погрешность измерений величин H^E в системах вода–диалкилацетамиды составляет ~1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные значения избыточных энтальпий аппроксимировались полиномами Редлиха–Кистера. Коэффициенты уравнения Редлиха–Кистера приведены в таблице. На рис. 3 представлены зависимости $H^E(x_2)$ для смесей ДМА и ДЭА с формамидом и водой. Близкие отрицательные значения H^E в смесях ФА с амидами с минимумом порядка –2 кДж/моль характерны для систем с гетерокомпонентными водородными связями. Во всей области составов эндоэффект от разрушения самоассоциированых структур компонентов с большим избытком перекрывается экзоэффектом от образования Н-связей между диалкилацетамидами и протонами аминогруппы ФА. N,N-Диэтилацетамид, обладающий более сильными электронодонорными свойствами по сравнению с ДМА, смешивается с водой намного эндо-

Коэффициенты уравнения Редлиха–Кистера для избыточной энтальпии (Дж/моль) в системах вода–диалкилацетамид при 298.15 K (N – число экспериментальных точек, σ – стандартная ошибка аппроксимации, Дж/моль)

Амид	$-C_1$	$-C_2$	C_3	C_4	N	σ
ДМА	7983.82	1414.27	167.99	236.20	19	4.4
ДЭА	8118.52	1978.22	937.98	239.70	20	5.2

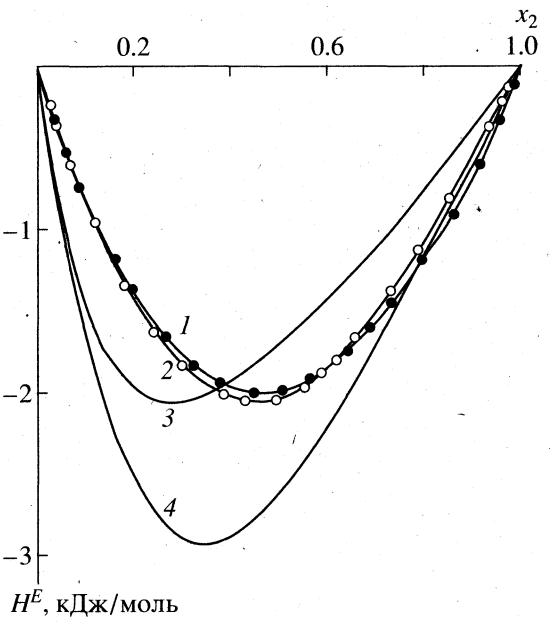


Рис. 3. Избыточные энтальпии бинарных смесей N,N-диалкилацетамидов с формамидом и водой при 298.15 K (x_2 – мол. доли ацетамида): *1* – ФА–ДМА, *2* – ФА–ДЭА, *3* – H_2O–ДЭА, *4* – H_2O–ДМА.

термичней. Это обусловлено компактностью молекул ДМА и меньшими разрушениями сетки Н-связей воды, которые происходят при его смешении с водой. Отрицательные величины H^E в формамидных растворах диалкилацетамидов, так же как и в их водных смесях, обусловлены достаточно сильными электронодонорными свойствами карбонильных групп ДМА и ДЭА.

Близость значений H^E в смесях ФА с диалкилацетамидами указывает, вероятно, на то, что размеры молекул второго компонента этих растворов меньше влияют на величину H^E вследствие более низкой степени связанности чистого формамида за счет Н-связей. Меньшие абсолютные значения H^E в системе ФА–ДЭА при $x_2 > 0.6$ мол. доли могут быть объяснены, как и в случае водных растворов [2], ростом стерических затруднений при образовании формамидом двух Н-связей с диалкилацетамидом, имеющим более длинные алкильные радикалы. Начиная с концентрации $x_2 < 0.05$ мол. доли, ДЭА смешивается с водой экзотермичнее, чем ДМА [2]. Гидрофобная и гидрофильная составляющая гидратации ацетамида, у которого длиннее алкильные группы, оказывается большей по абсолютной величине. В формамиде подобных явлений не наблюдается и он взаимодействует с ДМА и ДЭА при $x_2 < 0.1$ мол. доли практически одинаково (рис. 3). Можно предполагать, что причина этого в другом способе реагирования системы Н-связей ФА на внесение гетерофункциональных молекул, по сравнению с водой. Представляется интересным дальнейшее исследование термохимических свойств смесей формамида с диалкиламидами алифатических карбоновых кислот и проведение более широкого сравнительного анализа данных для водных и формамидных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зайчиков А.М., Бушуев Ю.Г.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 1942.
2. *Зайчиков А.М., Голубинский О.Е.* // Там же. 1996. Т. 70. № 12. С. 2132.
3. *Зайчиков А.М., Голубинский О.Е.* // Там же. 1996. Т. 70. № 7. С. 1175.
4. *Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 234 с.
5. *Зайчиков А.М., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 389.
6. *Peters H., Tappe E.* // Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss. 1967. B. 9. № 9. S. 692.
7. *Bougard J., Jadot R.* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. № 12. P. 1185.
8. *Зайчиков А.М., Голубинский О.Е., Железняк Н.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 9. С. 124.
9. *Зайчиков А.М., Ноговицын Е.А., Железняк Н.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3118.
10. *Lama R.F., Lu B.C.-Y.* // J. Chem. Eng. Data. 1965. V. 10. № 3. P. 217.
11. *Белоусов В.П., Стародубцев А.М.* // Мат. Всесоюз. симпоз. по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов. Иваново: ИХТИ, 1971. С. 124.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 566–569

