

Том 73, Номер 11

ISSN 0044-4537

Ноябрь 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 № 11 1999 Ноябрь

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. Полтораки,  
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"

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 73, номер 11, 1999

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Энтальпии образования жидких, аморфных и кристаллических фаз в системе Ni–Zr  
*А. А. Турчанин, И. А. Томилин, М. А. Турчанин, И. В. Белоконенко, П. Г. Агравал* 1911
- Вариационная модель для описания равновесного изотопного эффекта в системе  $\beta\text{-PdH}(\text{D}, \text{T})_x\text{-H}_2$   
*А. Б. Сазонов, Э. П. Магомедбеков* 1919
- К термодинамической теории возмущений дипольных твердых сфер  
*С. Н. Демин* 1924
- Структурный изотопный эффект при  $\alpha/\beta$ -фазовом превращении в гидриде ванадия и его влияние на равновесный коэффициент разделения изотопов водорода в системе газ–твердое тело  
*Э. П. Магомедбеков, А. В. Бочкарев* 1927

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Зависимость селективности нанесенных медных катализаторов при окислении метана в формальдегид от природы исходных солей и носителя  
*Г. Д. Казакова, Л. В. Козлова, Ю. С. Мардашев* 1933
- Кинетические закономерности реакций параллельного дегидрирования растворителя и жидкофазной гидрогенизации замещенных нитросоединений  
*С. В. Виноградов, М. В. Улитин, О. В. Лефедова* 1937
- Уравнения кинетики сорбции в бипористых средах в условиях локального неравновесия  
*И. И. Абаржи* 1943
- Влияние озона на окисление монооксида углерода в присутствии цеолитных катализаторов  
*Л. В. Сабитова, В. А. Вобликова, Л. Н. Буренкова, А. Н. Харланов, Д. П. Уфимкин, В. В. Лунин* 1949
- Кинетика активационных процессов и концентрация активных частиц в смесях аргона, кислорода и озона  
*В. В. Зайцев, А. В. Машков* 1954
- ЭПР- и ЯМР-исследование катализаторов  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{BiCuVOX}_x$  в окисленной и восстановленной формах  
*Е. А. Жилинская, Ф. Дельмэр, А. Ривс, М. Риголь, Р. Юбо, А. Абукаис* 1960
- Каталитические свойства новых сложных ортофосфатов циркония и железа  
*А. И. Орлова, В. И. Петьков, С. Г. Гульянова, М. М. Ермилова, С. Н. Йенеалем, О. К. Самуйлова, Т. К. Чехлова, В. М. Грязнов* 1965

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Уравнения связи избыточных термодинамических функций бинарных водных растворов гидрофильных неэлектролитов с числами нестехиометрической гидратации  
*А. М. Рудаков, В. В. Сергеевский* 1968
- Влияние структурного упорядочения на физико-химические свойства нефтей  
*Р. С. Кашаев* 1972
- Активности компонентов в системе золотохлористоводородная кислота–хлорная кислота–вода  
*И. В. Миронов, Н. П. Соколова, Е. В. Макотченко* 1977
- Кривые сосуществования жидкость–жидкость с непересекающимися областями расслаивания  
*С. В. Казаков, Н. И. Чернова* 1983

Оксифеноксилирование фосфина 1,4-бензохиноном в присутствии хлорида ртути(II) <i>Я. А. Дорфман, Г. С. Полимбетова, М. М. Алешкова, А. К. Борангазиева</i>	1986
<b>СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ</b>	
Колебательные спектры фосфина и арсина в жидком состоянии <i>Ш. Ш. Набиев, П. Г. Сенников</i>	1994
К теории диссипативного взаимодействия между хромофорами в бихромофорной молекуле <i>В. А. Морозов</i>	1999
Потенциальные функции инверсии молекул карбонильных соединений в низших возбужденных электронных состояниях <i>И. А. Годунов, А. В. Абраменков, А. В. Кудич</i>	2004
Учет ангармонизма колебаний молекул при расчете термодинамических функций газа <i>А. В. Тулуб, Д. С. Яковлев</i>	2011
Высокотемпературная деградация полярной фазы теллурида висмута <i>К. В. Доморацкий, Е. Ф. Дудник, В. В. Журов, С. А. Иванов, В. Ф. Катков, Л. Я. Садовская, С. Ю. Стефанович, В. А. Долгих</i>	2018
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ</b>	
Свойства титансодержащих кремнеземов и особенности состояния воды на их поверхности <i>В. Н. Пак, И. Ю. Тихомирова, Т. М. Буркат, Б. И. Лобов</i>	2024
Хроматографические свойства силикагеля, модифицированного хелатными соединениями меди, никеля и европия <i>Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко, А. А. Борболин</i>	2029
Исследование методом ИК-спектроскопии изменения структуры поверхности при трансформации $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <i>В. И. Лыгин</i>	2034
Адсорбция бинарной смеси $\text{CO}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_6$ на цеолите NaX <i>Е. А. Устинов</i>	2038
Газохроматографические исследования термодинамических характеристик адсорбции некоторых спиросоединений на графитированной термической саже <i>В. И. Назарова, К. Д. Щербакова</i>	2044
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ</b>	
Газохроматографическое исследование пористых аминоксодержащих метакрилатных полимеров <i>О. В. Афанасьева, Н. П. Платонова, А. В. Шарпов, И. Градил</i>	2048
Термодинамический КПД основного метода экстракции по Крэгу и процесса идеальной неравновесной хроматографии <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов</i>	2053
<b>ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ</b>	
Фотовольтаическая активность пленок экстраординированных тетрапиррольных соединений <i>В. А. Илатовский, Г. П. Шапошников, И. Б. Дмитриев, В. М. Рудаков, Г. Г. Комиссаров</i>	2058
<b>БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
Морфология комплексов ДНК–ПАВ, перешедших через границу раздела фаз вода–хлороформ, по данным атомно-силовой микроскопии <i>А. С. Андреева, М. О. Галлямов, О. А. Пышкина, В. Г. Сергеев, И. В. Яминский</i>	2062
Сорбция белков лизоцима и цитохрома с на карбоксильном катионите КМДМ-6-5 <i>А. Т. Меленевский, Е. Б. Чижова, К. П. Папукова</i>	2068



## **ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

- Влияние стехиометрии химических реакций  
на предельную степень превращения реагента в двойных системах  
*В. С. Смородинов* 2072
- Прогнозирование гелеобразования в эпоксиаминной модельной системе по ионной проводимости  
*Г. Ф. Новиков, А. В. Чукалин* 2075
- Морфологическое самоподобие диссипативных структур разных уровней в аэрозолях  
*И. В. Мелихов, Н. Б. Михеев, С. А. Кулюхин, Э. Д. Козловская* 2079
- 

## **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

- Влияние заместителей на мезоморфизм ацетиленовых соединений  
*З. М. Мулдахметов, М. Е. Агельменов, Е. С. Советов* 2085
- Фазовые равновесия в системе Се–Mn–O на воздухе  
*Л. Б. Ведмидь, В. Ф. Балакирев, Е. Б. Горбунов, О. М. Федорова, Ю. В. Голиков* 2087
- Влияние магнитного поля на мицеллообразование  
и коагуляцию сульфата бария в водных растворах  
*Б. А. Баран* 2089
- 

## **ДИСКУССИИ**

- О возможности перегрева гидратов природных газов  
и других водосодержащих кристаллических структур  
*В. А. Истомина* 2091
- 

## **ХРОНИКА**

- К столетию профессора С.В. Горбачева 2096
- 
-

# Contents

---

---

## Vol. 73, No. 11, 1999

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

---

---

### CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- Enthalpies of Formation of Liquid, Amorphous, and Crystalline Phases in the Ni–Zr System  
*A. A. Turchanin, I. A. Tomilin, M. A. Turchanin, I. V. Belokonenko, and P. G. Agraval* 1911
- A Variational Model of Equilibrium Isotope Effect in the  $\beta$ -PdH(D,T)<sub>x</sub>-H<sub>2</sub> System  
*A. B. Sazonov and E. P. Magomedbekov* 1919
- On the Thermodynamic Perturbation Theory for Dipolar Hard Spheres  
*S. N. Demin<sup>†</sup>* 1924
- Structural Isotopic Effect of the  $\alpha/\beta$  Phase Transition in Vanadium Hydride and Its Influence on the Equilibrium Coefficient of Separation of Hydrogen Isotopes in the Gas–Solid System  
*E. P. Magomedbekov and A. V. Bochkarev* 1927
- 

### CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Dependence of the Selectivity of Deposited Copper Catalysts for Oxidation of Methane to Formaldehyde on the Nature of the Initial Salts and the Carrier  
*G. D. Kazakova, L. V. Kozlova, and Yu. S. Mardashev* 1933
- Kinetic Patterns of Parallel Dehydrogenation of a Solvent and Liquid-Phase Hydrogenation of Substituted Nitro Compounds  
*S. V. Vinogradov, M. V. Ulitin, and O. V. Lefedova* 1937
- Sorption Kinetics Equations for Biporous Media under Locally Nonequilibrium Conditions  
*I. I. Abarzhi* 1943
- Ozone Influence on Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Zeolite Catalysts  
*L. V. Sabitova, V. A. Voblikova, L. N. Burenkova, A. N. Kharlanov, D. P. Ufimkin, and V. V. Lunin* 1949
- Kinetics of Activation Processes and Concentration of Active Particles in Mixtures of Argon, Oxygen, and Ozone  
*V. V. Zaitsev and A. V. Mashkov* 1954
- EPR and NMR Studies of Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> and BiCuVOX<sub>x</sub> Catalysts in the Oxidized and Reduced Forms  
*E. A. Zhilinskaya, F. Delmaire, A. Rivs, M. Rigole, R. Hubaut, and A. Aboukais* 1960
- The Catalytic Properties of New Complex Zirconium and Iron Orthophosphates  
*A. I. Orlova, V. I. Pet'kov, S. G. Gul'yanova, M. M. Ermilova, S. N. Ienealem, O. K. Samuilova, T. K. Chekhlova, and V. M. Gryaznov* 1965
- 

### PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Equations Relating the Excess Thermodynamic Functions of Binary Aqueous Solutions of Hydrophilic Nonelectrolytes with the Numbers of Nonstoichiometric Hydration  
*A. M. Rudakov and V. V. Sergievskii* 1968
- Effect of Structural Ordering on the Physicochemical Properties of Oils  
*R. S. Kashaev* 1972
- Activities of the Components in the Chloroauric Acid–Perchloric Acid–Water System  
*I. V. Mironov, N. P. Sokolova, and E. V. Makotchenko* 1977
- Liquid–Liquid Coexistence Curves with Noncrossing Regions of Unmixing  
*S. V. Kazakov and N. I. Chernova* 1983

Hydroxyphenoxylation of Phosphine by 1,4-Benzoquinone in the Presence of Hg(II) Chloride  
*Ya. A. Dorfman<sup>†</sup>, G. S. Polimbetova, M. M. Aleshkova, and A. K. Borangazieva* 1986

---

### STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- The Vibrational Spectra of Phosphine and Arsine in the Liquid State  
*Sh. Sh. Nabiev and P. G. Sennikov* 1994
- On the Theory of Dissipative Interaction between Chromophores in a Bichromophore Molecule  
*V. A. Morozov* 1999
- Potential Functions of Inversion of Carbonyl Compound Molecules in the Lower Excited Electronic States  
*I. A. Godunov, A. V. Abramnikov, and A. V. Kudich* 2004
- Taking into Account Anharmonic Vibrations in Calculations of Gas Thermodynamic Functions  
*A. V. Tulub and D. S. Yakovlev* 2011
- High-Temperature Degradation of the Polar Phase of Bismuth Tellurite  
*K. V. Domoratskii, E. F. Dudnik, V. V. Zhurov, S. A. Ivanov, V. F. Katkov, L. Ya. Sadovskaya, S. Yu. Stefanovich, and V. A. Dolgikh* 2018
- 

### PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- Properties of Titanium-Containing Silicas and the Specific Features of the State of Water on their Surfaces  
*V. N. Pak, I. Yu. Tikhomirova, T. M. Burkat, and B. I. Lobov* 2024
- Chromatographic Behavior of Silica Gel Modified with Copper, Nickel, and Europium Chelates  
*Yu. G. Slizhov, M. A. Gavrilenko, and A. A. Borbolin* 2029
- An IR Spectroscopy Study of Surface Structure Changes during Transformation of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
*V. I. Lygin* 2034
- Adsorption of a Binary Mixture of CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> on NaX Zeolite  
*E. A. Ustinov* 2038
- A Gas Chromatography Study of the Thermodynamic Characteristics of Adsorption of Some Spiro Compounds on Graphitized Thermal Carbon Black  
*V. I. Nazarova and K. D. Shcherbakova* 2044
- 

### PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

- A Gas-Chromatographic Study of Porous Amine-containing Methacrylic Polymers  
*O. V. Afanas'eva, N. P. Platonov, A. V. Sharapov, and J. Hradil* 2048
- Thermodynamic Efficiencies of the Craig Extraction Method and Ideal Nonequilibrium Chromatography  
*V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov* 2053
- 

### PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

- Photovoltaic Activity of Films Prepared from Extracoordinated Tetrapyrrole Compounds  
*V. A. Ilatovskii, G. P. Shaposhnikov, I. B. Dmitriev, V. M. Rudakov, and G. G. Komissarov* 2058
- 

### BIOPHYSICAL CHEMISTRY

- Morphology of DNA-Surfactant Complexes after Their Passing through the Water-Chloroform Interface as Studied by Atomic Force Microscopy  
*A. S. Andreeva, M. O. Gallyamov, O. A. Pyshkina, V. G. Sergeev, and I. V. Yaminskii* 2062
- Sorption of the Lysozyme and Cytochrome *c* Proteins on KMDM-6-5 Carboxylic Cationite  
*A. T. Melenevskii, E. B. Chizhova, and K. P. Papukova* 2068
-

## OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Effect of Stoichiometry of Chemical Reactions on the Limiting Extent  
of Conversion of Reactants in Binary Systems

*V. S. Smorodinov*

2072

Prediction of Gelatination on the Basis of Conductivity Measurements in an Epoxyamine Model System

*G. F. Novikov and A. V. Chukalin*

2075

Morphological Self-Similarity of Dissipative Structures of Various Levels in Aerosols

*I. V. Melikhov, N. B. Mikheev, S. A. Kulyukhin, and E. D. Kozlovskaya*

2079

---

## SHORT COMMUNICATIONS

Effect of Substituents on the Mesomorphism of Acetylene Compounds

*Z. M. Muldakhmetov, M. E. Agel'menev, and E. S. Sovetov*

2085

Phase Equilibria in the Ce–Mn–O System in Air

*L. B. Vedmid', V. F. Balakirev, E. B. Gorbunov, O. M. Fedorova, and Yu. V. Golikov*

2087

Effect of Magnetic Field on Micellation and Coagulation of Barium Sulfate in Aqueous Solutions

*B. A. Baran*

2089

---

## DISCUSSIONS

On Possibility of Superheating of Natural Gas Hydrates  
and Other Hydrogen-Containing Crystalline Structures

*V. A. Istomin*

2091

---

## CHRONICLE

To Centenary of Professor S.V. Gorbachev

2096

---

---

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.7:669-154.018:539.213

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКИХ,  
АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Ni–Zr

© 1999 г. А. А. Турчанин\*, И. А. Томилин\*, М. А. Турчанин\*\*,  
И. В. Белоколенко\*\*, П. Г. Агравал\*\*

\* Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет)

\*\* Донбасская государственная машиностроительная академия, Краматорск

Поступила в редакцию 26.05.98 г.

Методом высокотемпературной изопериболической калориметрии изучены энтальпии образования жидких и аморфных сплавов в системе Ni–Zr. Энтальпия смешения жидких сплавов измерена в концентрационном интервале  $x_{Zr} = 0-0.63$  при  $T = 1873$  К. Энтальпии образования аморфных сплавов из чистых кристаллических элементов при 298 К измерены для сплавов составов  $Ni_{0.67}Zr_{0.33}$ ,  $Ni_{0.40}Zr_{0.60}$ ,  $Ni_{0.33}Zr_{0.67}$ . На основании полученных в настоящей работе данных о теплоте растворения при бесконечном разбавлении в чистом Al чистых кристаллических Ni и Zr произведено уточнение опубликованных ранее значений энтальпий образования аморфных сплавов  $Ni_{0.65}Zr_{0.35}$ ,  $Ni_{0.35}Zr_{0.65}$ ,  $Ni_{0.25}Zr_{0.75}$  и интерметаллических соединений  $Ni_5Zr$ ,  $Ni_7Zr_2$ ,  $Ni_{10}Zr_7$ ,  $NiZr$ ,  $NiZr_2$ . На основании полученных в настоящей работе и имеющихся в литературе данных об энтальпии смешения жидких сплавов при 1740, 1963 и 2270 К проведено моделирование температурно-концентрационного хода этого свойства по теории идеальных ассоциированных растворов. Рассчитана средняя избыточная теплоемкость жидких переохлажденных сплавов, соответствующих составам конгруэнтно плавящихся интерметаллидов NiZr и NiZr<sub>2</sub>. Сделаны выводы о причинах, ведущих к легкой стеклообразующей способности, наблюдаемой в данной системе.

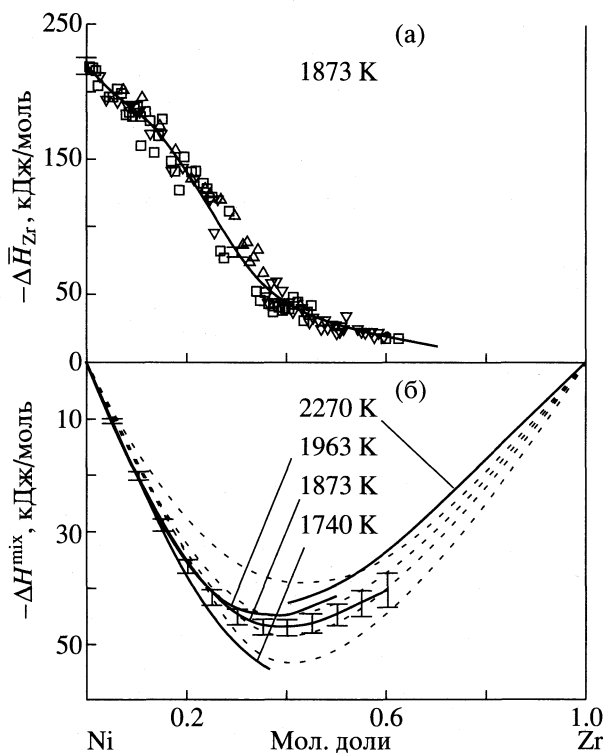
Одной из основных причин, ведущих к образованию аморфных фаз при быстрой закалке металлических расплавов, является особый характер взаимодействия между компонентами жидкого раствора. Мерой такого взаимодействия могут служить термодинамические свойства конкурирующих фаз: жидкой, аморфной и кристаллических. Однако на сегодняшний день термодинамические свойства аморфообразующих систем, и, в частности, энтальпии образования фаз, которые являются интегральными характеристиками межчастичного взаимодействия компонентов в различных агрегатных состояниях, исследованы недостаточно.

По сравнению со многими двойными системами переходных металлов жидкие сплавы системы Ni–Zr могут быть переведены в аморфное состояние методом быстрой закалки в широком концентрационном интервале от 10 до 78 ат. % Zr [1]. Сильная склонность данной системы к аморфизации делает ее одной из базовых систем для получения массивных аморфных сплавов. Например, сплав  $Zr_{65}Al_{17.5}Ni_{10}Cu_{7.5}$  при закалке расплава, находящегося в кварцевой трубке, в воду со скоростью охлаждения до 1.5 К/с получается полностью аморфным в виде стержня диаметром 16 мм и длиной 150 мм [2]. С этой точки зрения несомненный интерес представляет изучение и сопоставление энтальпий образования существующих в этой системе фаз.

В настоящей работе прямыми калориметрическими измерениями были определены энтальпии образования жидких и аморфных сплавов системы Ni–Zr. Измеренное значение теплоты растворения чистого кристаллического циркония в жидком алюминии при бесконечном разбавлении позволило уточнить данные о стандартных энтальпиях образования кристаллических фаз системы Ni–Zr. На основании полученных в данном исследовании и опубликованных ранее в [3–5] экспериментальных результатов о теплоте смешения жидких сплавов в системе Ni–Zr, с привлечением формализма теории идеальных ассоциированных растворов, рассчитана температурно-концентрационная зависимость теплоты смешения и состава идеального ассоциированного раствора, что позволило установить корреляцию между составом идеального ассоциированного раствора и шириной интервала аморфизации быстрозакаленных сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение энтальпии образования жидких сплавов проводили с использованием высокотемпературного изопериболического калориметра [6] при 1873 К. Опыт состоял в последовательном введении в находящийся в калориметрической ячейке тигель с жидким никелем небольших доба-



**Рис. 1.** а – Парциальная энтальпия смешения циркония с никелем при температуре 1873 К. Различные символы соответствуют различным сериям измерений, доверительный интервал представляет собой двойное среднеквадратичное отклонение. б – Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные в рамках ТИАР (пунктирные линии) значения интегральной мольной энтальпии смешения в системе Ni–Zr при 1740 К [3], 1873 К [н.р.], 1963 К [4] и 2270 К [5].

вок циркония и регистрации возникающего при их растворении теплообмена между тиглем и термостатированным блоком калориметра. В работе использовали тигли из  $ZrO_2$ , внутренние стенки которых были футерованы  $Y_2O_3$ . Методика проведения эксперимента и расчета парциальной энтальпии компонентов подробно была описана ранее в [6, 7]. Поскольку температура опытов была ниже температуры плавления циркония, для него в качестве стандартного принимали жидкое переохлажденное до температуры эксперимента состояние.

Энтальпию образования аморфных сплавов определяли методом калориметрии растворения в жидком алюминии при 1023 К на калориметре типа Кальве, конструкция которого детально описана в [8]. Методика проведения эксперимента и методика расчета энтальпий образования аморфных фаз по теплотам их растворения и теплотам растворения чистых компонентов при бесконечном разбавлении подробно описаны в [9, 10]. Следует отметить, что во всех измерениях концентрационная зависимость теплоты растворения не была обнаружена, поэтому теплоты рас-

творения при бесконечном разбавлении были рассчитаны как среднее в соответствующих сериях измерений.