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕЙТРАЛЬНЫХ И ИОННЫХ КОМПОНЕНТОВ ПАРА ТРИХЛОРИДА ГОЛЬМИЯ

© 1999 г. А. Ю. Кузнецов, Л. С. Кудин, А. М. Погребной, М. Ф. Бутман, Г. Г. Бурдуковская

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 08.04.98 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен состав насыщенного пара над трихлоридом гольмия. Нейтральные компоненты представлены молекулами Ho_nCl_{3n}, n = 1–4, заряженные – ионами Cl^-, $HoCl_4^-$, $Ho_2Cl_7^-$. Определены энтальпии сублимации и энтальпии образования газообразных молекул и ионов (298 K): $\Delta_s H°(HoCl_3) = 284 \pm 6$, $\Delta_s H°(Ho_2Cl_6) = 352 \pm 20$; $\Delta_f H°(HoCl_3) = -722 \pm 6$; $\Delta_f H°(Ho_2Cl_6) = -1661 \pm 20$; $\Delta_f H°(HoCl_4^-) \le -1191 \pm 20$, $\Delta_f H°(Ho_2Cl_7^-) \le -2127 \pm 30$ кДж/моль. Оценена величина сродства к электрону радикала $HoCl_4$ ($A_0 \ge 3.6$ эВ).

Данная работа является продолжением систематических исследований термодинамических свойств компонентов газовой фазы хлоридов редкоземельных элементов [1–3]. Ранее давление насыщенного пара над хлоридом гольмия было определено в работах [4, 5] с применением интегральных методик. В данной работе проведены измерения парциальных давлений нейтральных компонентов и одновременно изучены ионные компоненты пара. Впервые определены термохимические характеристики димерных молекул и отрицательных ионов $HoCl_4^-$ и $Ho_2Cl_7^-$, а также уточнена энтальпия сублимации в виде мономерных молекул.

Работа выполнена на магнитном масс-спектрометре МИ 1201 (∠90°, 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных исследований. Комбинированный источник ионов, работающий в режимах электронного удара (ЭУ) и термической ионизации (ТИ), позволил в одном эксперименте исследовать как нейтральные, так и ионные компоненты пара. Испарение препарата производилось из молибденовой эффузионной ячейки. Более подробно методика эксперимента изложена в [3].

Нейтральные компоненты пара. В насыщенном паре над трихлоридом гольмия в масс-спектре ЭУ идентифицированы ионы Ho^+ (3.9), $HoCl^+$ (24.0), $HoCl_2^+$ (100), $HoCl_3^+$ (13.7), $Ho_2Cl_5^+$ (10.0), $Ho_3Cl_8^+$ (0.06) и $Ho_4Cl_{11}^+$ (0.004). В скобках приведены относительные интенсивности ионных токов при 997 K и энергии ионизирующих электронов 24 эВ.

Анализ кривых эффективности ионизации и температурных зависимостей ионных токов позволил заключить, что источником образования ионов Ho^+, $HoCl^+$, $HoCl_2^+$, $HoCl_3^+$ является молекула $HoCl_3$. В отличие от работы [6] впервые зарегистрированы ионы $Ho_2Cl_5^+$, $Ho_3Cl_8^+$ и $Ho_4Cl_{11}^+$, образующиеся в результате диссоциативной ионизации молекул Ho_2Cl_6, Ho_3Cl_9 и Ho_4Cl_{12} соответственно.

По стандартной масс-спектрометрической методике рассчитаны парциальные давления компонентов пара. Константа чувствительности прибора определена в отдельном эксперименте с использованием серебра. Температурные зависимости давления насыщенного пара мономерных и димерных молекул (атм) для интервала температур ниже температуры плавления трихлорида гольмия (T_m = 993 K [7]) аппроксимированы уравнениями

$$\ln p(HoCl_3) = -35.51 \times 10^3/T + 23.20 \quad (T = 887–993\ K), \quad (1)$$

$$\ln p(Ho_2Cl_6) = -42.3 \times 10^3/T + 27.6 \quad (T = 940–993\ K), \quad (2)$$

для интервала температур выше T_m и уравнениями

$$\ln p(HoCl_3) = -28.36 \times 10^3/T + 16.00 \quad (T = 993–1051\ K), \quad (3)$$

$$\ln p(Ho_2Cl_6) = -32.6 \times 10^3/T + 17.8 \quad (T = 993–1051\ K). \quad (4)$$

Погрешности в определении давления оцениваются факторами 5 и 10 для мономерных и димер-

Таблица 1. Экспериментальные значения $-\ln p$ [атм] для мономера (серии 1–3) и димера

T, K	$-\ln p$	T, K	$-\ln p$	T, K	$-\ln p$
серия 1		серия 2			
938	13.940	940	15.551	981	13.452
959	13.268	961	14.782	983	12.968
983	12.197	977	13.134	984	13.715
997	11.394	978	13.614	989	12.937
1027	10.721	980	13.953		
1051	10.283				

T, K	$-\ln p$	T, K	$-\ln p$	T, K	$-\ln p$	T, K	$-\ln p$
серия 3						димер	
887	16.563	923	15.165	951	14.000	940	17.413
894	16.150	927	15.047	960	13.658	959	16.795
901	15.997	937	14.494	968	13.405	997	14.236
914	15.374	938	14.602	978	13.216	1027	13.588
921	14.948	946	14.121	980	13.070	1051	13.175

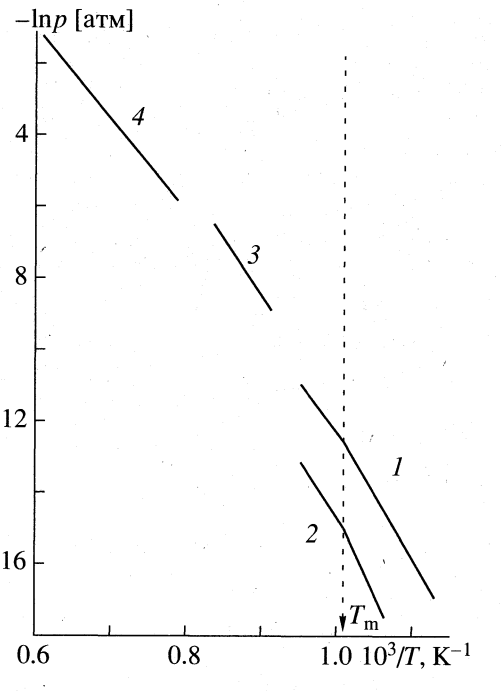
ных молекул соответственно и включают систематическую погрешность в константе чувствительности прибора, сечениях ионизации молекул и интенсивностях ионных токов.

На рисунке давление насыщенного пара над трихлоридом гольмия приведено вместе с данными [4, 5]. Как видно из рисунка, наши результаты, полученные при более низких температурах, не противоречат данным [4, 5].

Энтальпии сублимации/испарения трихлорида гольмия в виде мономерных и димерных молекул определены по методикам II и III законов термодинамики. Экспериментальные данные и результаты их обработки приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Необходимые для вычислений термодинамические функции [$HoCl_3$] в конденсированном состоянии взяты из [7], функции газообразных молекул $HoCl_3$ и Ho_2Cl_6 рассчитаны в приближении "жесткий ротатор–гармонический осциллятор" (ЖРГО) с использованием следующих молекулярных постоянных $HoCl_3$ (D_{3h}) [8]: r(Ho–Cl) = 0.246 нм, частоты нормальных колебаний ν(см$^{-1}$): 327, 66, 317 (2), 89 (2) [9]; Ho_2Cl_6 (D_{2h}); r_b(Ho–Cl) = 0.246 нм, $\angle$112°, r_{tr}(Ho–Cl) = 0.268 нм, $\angle$76°, ν(см$^{-1}$): 281, 284, 107, 44, 16, 370, 82, 334, 114, 8, 328, 51, 355, 70, 34, 258, 269, 91 (оценка). Статистический вес основного электронного состояния в обоих случаях принят равным 4 с учетом мультиплетности атома Ho [10].

В табл. 2 приведены все полученные в данной работе по методикам II и III законов термодинамики величины энтальпий сублимации трихлорида гольмия в виде мономерных и димерных молекул. Со знаком ± приведена предельная погрешность, учитывающая систематическую погрешность (см. выше) и статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интер-



Температурные зависимости давления пара над трихлоридом гольмия; *1* и *2* – данные настоящей работы для мономера и димера соответственно, *3* – данные [4], *4* – [5].

Таблица 2. Результаты расчетов энтальпии сублимации в виде мономерных молекул $\Delta_s H°$ (298 K), кДж/моль

Серия	II закон	III закон	T
1	–	278 ± 12	$\leqslant T_m$
2	–	289 ± 12	$< T_m$
3	283 ± 14	284 ± 12	$< T_m$
Средневзвешенное		284 ± 7	
[4]	308	275	$> T_m$
[5]	286 ± 15	279 ± 12	$> T_m$
Рекомендуемое		284 ± 6	

валу (III закон) и удвоенное стандартное отклонение (II закон). Средневзвешенное по трем сериям значение составляет $\Delta_s H°(HoCl_3, 298\ K) = 284 \pm 7$ кДж/моль. В этой же таблице приведены литературные данные, пересчитанные с принятыми термодинамическими функциями и с учетом состава пара из данной работы. Как видно из табл. 2, все величины хорошо согласуются между собой. В качестве рекомендуемой принята $\Delta_s H°(HoCl_3, 298\ K) = 284 \pm 6$ кДж/моль.

Энтальпия сублимации трихлорида гольмия в виде димерных молекул (352 ± 20 кДж/моль) определена в данной работе впервые. Полученным энтальпиям сублимации соответствуют следующие значения энтальпий образования газообразных молекул $\Delta_f H°(HoCl_3) = -722 \pm 6$ и $\Delta_f H°(Ho_2Cl_6) = -1661 \pm 20$ кДж/моль.

Ионные компоненты пара. В масс-спектре ТИ в интервале температур 1023–1096 K в насыщенном паре над $HoCl_3$ впервые идентифицированы отрицательные ионы Cl^-, $HoCl_4^-$ и $Ho_2Cl_7^-$ с относительными интенсивностями ионных токов соответственно 28, 100, 1 (T = 1096 K). Масс-спектр положительных ионов представлен в основном ионами M^+ щелочных металлов, соединения которых содержатся в препарате в виде примесей.

С целью определения энтальпий образования ионов $HoCl_4^-$ и $Ho_2Cl_7^-$ изучены гетерофазные ионно-молекулярные равновесия:

$$HoCl_4^- = Cl^- + [HoCl_3], \quad (5)$$

$$Ho_2Cl_7^- = HoCl_4^- + [HoCl_3]. \quad (6)$$

Активность $[HoCl_3]$ принята равной 1. Определены константы равновесия реакций (5) и (6) ($\ln K_p$):

T, K	1042	1064	1087	1096
(5)	–2.661	–1.442	–2.084	–2.352
(6)	4.884	–	5.101	4.277

На их основе по III закону термодинамики рассчитаны энтальпии $\Delta_r H°(298\ K)$ реакций (5) и (6) ≥ -49 и ≥ -70 кДж/моль соответственно. Знак неравенства учитывает возможную систематическую погрешность, обусловленную вкладом в измеряемую интенсивность ионов Cl^- неравновесных ионов, образующихся на внешней поверхности эффузионной ячейки.