В работе использовали электролитический никель (99.99%), иодидный цирконий (99.98%) и алюминий высокой чистоты (99.99%). Аморфные сплавы были получены методом спиннингования из расплава, после чего их аморфное состояние было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

Все необходимые для проведения расчетов данные о термодинамических свойствах чистых компонентов были взяты из [11, 12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

**Жидкие сплавы.** Концентрационная зависимость парциальной энтальпии растворения циркония в никеле была изучена в интервале составов  $x_{Zr} = 0-0.63$  при  $T = 1873$  К. Совокупность полученных в трех независимых сериях экспериментов значений представлена на рис. 1а. Аппроксимация полученных результатов в виде  $\alpha_{Zr}$ -функции ( $\alpha_{Zr} = \Delta \bar{H}_{Zr} (1 - x_{Zr})^{-2}$ ) позволила получить уравнения концентрационной зависимости парциальной ( $\Delta \bar{H}_{Zr}$ ) и интегральной энтальпии ( $\Delta H$ ) для исследованного интервала составов (кДж/моль)

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{Zr} = & (1 - x_{Zr})^2 (-221.87 + 321.58x_{Zr} - \\ & - 8559.31x_{Zr}^2 + 59943.25x_{Zr}^3 - 154683.5x_{Zr}^4 + \\ & + 170988.6x_{Zr}^5 - 68884.68x_{Zr}^6), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta H = & x_{Zr}(1 - x_{Zr})(-221.91 + 167.46x_{Zr} - \\ & - 2895.66x_{Zr}^2 + 14969.69x_{Zr}^3 - 30311.97x_{Zr}^4 + \\ & + 27042.58x_{Zr}^5 - 8829.41x_{Zr}^6). \end{aligned} \quad (2)$$

Рассчитанные для округленных составов значения парциальной энтальпии компонентов и энтальпии образования сплава с доверительными интервалами при уровне значимости 0.95 приведены в табл. 1. Методика нахождения аппроксимирующих функций (1) и (2), а также оценки погрешностей подробно описаны в [6, 7]. Первая энтальпия смешения для циркония составила  $-221.9 \pm 9.5$  кДж/моль. Интегральная энтальпия смешения компонентов достигает минимального значения  $-46.9 \pm 1.47$  кДж/моль при  $x_{Zr} = 0.38$ . На рис. 1б совместно с полученными в настоящей работе представлены данные об интегральной энтальпии смешения калориметрических исследований [3–5], выполненных при температурах 1740, 1963 и 2270 К соответственно. Как видно из рисунка, теплоты образования расплавов Ni–Zr обнаруживают температурную зависимость, а именно: с ростом температуры жидкие сплавы

образуются с меньшим тепловыделением. Минимум интегральной энтальпии смешения смещен в область сплавов, богатых никелем. Этой области, от ~15 до 50 ат. % Zr, на диаграмме состояния [13] соответствует наличие большей части интерметаллических соединений. В работе [5] из расчета избыточной теплоемкости жидких сплавов Ni–Zr при 1740, 1963 и 2270 К показано, что, по-видимому, данные [3] смещены в область более экзотермических значений, чем можно ожидать из всей совокупности результатов. Причиной этого может быть возникновение взаимодействия между исследуемым расплавом и материалом тигля (алундом) [3], которое могло привести к дополнительному тепловому эффекту.

**Аморфные сплавы.** Определение энтальпии образования твердых веществ методом калориметрии растворов требует достоверной информации о теплоте растворения этих соединений и чистых металлов, их составляющих, в металле-растворителе при бесконечном разбавлении. Это следует из уравнения

$$\Delta_f H_{298}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zr}_x^{\text{am}}) = (1-x)Q_{298}^{\infty}(\text{Ni}) + xQ_{298}^{\infty}(\text{Zr}) - Q_{298}^{\infty}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zr}_x^{\text{am}}), \quad (3)$$

где  $\Delta_f H_{298}$  – энтальпия образования соединения при стандартных термодинамических условиях, кДж/моль;  $Q_{298}^{\infty}$  – мольная теплота растворения образцов, термостатированных при стандартных термодинамических условиях, в жидком алюминии при бесконечном разбавлении при температуре растворения  $T_s$  в кДж/моль;  $x$  – мольная доля циркония.

Измеренное ранее [9] значение теплоты растворения циркония при бесконечном разбавлении в жидком алюминии вносило наибольшую величину в ошибку определения энтальпии образования аморфных сплавов системы Ni–Zr, поэтому в настоящей работе было проведено его уточнение. С этой целью были выполнены три серии измерений, в каждой из которых величину теплоты растворения определяли для 10–14 образцов циркония. Полученное значение для первой энтальпии смешения Zr с жидким Al  $\Delta \bar{H}_{\text{Zr}}^{\infty}$  вместе с имеющимися литературными данными приведено в табл. 2. Следует отметить, что эта величина имеет более отрицательное значение, чем в работах [9, 14, 15]. Такое расхождение, очевидно, связано не с систематическими ошибками в настоящей работе и работах [14, 15], обусловленными различием в конструкциях калориметров и методиках, поскольку результаты определения первой энтальпии смешения других чистых металлов (Ni и Cu) с жидким алюминием [14, 16, 17], полученные на калориметре, использованном в настоящей работе, и на калориметрах, использованных в рабо-

**Таблица 1.** Интегральные и парциальные энтальпии смешения (кДж/моль) жидких сплавов Ni–Zr при 1873 К

$x_{\text{Zr}}$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Zr}}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Ni}}$
0.0	0	221.9 ± 9.5	0
0.1	20.0 ± 0.8	185.6 ± 7.3	1.6 ± 0.1
0.2	36.0 ± 1.2	139.2 ± 4.8	10.2 ± 0.3
0.3	45.0 ± 1.4	81.8 ± 3.3	29.7 ± 0.6
0.4	46.9 ± 1.5	42.3 ± 2.3	50.3 ± 1.0
0.5	44.6 ± 1.9	27.2 ± 1.9	62.0 ± 1.9
0.6	40.3 ± 3.0	20.4 ± 2.0	70.3 ± 4.5
0.7	31.5	–	–
0.8	22.0	–	–
0.9	11.2	–	–
1.0	0	–	–

Примечание. Ошибка измерения приведена как удвоенное среднеквадратичное отклонение. Значения без погрешностей получены на основании проведенных расчетов по теории ассоциированных растворов.

**Таблица 2.** Парциальная мольная энтальпия смешения чистого кристаллического циркония с жидким алюминием при бесконечном разбавлении при температуре  $T_s$  по данным разных авторов

$T_s$ , К	Число измерений	$\Delta \bar{H}_{\text{Zr}}^{\infty}$ , кДж/моль
1022	36	258.2 ± 4.3 [н. р.]
984	9	233.8 ± 1.1 [14]
1026	9	239.2 ± 8.5 [9]
1100	12	224.6 ± 4.9 [15]

тах [14, 15], практически совпадают, а с особенностями изучаемого материала, а именно циркония. Это может быть связано со следующим. Так как цирконий является хорошим гетером кислорода, то нельзя исключать возможность того, что в образцах циркония может находиться некоторое количество растворенного кислорода или что на поверхности образцов находится какое-то количество оксида циркония. Проведенный оценочный расчет показал, что наличие кислорода в образцах циркония ведет к более эндотермическому значению теплоты его растворения в жидком алюминии. Кроме того, поскольку цирконий является тугоплавким металлом, то возникает экспериментальная трудность, связанная с точной фиксацией конца калориметрических кривых вследствие их размытости. Преждевременная фиксация конца растворения также ведет к более эндотермическим значениям теплоты растворения циркония. Так как все перечисленные выше возможности в настоящем исследовании были сведены к минимуму, а в работах [14, 15] они не обсуждаются, то

**Таблица 3.** Экспериментальные значения теплот растворения ( $Q_{298}^{\infty}$ ) чистых кристаллических металлов, аморфных сплавов (а) и интерметаллических соединений (с) в жидком алюминии при температуре  $T_s$ , а также экспериментальные значения энтальпий образования соединений из чистых кристаллических веществ ( $\Delta_f H_{298}$ ) при 298 К

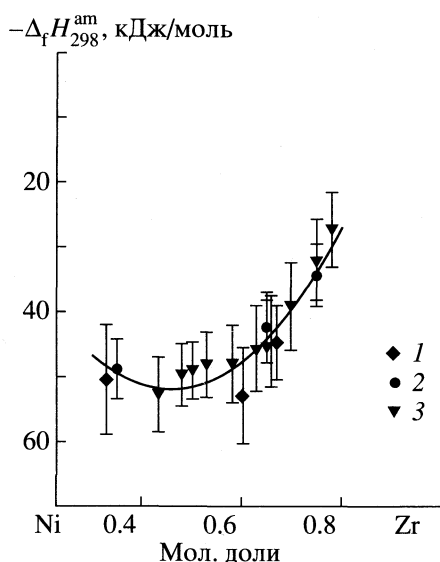
Материал	$T_s$ , К	Мольная доля, $x \times 10^3$	Число измерений	$-Q_{298}^{\infty}$ , кДж/моль	$-\Delta_f H_{298}$ , кДж/моль
Ni	1023	$x_{Ni} < 6.10$	8	$109.1 \pm 4.1$ [н. р.]	–
Zr	1022	$x_{Zr} < 5.49$	36	$235.0 \pm 4.3$ [н. р.]	–
Ni <sub>5</sub> Zr (с)	992	–	5	$98.9 \pm 6.3$ [14]	$31.1 \pm 7.4$
Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub> (с)	996	–	8	$93.1 \pm 1.0$ [14]	$44.1 \pm 4.2$
Ni <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> (с)	1000	–	13	$104.4 \pm 4.5$ [14]	$57.3 \pm 6.1$
NiZr (с)	992	–	8	$116.5 \pm 1.3$ [14]	$56.5 \pm 4.4$
NiZr <sub>2</sub> (с)	998	–	12	$143.2 \pm 5.9$ [14]	$51.2 \pm 7.2$
Ni <sub>0.67</sub> Zr <sub>0.33</sub> (а)	1023	$x_{Zr} < 3.15$	7	$100.3 \pm 7.4$ [н. р.]	$50.3 \pm 8.4$
Ni <sub>0.65</sub> Zr <sub>0.35</sub> (а)	984	–	5	$105.4 \pm 2.0$ [14]	$48.8 \pm 4.6$
Ni <sub>0.40</sub> Zr <sub>0.60</sub> (а)	1039	$x_{Zr} < 1.71$	5	$131.8 \pm 6.3$ [н. р.]	$52.8 \pm 7.5$
Ni <sub>0.35</sub> Zr <sub>0.65</sub> (а)	984	–	5	$149.6 \pm 3.3$ [14]	$42.3 \pm 5.4$
Ni <sub>0.33</sub> Zr <sub>0.67</sub> (а)	1026	$x_{Zr} < 1.30$	5	$149.7 \pm 3.9$ [н. р.]	$44.7 \pm 5.7$
Ni <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> (а)	979	–	10	$170.2 \pm 2.4$ [14]	$34.3 \pm 4.9$

полученному в настоящей работе значению  $\Delta \bar{H}_{Zr}^{\infty}$  и было отдано предпочтение при проведении дальнейших расчетов (табл. 3).

Величины энтальпии образования аморфных сплавов Ni<sub>0.67</sub>Zr<sub>0.33</sub>, Ni<sub>0.40</sub>Zr<sub>0.60</sub>, Ni<sub>0.33</sub>Zr<sub>0.67</sub>, определенные в настоящей работе, представлены в табл. 3, в которой приведены также значения эн-

тальпий образования аморфных сплавов Ni<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>, Ni<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.65</sub>, Ni<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub> и интерметаллических соединений Ni<sub>5</sub>Zr, Ni<sub>7</sub>Zr<sub>2</sub>, Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>, NiZr, NiZr<sub>2</sub>, рассчитанные по данным о теплоте их растворения [14] и полученным в настоящем исследовании данным о теплоте растворения чистых металлов.

Энтальпия образования аморфного сплава из кристаллических чистых компонентов может быть рассчитана как разность между энтальпией образования кристаллического соединения соответствующего состава ( $\Delta_f H$ ) и энтальпией кристаллизации этого аморфного сплава ( $\Delta H^{cr}$ ) [18]. Рисунок 2 показывает хорошую согласованность между экспериментально полученными значениями энтальпии образования аморфных сплавов системы Ni–Zr и рассчитанными указанным выше способом с использованием данных об энтальпии кристаллизации аморфных сплавов, полученных в [14]. Представленные на рис. 2 результаты были совместно обработаны по методу наименьших квадратов, что позволило описать концентрационную зависимость энтальпии образования (кДж/моль) аморфных сплавов ( $\Delta_f H_{298}(Ni_{1-x}Zr_x^{am})$ ) в интервале  $0.3 < x_{Zr} < 0.8$  уравнением



**Рис. 2.** Энтальпия образования аморфных сплавов системы Ni–Zr из чистых кристаллических компонентов при 298 К: 1 — настоящая работа; 2 — расчет по данным [14] (см. текст); 3 — расчет по теплоте кристаллизации (см. текст).

$$\Delta_f H_{298}(Ni_{1-x}Zr_x^{am}) = -7.46 - 193.97x_{Zr} + 211.87x_{Zr}^2 \quad (4)$$



ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 совместно представлены полученные в настоящей работе энthalпии образования жидких, аморфных и кристаллических сплавов системы Ni–Zr. Их значения близки как по абсолютным величинам, так и по характеру концентрационной зависимости и свидетельствуют о сильном химическом взаимодействии компонентов в конденсированных фазах. Большая энергия взаимодействия между компонентами должна приводить к отклонению от беспорядочного распределения атомов в растворе и к образованию группировок с преимущественным соседством разноразных атомов, т.е. к образованию ассоциатов, или, как их иногда называют, кластеров. Образование таких ассоциатов, или кластеров, лучше всего описывает теория ассоциированных растворов. Одно из преимуществ этой теории заключается в том, что она позволяет успешно воспроизводить такую характерную особенность стеклющихся расплавов, как увеличение теплоемкости с понижением температуры [19].

В теории идеального ассоциированного раствора (ТИАР) предполагается, что отрицательное отклонение свойств раствора А–В от идеальности связано с образованием в нем ассоциатов типа  $A_iB_j$ . Число, состав, энthalпия  $\Delta H_m^{ass}$  и энтропия  $\Delta S_m^{ass}$  образования ассоциатов являются параметрами модели, описывающей температурно-концентрационную зависимость термодинамических свойств системы. Если предположить, что в двухкомпонентном расплаве образуется  $N$  ассоциатов, параметры модели могут быть найдены как решение системы  $N + 4$  уравнений (5)–(9) [20, 21], из которых уравнение (5) представляет собой запись константы равновесия для конкретного ассоциата; уравнения (6)–(8) – балансовые уравнения, связывающие мольные доли ассоциатов с мольными долями компонентов; (9) – выражение, связывающее измеренную энthalпию смешения с энthalпиями образования ассоциатов:

$$x_{ass_m} = \exp(\Delta S_m^{ass}/R - \Delta H_m^{ass}/RT) x_{A_1}^{i_m} x_{B_1}^{j_m}, \quad (5)$$

$$x_{A_1} = x_A \left[ 1 + \sum_{m=1}^N (i_m - j_m - 1) x_{ass_m} \right] - \sum_{m=1}^N i_m x_{ass_m}, \quad (6)$$

$$x_{B_1} = x_B \left[ 1 + \sum_{m=1}^N (i_m - j_m - 1) x_{ass_m} \right] - \sum_{m=1}^N j_m x_{ass_m}, \quad (7)$$

$$1 = x_{A_1} + x_{B_1} + \sum_{m=1}^N x_{ass_m}, \quad (8)$$

$$\Delta H = \sum_{m=1}^N \Delta H_m^{ass} x_{ass_m} \left[ 1 + \sum_{m=1}^N (i_m + j_m - 1) x_{ass_m} \right], \quad (9)$$

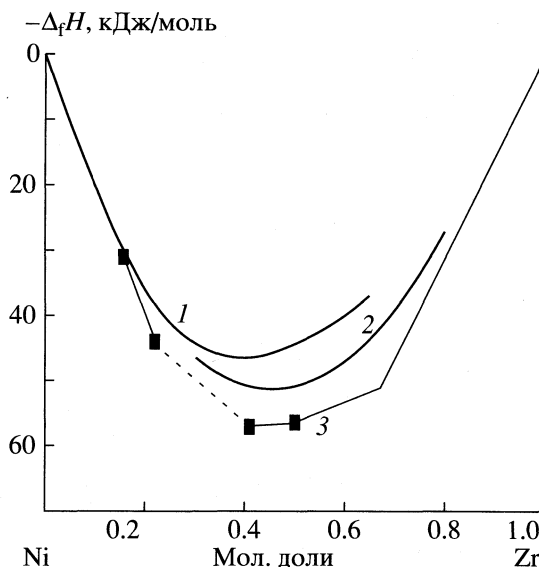


Рис. 3. Энthalпии образования жидких сплавов при 1873 К (1), аморфных сплавов при 298 К (2) и интерметаллических соединений (3) при 298 К системы Ni–Zr.

где  $N$  – число принятых к рассмотрению ассоциатов;  $x_A, x_B$  – мольные доли компонентов в исходном расплаве;  $x_{A_1}, x_{B_1}$  – мольные доли мономеров в ассоциированном растворе;  $x_{ass_m}$  – мольные доли  $m$ -го ассоциата в ассоциированном растворе;  $\Delta S_m^{ass}$  – энтропия образования  $m$ -го ассоциата;  $\Delta H_m^{ass}$  – энthalпия образования  $m$ -го ассоциата;  $T$  – температура расплава;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Таким образом, для двухкомпонентного сплава при образовании  $N$  ассоциатов имеется  $N + 4$  уравнения, содержащих  $3N + 2$  неизвестных. Очевидно, что для нахождения параметров модели  $\Delta S_m^{ass}$  и  $\Delta H_m^{ass}$  минимально необходимое число опорных точек  $L$  (значений энthalпии смешения для различных составов сплава) должно быть равно  $N$ . В этом случае параметры модели  $\Delta S_m^{ass}$  и  $\Delta H_m^{ass}$  находят путем решения системы из  $L \times (N + 4)$  уравнений типа (5)–(9). Обычно использованное в расчетах число опорных точек удовлетворяло условию  $N \leq L \leq 3N$ .

Решение данной системы должно удовлетворять ряду дополнительных условий, налагаемых физической картиной взаимодействия в расплавах:

$$0 < x < 1,$$

$$\Delta H_m^{ass} < 0,$$

$$\Delta S_m^{ass} < 0.$$

**Таблица 4.** Параметры модели ИАР, описывающей температурно-концентрационную зависимость термодинамических функций смешения в системе Ni–Zr

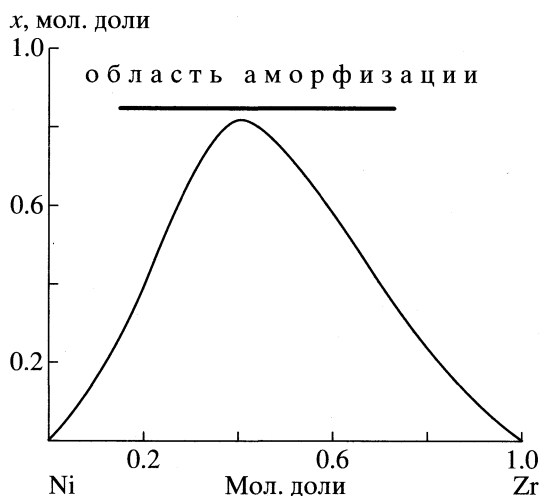
Ассоциат	$-\Delta H^{\text{ass}}$ , кДж/моль	$-\Delta S^{\text{ass}}$ , Дж/(моль К)
NiZr	147.96	65.89
Ni <sub>2</sub> Zr	181.21	69.98
Ni <sub>4</sub> Zr	176.80	65.04

При решении системы уравнений вида  $f_q(X) = 0$ ,  $q = 1 \dots n$ , где  $n$  – число уравнений,  $X$  – массив неизвестных размерностью  $p$ , учет дополнительных условий ( $x_{q_n} \leq x_q \leq x_{q_n}$ ) осуществляется модифицированием целевой функции  $f(X) = \sum_{q=1}^n f_q^2(X)$  функциями-ограничениями. В использованном методе Фиакко и Мак-Кормика [22] в качестве минимизируемой берется обобщенная функция

$$F(X, \tau) = \frac{1}{\tau} \sum_{q=1}^n f_q^2(X) + \tau \sum_{q=1}^p \frac{1}{x_{q_n} - x_q} + \tau \sum_{q=1}^p \frac{1}{x_q - x_{q_n}},$$

где  $\tau$  – коэффициент штрафа. Минимизация функции  $F(X, \tau)$  при монотонно уменьшающихся значениях  $\tau$  в настоящей работе выполнялась методом Хука–Дживса [22].

При выборе числа и состава ассоциатов принято руководствоваться характером концентрационных зависимостей термодинамических свойств и видом диаграммы состояния соответствующей



**Рис. 4.** Суммарная мольная доля ассоциатов в составе ИАР, рассчитанная для составов и температур, соответствующих линии ликвидус на диаграмме состояния системы Ni–Zr.

системы. Расположение минимума интегральной энтальпии смешения системы Ni–Zr в области сплавов, богатых никелем (рис. 16), и наличие на диаграмме состояния [13] в этом концентрационном интервале большого числа интерметаллических фаз позволили предположить образование в расплаве ассоциатов близкого к ним состава.

Для сопоставления корректности гипотез о существовании в расплавах ассоциатов того или иного состава было проведено моделирование энтальпий смешения в системе Ni–Zr при температуре 1873 К для различных наборов (более 30 вариантов из двух или трех ассоциатов) ассоциатов и представление в виде концентрационной зависимости относительной погрешности моделирования. Лучшим считался тот набор ассоциатов, который позволяет добиться не только наиболее полного соответствия между расчетными и экспериментальными величинами, но и обеспечивать равномерное распределение погрешностей моделирования по всему концентрационному интервалу. Таким являлся набор ассоциатов Ni<sub>4</sub>Zr, Ni<sub>2</sub>Zr и NiZr.

В качестве опорных точек для построения модели термодинамических свойств расплавов Ni–Zr были использованы значения интегральной энтальпии смешения при 1873, 1963 и 2270 К, представленные на рис. 16. Численные значения параметров модели, найденные путем решения указанной выше системы уравнений, представлены в табл. 4. Как следует из рис. 16, рассчитанные в рамках теории идеальных ассоциированных растворов значения энтальпий смешения описывают температурно-концентрационный ход этой величины с погрешностью, близкой к экспериментальной. Полученные в результате расчета значения энтальпии смешения при 1740 К имеют менее экзотермические значения, чем экспериментальные значения [3] при той же температуре. Это согласуется со сделанными в [5] выводами об их неточности. Экстраполированные на неизученную область составов значения интегральной энтальпии смешения при температуре 1873 К приведены в табл. 1.

Несомненный интерес представляет анализ состава идеального ассоциированного раствора. На рис. 4 представлена концентрационная зависимость суммарной мольной доли ассоциатов, рассчитанная для жидких сплавов системы Ni–Zr, для составов и температур, соответствующих линии ликвидус на равновесной диаграмме состояния [13]. Здесь же показана область, где, по данным [1], образуются в этой системе аморфные сплавы при быстрой закалке. Аморфизация наблюдается в той области составов, где для жидких сплавов при температуре ликвидус суммарная мольная доля ассоциатов составляет не менее 0.30–0.40. Это хорошо согласуется с результатами работы [23],

где для ряда других двойных систем с сильным химическим взаимодействием компонентов была найдена корреляция между составом идеального ассоциированного раствора жидких сплавов и интервалом аморфизации в этих системах. На наличие композиционного ближнего упорядочения в аморфных сплавах Ni-Zr и его связь с термической стабильностью этих сплавов указывают результаты работы [24]. В работе [25] методом аномального рассеяния рентгеновских лучей и рассеяния нейтронов с изотопной заменой установлено значительное сокращение парциального расстояния  $r_{\text{Ni-Zr}}$  для сплава  $\text{Ni}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}$ , что также является подтверждением наличия композиционного ближнего упорядочения в аморфных сплавах Ni-Zr.