Необходимые для вычислений термодинамические функции Cl^- взяты из [11], а для ионов $HoCl_4^-$ и $Ho_2Cl_7^-$ рассчитаны в приближении ЖРГО на основе оцененных молекулярных постоянных: $HoCl_4^-$ (T_d), r(Ho–Cl) = 0.246 нм, ∠112°, ν(см$^{-1}$): 363(3), 73(2), 352, 99(3); $Ho_2Cl_7^-$ (D_{3d}), ν(см$^{-1}$): 505, 391(4), 341(2), 148(3), 122(5), 67(3), 22(2). Для иона $Ho_2Cl_7^-$ предполагалось наличие заторможенного внутреннего вращения. Барьер внутреннего вращения принят равным 2 кДж/моль, как в ионе $Al_2F_7^-$ [12]. Составляющие термодинамических функций, связанные с заторможенным вращением, вычислены по [13]. Статистический вес принят таким же, как для нейтральных молекул.

На основании энтальпий реакций (5), (6) рассчитаны энтальпии образования $\Delta_f H°(HoCl_4^-) \leq -1191 \pm 20$ и $\Delta_f H°(Ho_2Cl_7^-) \leq -2127 \pm 30$ кДж/моль. Оценена величина сродства к электрону радикала $HoCl_4$ ($A_0 \geq 3.6$ эВ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра грантов в области фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском университете (раздел "Химия", грант № 95-0-9.3-12).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кудин Л.С., Погребной А.М., Бурдуковская Г.Г.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 908.
2. *Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F.* // Rapid Comm. Mass Spectrometry. 1997. V. 11. P. 1536.
3. *Кузнецов А.Ю., Бутман М.Ф., Кудин Л.С.и др.* // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 5. С. 731.
4. *Moriarty J.L.* // J. Chem. Eng. Data. 1963. Pt. 1. V. 8. № 3. P. 422.
5. *Дудчик Г.П., Поляченок О.Г., Новиков Г.И.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 2145.
6. *Евдокимов В.И., Балуев А.В., Сапегин А.М.* Масс-спектрометрическое исследование термохимических свойств хлоридов редкоземельных элементов // Отчет. № Гос. регистрации 80072637. ИНХП АН СССР. Черноголовка, 1984. 63 с.

7. *Иориш В.С.* Термодинамические функции трихлорида гольмия в конденсированном состоянии / Банк данных ИВТАНТЕРМО-96.
8. *Myers C.E., Graves D.T.* // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 4. P. 440.
9. *Засорин Е.З.* Молекулярная структура ряда простых неорганических соединений по данным высокотемпературной газовой электронографии. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1990. 37 с.
10. *Martin W.E., Zalubas R., Hagan L.* Atomic energy levels // The rare-elements. NSRDS NBS60. Washington: National Bureau of Standards, 1978. 411 p.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Спр. изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
12. *Гусаров А.В.* Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ВНИЦПВ, 1986. 399 с.
13. *Годнев И.Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: Гостехиздат, 1956. 420 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 570–571

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11+541.8

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ХЛОРИДА ЦИНКА В АЦЕТОНИТРИЛЕ, ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ, ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ИЗОПРОПАНОЛЕ ПРИ 298.15 K

© 1999 г. С. Н. Соловьев, Ф. Хезвани

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 15.04.98 г.

При 298.15 K измерены энтальпии растворения хлорида цинка в ацетонитриле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде и изопропаноле в области разбавленных растворов. Определены стандартные величины энтальпий растворения.

Успешное развитие представлений в области термодинамики растворов электролитов в неводных и смешанных растворителях в значительной степени определяется наличием надежных термодинамических характеристик сольватации различных электролитов. К настоящему времени такая информация накоплена преимущественно по растворам 1–1-электролитов, в первую очередь, по галогенидам щелочных металлов и аммония. В меньшей степени, особенно прямыми методами, исследованы растворы *d*-элементов.

В настоящей работе представлены результаты измерений энтальпий растворения хлорида цинка в ацетонитриле (АН), диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилформамиде (ДМФА) и изопропаноле при 298.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения были выполнены в герметичном калориметре с изотермической оболочкой [1, 2], имевшем термометрическую чувствительность 2×10^{-5} K и калориметрическую чувствительность 0.01 Дж. Термометром сопротивления служила система термисторов, использована мостовая измерительная схема. Точность поддержания постоянной температуры изотермической оболочки составляла ±0.005 K.

Препарат хлорида цинка был получен обезвоживанием исходного образца марки "ч. д. а." в токе осушенного хлороводорода при нагревании до 420 K в течение 0.5–1 ч. Содержание воды в препаратах осушенного хлорида цинка, найденное титрованием по методу Фишера, не превышало 0.05 мас. %. Энтальпия растворения полученного таким образом хлорида цинка в воде, измеренная в работе, составила –70.4 ± 0.2 кДж/моль при моляльности раствора 0.02 и совпала в пределах погрешности с данными справочника [3].

Использованные в работе образцы АН, ДМСО, ДМФА и изопропанола марки "х. ч." перегоняли при пониженном или атмосферном давлении над молекулярными ситами (ДМСО, ДМФА, изопропанол) или оксидом фосфора(V) (АН). Содержание воды в образцах перегнанных растворителей определяли титрованием по методу Фишера; оно не превышало 0.1 мас. %. На наш взгляд, дополнительное обезвоживание растворителей не обязательно, так как результаты наших измерений и многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что термохимические характеристики как смешанных растворов, так и неводных, отличающихся содержанием воды в несколько десятых долей процента, совпадают в пределах погрешности измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений энтальпий растворения и краткая характеристика условий проведения калориметрических опытов представлены в таблице. Для нахождения стандартных величин энтальпий растворения хлорида цинка в АН, ДМСО, ДМФА и изопропаноле необходимы значения энтальпий разбавления растворов в интервале от конечных концентраций до бесконечного разбавления. Последние, в свою очередь, требуют знания термодинамических характеристик ионной ассоциации, информацию о которых можно получить, например, из величин энтальпий разбавлений [4]. Измерение энтальпий разбавления растворов хлорида цинка в исследуемых растворителях и оценка значений энтальпий и констант ионной ассоциации выполнены нами ранее [5]. В результате энтальпии разбавления растворов хлорида цинка в интервале от конечных концентраций до бесконечного разбавления были найдены по соотношению

$$\Delta H_{\text{разб}} = (1 - \alpha)\Delta H_{\text{дисс}} + \Delta H_{\text{д-х}},$$

где α – степень диссоциации ионных пар; $\Delta H_{\text{дисс}}$ – энтальпия диссоциации ионных пар при конечной

Энтальпии растворения ($-\Delta H_m$, кДж/моль) хлорида цинка в АН, ДМСО, ДМФА и изопропаноле при 298.15 K

$-R$	$-\Delta T$	q	m	$-\Delta H_m$
		ацетонитрил		
4.74	16.18	10.32	0.0026	42.5
0.56	12.82	8.18	0.0020	43.6
1.62	13.70	8.74	0.0022	42.1
1.46	16.19	10.33	0.0025	44.1
				$\Delta H_{ср}(m = 0.0023) = -43.1 \pm 0.5$
		диметилсульфоксид		
0.83	19.52	13.74	0.0012	90.7
2.27	15.33	10.79	0.0010	86.3
6.61	27.68	19.49	0.0017	85.8
				$\Delta H_{ср}(m = 0.0013) = -87.6 \pm 1.6$
		диметилформамид		
1.42	26.75	18.08	0.0021	77.8
1.92	40.93	27.67	0.0032	78.2
2.24	15.98	10.80	0.0012	78.0
2.17	21.34	14.43	0.0016	82.5
				$\Delta H_{ср}(m = 0.0020) = -79.2 \pm 1.1$
		изопропанол		
0.65	14.16	10.86	0.0027	37.7
8.73	12.46	9.56	0.0024	37.8
9.22	16.32	12.52	0.0031	37.3
				$\Delta H_{ср}(m = 0.0027) = -37.6 \pm 0.2$

Обозначения: R – поправка на теплообмен, Ом; ΔT – исправленное изменение температуры, Ом; q – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж; m – моляльность раствора.

концентрации раствора; $\Delta H_{д\text{-}х}$ – энтальпия разбавления раствора полностью диссоциированного электролита от конечной концентрации до бесконечного разбавления.

Полученные величины стандартных энтальпий растворения хлорида цинка в АН, ДМСО, ДМФА и изопропаноле при 298.15 K, составляют $-45.9 \pm \pm 0.6$, -86.7 ± 1.6, -82.3 ± 1.2 и -36.5 ± 0.4 кДж/моль соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воробьев А.Ф., Привалова Н.М., Соловьев С.Н.* // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 4. С. 731.
2. *Воробьев А.Ф., Привалова Н.М., Соловьев С.Н.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 2. С. 338.
3. Термические константы веществ // Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1981. Вып. 1–10.
4. *Соловьев С.Н., Хекало Т.В.* // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1989. Вып. 158. С. 129.
5. *Хезвани Ф.* Термохимические характеристики растворения и ассоциации неорганических кислот и галогенидов цинка в смешанных растворителях: Дис. … канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1991. 166 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 572–574

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Co_3O_4 ПРИ ОКИСЛЕНИИ CO

© 1999 г. А. Ю. Водянкин, Л. Н. Курина, В. Н. Попов

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 15.05.98 г.

Изучена каталитическая активность систем Zn–Co–O, Cu–Co–O, Zn–Cu–Co–O в окислении CO. Установлен оптимум активности при 25 моль. % содержании вводимых в оксид Co оксидов двухвалентных металлов, что связывается с образованием нестехиометрической шпинели, обладающей избыточным слабосвязанным кислородом. Методом математического моделирования построена модель, достаточно точно описывающая реальную поверхность отклика, что позволило определить оптимальный состав катализатора.

Существующие промышленные катализаторы нейтрализации газовых выбросов, содержащих CO и углеводороды, характеризуются относительно высоким газодинамическим сопротивлением, невысокими механической прочностью и теплопроводностью. В качестве активного компонента катализаторы содержат металлы платиновой группы, что делает их достаточно дорогостоящими.

Нами поставлена задача разработать многокомпонентный оксидный катализатор, нанесенный на металлическую сетку, что позволяет устранить перечисленные недостатки. Среди оксидов переходных металлов наибольшая удельная каталитическая активность в процессах глубокого окисления наблюдалась у Co_3O_4 [1], отмечалась повышенная активность кобальтитов металлов [2, 3]. В данной работе изучены оксидные Zn–Co–O-, Cu–Co–O- и тройные Zn–Cu–Co–O-катализаторы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены свойства кобальтсодержащих систем, нанесенных на нержавеющую сетку по методике, описанной в [4]. Активность катализаторов исследована на проточно-циркуляционной установке с газохроматографическим анализом продуктов реакции. В качестве реакционной использована смесь 1% CO в воздухе. Условия опытов: 100–450°C, объемная скорость 1500–15000 $ч^{-1}$.