Таким образом, именно сильное химическое взаимодействие компонентов расплава может обуславливать способность сплавов Ni-Zr к аморфизации в широком концентрационном интервале. Это связано с тем, что в переохлажденном расплаве стадии образования критических зародышей и роста кристаллической фазы должно предшествовать разрушение уже имеющихся структурных образований сильно взаимодействующих компонентов.

Наиболее чувствительным термодинамическим свойством к возникновению любого рода структурных образований в конденсированных фазах является теплоемкость. Поэтому по методике, предложенной в [26], была проведена оценка избыточной теплоемкости жидких переохлажденных расплавов Ni-Zr, соответствующих составам конгруэнтно плавящихся интерметаллидов. Очевидно, что значения энтальпии образования интерметаллида  $\Delta_f H$  при температуре его плавления  $T_m$  и энтальпии плавления интерметаллида  $\Delta H_m$  могут быть связаны с величиной энтальпии смешения,  $\Delta H^{\text{mix}}$ , соответствующего по составу жидкого сплава при температуре  $T_m$  по следующему уравнению:

$$\Delta H^{\text{mix}}(x_{\text{Zr}}, T_m) = \Delta_f H(x_{\text{Zr}}, T_m) + \Delta H_m(x_{\text{Zr}}, T_m) - x_{\text{Zr}}\Delta H_m(\text{Zr}, T_m) - (1 - x_{\text{Zr}})\Delta H_m(\text{Ni}, T_m), \quad (10)$$

где  $\Delta H_m(\text{Zr}, T_m)$  и  $\Delta H_m(\text{Ni}, T_m)$  – энтальпии плавления чистых элементов при температуре  $T_m$ . Значения интегральной энтальпии смешения расплавов, соответствующие составам интерметаллических соединений при температурах их плавления, были получены с использованием модели ассоциированных растворов. Они составили  $-39.3$  кДж/моль для  $x_{\text{Zr}} = 0.67$  при  $T = 1393$  К и  $-57.6$  кДж/моль для  $x_{\text{Zr}} = 0.50$  при  $T = 1533$  К. Значения энтальпий образования интерметаллических соединений были приведены к температурам их плавления с использованием данных об их теплоемкости,  $C_{p,s}$  [27]. По экспериментальным данным о  $\Delta H^{\text{cr}}$ ,  $T^{\text{cr}}$ ,  $\Delta H^{\text{m}}$ ,

$T^{\text{m}}$  и  $C_{p,s}$  можно рассчитать теплоемкость переохлажденного жидкого сплава:

$$-\Delta H^{\text{cr}}(x_{\text{Zr}}) = \Delta H^{\text{m}}(x) - \Delta H^*, \quad (11)$$

$$\Delta H^* = \int_{T^{\text{cr}}}^{T_m} (C_{p,l}(x, T) - C_{p,s}(x, T)) dT,$$

где  $C_{p,l}$  – теплоемкость переохлажденного жидкого сплава. Учитывая, что

$$C_{p,l}(x_{\text{Zr}}, T) = x_{\text{Zr}}C_{p,l}(\text{Zr}, T) + (1 - x_{\text{Zr}})C_{p,l}(\text{Ni}, T) + \Delta C_p(x_{\text{Zr}}, T), \quad (12)$$

можно оценить среднюю избыточную теплоемкость переохлажденного жидкого сплава в интервале равновесной температуры плавления интерметаллического соединения и температуры кристаллизации соответствующего по составу аморфного сплава. Для  $\text{Ni}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}$  ( $T^{\text{m}} = 1533$  К,  $T^{\text{cr}} = 750$  К) она составила  $\sim 12$  Дж/(моль К), а для  $\text{Ni}_{0.33}\text{Zr}_{0.67}$  ( $T^{\text{m}} = 1393$  К,  $T^{\text{cr}} = 863$  К)  $\sim 41$  Дж/(моль К). Данные о  $\Delta H^{\text{cr}}$ ,  $T^{\text{cr}}$  были взяты из [14] и [24], а данные о  $T^{\text{m}}$  – из [13].

Следует отметить качественное согласие этих величин с подобными представлениями работ [19, 26]. Их авторы связывали увеличение теплоемкости расплавов при переохлаждении с существованием в жидкой фазе структурных неоднородностей, которые не приводят к образованию новых фаз в расплаве, но существенным образом влияют на его свойства.

Авторы А.А. Турчанин и И.А. Томилин выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансирование части данной работы (код проекта 97-03-33630а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buschow K.H.G., Beekmans N.M. // Phys. Rev. 1979. V. 19B. P. 3843.
2. Inoue A. // Mater. Sci. Forum. 1995. V. 179–181. P. 691–700.
3. Arpshofen I., Luck R., Predel B., Smith J.F. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. № 2. P. 141.
4. Сидоров У.Ю., Есин Ю.О., Гельд П.В. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 3. С. 9.
5. Rösner-Kuhn M., Qin J., Schaeffers K., Thiedemann U., Froberg M.G. // Internat. J. Thermophys. 1996. V. 17. P. 959.
6. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V. // J. Alloys Comp. 1996. V. 235. P. 128.
7. Николаенко И.В., Турчанин М.А., Баталин Г.И., Белобородова Е.А. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 8. С. 795.
8. Зубков А.А., Турчанин А.А., Томилин И.А. // Завод. лаб. (диагн. матер.). 1995. № 9. С. 34.

9. *Turchanin A.A., Tomilin I.A., Zubkov A.A.* // Mater. Sci. Forum. 1997. V. 235–238. P. 367.
10. *Турчанин А.А., Зубков А.А., Томилин И.А.* // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1997. № 3. С. 3.
11. *Gurvich L.V., Iorish N.S., Chehovskoi D.V., Yungman V.S.* // IVTANTHERMO-A. Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. Boca Raton: CRC Press Inc., 1993.
12. *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al.* // Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, ASM, Metals Park, OH, 1973.
13. *Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L.* // Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, OH, 1990, 2nd ed.
14. *Henaff M.P., Colinet C., Pusturel A., Buschow K.H.J.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. № 2. P. 307.
15. *Гомозов П.А., Засыпалов Ю.В., Могутнов Б.М.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1865.
16. *Zubkov A.A.* // J. Chem. Thermodynamics. 1994. V. 26. P. 1267.
17. *Ansara I., Pasturel A., Buschow K.H.J.* // Phys. Stat. Sol. 1982. V. 69A. P. 447.
18. *Predel B.* // Key Eng. Materials. 1990. V. 40–41. P. 17.
19. *Ефимов Ю.В., Варлимонт Г., Мухин Г.Г. и др.* Ме-тастабильные и неравновесные сплавы / Под ред. Ю.В. Ефимова. М.: Металлургия, 1988. С. 59.
20. *Мокриевич А.Г., Морачевский А.Г., Майорова Е.А.* // Журн. физ. химии. 1990. № 5. С. 981.
21. *Sommer F.* // Z. Metallkd. 1982. V. 73. № 2. S. 72.
22. *Фурунджиев Р.И.* Вычислительная техника и ее применение. М.: Высш. шк., 1985. 461 с.
23. *Турчанин М.А.* // Порошковая металлургия. 1997. № 5/6. С. 25.
24. *Buschow K.H.J.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1984. V. 14. P. 593.
25. *Бабанов Ю.А., Сидоренко А.Ф.* // Расплавы. 1995. № 3. С. 26.
26. *Sommer F., Choi D.K.* // Z. Metallkd. 1989. V. 80. № 4. S. 263.
27. *Smith J.F., Jiang Q., Luck R., Predel B.* // J. Phys. Equil. 1991. V. 12. № 5. P. 538.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 621.039

### ВАРИАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСНОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА В СИСТЕМЕ $\beta$ -PdH(D, T)<sub>x</sub>-H<sub>2</sub>

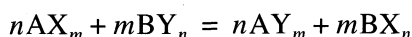
© 1999 г. А. Б. Сазонов, Э. П. Магомедбеков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 09.09.98 г.

На основе термодинамического вариационного принципа Боголюбова разработана простая модель, описывающая изотопное равновесие в системе изотопы водорода – гидрид палладия ( $\beta$ -фаза) и учитывающая ангармонизм колебаний атомов водорода в твердой фазе и парное взаимодействие их друг с другом. Продемонстрировано хорошее согласие рассчитанной температурной зависимости константы изотопного равновесия с экспериментальной.

В системах изотопы водорода (газовая фаза) – гидриды металлов или интерметаллических соединений (твердая фаза) наблюдаются значительные изотопные эффекты, связанные с термодинамической неравноценностью различных изотопных форм этих веществ. Количественной характеристикой такой неравноценности служит отношение сумм по состояниям (статистических сумм) различных изотопных модификаций одного и того же соединения  $Q_{AX}/Q_{AY}$  (X и Y – символы двух различных изотопов одного и того же элемента, в данном случае водорода). В связи с тем что это отношение различно для разных веществ, возможно протекание реакций изотопного обмена (что используется на практике для разделения изотопов) типа



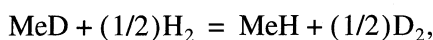
с константой равновесия

$$K = Q_{AY_m}^n Q_{BX_n}^m / Q_{AX_m}^n Q_{BY_n}^m, \quad (1)$$

характеризующей величину и направление термодинамического изотопного эффекта. Выражение (1) может быть переписано в виде

$$RT \ln K = n(F_{AX} - F_{AY}) + m(F_{BY} - F_{BX}), \quad (2)$$

где  $F$  – энергия Гельмгольца,  $T$  – абсолютная температура. Так, если в рассматриваемой системе с участием гидрида металла Me протекает реакция



для константы равновесия имеем

$$RT \ln K = (F_{\text{MeD}} - F_{\text{MeH}}) + (F_{\text{H}_2} - F_{\text{D}_2})/2. \quad (3)$$

(Отметим, что в данном случае  $K$  совпадает с коэффициентом разделения изотопов водорода  $\alpha^0$  при отношении их концентраций в системе, равном 1 [1]). Величина второго слагаемого в выражении (3) как функция температуры легко расчи-

тывается на основании спектральных данных [2]. Что касается первого слагаемого, то его поведение, разумеется, индивидуально для каждой конкретной гидридной системы.

Для множества изучавшихся (с точки зрения изотопного равновесия) гидридов металлов и интерметаллических соединений хорошее согласие температурной зависимости энергии Гельмгольца с экспериментальной дает однопараметрическая модель трехмерного гармонического осциллятора [3]. Однако для ряда соединений это простое приближение оказывается неприемлемым: к их числу относится в первую очередь гидрид палладия PdH<sub>x</sub> ( $0 < x < 1$ ), для которого наблюдается аномальный изотопный эффект (тяжелый изотоп концентрируется в газовой фазе), максимальный по абсолютной величине (по сравнению с другими гидридами) при заданной температуре. Однопараметрическая гармоническая модель оказывается в принципе неспособной корректно описать ход зависимости  $K$  от  $T$ .

Лучшее соответствие наблюдается при использовании двух независимых параметров: частот колебаний (или энергий основных состояний)  $\omega_{\text{H}}$  и  $\omega_{\text{D}}$ , не связанных между собой гармоническим соотношением  $\omega_{\text{H}}/\omega_{\text{D}} = \sqrt{2}$ . Это заставляет предположить наличие сильного ангармонизма колебаний водорода в решетке PdH<sub>x</sub>. В пользу такой гипотезы свидетельствуют и эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов. В работе [4] было, во-первых, установлено, что при неупругом некогерентном рассеянии нейтронов на  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> наблюдается расщепление пика второй гармоники, составляющее ~19 мэВ, в то время как энергия первой гармоники ~69 мэВ. Во-вторых, наблюдаемое отношение энергий первых гармоник  $\omega_{\text{H}}/\omega_{\text{D}} \approx 1.49$ , т.е. больше, чем  $\sqrt{2}$ , как для  $\alpha$ -PdH(D)<sub>x</sub>, так и для  $\beta$ -PdH(D)<sub>x</sub>. Оба эти факта неопровержимо свидетельствуют о том, что поведение атомов

водорода в Pd при их колебаниях существенно отличается от гармонического.

В работе [5] для описания изотопного эффекта в системе изотопы водорода – гидрид палладия ( $\beta$ -фаза) была предложена модель, согласно которой колебательное движение атомов водорода в матрице Pd происходит в сферически симметричной трехмерной потенциальной яме, имеющей плоское дно, параболические стенки и конечную глубину. Для движения частицы с заданной массой в таком трехмерном потенциале численно решалось уравнение Шредингера (причем рассматривались только те решения, в которых энергия была меньше глубины ямы), после чего непосредственно рассчитывалась статистическая сумма. Подбором трех параметров потенциала (глубины ямы, ширины ее плоского дна и кривизны параболических стенок) было достигнуто полное согласие с экспериментом по изотопному равновесию в данной системе, причем указанные параметры оказались равными  $1400 \text{ см}^{-1}$ ,  $0.33 \text{ \AA}$ ,  $8 \text{ мдин/\AA}$  соответственно.

Однако, несмотря на большой успех, такая модель несколько искажает реальную физическую картину. Во-первых, локальный потенциал октаэдрического междоузлия для водорода в Pd не является сферически симметричным: определенные в работе [4] параметры ангармонического потенциала для  $\alpha$ -PdH(D)<sub>x</sub> свидетельствуют о сильной несферичности потенциальной ямы. Анизотропия локальных колебаний водорода в  $\beta$ -фазе гидрида палладия подтверждается также и экспериментами по дифракции нейтронов [6]. Во-вторых, игнорирование уровней энергии, лежащих “над” потенциальной ямой, не представляется физически обоснованным. В частности, это приводит к тому, что второй возбужденный уровень для протия никак не учитывается. Между тем из [4] следует, что в  $\alpha$ -фазе гидрида палладия этот уровень энергии экспериментально наблюдаем, а его расщепление в поле кубической симметрии дает указанное выше расщепление второй гармоники. Наконец, в-третьих, в модели совершенно не принимается во внимание значительное по величине H–H-взаимодействие, приводящее к сильной дисперсии оптических ветвей фононного спектра [6]. Помимо всего изложенного предложенная модель не представляет собой законченной аналитической формы, и использование ее связано с численным решением дифференциального уравнения второго порядка, что сопряжено с определенными математическими трудностями.

В настоящей работе предпринята попытка создать насколько можно более простую в математическом плане модель, описывающую изотопные эффекты в металлических гидридах, для которых приближение независимых гармонических осцилляторов оказывается неприемлемым. В ос-

нову модели был положен термодинамический вариационный принцип Боголюбова [7].

## ВАРИАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ СИСТЕМЫ СВЯЗАННЫХ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Пусть имеем систему, описываемую гамильтонианом  $H$ , который можно разбить на две части некоторым произвольным образом:

$$H = H_0 + H_1, \quad (4)$$

где  $H_0$  – гамильтониан, который зависит от параметра  $\omega$  и для которого существует точное решение, т.е. решается уравнение Шредингера, а затем вычисляется статистическая сумма;  $H_1 \equiv H - H_0$ . В силу неравенства Фейнмана, составляющего основу термодинамического вариационного принципа [7],

$$\Phi = F_0 + \langle H_1 \rangle_0 \geq F, \quad (5)$$

где  $F$  и  $F_0$  – энергия Гельмгольца системы с гамильтонианом  $H$  и  $H_0$  соответственно, а угловые скобки означают усреднение по распределению Гиббса для системы с  $H_0$ , т.е.

$$\Phi = F_0 + \frac{\text{Sp}[H_1 \exp(-H_0/T)]}{\text{Sp}[\exp(-H_0/T)]} \geq F. \quad (6)$$

В данной записи Sp означает след оператора, стоящего в квадратных скобках,  $T$  – абсолютная температура, выраженная в единицах энергии. Таким образом, функция  $\Phi$  представляет собой оценку энергии Гельмгольца сверху, причем наилучшее приближение будет достигнуто в том случае, если

$$\partial\Phi/\partial\omega = 0 \text{ и } \partial^2\Phi/\partial\omega^2 > 0. \quad (7)$$

Поиск параметра  $\omega$ , удовлетворяющего условиям минимума  $\Phi$ , эквивалентен поиску некоторого базиса волновых функций, с квантово-статистической точки зрения, наилучшим образом описывающих систему с гамильтонианом  $H$ . Если положить, что  $H_0(\omega)$  суть гамильтониан одномерного гармонического осциллятора, то в этом случае собственная частота осциллятора  $\omega$  и будет играть роль параметра, по которому должна быть проведена минимизация функции  $\Phi$ . Используя известные равенства статистической механики гармонического осциллятора, имеем

$$\text{Sp}[\exp(-H_0/T)] \equiv \exp(-F_0/T) = \text{sh}^{-1}(\omega/2T), \quad (8)$$

$$F_0 = T \ln \text{sh}(\omega/2T) \quad (9)$$

(здесь и далее частота выражена в единицах энергии).

Пусть теперь

$$H = H_u + V, \quad (10)$$

где  $H_u(\omega_0)$  – непосредственно гармоническая составляющая  $H$ , в которой  $\omega_0$  – собственная частота независимого осциллятора, а  $V$  – оставшаяся часть (необязательно малая), в дальнейшем традиционно именуемая возмущением. Тогда имеем следующее равенство:

$$\text{Sp}[H_1 \exp(-H_0/T)] = \text{Sp}[H_u \exp(-H_0/T)] + \text{Sp}[V \exp(-H_0/T)] - \text{Sp}[H_0 \exp(-H_0/T)], \quad (11)$$

где последний член, будучи нормирован на статистическую сумму  $\exp(-F_0/T)$ , есть не что иное, как внутренняя энергия гармонического осциллятора

$$E_0 = \frac{\omega}{2} \text{cth} \frac{\omega}{2T}. \quad (12)$$

Для вычисления первого члена в формуле (11) найдем соответствующие матричные элементы в собственном базисе  $H_0$  [8]:

$$\langle n | H_u | n \rangle = \left( \frac{\omega}{2} + \frac{\omega_0^2}{2\omega} \right) \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (13)$$

( $n = 0, 1, 2, \dots$  – квантовое число одномерного гармонического осциллятора). Производя далее операцию взятия следа экспоненциального оператора и нормируя на статистическую сумму, приходим к равенству

$$\frac{\text{Sp}[H_1 \exp(-H_0/T)]}{\text{Sp}[\exp(-H_0/T)]} = \frac{1}{4} \left( \frac{\omega_0^2}{\omega} - \omega \right) \text{cth} \frac{\omega}{2T} + \langle V \rangle_0, \quad (14)$$

где

$$\langle V \rangle_0 = \frac{\text{Sp}[V \exp(-H_0/T)]}{\text{Sp}[\exp(-H_0/T)]}. \quad (15)$$

Для дальнейшего удобства перейдем к безразмерным переменным

$$f = \frac{\Phi}{T}, \quad \gamma = \frac{\omega}{2T}, \quad \gamma_0 = \frac{\omega_0}{2T} \quad \text{и} \quad \langle V \rangle_\gamma = \frac{\langle V \rangle_0}{T}. \quad (16)$$

Тогда равенство (6) можно переписать в виде

$$f = \ln \text{sh} \gamma + \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma_0^2}{\gamma} - \gamma \right) \text{cth} \gamma + \langle V \rangle_\gamma. \quad (17)$$

Это – уравнение для оценки энергии Гельмгольца, в котором параметр  $\gamma$  должен быть определен из условия минимума  $f$ . Дифференцируя по  $\gamma$  и приравнявая к нулю первую производную, получаем

$$\frac{1}{2} \left( \text{cth} \gamma + \frac{\gamma}{\text{sh}^2 \gamma} \right) \left( 1 - \frac{\gamma_0^2}{\gamma^2} \right) + \frac{\partial \langle V \rangle_\gamma}{\partial \gamma} = 0. \quad (18)$$

Таким образом, вычислением частной производной от  $f$  по  $\gamma$  и последующим решением уравнения (18) относительно  $\gamma$  и подстановкой его в уравнение (17) и решается поставленная задача.

Прежде чем перейти к выкладкам, связанным с конкретным видом возмущения, укажем сразу, что рассмотрение реальной трехмерной задачи, как будет видно ниже, нисколько не усложняет математического описания, полученного здесь для одномерной системы.

Рассмотрим далее собственный ангармонизм потенциальной ямы и взаимодействие между осцилляторами как две составляющие возмущения, не связанные между собой, т.е. удерживая лишь первые отличные от нуля члены разложения и пренебрегая ангармонизмом Н–Н-взаимодействия.

*Ангармоничность потенциала Me–H.* При описании колебаний атома водорода в правильном октаэдре или правильном тетраэдре первый не исчезающий ангармонический член имеет вид [4]

$$V_{\text{anh}} = C_4(x^4 + y^4 + z^4) + C_{22}(x^2 y^2 + y^2 z^2 + x^2 z^2). \quad (19)$$

Это дает

$$\begin{aligned} \langle V_{\text{anh}} \rangle_\gamma &= \frac{C_4}{T \exp(-F_0/T)} \times \\ &\times \sum_n \langle n | x^4 | n \rangle \exp[-\gamma(2n+1)] + \\ &+ \frac{C_{22}}{T \exp(-2F_0/T)} \left( \sum_n \langle n | x^2 | n \rangle \exp[-\gamma(2n+1)] \right)^2. \end{aligned} \quad (20)$$

При усреднении мы использовали свойство симметрии и следующей из нее эквивалентности колебаний в направлениях  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Используя значения соответствующих матричных элементов возмущения [8]

$$\langle n | x^4 | n \rangle = \frac{3}{4\omega^2 m^2} (2n^2 + 2n + 1) \quad (21)$$

и

$$\langle n | x^2 | n \rangle = \frac{1}{\omega m} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (22)$$

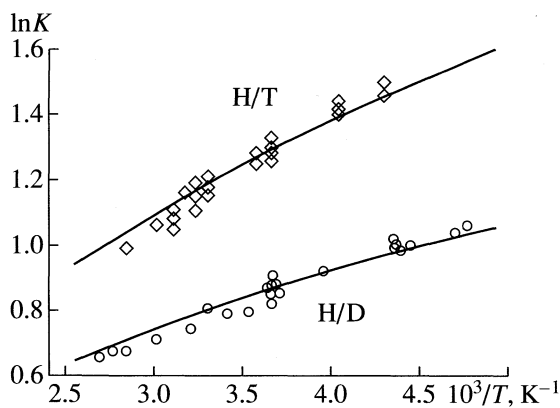
где  $m$  – масса изотопа водорода, и проводя суммирование по  $n$ , получаем

$$\langle V_{\text{anh}} \rangle_\gamma = \frac{\varepsilon}{\gamma^2} \text{cth}^2 \gamma, \quad (23)$$

где

$$\varepsilon = \frac{3C_4 + C_{22}}{16m^2 T^3} = \frac{a\gamma^2}{4T}. \quad (24)$$

Укажем сразу, что при удержании в разложении потенциала членов более высоких порядков процедура вычисления усредненного возмущения остается технически неизменной. Обратим внима-



Температурные зависимости констант изотопного равновесия в системах изотопы водорода (D, T) –  $\beta$ -PdH<sub>x</sub>; точки – экспериментальные данные, кривые – расчет по вариационной модели.

ние на то, что оба ангармонических члена приводят к поправке одной и той же формы, т.е. требуется лишь один параметр для описания системы – *несферичность потенциала на данном уровне описания не играет роли.*

**H–H-взаимодействие.** В работе [9] было получено выражение для возмущения, описывающего парное H–H-взаимодействие в гармоническом приближении. При усреднении по распределению Гиббса для системы с  $N_0$  оно приобретает вид

$$\langle V_{H-H} \rangle_{\gamma} = \frac{\delta^2}{2\gamma} \text{cth } \gamma, \quad (25)$$

где величина  $\delta^2$  определяется соотношением

$$\delta^2 = k \langle N \rangle / mT^2, \quad (26)$$

в котором  $k$  – силовая постоянная H–H-взаимодействия ближайших соседей,  $\langle N \rangle$  – среднее число этих ближайших соседей, которое мы полагаем не зависящим от температуры, что равносильно использованию приближения Брэгга–Вильямса для описания решетчатого газа [7].

Суммируя теперь обе составляющие возмущения, вычисляя частную производную и подставляя ее в формулу (18), приходим к следующему выражению:

$$\left( \text{cth } \gamma + \frac{\gamma}{\text{sh}^2 \gamma} \right) \left( 1 - \frac{\gamma_0^2 + \delta^2}{\gamma^2} - \frac{4\epsilon \text{cth } \gamma}{\gamma^3} \right) = 0$$

или

$$\gamma^2 = \gamma_0^2 + \delta^2 + 4\epsilon \text{cth } \gamma / \gamma. \quad (27)$$

Решение этого трансцендентного уравнения относительно  $\gamma$  и подстановка его в уравнение (17) дают приближенное значение энергии Гельмгольца системы связанных ангармонических осциллято-

ров, причем переход от одномерного случая к трехмерному осуществляется простым умножением  $\Phi$  на 3. Отметим также, что, как и в случае ангармонизма, нет никакой возможности разделить параметры  $\gamma_0$  и  $\delta$ . По этой причине ниже под  $\omega_0$  мы будем иметь в виду гармоническую составляющую, уже учитывающую H–H-взаимодействие.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанная вариационная модель была использована для описания изотопного эффекта, экспериментально наблюдаемого в системе изотопы водорода – гидрид палладия ( $\beta$ -фаза). Измеренные значения коэффициентов разделения для пар протий–дейтерий и протий–третий были взяты из работ [10–15]. При этом для тех случаев, когда отношение концентраций изотопов водорода в системе было отличным от 1, осуществлялся пересчет с использованием известной концентрационной зависимости коэффициента разделения [1]. Суммы по состояниям для изотопных модификаций газообразного водорода рассчитывались с использованием эмпирических формул разложения по степеням обратной температуры [2].

Значения параметров потенциальной энергии  $\omega_0$  и  $a$  были определены для 273 К решением системы уравнений (3), (17) и (18) (для  $K$  по дейтерию и третию) с использованием двух соответствующих экспериментальных точек (являющихся, вообще говоря, некоторыми усредненными величинами). Результаты расчета составили:  $\omega_0 \approx 63$  мэВ,  $a \approx 20$  мэВ (см. формулу (24)) для случая протия. С использованием этих двух параметров были построены теоретические температурные зависимости констант изотопного равновесия в экспериментальном диапазоне. Результаты представлены на рисунке. Принимая во внимание разброс экспериментальных значений констант равновесия (вызванный, по-видимому, как случайными ошибками, так и различием в рабочих давлениях, что хотя и незначительно, но изменяет стехиометрическое соотношение между палладием и водородом в гидридной фазе и, следовательно, косвенно влияет на величину эффективного H–H-взаимодействия [9]), можно видеть хорошее согласие теоретических кривых с экспериментом.

Следовательно, двухпараметрическая вариационная модель корректно описывает равновесный изотопный эффект в системе изотопы водорода – гидрид палладия ( $\beta$ -фаза). При этом величина ангармонической постоянной  $a$  близка к соответствующей величине для  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> (~19 мэВ [4]). Что касается гармонической составляющей  $\omega_0$ , то тот факт, что ее значение, определенное вариационным методом, существенно выше значения для  $\alpha$ -фазы (~50 мэВ), является прямым следствием сильного взаимодействия атомов водорода друг с другом. К сожалению, аналогичный приведенно-



му выше анализ практически неприменим к самой  $\alpha$ -фазе гидрида палладия вследствие сильного влияния на изотопный эффект поверхностно сорбированного водорода, количеством которого невозможно пренебречь [3].

Таким образом, как ангармонизм потенциала Pd-H, так и H-H-взаимодействие оказывают сильное влияние на изотопное равновесие в рассматриваемой системе и при этом могут быть с достаточной степенью точности учтены с помощью термодинамического вариационного принципа. Дальнейшее развитие вариационной модели, позволяющее применять ее для описания кристаллов, в которых колебания атомов не имеют сколько-нибудь выраженного локального характера, связано с расширением базиса волновых функций, который должен описывать различного рода колебания некоторых выделенных групп атомов в кристалле (кластерах).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987.
2. Bron J., Chang C.F., Wolfsberg M. // Z. Naturforschung. 1972. В. 28a. S. 129.
3. Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Sicking G.H. Interaction of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and Intermetallic Compounds. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
4. Rush J.J., Rowe J.M., Richter D. // Z. Phys. B – Condensed Matter. 1984. V. 55. P. 283.
5. Бочкарев А.В., Князев Д.А., Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1428.
6. Водород в металлах (в 2-х т.). Т. 1. Основные свойства / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981. С. 106–113.
7. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. М.: Изд-во МГУ, 1991.
8. Wilson E.B. Jr., Decius J.C., Cross P.C. Molecular Vibrations. N.Y.: Dover Publications Inc., 1980.
9. Сазонов А.Б., Бочкарев А.В., Озеров Р.П. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2302.
10. Андреев Б.М., Полевой А.С., Перевезенцев А.Н. // Атомная энергия. 1987. Т. 45. С. 53.
11. Доманов М.Н., Андреев Б.М., Гилбурд С.Е. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1970. Т. 67. С. 104.
12. Botter F. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 2485.
13. Glueckauf E., Kitt G.P. // Isotope Separation Proc. Int. Symp. Amsterdam, 1957. North-Holland, Amsterdam, 1958. P. 210.
14. Sicking G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1972. В. 76. S. 790.
15. Андреев Б.М., Доманов М.М. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 1258.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.7

**К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ  
ДИПОЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ СФЕР**

© 1999 г. С. Н. Демир

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 22.10.98 г.

На основе термодинамической теории возмущений (ТТВ) получено выражение для энергии Гельмгольца дипольных сред. В отличие от традиционно выбираемой в качестве базовой системы твердых сфер в данной работе в качестве базовой системы ТТВ использовалась система, частицы которой взаимодействуют с центрально-симметричным потенциалом. Введенный вариационный параметр, имеющий размерность энергии, подобран так, чтобы учесть влияние ориентационного взаимодействия (при этом разложение для энергии Гельмгольца несколько упрощается, а выражение для функции распределения дипольной системы в результате получается значительно проще, чем в разложении ТТВ с базовой функцией твердых сфер). Отмечено, что такой подход позволяет получить аналогичные разложения для полярных систем, в которых учитываются и квадрупольные взаимодействия.

Недавно в работах [1–4] был предложен метод решения уравнения Орнштейна–Цернике в средне-сферическом приближении для центрально-симметричных потенциалов вида  $\alpha r^n$ . Это сделало возможным построение термодинамической теории возмущений (ТТВ) на новых базовых функциях распределения, отличных от функции распределения твердых сфер. В данной работе для описания дипольных сред в качестве базовой системы использована система, частицы которой взаимодействуют с центрально-симметричным потенциалом. Термодинамические функции для нее могут быть легко рассчитаны [5]. Вариационный параметр  $\alpha$ , имеющий размерность энергии, подобран с учетом влияния ориентационного взаимодействия. При этом разложение для энергии Гельмгольца несколько упростилось, а выражение для функции распределения дипольной системы в результате получилось значительно проще, чем в разложении ТТВ с базовой функцией твердых сфер.

Для системы твердых сфер диаметром  $\sigma$ , содержащих точечные диполи величиной  $\mu$ , в рамках ТТВ было получено формальное разложение для энергии Гельмгольца до пятого члена включительно [6]. Последние вклады в энергию Гельмгольца очень трудно рассчитать, так как они содержат в качестве множителей в подинтегральных выражениях функции распределения твердых сфер третьего, четвертого и пятого порядков. Однако сравнением с расчетами по методу Монте-Карло установлено, что аппроксиманта Паде, построенная на первых, отличных от нуля, членах разложения энергии Гельмгольца, достаточно точна, хотя и не описывает в рамках указанной модели равновесие жидкость–пар. В данной работе предпринята попытка на основе базовой системы, несколько отличной от системы твердых сфер, получить новые

разложения в рамках ТТВ для энергии Гельмгольца и функции распределения дипольных сред.

Рассмотрим равновесную систему, состоящую из  $N$  одинаковых твердых диполей, заключенных в объем  $V$ . Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом

$$U_{\text{dd}}(r) = U_{\text{тс}}(r) + U^{(1)}(r),$$

где  $U_{\text{тс}}(r)$  – потенциал твердых сфер,  $U^{(1)}(r) = -\mu^2 D(12)/r^3$ .

$$U_{\text{dd}}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ -\mu^2 D(12)/r^3 & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (1)$$

где  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  и  $D(12)$  – угловая функция

$$D(12) = 3(\mathbf{s}_1 \mathbf{r})(\mathbf{s}_2 \mathbf{r}) - (\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2), \quad (2)$$

здесь  $\mathbf{s}_i$  – единичный вектор в направлении дипольного момента молекулы  $i$  и  $\mathbf{r}$  – единичный вектор в направлении  $\mathbf{r}_{12}$ . Базовая система описывается центрально-симметричным потенциалом вида

$$U^{(0)}(r) = U_{\text{тс}}(r) - \alpha/r^6,$$

где  $\alpha$  – варьируемый параметр, имеющий размерность энергии, а  $r$  измеряется в единицах ТС.

Введем майеровские функции:

$$f^{(0)}(r) = \exp(-\beta U^{(0)}(r)) - 1$$

(базовой системы),

$$f(r) = \exp(-\beta U_{\text{dd}}(r)) - 1$$

(дипольной системы),

$$f^{(1)}(r) = \exp\{-\beta[U_{\text{dd}}(r) - U^{(0)}(r)]\} - 1$$

(майеровская функция, описывающая отклонение дипольной системы от базовой). Используя эти соотношения, можно записать функциональный ряд

Тейлора для экспоненты энергии Гельмгольца  $A_N$  по  $f^{(1)}(r)$  в виде

$$\exp(-\beta A_N) = Q_N(f^{(0)}) + \int f^{(1)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \frac{\delta Q_N}{\delta f^{(1)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)} \Big|_{f^{(1)}=0} d\mathbf{1}d\mathbf{2} + \dots \quad (3)$$

После подстановки найденных вариационных производных, которые определяют функции распределения системы с потенциалом  $U^{(0)}(r)$ , и логарифмирования соотношения (3) получаем разложение энергии [7] с точностью до членов четвертого порядка по плотности, которое сходно с соотношением (2.55) из работы [8]:

$$\begin{aligned} -\beta \Delta A_N[U_{dd}] = & -\beta \Delta A_N(U^{(0)}) + \frac{N(N-1)}{2(4\pi V)^2} \text{штрихованная волнистая линия} + \\ & + \frac{N(N-1)(N-2)}{3!(4\pi V)^3} \left[ 3 \text{штрихованный треугольник} + \text{штрихованный квадрат} \right] - \frac{1}{2} \left[ \frac{N(N-1)}{2(4\pi V)^2} \text{штрихованная волнистая линия} \right]^2 + \\ & + \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{4!(4\pi V)^4} \left[ 4 \text{штрихованный квадрат} + 12 \text{штрихованный квадрат} + 3 \text{штрихованный квадрат} + \right. \\ & \left. + 12 \text{штрихованный квадрат} + 3 \text{штрихованный квадрат} + 6 \text{штрихованный квадрат} + \text{штрихованный квадрат} \right] + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь волнистая линия – функция  $f^{(1)}(r)$ , заштрихованный квадрат –  $F_4(1234|U^{(0)})$ , треугольник –  $F_3(123|U^{(0)})$ , заштрихованная горизонтальная полоса –  $F_2(12|U^{(0)})$ , зачерненные вершины означают интегрирование по соответствующим переменным, т.е.  $d\mathbf{1} = d\mathbf{R}_1 d\boldsymbol{\omega}_1$ , где  $d\mathbf{R}_1$  – пространственный объемный элемент и  $d\boldsymbol{\omega}_1$  – элемент телесного угла,  $\int d\boldsymbol{\omega}_i = 4\pi$ ,  $A_N[U^{(0)}$  – энергия Гельмгольца базовой системы.

Согласно [2], бинарная функция базовой системы может быть представлена в виде

$$F_2(12|U^{(0)}) = F_{tc}(r) + \beta \alpha F_2^{(1)}(r), \quad (5)$$

где  $\alpha$  – параметр разложения в теории возмущений, используемой при решении уравнения Орнштейна–Цернике (для получения аналитического выражения  $F_2^{(1)}(r)$  в [3, 4] дается математический подход),  $\alpha$  – то же, что и в потенциале  $U^{(0)}(r)$ . Для энергии Гельмгольца базовой системы можно взять выражение вида

$$\begin{aligned} \frac{A - A_0}{NkT} = & \frac{[A_N(U_{tc}) - A_0]}{NkT} + 2\pi\rho\beta \int_{\sigma} F_{tc}(r) \times \\ & \times U^{(0)}(r)r^2 dr + \pi\rho\beta^2 \alpha \int_{\sigma} F_2^{(1)}(r)U^{(0)}(r)r^2 dr, \end{aligned} \quad (6)$$

$A_0$  относится к идеальному газу.

Для того чтобы далее использовать соотношение (4), разложим майеровскую функцию  $f^{(1)}(r)$  в ряд и сохраним члены с точностью до  $\mu^8$ :

$$\begin{aligned} f^{(1)}(r) = & -\beta U'_{dd}(r) + \beta U^{(0)}(r) + \frac{1}{2}\beta^2 U_{dd}^2(r) + \\ & + \frac{1}{2}\beta^2 (U^{(0)}(r))^2 + \frac{1}{2}\beta^3 U^{(0)}(r)U_{dd}^2(r) + \\ & + \frac{1}{4!}\beta^4 U_{dd}^4(r) + \dots, \quad U' = U - U_{tc}. \end{aligned} \quad (7)$$

Заметим, что после усреднения по угловым переменным в соотношениях вида (7) все члены, содержащие нечетные степени  $D(12)$ , исчезнут. Далее на второй член в (4) наложим дополнительное условие

$$\begin{aligned} \int \left( U^{(0)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) + \frac{1}{2}\beta U_{dd}^2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \right) \times \\ \times F_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2|U^{(0)})d\mathbf{1}d\mathbf{2} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

и найдем отсюда параметр  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{kT}{3} \left( \frac{\mu^2}{kT\sigma^3} \right)^2. \quad (9)$$

В (4) в результате такого выбора параметра  $\alpha$  в разложение  $A_N[U_{dd}]$  с точностью до  $\mu^8$  диаграммы со штрихом вносить вклад не будут. После выполнения необходимых вычислений в (4) и (6) с

учетом (7)–(9) окончательный результат будет выглядеть так:

$$A = A_0 + \sum_{n=1} (\mu^2)^n A_n. \quad (10)$$

Первые члены разложения в (10), включая члены порядка  $\mu^6$ , полностью совпадают с полученными в [2, 3]. Для члена  $A_4$  получаем

$$A_4 = -\frac{\beta^3 N}{4!} \left\{ -\frac{14}{75} \rho \int \frac{F_{\text{TC}}(r_{12})}{r_{12}^{12}} d\mathbf{r}_{12} + \right. \\ \left. + \frac{\rho^3}{3} \int \frac{F_4(1234|U_{\text{TC}})}{r_{12}^3 r_{13}^3 r_{24}^3 r_{34}^3} L_{44} d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} d\mathbf{r}_{14} + \right. \\ \left. + \frac{2}{5} \rho^2 \int \frac{F_3(123|U_{\text{TC}})}{r_{12}^6 r_{13}^6} L'_{43} d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} + \frac{2}{3} \rho \int \frac{F_2^{(1)}(r_{12})}{\sigma^6 r_{12}^6} d\mathbf{r}_{12} \right\}, \\ L'_{43} = 1/3 + (\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{23})^2.$$

Для сравнения приведем член  $A_4$ , полученный в [6]:

$$A_4 = -\frac{\beta^3 N}{4!} \left\{ \frac{\rho^3}{3} \int \frac{F_4(1234|U_{\text{TC}}) - F_{\text{TC}}(r_{12}) F_{\text{TC}}(r_{34})}{r_{12}^6 r_{34}^6} \times \right. \\ \left. \times d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} d\mathbf{r}_{14} + \frac{\rho^3}{3} \int \frac{F_4(1234|U_{\text{TC}})}{r_{12}^3 r_{13}^3 r_{24}^3 r_{34}^3} \times \right. \\ \left. \times L_{44} d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} d\mathbf{r}_{14} + \frac{2}{5} \rho^2 \int \frac{F_3(123|U_{\text{TC}})}{r_{12}^6 r_{13}^6} \times \right. \\ \left. \times L_{43} d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} + \frac{12}{25} \rho \int \frac{F_{\text{TC}}(r_{12})}{r_{12}^{12}} d\mathbf{r}_{12} \right\}.$$

Здесь

$$L_{43} = 3 + (\mathbf{r}_{13} \mathbf{r}_{12})^2,$$

$$L_{44} = 9(\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{13})(\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{24})(\mathbf{r}_{13} \mathbf{r}_{34})(\mathbf{r}_{24} \mathbf{r}_{34}) - \\ - 3(\mathbf{r}_{13} \mathbf{r}_{24})(\mathbf{r}_{13} \mathbf{r}_{34})(\mathbf{r}_{34} \mathbf{r}_{24}) - \\ - 3(\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{24})(\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{34})(\mathbf{r}_{34} \mathbf{r}_{24}) - 3(\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{13})(\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{34})(\mathbf{r}_{34} \mathbf{r}_{13}) - \\ - 3(\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{13})(\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{24})(\mathbf{r}_{13} \mathbf{r}_{24}) + (\mathbf{r}_{24} \mathbf{r}_{34})^2 + (\mathbf{r}_{13} \mathbf{r}_{34})^2 + \\ + (\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{34})^2 + (\mathbf{r}_{13} \mathbf{r}_{34})^2 + (\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{24})^2 + (\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{13})^2 - 1.$$

Из сравнения формул (11) и (12) видно, что в (11) исчезли два интеграла, один из которых содержал функцию распределения четвертого порядка, еще у одного интеграла изменились коэффициент и знак. Четвертый интеграл в (11) с учетом теории, развитой в [6], рассчитывается легко. Функция же распределения дипольной системы, в качестве которой в первом приближении выбрано выражение (5) с  $\alpha$ , определенным по формуле (9), значительно проще полученной из теории возмущений с базовой функцией твердых сфер, в которой уже первый поправочный член содержит функцию распределения твердых сфер четвертого порядка  $F_4(1234|U_{\text{TC}})$ .

В заключение заметим, что такой подход позволяет получить аналогичные разложения для полярных систем, в которых учитываются и квадрупольные взаимодействия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rushbrooke G.S., Stell G., Hoye J.S.* // Mol. Phys. 1973. V. 26. № 5. P. 1119.
2. *Blawdziewics J., Stell G.* // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. № 10. P. 5917.
3. *Yiping Tang, Bengamin C.-Y. Lu.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 12. P. 9828.
4. *Yiping Tang, Bengamin C.-Y. Lu.* // Ibid. 1994. V. 100. № 3. P. 3079.
5. *Yiping Tang, Bengamin C.-Y. Lu.* // Ibid. 1994. V. 100. № 9. P. 6665.
6. *Hecht C.E., Henderson D., Tani A.* // Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp. 1982. V. 16. P. 159.
7. *Демин С.Н., Абросимов Б.Г., Колкер А.М.* // Укр. физ. журн. 1989. Т. 34. № 6. С. 886.
8. *Юхновский И.П., Головкин М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наук. думка, 1980. 372 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 621.039

**СТРУКТУРНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ  $\alpha/\beta$ -ФАЗОВОМ  
ПРЕВРАЩЕНИИ В ГИДРИДЕ ВАНАДИЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ  
НА РАВНОВЕСНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ  
ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ ГАЗ–ТВЕРДОЕ ТЕЛО**

© 1999 г. Э. П. Магомедбеков, А. В. Бочкарев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 06.11.98 г.

Равновесный коэффициент разделения изотопов водорода ( $\alpha_{H-D}$ ) в системе дигидрид ванадия  $VH_n$  (тв.,  $n \approx 0.7$ )– $H_2$  (г) измерен методом уравнивания в циркуляционной установке и методом лазерной десорбции при 298, 373 и 473 К. Установлено, что коэффициенты разделения  $\alpha_{H-D}$ , измеренные двумя методами, хорошо согласуются друг с другом. На основании литературных данных по дифракции нейтронов методом прямого суммирования по колебательным уровням энергии рассчитаны величины изотопных отношений приведенных статистических сумм по состояниям и  $\alpha_{H-D}$  для  $\alpha'$ - и  $\beta'$ -фаз гидридов  $V_2H$  и  $V_2D$ . Получено хорошее согласие рассчитанных изотопных эффектов (как структурного эффекта в фазовых диаграммах, так и коэффициента разделения изотопов водорода) с экспериментальными данными, которое подтверждает предположение о том, что причиной необычного поведения коэффициента разделения изотопов водорода и различий в кристаллических структурах гидрида и дейтерида ванадия является сочетание сильно ангармонического потенциала в октаэдрической позиции решетки с незначительным различием в энергиях координации атомов водорода для тетра- и октаэдрических позиций.

В системе  $VH_n$  (тв.)– $H_2$ (г) наблюдаются значительные изотопные эффекты водорода, причины которых до настоящего времени полностью не установлены. Фазовая диаграмма этой системы показывает, что при высоких концентрациях водорода в твердой фазе (при  $n \geq 0.6$ ) наблюдается “структурный изотопный эффект” (т.е. гидрид ванадия  $VH_n$  и дейтерид ванадия  $VD_n$  имеют различные кристаллические структуры). Если понижать температуру, то в системе V/H при  $\sim 185^\circ\text{C}$  происходит  $\alpha'/\beta'$ -фазовое превращение. Однако система V/D ведет себя иначе. В ней  $\beta'$ -фаза отсутствует, а  $\alpha'$ -фаза устойчива вплоть до  $\sim 30^\circ\text{C}$ . Система V/T ведет себя подобно системе V/D, причем  $\alpha'$ -фаза тритида ванадия устойчива до еще более низких температур, чем  $\alpha'$ -фаза дейтерида [1].