Рентгенофазовый анализ образцов проведен на дифрактометре Дрон-3.5. Удельная поверхность образцов определена хроматографическим методом тепловой десорбции аргона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объектов исследования выбраны оксидные кобальтсодержащие системы со структурой шпинели. Согласно [2], каталитические свойства шпинелей определяются природой трехвалентного катиона. В ряде работ наблюдалось увеличение каталитической активности Co_3O_4 при добавке оксидов двухвалентных металлов [2, 5–7]. В вопросе о причинах этого явления мнения авторов расходятся. В работе [6] улучшение каталитических свойств Co-содержащих шпинелей связывают с увеличением удельной поверхности, в [7] – с дефектностью кристаллической решетки либо с ближайшим координационным окружением и изменением параметров решетки [5].

Поскольку соотношение оксидов металлов в шпинельной структуре влияет на каталитическую активность, изучены свойства бинарных систем с различным количеством добавок двухвалентного металла. Данные рис. 1 (кривая *1*) пока-

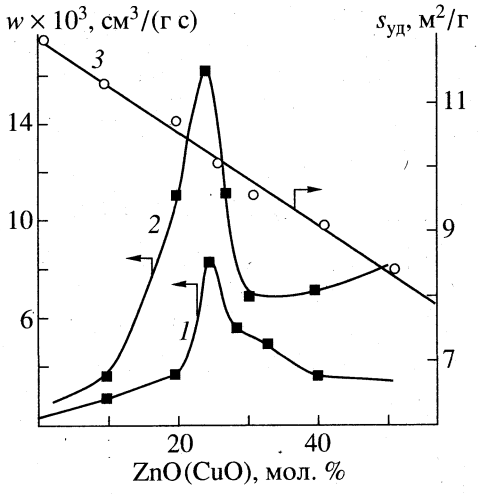


Рис. 1. Влияние содержания оксидов Zn и Cu на каталитическую активность Co_3O_4 в процессе окисления CO при 150°C; *1* – Zn–Co–O, *2* – Cu–Co–O, *3* – $s_{уд}$, $м^2/г$.

зывают, что увеличение содержания ZnO в системе Zn–Co–O повышает каталитическую активность, максимум активности приходится на 25% ZnO. Как видно из рис. 1, удельная поверхность образцов линейно уменьшается с увеличением содержания ZnO, следовательно, с этим фактором нельзя связать повышенную активность системы. Рентгенофазовый анализ показал присутствие одной фазы – шпинельной. Можно полагать, что повышение активности связано с накоплением в системе $ZnCo_2O_4$. Повышенной активностью обладает твердый раствор оксидов Zn и Co шпинельной структуры с соотношением атомов, отличным от стехиометрического, поскольку фазе $ZnCo_2O_4$ соответствует 33% ZnO.

Повышенная активность нестехиометрического твердого раствора обнаружена и для системы Cu–Co–O (рис. 1, кривая *2*). Максимум активности также наблюдается при 25%-ном содержании двухвалентного металла. Были синтезированы образцы с одинаковым соотношением оксидов Cu и Zn, но с изменяющимся их суммарным соотношением. На рис. 2 показано изменение скорости окисления CO для системы Zn–Cu–Co–O с разным суммарным содержанием ZnO + CuO. Наибольшая активность также наблюдается при 25%-ном содержании суммы оксидов Zn и Cu.

Образование многокомпонентной оксидной системы, представляющей совокупность твердых растворов, должно быть связано со взаимодействием и взаимным влиянием компонентов, отражающимися на каталитических свойствах. На наличие взаимодействия в системе указывает повышенная активность сложной трехкомпонентной системы Zn–Cu–Co–O по сравнению с бинарными системами (рис. 1, 2). Таким образом, повысить каталитическую активность оксидных систем можно за счет усложнения и оптимизации состава. При небольшом избытке Me_2O_3 возможно его растворение в основной фазе с образованием твердого раствора "нестехиометрической шпинели", обладающей сверхстехиометрическим избыточным кислородом (δ): $Me_x(II)Me_{3-x}(III)O_{4+\delta}$. Избыточный кислород должен иметь низкую энергию связи с поверхностью катализатора, что отражается на каталитических свойствах образца. Известно, что активность оксидных систем в процессах полного окисления тем выше, чем меньше прочность связи кислорода в решетке твердого тела [8].

Найденные закономерности показывают, что каталитическая активность зависит от состава катализатора и проходит через максимум. Для определения оптимального состава Cu–Zn–Co–O-катализатора использован метод математического моделирования [9]. На основании априорной информации в качестве факторов были выбраны: общее содержание двухвалентных металлов (x_1) и соотношение Cu/Zn в добавке (x_2). В качестве параметра оптимизации использована каталитическая активность системы ($\hat{y}$), выраженная в скорости окисления CO при 150°C. Построена линейная двухфакторная модель процесса. Полученное уравнение регрессии имеет вид

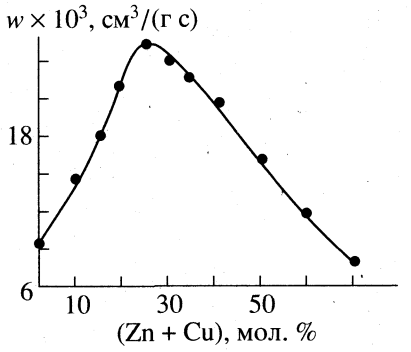


Рис. 2. Влияние содержания ZnO + CuO на каталитическую активность системы Zn–Cu–Co–O в окислении CO при 150°C.

$$\hat{y} = 9.53 - 0.72x_1 + 1.76x_2. \quad (1)$$

Анализ уравнения (1) показал, что поверхность отклика нельзя адекватно описать полиномом первого порядка, следовательно, исследуемая поверхность отклика обладает значительной кривизной и, вероятно, имеет экстремум.