Структурные исследования гидрида ванадия показывают, что в  $\alpha'$ -фазе атомы дейтерия занимают тетраэдрические позиции в объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетке ванадия. Решетка  $\beta'$ -фазы  $VH_n$ , напротив, отличается от решетки ванадия. Она представляет собой искаженную (моноклинную) решетку, в которой атомы водорода занимают искаженные октаэдрические позиции с точечной симметрией, близкой к тетрагональной. Псевдотетрагональная ось симметрии (001) направлена вдоль одной из кубических осей исходной решетки ванадия [2]. Считается, что в  $\beta'$ -фазе гидрида все атомы водорода за-

нимают октаэдрические позиции [3], однако при  $n = 0.5$  возможно существование также высокоупорядоченной  $\beta$ -фазы, в которой  $\sim 10\%$  атомов водорода занимают тетраэдрические позиции [4, 5] ( $\alpha'$  и  $\beta'$  – принятые в большинстве литературных источников обозначения разновидностей фаз  $\alpha$  и  $\beta$  гидрида ванадия, образующихся при высокой концентрации водорода в твердой фазе).

Хорошо известно [6], что частоты колебаний атома водорода в металлах определяют равновесный коэффициент разделения изотопов  $\alpha_{H-D}$  в системах гидрид металла (тв.) –  $H_2$  (г). Поэтому экспериментальные измерения  $\alpha_{H-D}$  при различных температурах и при содержании водорода в твердой фазе  $n \approx 0.7$  должны отражать эффект  $\alpha'/\beta'$ -фазового превращения в гидриде.

В предлагаемой работе представлены результаты измерений величин коэффициентов разделения  $\alpha_{H-D}$  в системе  $H_2$  (г) – гидрид ванадия (тв.) при различных температурах. Измерения проводились при двух различных изотопных составах газовой фазы (ат. %):

Смесь	(i)	(ii)
H	93	50
D	7	50

Измерения с газовой смесью (i) выполнялись нами на классической циркуляционной установке [7], с газовой смесью (ii) – с использованием ново-

**Таблица 1.** Коэффициенты разделения изотопов водорода  $\alpha_{H-D}$ , измеренные методом уравнивания в циркуляционной установке (I) и методом лазерной десорбции (II)

T, K	$\alpha_{0,07}$	Образец	$\alpha_{0,50}$	Образец
		I		II
473	0.917	1	0.916*	6
373	1.205	2	1.210	7
298	2.041	3	2.125	8
298	2.128	4	2.130	9
298	0.926*	5	1.015*	10
298	—	—	0.925*	11

\* Быстро охлажденные образцы.

го метода лазерной десорбции (LAMMA), который был впервые применен нами для измерения коэффициентов разделения изотопов водорода и подробно описан в [8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протий и дейтерий, использованные в работе, очищали путем сорбции с последующей десорбцией в металлгидридных аккумуляторах водорода, подробно описанных в [7]. Эта методика обеспечивает чистоту газов не менее 99.9999 ат. %. В работе использовали металлический ванадий 99.99%-ной чистоты.

Каждую из двух серий экспериментов проводили при трех различных температурах (473, 373 и 298 К). В экспериментах с циркуляционной установкой образец порошка ванадия в количестве ~3 г помещали в реактор. Затем для удаления оксидной пленки образец подвергали “тренировке” путем неоднократного нагревания до 570 К в атмосфере водорода и охлаждения. Эксперименты по изотопному обмену при 473 К проводили непосредственно после этой обработки. При более низких температурах эксперименты проводили после медленного охлаждения образца в газовой смеси в течение 24 ч от 500 К до температуры, при которой проводились измерения (373 и 298 К). Нашей целью было достижение как фазового (по отношению к  $\alpha'/\beta'$ -фазовому превращению и абсорбции водорода) равновесия, так и равновесия изотопного обмена между газовой и твердой фазами. Во всех этих экспериментах использовали газовую смесь (i) при давлении 1013 мбар. Равновесный состав газовой фазы определяли масс-спектрометрическим методом. Изотопный состав твердой фазы рассчитывали из начального и конечного состава газовой фазы и материального баланса водорода в газовой и твердой фазах. Общее (суммарное по протию и дейтерию) содержание водорода в твердой фазе соответствовало  $n = 0.7$  для

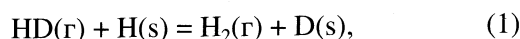
473 К и несколько превосходило эту величину в экспериментах при 373 и 298 К.

В экспериментах по лазерной десорбции (LAMMA) образец представлял собой ванадиевую фольгу размером  $5 \times 5$  мм и толщиной 200 мкм. Три таких образца, общая масса которых составляла менее 100 мг, помещали в атмосферу 50 ат. %  $D_2/50$  ат. %  $H_2$  при 570 К и давлении 1000 мбар. Затем температуру снижали до 473 К, и образцы выдерживали при этой температуре в газовой смеси в течение 24 ч, после чего быстро охлаждали до температуры жидкого азота и исследовали методом LAMMA по методике, подробно описанной в [8]. Расчет H/D-отношения в твердой фазе проводили по масс-спектрам продуктов, десорбированных из глубоких слоев (1–2 мкм). Количество абсорбированного водорода в этих экспериментах пренебрежимо мало по сравнению с количеством водорода в газовой фазе. Результаты, полученные при первых лазерных импульсах, отбрасывали, чтобы исключить искажение результатов вследствие поверхностных эффектов. Эксперименты методом LAMMA при более низких температурах (373 и 298 К) проводили после медленного охлаждения образца от 500 К до желаемой температуры в течение 24 ч, после чего образец охлаждали в жидком азоте.

В дополнение к описанным выше экспериментам ряд измерений при 298 К выполняли после быстрого охлаждения образца от 500 до 298 К с последующим уравниванием с газовой фазой в течение только 1–2 ч. Целью таких измерений было добиться установления адсорбционного и изотопного равновесия, оставив при этом “замороженным” фазовое  $\alpha'/\beta'$ -превращение.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для реакции изотопного обмена



где (s) указывает на то, что H(D) находится в решетке  $VH_n$ , равновесный коэффициент разделения изотопов водорода определяется как

$$\alpha_{H-D} = \frac{[D(s)]/[H(s)]}{[D(r)]/[H(r)]} = \frac{x_{D(s)}/x_{D(r)}}{x_{H(s)}/x_{H(r)}}$$

где  $x_i$  – атомная доля изотопа  $i$  в соответствующей фазе. Экспериментально измеренные нами величины коэффициента разделения приведены в табл. 1. Как и следовало ожидать, в случае “замороженного”  $\alpha'/\beta'$ -превращения (быстро охлажденные образцы 5, 10, 11) измеренные при комнатной температуре значения  $\alpha_{H-D}$  близки к измеренным при высоких температурах (образцы 1, 6), а вовсе не к измеренным после полного уравнивания при комнатной температуре (образцы 3, 4, 8, 9).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При 473 К и  $n \approx 0.7$  оба гидрида  $VH_n$  и  $VD_n$  находятся в  $\alpha'$ -фазе. Поэтому представляется наиболее вероятным, что и в смешанном гидриде  $VH_nD_m$  оба вида изотопов занимают тетраэдрические позиции. При более низких температурах (373 и 298 К) в изотопно чистых гидридных системах ( $VH_n$  и  $VD_n$ ) атомы H занимают октаэдрические, а атомы D – исключительно тетраэдрические позиции.

Коэффициент разделения изотопов водорода в системе гидрид ванадия (тв.) – водород (г) может быть рассчитан на основании общей теории равновесных изотопных эффектов. Для реакции изотопного обмена (1) равновесный коэффициент разделения рассчитывается как отношение [6]

$$\alpha_{H-D}^0 = \left(\frac{s}{s'}\right) f_{VD_n/VH_n} / \left(\frac{s}{s'}\right) f_{D_2/H_2},$$

где

$$\left(\frac{s}{s'}\right) f_{VD_n/VH_n}^n = \left\{ \frac{Z_{VD_n}^{qt}}{Z_{VD_n}^{cl}} \right\} / \left\{ \frac{Z_{VH_n}^{qt}}{Z_{VH_n}^{cl}} \right\}$$

представляет собой так называемое “отношение приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм” (ОССИФ) или “ $\beta$ -фактор” [9, 10]. В этом выражении  $Z$  – статистические суммы по состояниям изотопных форм  $VH_n$  и  $VD_n$ . Индексы “qt” и “cl” означают квантовую и классическую сумму по состояниям соответственно. Величина  $(s/s')f$  является количественной характеристикой различия термодинамических свойств двух различных изотопов одного элемента в данном химическом соединении.

Для расчета величины  $(s/s')f$  необходимо знать колебательные уровни энергии атома водорода в решетке, получаемые обычно из данных по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов (INS). Такое исследование колебаний атомов водорода в  $\beta$ -фазе гидридов  $V_2H$ ,  $V_2D$ ,  $V_2T$  проведено в работе [11]. Результаты этой работы подтверж-

дают, что потенциал в  $ab$ -плоскости октаэдрической вакансии является сильно ангармоническим.

В работе [11] отмечается, что низкочастотные колебания в гидридах  $\beta$ - $V_2D$  и  $\beta$ - $V_2T$  не являются локальными модами – они достигают верхней границы акустических колебаний решетки самого металла ( $\nu_{\max} \approx 414 \text{ см}^{-1}$ ) или лежат ниже ее и поэтому сильно смешаны с акустическими колебаниями.

Следует, однако, иметь в виду, что, хотя взаимодействие близких по частоте колебаний атома водорода и акустических фононов решетки способно значительно изменить частоты, такое взаимодействие тем не менее не влияет существенно на изотопный эффект вследствие компенсации вкладов различных частот в величину  $\ln[(s/s')f]$  (подробнее см. в [12]). Более того, в этом случае использование модельных частот, рассчитанных в приближении локального осциллятора, дает более правильное значение изотопного эффекта, чем использование экспериментально измеренных частот колебаний изотопных атомов водорода. Дело в том, что в случае использования для расчета экспериментальных частот следовало бы учесть также вклад частот и их изотопных сдвигов для акустических фононов, а они не известны или измерены неточно. Использование же расчетных частот позволяет, согласно [12], эффективно учесть указанный вклад.

*Диаграмма уровней энергии для  $\alpha$ -фазы гидрида ванадия*

Рассмотрим модель решетки гидрида ванадия с двумя типами вакансий. В тетраэдрических вакансиях в  $\alpha$ -фазе эффективный потенциал может рассматриваться как гармонический (параболический). Уровни энергии такого потенциала имеют вид

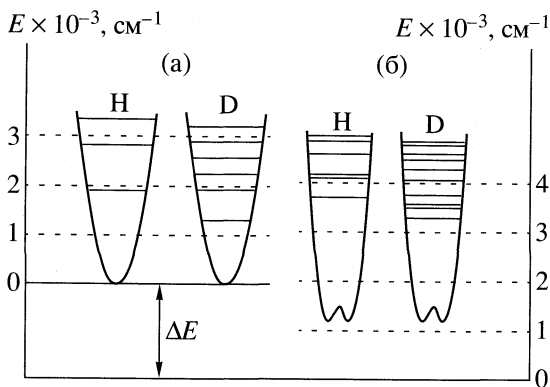
$$E_{xyz} = \nu_x(n_x + 1/2) + \nu_y(n_y + 1/2) + \nu_z(n_z + 1/2), \quad (2)$$

где  $\nu_x = \nu_y$  и  $\nu_z$  – колебательные частоты в  $\text{см}^{-1}$  (см. табл. 2),  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  – соответствующие квантовые

**Таблица 2.** Экспериментальные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) колебаний атомов водорода в решетке гидридов  $V_2H$ ,  $V_2D$  и  $V_2T$ , полученные методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов

Образец	$\nu_{ab}$	$\nu_{ab}$	$\nu_c$	$\nu_x$	$\nu_y$	$\nu_z$
$V_2H$ (80 К) [11]	452	1049	1855			
$V_2H$ (295 К) [11]	436	1008	1774			
$V_2H$ (498 К) [14]				911	1452	1452
$V_2D$ (80 К) [11]	315	702	1323			
$V_2D$ (295 К) [11]	379	629				
$V_2D$ [15]				645	968	968
$V_2T$ (295 К) [11]	290	613	1089			

Обозначения:  $\nu_{ab}$  и  $\nu_c$  – частоты колебаний в плоскости осей  $a$  и  $b$  и вдоль оси  $c$  для октаэдрических позиций ( $\beta$ -фаза гидрида);  $\nu_x$ ,  $\nu_y$  и  $\nu_z$  – частоты колебаний для тетраэдрических позиций ( $\alpha$ -фаза гидрида).



**Рис. 1.** Диаграмма колебательных уровней для атомов протия и дейтерия в тетра- (а) и октаэдрической (б) позициях в решетке дигрида ванадия для значения  $\Delta E \approx -1800 \text{ см}^{-1}$ . Уровни энергии рассчитаны по уравнениям (2) и (3).

числа. Диаграмма уровней энергии представлена на рис. 1.

#### Диаграмма уровней энергии для $\beta$ -фазы гидрида ванадия

Совершенно другая ситуация наблюдается в  $\beta$ -фазе гидрида ванадия. Наиболее важная особенность координации атома водорода в  $\beta$ -фазе в том, что октаэдрическая позиция сильно сжата по направлению оси  $c$  (оси 001) октаэдра, в результате чего расстояние между атомами H и V вдоль этой оси составляет всего  $1.642 \text{ \AA}$ . С другой стороны, “октаэдр” сильно растянут вдоль двух других осей (100 и 010), что приводит к возникновению в плоскости этих осей (плоскость  $ab$ ) потенциала с “плоским дном”. Другими словами, атом водорода оказывается как бы сжатым в щели, очень ограниченной по высоте (ось  $c$ ), но зато он может в этой щели почти свободно передвигаться в горизонтальном направлении (в плоскости  $ab$ ). Потенциал такого типа ведет к существенному различию частот колебаний атома водорода вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  (см. табл. 2). В то время как частота вдоль оси  $c$  является наивысшей из всех вообще зафиксированных для металлгидридных систем фундаментальных колебательных частот атома водорода, частоты колебаний атома водорода в плоскости  $ab$ , напротив, одни из самых низких частот, наблюдаемых для водорода в гидридных фазах. В работе [2] этот потенциал был аппроксимирован суперпозицией трех одномерных эмпирических потенциалов: гармонического потенциала (параболы) в “жестком” направлении (001) и модельных потенциалов с плоским дном (сумма параболы и функции Гаусса) в “мягких” направ-

лениях (010 и 100). Этот потенциал записывается в виде

$$V(x, y, z) = V(x) + V(y) + V(z) = \\ = (f_x x^2 + f_y y^2 + f_z z^2)/2 + [b_x/(2\pi\sigma_x^2)^{1/2}] \times \\ \times \exp(-x^2/2\sigma_x^2) + [b_y/(2\pi\sigma_y^2)^{1/2}] \exp(-y^2/2\sigma_y^2),$$

где  $b_x = 632.36 \text{ \AA} \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma_x = 0.174 \text{ \AA}$ ,  $b_y = 537.18 \text{ \AA} \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma_y = 0.170 \text{ \AA}$ ,  $f_x = 0.417 \text{ мдин/\AA}$ ,  $f_y = 0.442 \text{ мдин/\AA}$  и  $f_z = 1.921 \text{ мдин/\AA}$ . Уровни энергии такого потенциала даются выражением

$$E_{xyz} = v_z(n_z + 1/2) + E_x + E_y, \quad (3)$$

где  $E_x$  и  $E_y$  можно определить численно. Мы рассчитали эти уровни для изотопов водорода путем численного решения уравнения Шредингера методом, подробно описанным в [13]. Диаграмма уровней энергии представлена на рис. 1.

#### Расчет коэффициента разделения изотопов

Фазовая диаграмма системы V-(H, D, T) [1] показывает, что при  $\approx 185^\circ\text{C}$  оба гидрида ( $V_2H$  и  $V_2D$ ) существуют в виде  $\alpha'$ -фазы, в которой атомы водорода занимают тетраэдрические вакансии. Принимая, что взаимодействие между атомами водорода в соседних заполненных вакансиях мало, можем считать, что отношение статсумм изотопных форм  $(s/s')f$  для  $V_nH$  не зависит от содержания водорода в твердой фазе. Численные значения  $(s/s')f$  можно рассчитать путем прямого суммирования по уровням энергии:

$$\ln\left[\left(\frac{s}{s'}\right)f\right] = \frac{3}{2} \ln \frac{M}{M^*} + \ln \frac{Q_{\text{vib}}^*}{Q_{\text{vib}}},$$

где

$$Q_{\text{vib}} = \sum_{i=0}^L d_i \exp(-E_i/kT),$$

$E_i$  –  $i$ -й уровень колебательной энергии атома водорода в вакансии,  $d_i$  – вырождение (кратность) этого уровня,  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – постоянная Больцмана. Число  $L$  обозначает общее число колебательных уровней в потенциальной яме для данной вакансии,  $M$  – масса изотопного атома (H или D), знаком\* отмечена величина, относящаяся к тяжелому изотопу (в данном случае дейтерию).

В решетке  $V_2H$  число вакансий выше, чем число атомов водорода, и всегда присутствуют свободные как тетраэдрические, так и октаэдрические вакансии. Поэтому можно предположить, что атом водорода (H или D) в этом гидриде всегда будет занимать наиболее выгодную для себя позицию. Поэтому при расчете величины  $\ln[(s/s')f]$  для



$V_2H$  мы, в соответствии с экспериментальными данными, можем предположить, что атомы протия в  $V_2H$  расположены в октаэдрических, а атомы дейтерия в  $V_2D$  – в тетраэдрических вакансиях. Это предположение приводит к формуле

$$\ln\left[\left(\frac{s}{s'}\right)f_{VD_n/VH_n}\right] = \frac{3}{2}\ln\frac{M_H}{M_D} + \frac{L(D^{tetr})}{\sum_{i=0} \exp(-E(D_i^{tetr})/kT)} + \ln\frac{i=0}{L(H^{oct})} \frac{\sum_{i=0} \exp(-E(H_i^{oct})/kT)}{\sum_{i=0} \exp(-E(H_i^{oct})/kT)}, \quad (4)$$

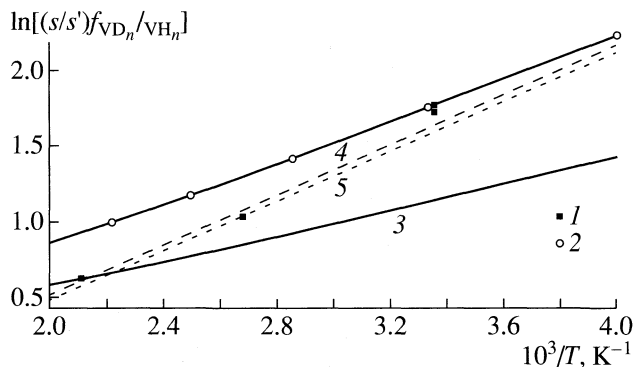
где  $L(H^{oct})$  и  $L(D^{tetr})$  – число колебательных уровней энергии атомов протия и дейтерия в соответствующих вакансиях. Расчет уровней энергии  $E(H_i^{oct})$  и  $E(D_i^{tetr})$  с использованием модельных потенциалов дает относительную энергию уровней, отсчитываемую от дна соответствующей потенциальной ямы (уравнения (2) и (3)). Однако для расчета  $\ln[(s/s')f]$  по уравнению (4) необходимо также знать разность энергий дна потенциальной ямы в тетра- и октаэдрических вакансиях:

$$\Delta E = E_e^{oct} - E_e^{tetr},$$

где  $E_e$  – энергия в нижней точке соответствующей потенциальной ямы. Положим  $E_e^{tetr} = 0$ , т.е. мы отсчитываем все значения уровней энергии от дна потенциальной ямы в тетраэдрической вакансии.

Диаграмма уровней энергии представлена на рис. 1. Видно, что в интервале  $-1700 \text{ см}^{-1} < \Delta E < -2100 \text{ см}^{-1}$  диаграмма уровней энергии точно описывает “фазовый изотопный эффект” – тетраэдрическую координацию атомов D в  $V_2D$  и октаэдрическую координацию атомов H в  $V_2H$ . Причина этого явления – сильно ангармонический потенциал в октаэдрической вакансии, который приводит к необычной ситуации: нулевой колебательный уровень атома дейтерия в октаэдрической потенциальной яме лежит выше, чем нулевой уровень дейтерия в тетраэдрической, в то время как для атомов протия имеет место противоположная картина.

Расчетные температурные зависимости  $\ln[(s/s')f_{D/H}]$  для моделей с различными возможными значениями  $\Delta E$  представлены на рис. 2 вместе с результатами наших измерений и зависимостями, рассчитанными в предположении чисто октаэдрической ( $\beta$ -фаза) и чисто тетраэдрической ( $\alpha$ -фаза) координации водорода. Хорошо видно, что модели, предполагающие одинаковую координацию атомов протия и дейтерия, неспособны воспроизвести экспериментальную температурную зависимость изотопного эффекта. Только модель,



**Рис. 2.** Температурные зависимости величины  $\ln[(s/s')f]$  для дигидрида ванадия, 1 – наши экспериментальные данные, 2 и 3 – результаты расчета для модели, в которой и протий и дейтерий одновременно находятся в тетра- и октаэдрических позициях соответственно; 4 и 5 – расчет по уравнению (4) с использованием  $\Delta E = -1790$  и  $-1780 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

предполагающая различную координацию атомов протия и дейтерия (уравнение (4)), воспроизводит экспериментальные данные и их температурную зависимость при  $\Delta E \approx -1800 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, согласие между полученными в настоящей работе экспериментальными и рассчитанными в соответствии с моделью величинами  $\ln[(s/s')f_{D/H}]$  является вполне удовлетворительным. Более того, модель объясняет такое необычное явление, как “структурный изотопный эффект” – различную кристаллическую структуру  $V_2H$  и  $V_2D$  в широком диапазоне температур и давлений водорода. Малое различие между уровнями энергии атома водорода в тетраэдрических и октаэдрических вакансиях объясняет также, почему структурный изотопный эффект не приводит к большим величинам коэффициента разделения изотопов водорода – если энергетическое различие для атома водорода в различных позициях было бы велико, структурный изотопный эффект просто не имел бы места.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования Российской Федерации (грант № 197 конкурса 1997 г. по исследованиям в области фундаментального естествознания). Один из авторов (А.В. Бочкарев) выражает признательность Международной Соросовской Программе Образования в Области Точных Наук (ISSEP) за финансовую поддержку (гранты № 723d и № d98-646).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lässer R., Schober T. // J. Less-Common Metals. 1987. V. 130. P. 453.
2. Hempelmann R., Richter D., Price D.L. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. № 10. P. 1016.

3. *Schober T., Wenzl H.* // Hydrogen in Metals II / Ed. by G. Alefeld, F. Volkl. Topics in Applied Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1978. V. 29. P. 11.
4. *Соменков В.А., Энтин И.П., Червяков А.Ю. и др.* // ФТТ. 1971. Т. 13. № 9. С. 2595.
5. *Червяков А.Ю., Энтин И.П., Соменков В.А. и др.* // Там же. 1971. Т. 13. № 9. С. 2587.
6. *Andreev B.M., Sicking G.H.* Ber. Bunsen-Gesellschaft für phys. Chemie. 1987. V. 91. № 3. S. 177.
7. *Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Sicking G.* // Interaction of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and Intermetallic Compounds. Springer Tracts in Modern Physics. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. V. 132. 168 p.
8. *Karas M., Magomedbekov E.P., Sicking G.H.* // J. Less-Common Metals. 1990. V. 159. P. 307.
9. *Bigeleisen J., Mayer M.-G.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 261.
10. *Варшавский Я.М., Вайсберг С.Э.* // Успехи химии. 1957. Т. 26. С. 1434.
11. *Rush J.J., Berk N.F., Magerl A. et al.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 13. P. 7901.
12. *Князев Д.А., Мясоедов Б.Ф., Бочкарев А.В.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 384.
13. *Forsythe G.E., Malcolm M.A., Moler C.B.* Computer methods for mathematical computations. Englewood Cliffs. N.Y.: Prentice-Hall, 1977. 259 p.
14. *Klauder D., Lottner V., Scheuer H.* // Solid State Commun. 1979. V. 32. № 8. P. 617.
15. *Rowe J.M.* // Ibid. 1972. V. 11. № 9. P. 1299.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.128:546.7

**ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ НАНЕСЕННЫХ  
МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА  
В ФОРМАЛЬДЕГИД ОТ ПРИРОДЫ ИСХОДНЫХ СОЛЕЙ И НОСИТЕЛЯ**

© 1999 г. Г. Д. Казакова, Л. В. Козлова, Ю. С. Мардашев

Московский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 16.11.95 г., после исправления и доработки 21.12.98 г.

Катализаторы, приготовленные на основе различных солей меди, нанесенных на сульфат бария, фосфаты бария и кальция, исследованы в реакции окисления метана до формальдегида. Установлено, что при температуре 923 К и селективности катализатора ~99% наибольший выход формальдегида (0.7%) наблюдается на контакте 1%  $\text{CuCl}_2/\text{BaSO}_4$ . Предполагается, что для формирования высокоселективного медного катализатора необходимо, чтобы на поверхности присутствовали центры фиксации меди в разных окислительных состояниях.

Вопрос химической активации метана рассматривался во многих работах [1, 2]. В большинстве исследований акцент делался на селективность по отношению к метанолу [1, 3, 4]. В работе [6] были проанализированы оксидные катализаторы с позиций электроотрицательности катионов и показано, что селективность антибатна активности, причем для известных в литературе тех лет катализаторов максимальная селективность (~70%) достигалась для борсодержащих оксидов. В работе [3] для катализатора  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  получена селективность 99% при активности 0.12, но этот результат получен для импульсного реактора. Известно, что медные катализаторы проявляют заметную активность в реакциях окисления алканов [7, 8]. Интересные каталитические свойства в окислении алканов проявляют фосфатные контакты [9]. Медные катализаторы на фосфатных подложках, насколько нам известно, еще не исследовались.

В данной работе представлены результаты исследования катализаторов, приготовленных на основе различных солей меди, нанесенных на сульфат бария, фосфаты кальция и бария,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ , для реакции окисления метана в реакторе проточного типа. Результаты каталитических исследований сопоставлены с физико-химическими характеристиками контактов.

Для приготовления катализаторов использовали соединения  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; все реактивы марки “х. ч.” или “ч. д. а.”. Фосфаты бария и кальция готовили осаждением из растворов  $\text{BaCl}_2(\text{CaCl}_2)$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ;  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$  (10/1) готовили из растворов  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{ZnCl}_2$ ;  $\text{CuO}_x/\text{SnO}_2$  – смешением равных количеств  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , далее смесь пятикратно отмывали от ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  5%-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Окончательный состав поверхности этого катализатора по данным РФЭС: 5.4% Cu, 76.0% Sn и 18.6% O.

Удельные поверхности носителей  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , оцененные по методу БЭТ, соответственно равны 1.1, 1.0, 1.0, 4.4  $\text{m}^2/\text{g}$ . Небольшая удельная поверхность ( $s \leq 4 \text{m}^2/\text{g}$ ) свидетельствует о том, что катализаторы содержали только макропоры, следовательно, мало вероятно накопление промежуточных соединений в порах, что должно приводить к продуктам глубокого окисления. Цель наших исследований – сопоставление активности катализаторов при селективности, равной 99%.

Использованные носители характеризуются заметной теплоемкостью, что должно препятствовать дожиганию формальдегида. Теплоемкости ( $C_p$ , Дж/(г К)) носителей  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{SnO}_2$  соответственно равны 0.44, 0.73, 0.75, 0.35. Значение  $C_p$  для  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  оценено по [10].

Катализаторы готовили методом пропитки носителя раствором соответствующей соли меди. Методики исследования катализаторов и анализа продуктов описаны в [5]. Активность и селективность проверяли путем синтеза уротропина при добавлении аммиака в приемник катализата.

Каталитические свойства медьсодержащих катализаторов представлены в табл. 1, из которой следует, что активность контактов зависит от природы исходной соли и количества нанесенного металла, причем при увеличении процента меди селективность резко уменьшается. Кроме указанных в табл. 1 катализаторов были исследованы также образцы, полученные из формиата, ацетата и цитрата меди. Все эти соли оказались менее активными. Результаты воспроизводятся с относительной погрешностью 6%. Более высокий выход

**Таблица 1.** Каталитические свойства (выход  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $B$ , %) и селективность по  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $S$ , %) при окислении метана в зависимости от природы исходной соли меди) контактов  $\text{Cu(II)/BaSO}_4$  ( $T = 923 \text{ K}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$ ,  $V_{\text{об}} = 21.15 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ )

Cu, %	CuSO <sub>4</sub>		CuCl <sub>2</sub>		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	B, %	S, %	B, %	S, %	B, %	S, %
0.1	0.27	99.7	0.17	99.8	0.15	99.5
0.5	0.25	99.5	0.33	99.8	0.28	99.4
1.0	0.23	99.5	0.71	99.5	0.15	99.4
1.5	0.21	99.4	0.22	99.4	0.21	99.3
5.0	0.33	99.1	0.45	99.3	0.30	99.2

**Таблица 2.** Энергии связи ( $E_{\text{св}}$ , эВ)  $2p_{3/2}$ -электронов меди для контактов  $\text{CuCl}_2/\text{носитель}$  ( $E_{\text{св}}(\text{CuCl}_2) = 932.9$  эВ по данным [14])

Кт	A	D	Кт	A	D
I	933.6	929.6*	IV	934.0	933.8
II	932.7	932.7	V	933.8	934.0
III	932.9	933.2	VI	–	934.1

Примечание. Римскими цифрами обозначены носители (Кт): I, II –  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ , прокаленные в воздухе, III –  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ , прокаленный в метане, IV – 5%  $\text{CuCl}_2/(\text{SnO}_2\text{--ZnO})$ , V – 1%  $\text{CuCl}_2/(\text{SnO}_2\text{--ZnO})$ , VI – 1%  $\text{CuO}_x/\text{SnO}_2$ ; A и D – до и после катализа соответственно; звездочкой отмечен результат, когда на стенках реактора обнаружен налет  $\text{Cu}^0$ .

формальдегида наблюдается на катализаторах, приготовленных на основе хлорида меди. Известно, что носитель может участвовать в формировании активной поверхности, особенно для низкопроцентных металлических катализаторов. Величины выхода формальдегида ( $B$ , %) и селективности по нему ( $S$ , %) при окислении на контактах 1%  $\text{CuCl}_2/\text{носитель}$  ( $T = 923 \text{ K}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$ ,  $V_{\text{об}} = 21.15 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ ) приведены ниже:

Носитель	$\text{BaSO}_4$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{SnO}_2\text{--ZnO}$	$\text{SnO}_2$
$B$ , %	0.43	0.41	0.34	0.02	0.08
$S$ , %	99.5	99.2	99.0	32.1	30.9

Как следует из приведенных данных для медных контактов, приготовленных на основе хлорида меди, более благоприятными являются носители, содержащие ионы бария. Теплоемкость носителя считается вторичным фактором.

В спектра диффузного отражения для образца  $\text{Cu(II)/носитель}$  присутствуют полосы с минимумами в области 265, 278, 312 нм, что может быть связано с переносом заряда в комплексах, образованных ионами меди [11]. Ионы могут образовывать слабые магнитные ассоциаты, которые неоднородны и различаются как по типу входящих

катионов  $\text{Cu}^{2+}$ , так и по их количеству; соответственно полосы поглощения наблюдаются в широком интервале частот: 260–350 нм. В спектрах образцов с содержанием меди 1% присутствуют полосы в области 345 нм. С ростом концентрации меди интенсивность этой полосы возрастает. Это может быть связано с увеличением числа ионов  $[\text{Cu}^{2+}]_2$  за счет образования прочных ассоциатов. В [11] отмечено, что полоса поглощения в области 345 нм характерна для димеров с расстояниями между ионами от 2.5 до 3.0 Å.

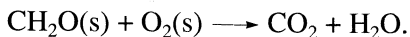
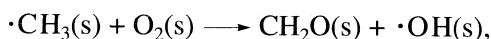
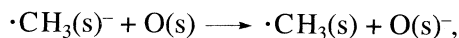
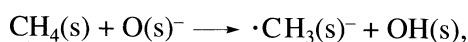
Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучены образцы 5%  $\text{CuCl}_2/\text{носитель}$  до и после катализа (см. табл. 2). Анализ фотоэлектронных спектров позволяет предположить, что медь в исходных образцах имеет степень окисления +2 [12, 13]. Сравнение РФЭС-спектров до и после реакции свидетельствует о том, что в ряде случаев происходит изменение состояния меди после катализа. В спектре образцов после реакций отчетливо проявляются дополнительные линии в области более низких энергий связи, что, вероятно, связано с появлением форм  $\text{Cu}^+$  или  $\text{Cu}^0$  [13]. Энергия связи  $2p_{3/2}$ -электронов меди в образцах I–III несколько занижена, что может обуславливаться неоднородным состоянием поверхности, где локализуется медь, или образованием кластерных структур.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы образцы 5%  $\text{CuCl}_2/\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  до и после катализа, обработанные до реакции в токе воздуха или в токе метана соответственно. Так как энергия связи  $2p_{3/2}$ -электронов меди образца, прокаленного в токе воздуха, после катализа практически не меняется (см. табл. 2), можно предположить, что в этом случае медь не образует прочных связей с метаном или формальдегидом. Для образца, прокаленного в метане, после реакции окисления появляются полосы в области более высоких энергий связи, что может быть связано с образованием на поверхности меди в степени окисления +1. Следовательно, метан может образовывать комплекс с медью.

Химический состав поверхности образцов представлен в табл. 3. Следует отметить, что для образцов, прокаленных в воздухе, соотношение  $\text{Cu}/\text{O}$  после катализа почти не меняется, в то время как для образца  $\text{CuCl}_2/\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ , прокаленного в токе метана, соотношение  $\text{Cu}/\text{O}$  уменьшается. Это свидетельствует о проникновении ионов меди в глубь подложки, так как метан в отличие от кислорода может только уменьшить число электронодонорных центров, препятствующих миграции катионов меди. Из той же таблицы следует, что после реакции изменение отношения  $\text{Cu} : \text{Cl}$  в большей мере проявляется для наиболее активных и селективных катализаторов I–III, носителями в которых служили соли.

Активность изученных катализаторов соответствует величинам, наблюдаемым другими авторами [3, 6, 9, 14], однако наши образцы I–III проявляли исключительно высокую селективность. Среди металлов подгруппы меди образцы I–III в 4–5 раз более активны ранее изученных [5]. Низкая селективность катализаторов  $\text{CuO}_x/\text{SnO}_2$  и  $\text{Cu(II)/(SnO}_2\text{-ZnO)}$  обусловлена, по-видимому, двумя причинами. Как показывают спектры РФЭС, ионы меди в этих контактах находятся только в состоянии со степенью окисления +2. Известно [15], что ионы  $\text{Cu(II)}$  имеют повышенное сродство к оксиду олова. Наше предположение о существенной роли ионов меди в разных степенях окисления для формирования активных центров для медных катализаторов на носителях находится в согласии с исследованиями [7, 16]. Проверенная нами роль исходных солей меди на активность также соответствует этим же исследованиям (см. [16], с. 175).

В соответствии с работами [1, 7, 14] в реакционной среде метан + кислород + оксид существуют разные формы активного кислорода. Для окисных носителей, по-видимому, проявляются такие формы активного кислорода, которые способствуют в значительной мере образованию  $\text{CO}_2$ . Исследования высокоселективных (~99%) катализаторов мягкого окисления углеводородов, даже при невысокой общей активности, имеют существенное значение для понимания особенностей катализа ионами металлов разрыва связи C–H и образования формальдегида. Общепринято считать, что лимитирующая стадия – активация метана [7]. Как правило, в этих случаях основным путем реакции является радикальный. Образующийся радикал взаимодействует с активным кислородом по схеме



Этот механизм возможен для окисных носителей, обладающих поверхностным кислородом. Для солевых носителей мы считаем более приемлемым механизм, обсуждаемый в работах [17, 18]. Для этого механизма характерна деформация расстояний H–H в  $\text{CH}_4$ . В нашем случае соответствующий комплекс может иметь строение, приведенное на рисунке.

Существенно изучить роль разных окисленных состояний металла в формировании умеренно активных, но высокоселективных катализаторов. Нам представляется, что большой теоретический и практический исследовательский ресурс данной работы заключается в возможном использовании устройства в виде ячейки катодного

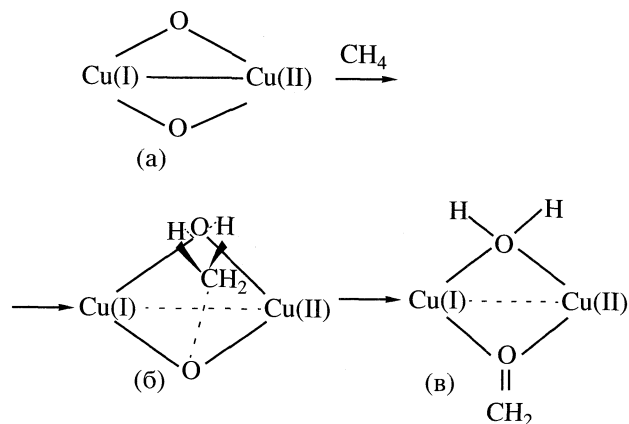
**Таблица 3.** Химический состав поверхности контактов  $\text{CuCl}_2/\text{носитель}$  до и после катализа относительно атомов кислорода

Носитель	O1s	Cu2p	Ba3d	S2p	Cl2p	P2p	Zn2p	Sn3d
IA	1.0	0.01	0.17	0.19	0.02	–	–	–
ID	1.0	0.01	0.17	0.20	0.01	–	–	–
IIA	1.0	0.02	0.18	–	0.39	0.28	–	–
IID	1.0	0.02	0.14	–	0.73	0.28	–	–
IIIA	1.0	0.08	0.17	–	0.44	0.23	–	–
IIID	1.0	0.01	0.11	–	0.38	0.17	–	–
IVA	1.0	0.23	–	–	1.2	–	0.30	3.2
IVD	1.0	0.27	–	–	1.6	–	0.24	3.0
VA	1.0	0.14	–	–	1.5	–	0.39	2.9
VD	1.0	0.15	–	–	1.3	–	0.29	2.4

Примечание. Обозначения носителей см. табл. 2.

отделения топливного элемента для селективного получения формальдегида. В таких устройствах на катализаторах  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{SmCl}_3$  авторы [1] получали либо  $\text{CH}_3\text{OH}$ , либо  $\text{CO}_2$ .

В заключение отметим, что данная работа вносит определенный вклад в создание промышленного катализатора, который способен будет перерабатывать природный газ в химически важные продукты. Действительно, небольшой отвод от трубы магистрального газа позволит использовать часть метана для синтеза формальдегида, а остаток возвращать обратно. Небольшое давление, существующее в трубопроводе магистрального газа, только повысит эффективность мягкого окисления [19]. Другой вариант химического использования природного газа для получения формальдегида может быть осуществлен путем конструирования циркуляционной установ-



Возможная модель активации метана (для (а) см. [17, 18]).

ки, в которой продукты реакции поглощаются (как, например, при синтезе уротропина), а кислород, который в недостатке, постоянно подводится в систему через полупроницаемую мембрану.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kioyshi Otsuka, Ichiro Yamanaka, Ye Wang* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1988. V. 119. P. 15.
2. *Крылов О.В., Мартышак В.А.* Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1996. 316 с.
3. *Arena F., Giordano N., Parmalio A.* // J. Catal. 1997. V. 167. № 2. P. 495.
4. *Erdohelye A., Fodor K., Solymosi F.* // Ibid. 1997. V. 166. № 2. P. 244.
5. *Заварыкина Л.В., Юшкова Е.И., Казакова Г.Д., Мардашев Ю.С.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 359.
6. *Kiyoshi Otsuka, Masahava Hatano* // J. Catal. 1986. V. 108. P. 252.
7. *Liu Wei, Maria Flutzani-Stephanopoulos* // Ibid. 1995. V. 153. P. 304, 317.
8. *Wang Ye, Kioyshi Otsuka* // Ibid. 1995. V. 155. P. 256; 1997. V. 171. P. 106.
9. *Alptekin G.O., Herring A.M., Williamson D.L. et al.* // Ibid. 1999. V. 181. P. 104.
10. *Каранетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 230 с.
11. *Anufrienko V.F., Yurieva T.M., Hodzieva F.S. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 27. № 1. P. 201.
12. *Нефедов В.И.* Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. М.: Наука, 1984. 255 с.
13. *Стефанов П., Маринова Т., Касабова Н., Чичков Д.* // Изв. по химии БАН. 1990. Т. 23. № 3. С. 370.
14. *Ichiro Yamanaka, Kioyshi Otsuka* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. № 11. P. 1719.
15. *Малофеева Г.И., Рассказова В.С., Андреева Н.П., Руднев Н.А.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 703, 653.
16. *Юрьева Т.М., Плясова Л.М.* // Катализ и катализаторы. Фундаментальные исследования. Новосибирск: Наука, 1998. С. 35, 175.
17. *Шестаков А.Ф., Шилов А.Е.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. В. 4. С. 622.
18. *Карасевич Е.И., Куликова В.С., Шилов А.Е., Штейнман А.А.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 4. С. 376.
19. *Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И.* // Там же. 1996. Т. 65. № 3. С. 211.

УДК 541.127:66.094.17

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ПАРАЛЛЕЛЬНОГО  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ И ЖИДКОФАЗНОЙ  
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

© 1999 г. С. В. Виноградов, М. В. Улитин, О. В. Лефедова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 20.10.97 г.

Исследованы процессы параллельного дегидрирования 2-пропанола в условиях реакций жидкофазной каталитической гидрогенизации замещенных ароматических нитросоединений на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол–вода. Установлено, что кинетические закономерности параллельного дегидрирования определяются природой и положением заместителей в молекулах нитросоединений, их адсорбционной и реакционной способностью. Обсуждены особенности механизма жидкофазной каталитической гидрогенизации нитрогруппы в ароматических нитросоединениях.

Известно [1, 2], что жидкофазная каталитическая гидрогенизация нитрогруппы в замещенных ароматических нитросоединениях протекает по стадийному стехиометрическому механизму через последовательное образование нитрозо- и фенилгидроксиламинобензолов. При определенных условиях проведения процесса в реакционной системе возможно накопление значительных количеств замещенных азо-, гидразо- и азоксибензолов, которые возникают в результате протекания реакций конденсации промежуточных и конечных продуктов гидрогенизации [2, 3]. Данный стехиометрический механизм химических превращений нитрогруппы замещенных ароматических нитросоединений в ходе реакций жидкофазной каталитической гидрогенизации подтвержден результатами работ различных авторов [2–5].

Согласно положениям формальной кинетики, в необратимых консективных реакциях образование продуктов протекает с индукционным периодом, протяженность которого зависит от соотношения скоростей отдельных последовательных стадий [6]. При близкой реакционной способности нитро- и нитрозогрупп в ароматических нитросоединениях [1, 2] стадийный механизм реакций гидрогенизации должен вызывать возникновение индукционных периодов на кинетических кривых процесса образования ароматических аминов. Однако результаты ряда работ [7–9] показали, что при каталитической гидрогенизации некоторых ароматических нитросоединений в спиртовых растворах конечные амины образуются непосредственно в начальные моменты времени реакции, а их концентрация в растворе возрастает непрерывно. В качестве примера такого рода закономерностей на рис. 1 приведены полученные нами экспериментальные зависимости выхода 2-анизи-

дина  $\alpha_{\text{RN}_2}$  от степени превращения нитросоединения  $\alpha_{\text{R}}$  в реакции жидкофазной гидрогенизации 2-нитроанизола на скелетном никеле в метаноле, а также в водных и метанольных растворах гидроксида натрия. Такая зависимость при селективном протекании процесса представляет собой прямую, проходящую через начало координат [10].

Из данных рис. 1 следует, что в метаноле 2-нитроанизол количественно превращался в 2-анизидин. В метанольном растворе гидроксида натрия при низких и средних степенях превращения 2-нитроанизола выход 2-анизида не соответствовал

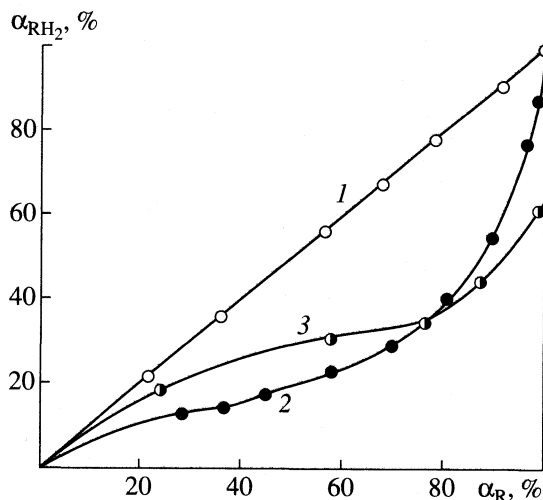


Рис. 1. Зависимости выхода 2-анизида  $\alpha_{\text{RN}_2}$  от степени превращения 2-нитроанизола  $\alpha_{\text{R}}$  на скелетном никеле в метаноле (1), в растворах гидроксида натрия в метаноле с концентрацией щелочи 0.25–3.0 М (2) и водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 1.0 М (3).

стехиометрии реакции гидрогенизации, что свидетельствовало о стадийном механизме протекания процесса через образование промежуточных продуктов. Однако при высоких степенях превращения 2-нитроанизола селективность повышалась до количественной в результате гидрогенизации промежуточных продуктов реакции до 2-анизида. В водных растворах селективность процесса по 2-анизидину резко понижалась, а выход конечного амина даже в конце гидрогенизации составлял 20–60% и зависел от концентрации гидроксида натрия в растворе.