Вследствие неадекватности уравнения первого порядка принято решение о постановке композиционного плана второго порядка на основе плана первого порядка. Получено уравнение регрессии второго порядка:

$$\hat{y} = 11.08 - 0.31x_1 + 1.54x_2 + 0.65x_1x_2 - 1.33x_1^2 - 0.42x_2^2, \quad (2)$$

в котором незначимы коэффициенты при x_1 и x_2^2. Без учета незначимых коэффициентов уравнение принимает вид

$$\hat{y} = 11.08 + 1.54x_2 + 0.65x_1x_2 - 1.33x_1^2. \quad (3)$$

По результатам дисперсионного анализа полученная модель работоспособна и адекватно описывает поверхность отклика. После преобразования регрессионной модели к каноническому виду получено каноническое уравнение:

$$\hat{y} - y_s = -1.41x_1^2 + 0.08x_2^2, \quad (4)$$

анализ которого показал, что поверхность является возвышением (гребнем, рис. 3).

Вследствие отсутствия экстремума в исследуемой области факторного пространства принято решение о перенесении центра плана в направлении возрастания отклика. Построена дополнительная модель второго порядка, описываемая

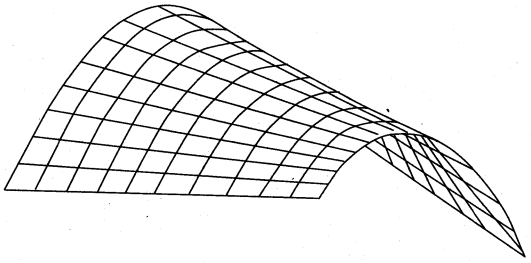


Рис. 3. Поверхность отклика скорости окисления CO на Zn–Cu–Co–O-катализаторе (первый план).

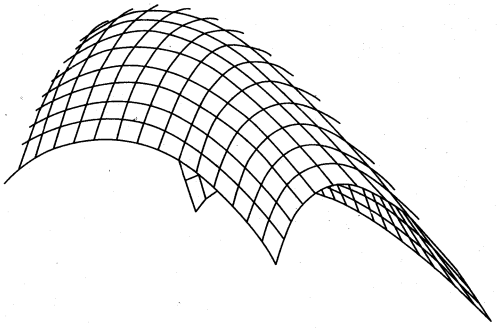


Рис. 4. Поверхность отклика скорости окисления CO на Zn–Cu–Co–O-катализаторе (второй план).

уравнением регрессии второго порядка, которое без учета незначимых коэффициентов принимает вид

$$\hat{y} = 16.69 - 0.72x_1 + 0.67x_2 - 1.92x_1^2 - 1.28x_2^2. \quad (5)$$

По результатам статистического анализа уравнение адекватно описывает поверхность отклика. В канонической форме оно имеет вид

$$\hat{y} - 16.86 = -1.92x_1^2 - 1.28x_2^2. \quad (6)$$

Так как коэффициенты при канонических переменных x_1^2 и $x_2^2 < 0$, то поверхность имеет форму эллиптического параболоида с максимумом в центре поверхности. Графическое отображение поверхности отклика представлено на рис. 4. Значимость обоих квадратичных коэффициентов свидетельствует о том, что каталитическая активность при изменении любого фактора проходит через максимум. Удаление от точки оптимума приводит к быстрому снижению активности. Незначимость перекрестного коэффициента показывает, что факторы не зависимы друг от друга.

Максимуму поверхности соответствует точка с координатами: $x_{1s} = -0.19$, $x_{2s} = 0.26$.

Для экспериментального подтверждения работоспособности построенной модели синтезирован образец с составом, отвечающим координатам максимума поверхности. Рассчитанная по уравнению полученной модели скорость окисления CO в максимуме составляет $(16.85 \pm 0.46) \times 10^{-7}$ моль/(с г). Экспериментальная скорость окисления CO на синтезированном образце 16.75×10^{-7} моль/(с г), что попадает в доверительный интервал, т.е. полученная модель достаточно точно описывает реальную поверхность, позволяет предсказать скорость окисления CO для систем Zn–Cu–Co–O в исследуемой области факторного пространства и определить оптимальный состав катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А.* Основы предвидения каталитического действия. Т. I. М.: Наука, 1970. С. 343.
2. *Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я.* Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985. С. 186.
3. *Kirichenko O.A., Ushakov V.A., Moroz E.M., Ismagilov Z.R.* // React. Kinet. Catalis. Litt. 1989. V. 38. № 2. P. 307.
4. *Галанов С.И., Водянкин А.Ю., Курина Л.Н.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 6. С. 1021.
5. *Юрьева Т.М.* // Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления. Новосибирск: Изд. ИК СО РАН, 1993. С. 49–83.
6. *Иванова А.С., Дзисько В.А., Мороз Э.М.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 2. С. 428.
7. *Юрьева Т.М.* // Матер. Всесоюз. совещ. "Научные основы приготовления катализаторов". Новосибирск: Изд. ИК СО РАН, 1984. С. 5–25.
8. *Поповский В.В.* // Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления. Новосибирск: Изд. ИК СО РАН, 1993. С. 37–48.
9. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Методы оптимизации эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. школа, 1985. С. 328.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 3, с. 575–576

РЕЦЕНЗИИ

РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ Е. ГРЮНВАЛЬДА "ТЕРМОДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЧАСТИЦ" (E. Grunwald. Thermodynamics of Molecular Species. N.Y. etc.: A. Wiley Intersci., 1997. 323 p.)