По мнению авторов [1, 3–5], особенности кинетики гидрогенизации нитрогруппы в ароматических нитросоединениях различного строения определяют стационарные заполнения поверхности катализатора водородом в ходе реакции. Согласно [1, 3], высокая степень заполнения поверхности способствует повышению скорости гидрогенизации нитрозо- и фенилгидроксиламинпроизводных и вызывает селективную гидрогенизацию нитросоединений до соответствующих аминов. Интенсивному протеканию процесса через азо-, гидразо- и азоксисоединения способствовало понижение концентрации водорода в поверхностном слое.

Необходимо отметить, что основные выводы о влиянии стационарных заполнений поверхности катализаторов водородом в ходе реакции на механизм и кинетические закономерности гидрогенизации нитросоединений в [1, 3–5, 11] сделаны на основании результатов потенциометрических исследований, которые не позволяют однозначно интерпретировать полученные экспериментальные данные [12]. На наш взгляд, непосредственную информацию о взаимосвязи поверхностных концентраций адсорбированного водорода и особенностей механизма превращения нитрогруппы могут дать результаты исследований кинетики процессов параллельного дегидрирования неводных растворителей в ходе реакций жидкофазной гидрогенизации [13].

Цель данной работы заключалась в исследовании кинетических закономерностей параллельного дегидрирования бинарного растворителя 2-пропанол–вода в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации ароматических нитросоединений различного строения.

В работе были изучены процессы дегидрирования 2-пропанола в ходе реакций жидкофазной гидрогенизации нитробензола, 2-нитроанизола, 3- и 4-нитроанилина на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол–вода с мольной долей органического компонента, равной 0.056–1.0. Кинетические опыты проводили в реакторе жидкофазной гидрогенизации с интенсивным перемешиванием жидкой фазы статическим методом при атмосферном давлении водорода. В ходе реакции измеряли наблюдаемые скорости погло-

щения водорода волюмометрическим методом, а также определяли концентрации продукта дегидрирования 2-пропанола–ацетона анализом проб гидрогенизата методом газожидкостной хроматографии. Методика эксперимента и анализа подробно описана в работе [13]. Все кинетические опыты проводили при относительном давлении водорода, равном 0.91–0.93, и температуре 303 К. Начальные концентрации ароматических нитросоединений  $c_R^0$  варьировали в пределах 0.037–0.042 М, что отвечало 200–220 см<sup>3</sup> поглощенного в реакции водорода.

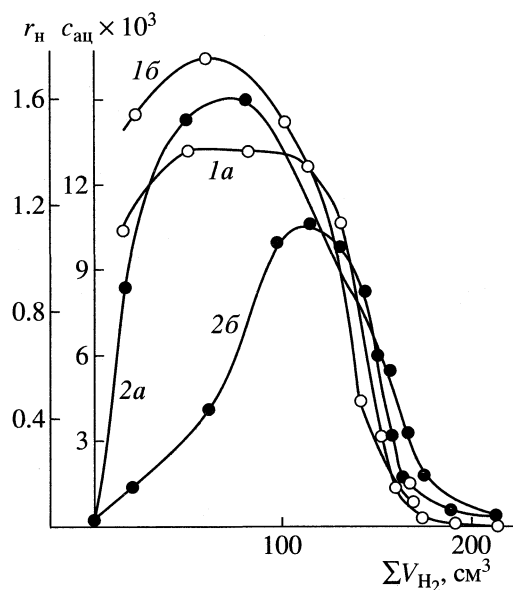
Проведенный анализ погрешностей кинетического эксперимента показал, что наблюдаемые скорости поглощения водорода из газовой фазы измерялись с точностью 4–7%. Погрешности в определении концентраций ацетона, рассчитанные из результатов анализа стандартных смесей, не превышали 2–3%, а воспроизводимость анализа – 5–8%. Ошибки в измерении скоростей поглощения водорода и концентраций ацетона увеличивались с ростом наблюдаемых скоростей гидрогенизации.

Использованный в работе скелетный никелевый катализатор получали обработкой заводского никель–алюминиевого сплава состава Ni : Al : Fe = 49.5 : 50.2 : 0.3 мас. % водным раствором (7.5 М) гидроксида натрия по методике [14]. Удельная поверхность и пористость активного катализатора составляли соответственно  $90 \pm 5$  м<sup>2</sup>/г Ni и 0.45–0.50 [14]. Средний радиус частиц скелетного никеля  $r_k$ , определенный кондуктометрическим методом, равнялся 4.8 мкм. Количество катализатора в отдельных опытах составляло  $2.5 \pm 0.01$  г и выбиралось с учетом наблюдаемой скорости поглощения водорода.

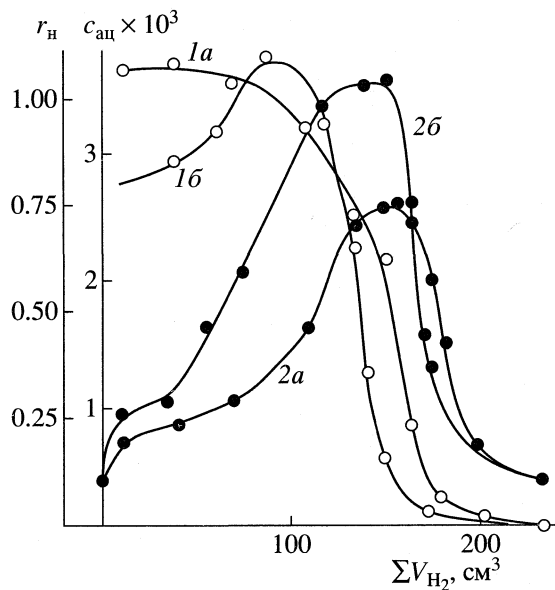
На рис. 2, 3 и в таблице представлены основные результаты исследований кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации нитробензола, 2-нитроанизола, 3- и 4-нитроанилина на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол–вода: зависимости наблюдаемых скоростей поглощения водорода из газовой фазы  $r_H$  и концентраций ацетона  $c_{ac}$  от количества поглощенного водорода  $\sum V_{H_2}$ , а также численные значения наблюдаемых скоростей реакций гидрогенизации в области концентраций, отвечающих кинетическому уравнению реакции нулевого порядка по гидрируемому соединению  $r_H^0$ .

Как показал анализ полученных результатов, вид кинетических кривых на рис. 2 и 3 качественно согласовывался, а численные значения наблюдаемых скоростей гидрогенизации нитробензола и 4-нитроанилина совпадали с данными, полученными другими авторами [5, 8, 15]. Однако концентрации ацетона, образовавшегося в процессе па-





**Рис. 2.** Зависимости наблюдаемой скорости гидрогенизации  $r_H$ , см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/(с г Ni) (1) нитробензола (а), *o*-нитроанизола (б) и концентрации ацетона  $c_{ac}$ , кмоль/м<sup>3</sup> от количества водорода  $\Sigma V_{H_2}$ , поглощенного в реакции.



**Рис. 3.** Зависимости наблюдаемой скорости гидрогенизации  $r_H$  (1), *p*-нитроанилина (а), *m*-нитроанилина (б) и концентрации ацетона (2) от количества водорода  $\Sigma V_{H_2}$ , поглощенного в реакции.

раллельного дегидрирования 2-пропанола, возрастали в ходе реакций гидрогенизации в 5–35 раз относительно равновесных значений и изменялись во времени по сложным зависимостям.

Из рис. 2, 3 следует, что на кинетических кривых процесса дегидрирования 2-пропанола в условиях гидрогенизации нитробензола, 2-нитроанизола, 3- и 4-нитроанилина можно выделить три характерных участка: область нестационарности, которая реализовывалась в течение первых 5–15 с от начала реакции, а также области высоких и низких концентраций гидрируемого соединения [13]. Кинетические кривые параллельного дегидрирования 2-пропанола в реакциях гидрогенизации 3- и 4-нитроанилина имели экстремальный характер с максимумами в конце области нулевого порядка, что свидетельствовало о конкурентной адсорбции гидрируемых соединений, ацетона и 2-пропанола на поверхности катализатора, сопровождающейся вытеснением спирта и продукта его дегидрирования в раствор [13].

При гидрогенизации нитробензола и 2-нитроанизола концентрации ацетона быстро нарастали во времени до максимальных значений и оставались примерно постоянными в широком интервале концентраций гидрируемых соединений, вероятно, за счет высоких значений величин адсорбции ацетона и 2-пропанола в условиях проведения процесса, что может быть связано с понижением адсорбционной способности гидрируемых соединений в результате значительной растворимости

нитробензола и 2-нитроанизола в спиртовых растворах [16].

Влияние строения ароматических нитросоединений на кинетические закономерности процессов параллельного дегидрирования 2-пропанола

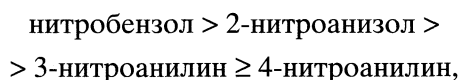
Кинетические характеристики реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных ароматических нитросоединений на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол–вода и процессов параллельного дегидрирования 2-пропанола ( $r_k = 4.8$  мкм,  $T = 303$  К)

$x_{SH_2}$	$r_H^o$ , см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /(с г Ni)	$c_{ac}^{ст}$
нитробензол		
1.0	1.05 ± 0.065	33 ± 3
0.485	2.20 ± 0.16	52 ± 5
0.190	1.30 ± 0.09	40 ± 3
0.056	0.86 ± 0.053	46 ± 4
<i>p</i> -нитроанилин		
1.0	0.35 ± 0.018	2.5 ± 0.2
0.485	1.28 ± 0.087	7.3 ± 0.7
0.190	1.05 ± 0.065	7.2 ± 0.7
0.056	0.90 ± 0.055	8.4 ± 0.8
<i>m</i> -нитроанилин		
0.190	1.00 ± 0.07	9.3 ± 0.8
<i>o</i> -нитроанизол		
0.190	1.60 ± 0.15	29 ± 3

может быть обусловлено различиями структуры и характеристик стационарных состояний, возникающих на поверхности катализатора в условиях протекания каталитических реакций [17]. Образование подобных стационарных состояний в ходе реакций гидрогенизации с величинами адсорбции водорода, существенно отличающихся от равновесных, вызывает смещение адсорбционно-химических равновесий на поверхности катализатора [13] и должно сопровождаться самопроизвольным увеличением концентраций продукта дегидрирования в растворе. Поэтому значения концентраций ацетона могут служить количественной характеристикой стационарных заполнений поверхности катализатора адсорбированным водородом. В качестве подобной характеристики были использованы относительные стационарные концентрации ацетона  $c_{\text{ac}}^{\text{ст}}$ , численно равные отношению его максимальных концентраций в ходе реакции  $c_{\text{ac}}^{\text{max}}$  к соответствующему значению равновесной концентрации  $\bar{c}_{\text{ac}}$ , которые, по нашему мнению, характеризуют степень отклонения системы от состояния адсорбционно-химического равновесия. Численные значения  $c_{\text{ac}}^{\text{ст}}$  в реакциях гидрогенизации замещенных ароматических нитросоединений на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол–вода также приведены в таблице.

Из данных таблицы и результатов исследований процессов дегидрирования 2-пропанола в других растворителях следует, что величины относительных стационарных концентраций ацетона в реакции гидрогенизации нитробензола и 4-нитроанилина возрастали при переходе от чистого 2-пропанола к водному раствору спирта с  $x_{\text{SH}_2} = 0.485$  и далее в пределах погрешности кинетического эксперимента не зависели от состава растворителя. Относительные стационарные концентрации ацетона в реакции гидрогенизации 2-нитроанизола приближались к  $c_{\text{ac}}^{\text{ст}}$  для нитробензола, а в реакции гидрогенизации 3-нитроанилина – к соответствующим значениям для 4-нитроанилина.

По степени иницирования процесса параллельного дегидрирования 2-пропанола, характеризующейся значениями относительных стационарных концентраций ацетона, используемые нитросоединения можно расположить в следующий ряд:

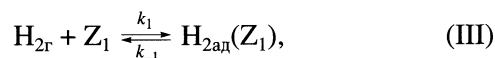
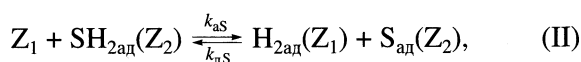
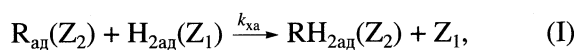


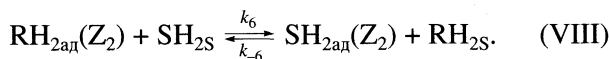
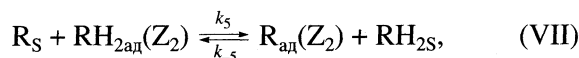
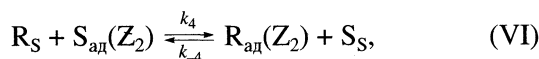
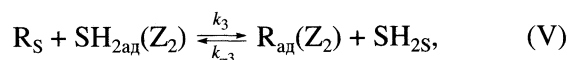
который качественно согласуется с корреляционной зависимостью величин анодного смещения потенциала катализатора в реакциях гидрогенизации замещенных нитробензолов с константами

Гаммета заместителей, приведенной в работе [18]. По мнению автора [18], смещение потенциала катализатора определяется поверхностной концентрацией адсорбированного водорода в ходе реакции. Приведенные данные показывают, что относительные стационарные концентрации ацетона непосредственно связаны со стационарными заполнениями поверхности катализатора водородом и могут быть использованы при обсуждении особенностей механизма каталитической гидрогенизации нитрогруппы в ароматических нитросоединениях.

Данные таблицы, рис. 1 и результаты других кинетических исследований показывают, что гидрогенизация ароматических нитросоединений в спиртах характеризуется низкими относительными стационарными концентрациями ацетона и высокой селективностью по соответствующим аминам. Значения  $c_{\text{ac}}^{\text{ст}}$  позволяют утверждать, что в спиртах гидрогенизация всех использованных нитросоединений протекает при более высоких заполнениях поверхности скелетного никеля адсорбированным водородом, чем в водных растворах. Вероятно, в этих условиях существенный вклад в общую скорость процесса вносят реакции взаимодействия нитрогруппы со слабосвязанными молекулярными формами адсорбированного водорода [1, 19]. Взаимодействие нитрогруппы с молекулярным водородом может протекать по слитному механизму с образованием в качестве промежуточного поверхностного соединения ассоциативного комплекса нитросоединения с молекулами водорода, распад которого сопровождается непосредственным образованием конечных аминов без накопления промежуточных продуктов гидрогенизации. Слитный механизм процесса обеспечивает отсутствие индукционного периода на кинетических кривых процесса образования ароматических аминов и высокую селективность по конечным продуктам.

Для объяснения полученных данных можно использовать кинетическую модель реакции жидкофазной гидрогенизации с учетом закономерностей параллельного дегидрирования растворителя, составленную на основании экспериментальных данных, опубликованных в [1–3]. Стехиометрические уравнения отдельных стадий каталитического процесса гидрирования реагента R водородом  $\text{H}_2$  в растворителе  $\text{SH}_2$ , который дегидрируется с образованием продукта дегидрирования S, можно представить в виде





На основании анализа данной системы кинетических уравнений при проведении процесса в нестационарном режиме в закрытой системе получены уравнения (в частности, описывающие зависимость скорости реакции) квазистационарной степени заполнения поверхности катализатора гидрируемым соединением и концентрации продукта дегидрирования растворителя в системе от времени и концентрации гидрируемого соединения

$$r = k_{xa} \left\{ k_{-1} b_{H_2} p_{H_2} \left( 1 + \frac{1}{K_{R-S}} \frac{c_S}{c_R} + \frac{1}{K_{R-RH_2}} \frac{c_{RH_2}}{c_R} \right) + \frac{1}{K_{R-SH_2}} \frac{c_{SH_2}}{c_R} (k_{-1} b_{H_2} p_{H_2} + k_{дег}) \theta_R^{KB} \right\} / \left\{ k_{xa} + k_{-1} (1 + b_{H_2} p_{H_2}) + \frac{1}{K_{R-SH_2}} \frac{c_{SH_2}}{c_R} (k_{-1} (1 + b_{H_2} p_{H_2}) + k_{гид}) + \frac{k_{-1} (1 + b_{H_2} p_{H_2}) c_{RH_2}}{K_{R-RH_2} c_R} \right\}, \quad (1)$$

$$\theta_R^{KB} = \left( 1 + \frac{1}{K_{R-SH_2}} \frac{c_{SH_2}}{c_R} + \frac{1}{K_{R-S}} \frac{c_S}{c_R} + \frac{1}{K_{R-RH_2}} \frac{c_{RH_2}}{c_R} \right)^{-1}, \quad (2)$$

$$r_S = \left\{ k_{-1} \left( \frac{k_{дS}}{K_{R-SH_2}} \frac{c_{SH_2}}{c_R} - b_{H_2} p_{H_2} \frac{k_{д}}{K_{R-S}} \frac{c_S}{c_R} \right) + \frac{k_{дS}}{K_{R-SH_2}} \frac{c_{дS}}{c_R} k_{xa} \theta_R^{KB} \right\} / \left\{ \frac{k_{-1} (1 + b_{H_2} p_{H_2})}{\theta_R^{KB}} + \frac{k_{дS}}{K_{R-SH_2}} \frac{c_{SH_2}}{c_R} + \frac{k_{дS}}{K_{R-S}} \frac{c_S}{c_R} + k_{xa} \right\}, \quad (3)$$

где  $k_i$  – константы скорости отдельных стадий.

Данные кинетические уравнения качественно описывают основные кинетические закономерности параллельного дегидрирования 2-пропанола в растворителях 2-пропанол–вода в ходе реакций гидрогенизации [1–3] и могут быть использованы

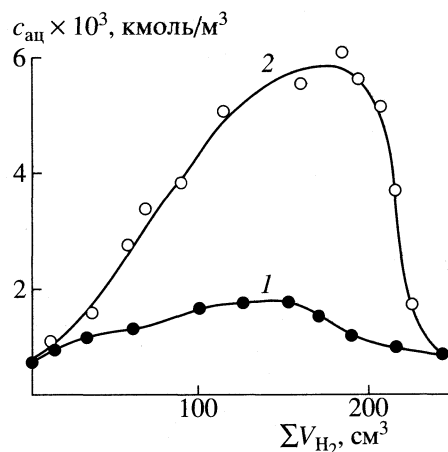


Рис. 4. Зависимости концентрации ацетона  $c_{ац}$  от количества водорода  $\Sigma V_{H_2}$ , поглощенного в реакции гидрогенизации *n*-нитроанилина в 2-пропанол (1) и в 0.001 М растворе гидроксида натрия в 2-пропанол (2).

для объяснения полученных экспериментальных данных.

По данным [19], в щелочных растворах и бинарных растворителях спирт–вода на поверхности никеля увеличивается поверхностная концентрация прочносвязанных атомарных форм водорода, которые наиболее активны при селективной гидрогенизации нитросоединений до промежуточных продуктов [3–5]. Об участии атомарных форм в реакции гидрогенизации нитрогруппы свидетельствуют более высокие значения относительных стационарных концентраций ацетона в бинарных растворителях 2-пропанол–вода и понижение селективности гидрогенизации 2-нитроанизола по 2-анизидину в щелочных растворах. Вероятно, взаимодействие нитрогруппы с атомарно адсорбированным водородом протекает стадийно через образование полугидрированных форм гидрируемых соединений [20], распад которых инициирует образование и накопление в системе промежуточных продуктов реакций гидрогенизации ароматических нитросоединений – нитрозо- и фенилгидроксиламинпроизводных.

Влияние добавок гидроксида натрия на концентрации ацетона в ходе гидрогенизации *n*-нитроанилина на скелетном никеле в 2-пропанол иллюстрируют результаты кинетических исследований, приведенные на рис. 4. Как следует из рис. 4, добавка гидроксида натрия вызывает резкое увеличение концентрации ацетона в ходе реакции гидрогенизации и рост относительных стационарных концентраций от 2.6 в 2-пропанол до 8.4 в 0.001 М растворе гидроксида натрия в 2-пропанол, что подтверждает факт понижения стационарного заполнения поверхности скелетного никеля водородом в ходе реакции и может свиде-

тельствоваться об изменении механизма гидрогенизации нитрогруппы под действием растворителя.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. М.: Наука, 1979. 436 с.
2. Шмони́на В.П. // Уч. зап. Казахского гос. ун-та. Химия. Алма-Ата. 1961. Т. 14. Вып. 2. С. 5–21.
3. Шмони́на В.П., Середенко В.С., Кулаканов К.С. // Прикладная и теоретическая химия. Алма-Ата, 1973. Т. 4. С. 346–355.
4. Абдрахманова Р.М., Шмони́на В.П., Сокольский Д.В. // Каталитическое восстановление и гидрирование в жидкой фазе. Иваново, 1970. С. 46.
5. Шмони́на В.П. // Там же. С. 8.
6. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. С. 29.
7. Гостикин В.П., Белоногов К.Н., Филатов В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 19. № 3. С. 767.
8. Комаров С.А., Гостикин В.П., Белоногов К., Долгов С.Н. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1979. С. 20–25.
9. Жубанов К.А., Шуматева Н.Ф. // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата, 1974. С. 124–131.
10. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 606 с.
11. Сергеева Т.А., Васильев Ю.Б., Фасман А.Б. // Электрохимия. 1976. Т. 9. № 7. С. 830.
12. Paseka Ivo // J. Catal. 1990. V. 121. № 2. P. 349.
13. Виноградов С.В., Улитин М.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 651.
14. Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
15. Нищенкова Л.Г., Филиппенко Л.К., Волкова Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 9. С. 51.
16. Справочник химика. Т. 2. Л.: Химия, 1971. С. 422, 432, 512.
17. Поповский В.В. // Теоретические проблемы катализа. Новосибирск: Наука, 1977. С. 81–99.
18. Сокольский Д.В. // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата, 1974. С. 3–31.
19. Улитин М.В. // Сб. пленарных лекций III Всесоюз. симпоз. "Калориметрия в адсорбции и катализе". Новосибирск, 1989. С. 102–117.
20. Мурзин Д.Ю., Кулькова Н.В., Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 1. С. 229.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.183:530.162

**УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ В БИПОРИСТЫХ СРЕДАХ  
В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОГО НЕРАВНОВЕСИЯ**

© 1999 г. И. И. Абаржи

Национальная академия наук Украины, Институт технической теплофизики, Киев

Поступила в редакцию 08.04.98 г.

Представлены результаты решений ранее полученных уравнений при описании кинетики сорбции в бипористой цилиндрической грануле в условиях отсутствия локального равновесия в каждой из подсистем. Получено распределение концентрации и выявлено поведение потоков в ряде предельных случаев. Показано, что распределение концентрации (потоков) сочетает в себе свойства волнового и диффузионного уравнений. Установлено, что при временах, сопоставимых с временем установления локального равновесия, профиль концентрации (потоков) имеет вид резко очерченного фронта, закон перемещения которого в зависимости от времени (в отличие от классической теории) линейный. Определены границы применимости классических уравнений в некоторых предельных случаях.