Монография обобщает результаты теоретических и экспериментальных исследований в области молекулярной физической химии растворов, проведенных в течение 20-го столетия. В обстоятельной библиографии (~400 ссылок) читатель встретит имена практически всех физиков и химиков, создавших молекулярную физическую химию или, если быть более точным, химическую физику растворов, начиная с С. Аррениуса и У. Гиббса. Значительную долю в цитированной литературе составляют известные работы автора – Е. Грюнвальда.

Автор решил написать эту книгу, "когда устал учить" (к своему 75-летию). Молекулярные частицы (molecular species) он определяет как макроскопические или субмакроскопические ансамбли молекул, которые в реальном мире представляют символы молекул, записываемые в химических уравнениях. Основой концепции автора является "гибкая" модель состава (flexible composition model), которая определяет состав системы, по крайней мере, на двух уровнях. На первом уровне перечисляют формальные компоненты системы, на втором – определяют молекулярные частицы, состоящие из этих компонентов. Может быть определен и третий уровень, на котором рассматривают надмолекулярные образования, состоящие из частиц предыдущего уровня. Модель называется "гибкой", поскольку перечисляет только химически или стехиометрически значимые молекулярные частицы. Список составляющих частиц может изменяться по мере накопления значимой информации о системе.

Гибкая модель состава позволяет вывести ряд термодинамических соотношений и доказать общие теоремы. В книге сформулировано более 20 таких теорем. Суть методического подхода автора хорошо известна: термодинамические свойства системы не зависят от того, как задается состав – через формальные компоненты или через молекулярные образования. Этот вопрос детально разработан в трудах отечественных ученых, например, новосибирских ученых в сборнике "Неформальные математические модели в химической термодинамике" (Новосибирск, 1991), особенно в работах В.И. Белеванцева. Необходимо отметить, что Е. Грюнвальд при его компетентности не знает работ российских физикохимиков в рассматриваемой области. В упомянутой подробной библиографии отсутствуют ссылки даже на всемирно признанных корифеев Я.И. Френкеля и Н.Н. Семенова, внесших существенный вклад в решение проблем, анализируемых в монографии.

Еще один важный аспект методологии автора – использование в явном виде базового положения о независимости термодинамических законов от временной шкалы наблюдателя. Существенно, что это положение формулируется с точки зрения наблюдаемости молекулярных частиц в условиях применяемой экспериментальной техники. При этом термодинамически значимыми являются частицы, время релаксации которых к равновесному состоянию, по крайней мере, сравнимо с характерным временем прибора. Для измерений на обычном фотоэлектрокалориметре это время составляет минуты, при использовании лазерных импульсных методик – фемтосекунды.

Вводимые понятия и определения автор иллюстрирует наглядным графическим материалом в "слайдовой" манере из различных научных публикаций. Иллюстрации информационно насыщены. Помимо количественных графиков приводятся соответствующие термодинамические соотношения, химические формулы, значения измеренных величин. Такое представление материала удобно для физикохимиков, работающих в экспериментальной области. Эти материалы можно использовать также в качестве иллюстраций на лекциях.

"Термодинамика молекулярных частиц" состоит из введения, списка символов, 12 глав, библиографии и предметного указателя.

Глава 1 посвящена детальному анализу понятий: термодинамический компонент, молекулярная частица, модели состава, экспериментальные шкалы времени и наблюдаемые частицы. Интересен предложенный Е. Грюнвальдом наглядный графический метод представления состава в виде дерева составов. По существу этот метод является алгоритмом для проведения соответствующих термодинамических вычислений.

В главе 2 рассмотрены характеристические функции систем, их связь с моделями состава,

преобразование Лежандра. Особое внимание уделено определению энергии Гиббса, парциальных величин и химического потенциала на основе модели состава. С тех же позиций рассматривается химическое равновесие. Доказывается теорема соответствия (Correspondence Theorem) и ее связь с операционной шкалой времени.

Глава 3 посвящена различным методам термодинамического описания разбавленных растворов. Доказывается теорема стабильности (Stability Theorem), рассматривается связь со статистической термодинамикой.

В главе 4 смещение термодинамического равновесия оценивается в связи с погрешностями измерений. Доказывается теорема допустимой погрешности (Tolerance Theorem).

В главе 5 автор с позиций своей методологии анализирует старую проблему линейных соотношений между термодинамическими и кинетическими характеристиками в гомологических рядах молекулярных частиц: уравнение Гаммета, закон гомогенного катализа Бренстеда, корреляции скоростей сольволиза. В связи с этими вопросами дается наглядная трактовка теории переходного состояния. К сожалению, не упоминается обширный цикл исследований группы К. Ингольда и Е. Хьюза, работавших в этой области в то же время, что и Е. Грюнвальд (50-е годы).

Глава 6 посвящена трактовке не менее известной проблемы энтропийно-энтальпийного компенсационного эффекта в кинетике реакций гомологов на основе заторможенных взаимодействий (Dormant interactions).

В главах 7 и 8 рассмотрены эффекты молярных отклонений (molar shifts) от равновесия и их учет в теории разбавленных растворов.

В главах 9 и 10 клеточная теория термодинамических и кинетических свойств молекулярных частиц трактуется на основе потенциала твердых сфер.

Главы 11 и 12 посвящены расчетам энергии сольватации молекулярных частиц в жидких растворах. Особое внимание уделено ионной сольватации и ее учету в теории растворов сильных электролитов Дебая–Хюккеля.

В целом монография может представлять интерес для специалистов, работающих в области термодинамики и кинетики. Может использоваться в постдипломном обучении, а также как справочник.

Ю.А. Ершов

Сдано в набор 23.09.98 г. Подписано к печати 24.12.98 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 10.5 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 427 экз. Зак. 2257

Отпечатано в типографии "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6