В предлагаемой работе представлены некоторые результаты решения уравнений, полученных в [1] при описании кинетики адсорбции в цилиндрической бипористой грануле. Диффузия в этой грануле протекает с боковой поверхности. Условие локального неравновесия имело место как в пространстве транспортных пор, так и в объеме микропористых зон. Известно, что классическая теория переноса массы основывается на градиентном законе Фика, определяющем поток  $q$  вещества следующим образом:  $q = -D\partial c/\partial r$ , где  $D$  – коэффициент диффузии,  $c$  – концентрация,  $r$  – пространственная координата. Учет условия локального неравновесия приводит к переопределению потока вещества [2, 3], а именно

$$q = -\int_0^t k(t-u)\nabla c du. \quad (1)$$

Здесь  $k(t)$  – функция релаксации потока массы. Как видно из (1), поток вещества зависит от предыстории процесса. При соответствующем выборе [1–4] функции  $k(t)$  уравнение (1) может быть приведено к виду

$$q + \tau' \partial q / \partial t = -D \partial c / \partial r, \quad (2)$$

где  $\tau'$  – характерное время перехода системы к локальному равновесию,  $t$  – текущее время. Отметим, что в первом приближении [2] физический смысл концентрации в (2) остается прежним, уравнения (1) и (2) лишь переопределяют величину потока.

На основе (2) в [1] была получена система уравнений, описывающая кинетику сорбции в бипористой цилиндрической грануле. Потоки веще-

ства в обеих подсистемах определялись при этом следующим образом:

в транспортных порах –

$$q_i + \tau_i' \partial q_i / \partial t = -D_i \nabla c, \quad (2')$$

в микропористых зонах –

$$q_a + \tau_a' \partial q_a / \partial t = -D_a \nabla a_1. \quad (2'')$$

Здесь  $a_1$  – концентрация сорбата по сечению микропористой зоны (перенос массы и здесь протекает с боковой поверхности). Смысл остальных обозначений тот же, что и в (2). Тогда основное уравнение кинетики сорбции выглядит, в соответствии с [1], следующим образом:

$$(1-p) \left( \tau_i' \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{\partial c}{\partial t} \right) + p \left( \tau_a' \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} + \frac{\partial a}{\partial t} \right) = (1-p) D_i \Delta c. \quad (3)$$

Здесь  $c$  – усредненная соответствующим [1] образом локальная концентрация сорбата в транспортных порах,  $p$  – объемная доля микропористых зон. Величина  $a(r, t)$  определяется из решения уравнения переноса по сечению микропористой зоны, которое с учетом (2'') имеет вид

$$\tau_a' (\partial^2 a_1 / \partial t^2) + \partial a_1 / \partial t = D_a \Delta a_1, \quad (3')$$

а система граничных и начальных условий выбрана следующим образом:

$$\begin{aligned} a_1(r_a, 0) &= 0, \quad a_1(R_a, t) = f(c), \\ \partial a_1(0, t) / \partial r_a &= 0, \quad a_1(0, t) < \infty, \\ \partial a_1(r_a, 0) / \partial t &= 0, \quad q_a(r_a, 0) = 0. \end{aligned} \quad (3'')$$

Здесь  $r_a$  – пространственная координата в микропористой зоне,  $f(c)$  – изотерма адсорбции, которая в линейном по концентрации приближении имеет вид  $f(c) = Kc$ , где  $K$  – коэффициент Генри,  $R_a$  – радиус микропористой зоны. Тогда из (3') и (3'') следует, что

$$a_1(r_a, t) = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t f(c(r, t-u)) \times \\ \times \left( 1 - \sum_{k=1}^{\infty} A_k(r_a^*) \exp(-u/2\tau_a') (\omega_k \cos(\omega_k u/2\tau_a') + \right. \\ \left. + \sin(\omega_k u/2\tau_a')) \right) du. \quad (4)$$

Здесь  $A_k(r_a) = 2J_0(\alpha_k r_a^*) / \alpha_k J_1(\alpha_k) \omega_k$ ,  $\omega_k = (4\alpha_k^2 \tau_a' / \tau_a - 1)^{1/2}$ ,  $r_a^* = r_a / R_a$ ,  $J_0(x)$ ,  $J_1(x)$  – функции Бесселя нулевого и первого порядков соответственно,  $J_0(\alpha_k) = 0$ ,  $\tau_a = R_a^2 / D_a$  – характерное время диффузии по сечению микропористой зоны.

Как следует из уравнений (2)–(4), в них сохранена осевая симметрия в обеих подсистемах. Если для гранулы в целом при граничных условиях первого рода это очевидно, то сохранение осевой симметрии по сечению микропористой зоны требует пояснения. В локально-равновесной системе осевая симметрия по сечению зоны сохраняется условием  $R_a^2 / D_i \ll R_a^2 / D_i$ , что равносильно условию  $D_i \gg D_a$ . Последнее выполняется практически во всех бипористых структурах. Покажем, что и при учете локального неравновесия осевая симметрия по сечению зоны может быть сохранена. Из (3) следует, что скорость волны концентрации в транспортных порах определяется как  $v = (D_i / \tau_i')^{1/2}$ . Тогда время  $\tau_{ia}'$  прохождения волной расстояния  $2R_a$  есть  $\tau_{ia}' = 2R_a (\tau_i' / D_i)^{1/2}$ . И  $\tau_{ia}' / \tau_a = 2(\tau_i' / \tau_a)^{1/2} D_a R / D_i R_a$ . Здесь  $R$  – радиус бипористой гранулы,  $\tau_i = R^2 / D_i$  – характерное время диффузии в транспортных порах. Для сорбентов, у которых  $R_a / R \approx 10^{-3}$ , бипористая модель считается хорошим приближением. Так что  $\tau_{ia}' / \tau_a \ll 1$  даже при  $D_a / D_i = 10^{-3}$ , что выполнимо для очень широкого класса бипористых систем. Поэтому осевая симметрия по сечению зоны может быть сохранена.

Очевидно, что  $\partial a / \partial t + 2q_a(R_a) / R_a = 0$ . Тогда при  $f(c) = Kc$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{8K}{\tau_a} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t c(r, t-u) \exp(-u/2\tau_a') \times \\ \times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin(\omega_k u/2\tau_a')}{\omega_k} du. \quad (4')$$

Пусть система начальных и граничных условий имеет вид

$$c(r, 0) = 0, \quad c(R, t) = c_0, \quad \partial c(0, t) / \partial r = 0, \\ \partial c(r, 0) / \partial t = 0, \quad q_i(r, 0) = 0. \quad (5)$$

Тогда, применяя к (3)–(5) преобразование Лапласа, получим, что

$$\Delta \Phi(r, s) - \Phi(r, s)(1 + s\tau_i') \times \\ \times \left( s\tau_i' + \frac{2pK\tau_i \Phi_1(s) I_1(\Phi_1(s))}{(1-p)\tau_a(1+s\tau_a') I_0(\Phi_1(s))} \right) = 0, \quad (6)$$

$$\Phi(r, s) = \int_0^t c(r, t) \exp(-st) dt, \quad \Phi(R, s) = c_0/s,$$

$$\partial \Phi(0, s) / \partial r = 0.$$

Здесь  $\Phi_1(s) = (s\tau_a(1+s\tau_a'))^{1/2}$ ,  $I_0(x)$ ,  $I_1(x)$  – модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядков.

Решение (6) выглядит следующим образом:

$$\Phi(r, s) = \frac{c_0 I_0(\Phi(s) r / R)}{s I_0(\Phi(s))}, \quad (7)$$

$$\Phi(s) = \left\{ (1 + s\tau_i') \left( s\tau_i' + a \frac{\tau_i \Phi_1(s) I_1(\Phi_1(s))}{\tau_a(1+s\tau_a') I_0(\Phi_1(s))} \right) \right\}^{1/2}.$$

Здесь  $a = 2pK / (1-p)$ . Определение в общем виде оригинала функции (7) связано с большими математическими трудностями. Найдем решение (7) в различных предельных случаях. Пусть стадия переноса в транспортных порах является лимитирующей. Тогда  $|s\tau_a| \ll 1$ , а так как  $\tau_a' < \tau_a$ , то и  $|s\tau_a'| \ll 1$ . Поэтому  $\Phi_1(s) \approx (s\tau_a)^{1/2}$ . Но  $\Phi_1(s) I_1(\Phi_1(s)) / I_0(\Phi_1(s)) \approx s\tau_a / 2$  при  $|s\tau_a'| \ll 1$ , так что (7) переходит в

$$\Phi(r, s) = c_0 I_0(\Phi_2(s) r^*) / s I_0(\Phi_2(s)), \\ \Phi_2(s) = ((1 + s\tau_i') s \tau_{i1}')^{1/2}. \quad (7')$$

В результате

$$c(r, t) \approx c_0 \left( 1 - \sum_{k=1}^{\infty} A'_k(r) \exp(-t/2\tau'_i) \times \right. \\ \left. \times (\sin(\omega'_k t/2\tau'_i) + \omega'_k \cos(\omega'_k t/2\tau'_i)) \right), \\ A'_k(r) = 2J_0(\alpha_k r^*) / \alpha_k J_1(\alpha_k) \omega'_k, \quad (8) \\ \omega'_k = (4\alpha_k^2 \tau'_i / \tau_{1i} - 1)^{1/2}, \quad r^* = r/R, \\ \tau_{1i} = \tau_i(1 + a/2).$$

Из (8) следует, что распределение концентрации представляет собой сочетание волнового и диффузионного уравнений. Сходимость (8) существенно зависит от рассматриваемых времен. При временах, заметно больших  $\tau'_i$ , ряд сходится достаточно быстро, и основной вклад в решение вносит диссипативная (диффузионная) составляющая (слагаемые с  $4\alpha_k^2 \tau'_i / \tau_{1i} < 1$ ). Напротив, при  $t \leq \tau'_i$  вклад гиперболической составляющей ( $4\alpha_k^2 \tau'_i / \tau_{1i} > 1$ ) превалирует в (8) и для приближенного вычисления необходимо оставлять достаточно большое число членов. Это дает основание полагать, что при малых  $t$  решение может представлять собой устойчивое волновое распределение. В самом деле, положим в (7'), что  $|s\tau'_i| \gg 1$ . Тогда

$$\Phi(r, s) \approx [c_0 I_0(s(\tau'_i \tau_{1i})^{1/2} r^*)] / [s I_0(s(\tau'_i \tau_{1i})^{1/2})]. \quad (9)$$

Но  $\tau_{1i} > \tau'_i$ , так что и  $|s^2 \tau'_i \tau_{1i}| \gg 1$ . И так как  $I_0(x) \approx (1 + (8x)^{-1}) \exp(x) / (2\pi x)^{1/2}$  при  $x \rightarrow \infty$ , из (9) имеем, что при  $r \neq 0$

$$\Phi(r, s) \approx \frac{c_0 \exp(-s(1-r^*)(\tau'_i \tau_{1i})^{1/2})}{s(r^*)^{3/2}} \times \\ \times \frac{8s(\tau'_i \tau_{1i})^{1/2} r^* + 1}{8s(\tau'_i \tau_{1i})^{1/2} + 1}.$$

Тогда

$$c(r, t) \approx \frac{c_0}{(r^*)^{3/2}} \times \\ \times \left( 1 - (1-r^*) \exp \left( -\frac{t - (1-r^*)(\tau'_i \tau_{1i})^{1/2}}{8(\tau'_i \tau_{1i})^{1/2}} \right) \right) \times \quad (9') \\ \times \eta(t - (1-r^*)(\tau'_i \tau_{1i})^{1/2}).$$

Здесь  $\eta(z)$  – ступенчатая функция, равная единице при  $z > 0$  и нулю при  $z < 0$ . Таким образом, профиль концентрации имеет вид фронта, перемещающегося от поверхности гранулы со скоростью  $v_1 = R/(\tau'_i \tau_{1i})^{1/2}$ . Если  $l_1 = R - r$  – подвижная передняя граница фронта, то закон ее перемещения имеет вид  $l_1 = v_1 t$ . Как известно, в локально-равновесных системах движение адсорбционной волны пропорционально величине  $t^{1/2}$ . Время же формирования фронта есть  $t^* \approx (1 - r^*)(\tau'_i \tau_{1i})^{1/2}$ . Из определения скорости следует, что ее величина в значительной степени зависит от сорбционной способности микропористых зон. При больших значениях коэффициентов Генри скорость фронта невелика. Отметим также, что при получении уравнения (9') мы полагали, что  $\tau'_i > \tau_a$ , и это условие может ограничить область применения полученного решения.

Впрочем, требование  $|s\tau'_i| \gg 1$  может быть в соотношении (9') опущено. При конечном значении  $s\tau'_i$ , но при условии  $|(1 + s\tau'_i)s\tau_{1i}| \gg 1$  из (7') следует, что при  $r \neq 0$

$$\Phi(r, s) \approx \frac{c_0}{(r^*)^{1/2} s} \exp(-((s + \gamma)^2 - \gamma^2)^{1/2} t^*), \\ \gamma = 1/2\tau'_i.$$

Тогда после ряда преобразований получим, что

$$c(r, t) \approx \frac{c_0}{(r^*)^{1/2}} \left( \exp(-\gamma t^*) + \right. \\ \left. + \gamma t^* \int_{r^*}^t \frac{I_1(\gamma(\xi^2 - (t^*)^2)^{1/2}) \exp(-\gamma \xi)}{(\xi^2 - (t^*)^2)^{1/2}} d\xi \right), \quad t \geq t^*, \\ c(r, t) = 0, \quad t < t^*.$$

При  $t = t^*$  и  $t \ll \tau'_i$  уравнение (9'') совпадает с (9'). Таким образом, произвольное, но конечное значение параметра  $\tau'_i$  обуславливает существование фронта концентрации.

Отметим, что в (9) содержится, естественно, и устойчивое осцилляционное решение, имеющее вид

$$c(r, t) = c_0 \left( 1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2J_0(\alpha_k r^*)}{\alpha_k J_1(\alpha_k)} \cos \left( \frac{\alpha_k t}{(\tau_{1i} \tau'_i)^{1/2}} \right) \right),$$

причем период колебания  $k$ -й волны пропорционален среднему геометрическому значению двух параметров:  $\tau'_i$  и  $\tau_{1i}$ . Однако, как показывают оценки, область применимости этого решения весьма ограничена, и это делает невозможным его экспериментальное обнаружение.

Рассмотрим теперь другой предельный случай. Пусть  $|s\tau_a| \gg 1$  и  $|s\tau'_a| \gg 1$ . Тогда  $\varphi_1(s)I_1(\varphi_1(s))/I_0(\varphi_1(s)) \approx \varphi_1(s) \approx s(\tau'_a \tau_a)^{1/2}$  и изображение (7) переписывается как

$$\begin{aligned} \Phi(s) &\approx I_0(\Psi(s)r^*)/sI_0(\Psi(s)), \\ \Psi(s) &= ((1 + s\tau'_i)(s\tau_i + b))^{1/2}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $b = (a\tau_i/\tau_a)(\tau_a/\tau'_a)^{1/2} > 1$ , так как здесь  $\tau_i \geq \tau_a$ . Тогда

$$\begin{aligned} c(r^*, t) &\approx c_0 \left( \frac{I_0(b^{1/2}r^*)}{I_0(b^{1/2})} - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2\alpha_k J_0(\alpha_k r^*) \exp(-(\tau_i + b\tau'_i)t/2\tau_i\tau'_i)}{J_1(\alpha_k)(b + \alpha_k^2)\omega_k''} \times \right. \\ &\left. \times ((1 + b\tau'_i/\tau_i) \sin(\omega_k'' t/2\tau'_i) + \omega_k'' \cos(\omega_k'' t/2\tau'_i)) \right). \end{aligned} \quad (10')$$

Здесь  $\omega_k'' = (4\tau'_i(b + \alpha_k^2)/\tau_i - (1 + b\tau'_i/\tau_i)^2)^{1/2}$ .

На начальной стадии сорбции и здесь существует фронт концентрации, перемещающийся от поверхности гранулы с постоянной скоростью. Действительно, если положить в (10) условие  $|\Psi(s)| \gg 1$ , то

$$\Phi(r, s) \approx \frac{c_0}{(r^*)^{1/2} s} \exp(-((s + \gamma)^2 - v^2)^{1/2} t_1^*),$$

где  $t_1^* = (1 - r^*)(\tau_i \tau'_i)^{1/2}$ ,  $\gamma_1 = (b/\tau_i + 1/\tau'_i)/2$ ,  $v = (b/\tau_i - 1/\tau'_i)/2$ .

Тогда

$$\begin{aligned} c(r, t) &\approx \frac{c_0}{(r^*)^{1/2}} \left( \exp(-\gamma_1 t_1^*) + \right. \\ &\left. + v t_1^* \int_{t_1^*}^t \frac{I_1(v(\xi^2 - (t_1^*)^2)^{1/2}) \exp(-\gamma_1 \xi)}{(\xi^2 - (t_1^*)^2)^{1/2}} d\xi \right), \quad t \geq t_1^*, \end{aligned} \quad (11)$$

$c(r, t) = 0$  при  $t < t_1^*$ .

Скорость  $v_2$  фронта определяется при этом выражением  $v_2 = R/(\tau'_i \tau_i)^{1/2}$ . Очевидно, что  $v_2 \gg v_1$ . Закон перемещения передней границы фронта в зависимости от времени здесь также линейный:  $l_2 = R - r = v_2 t$ .

Отметим, что (11) в отличие от (9') может рассматриваться как распределение концентрации по сечению бипористой гранулы на начальном

этапе в общем случае, когда учитываются все характерные параметры системы.

При  $|s\tau'_i| \ll 1$  и  $|s\tau_i| \ll 1$  из (7) следует, что  $c(r, t) \approx c_0$ , так как в этих условиях процесс полностью лимитируется переносом в микропористых зонах. Тогда распределение концентрации по сечению зоны определяется (4), если  $f(c) \approx Kc_0$ . На начальном этапе при произвольном, но конечном значении  $t/\tau'_a$  из (4) следует (по аналогии с (9'')), (11)

$$\begin{aligned} a_1(r, t) &\approx \frac{Kc_0}{(r_a^*)^{1/2}} \left( \exp(-\gamma_a t_a^*) + \right. \\ &\left. + \gamma_a t_a^* \int_{t_a^*}^t \frac{I_1(\gamma_a(\xi^2 - (t_a^*)^2)^{1/2}) \exp(-\gamma_a \xi)}{(\xi^2 - (t_a^*)^2)^{1/2}} d\xi \right), \quad t \geq t_a^*, \end{aligned}$$

и  $a_1 = 0$  при  $t < t_a^*$ . Скорость  $v_a$  перемещения фронта концентрации по сечению зоны определяется выражением  $v_a = R_a/(\tau'_a \tau_a)^{1/2}$ . Здесь  $t_a^* = (1 - r_a^*)(\tau_a \tau'_a)^{1/2}$ ,  $\gamma_a = 1/2 \tau'_a$ .

Выявим поведение потоков. Если  $\mu_i(s) = \int_0^\infty q_i(t) \exp(-st) dt$ , то с учетом (7) получим, что

$$\mu_i(r, s) = \frac{D_i c_0 \Phi(s) I_1(\Phi(s)r^*)}{Rs(1 + s\tau'_i) I_0(\Phi(s))}. \quad (12)$$

Если стадия переноса в транспортных порах лимитирующая, т.е.  $|s\tau_a| \ll 1$  и  $|s\tau'_a| \ll 1$ , то из (12) и (7) следует, что

$$\begin{aligned} q_i(r, t) &= -\frac{4c_0 R}{\tau_i} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{J_1(\alpha_k r^*) \exp(-t/2\tau_i)}{J_1(\alpha_k) \omega_k'} \times \\ &\times \sin(\omega_k' t/2\tau_i). \end{aligned} \quad (13)$$

Сочетание диффузионного и волнового решений имеет место, естественно, и здесь, и на начальном этапе следует, таким образом, ожидать проявления волнового характера переноса.

Действительно, при  $t/\tau'_i \ll 1$  из (12) и (13) вытекает, что

$$\begin{aligned} q_i(r, t) &\approx -c_0 R \left( \frac{(1 + a/2)}{(r^*)^3 \tau'_i \tau_i} \right)^{1/2} \times \\ &\times \left( -3 + (r^* + 3) \exp\left( -\frac{t - (1 - r^*)(\tau'_i \tau_i)^{1/2}}{8(\tau'_i \tau_i)^{1/2}} \right) \right) \times \\ &\times \eta(t - (1 - r^*)(\tau'_i \tau_i)^{1/2}). \end{aligned} \quad (13')$$



Очевидно, что при  $\tau_i' \rightarrow 0$  (имеет место локальное равновесие) поток  $q_i(r, t) \rightarrow \infty$  как  $\tau_i'^{-1/2}$ , что находится в соответствии с локально-равновесной теорией. Отметим, что уравнение (13') может быть обобщено, аналогично (9''), и представлено в виде

$$q_i = -\frac{c_0 R(1+a/2)}{(\tau_i \tau_i' r^*)^{1/2}} \exp(-t/2\tau_i') \times I_0\left(\frac{(t^2 - (t^*)^2)^{1/2}}{2\tau_i'}\right) \eta(t-t^*) \quad (13'')$$

При  $t \approx t^*$  и  $t/\tau_i' \ll 1$  уравнение (13'') переходит в первом приближении в уравнение (13').

Аналогично может быть выявлено поведение потока при  $|s\tau_a'| \gg 1$  и  $|s\tau_a| \gg 1$ . Приведем лишь асимптотическое выражение для  $q_i(r, t)$  на начальном этапе сорбции

$$q_i(r, t) \approx -\frac{c_0 R}{(\tau_i \tau_i' r^*)^{1/2}} \times (\exp(-\gamma_1 t) I_0(v(t^2 - (t_1^*)^2)^{1/2}) \eta(t-t_1^*) + \frac{b}{\tau_i} \int_0^t \exp(-\gamma_1 t) I_0(v(t^2 - (t_1^*)^2)^{1/2}) \eta(t-t_1^*) dt) \quad (14)$$

Изображение Лапласа для потока сорбата в микропористой зоне имеет более сложный вид. Из (2''), (3'), (4) и (7) имеем, что

$$\mu_a(r, r_a, s) = \frac{KR_a \Phi(r, s) I_1(((1+s\tau_a')s\tau_a)^{1/2} r_a^*) s}{((1+s\tau_a')s\tau_a)^{1/2} I_0(((1+s\tau_a')s\tau_a)^{1/2})} \quad (15)$$

где  $\Phi(r, s)$  определяется (7), а  $\mu_a(r, r_a, s) = \int_0^\infty q_a(r, r_a, t) \exp(-st) dt$ .

При  $r_a = R_a$  из (15) следует, что

$$\mu_a(r, R_a, s) = \frac{KR_a \Phi(r, s) I_1(((1+s\tau_a')s\tau_a)^{1/2}) s}{((1+s\tau_a')s\tau_a)^{1/2} I_0(((1+s\tau_a')s\tau_a)^{1/2})} \quad (15')$$

Если стадия переноса в транспортных порах лимитирующая, то

$$\mu_a(r, R_a, s) \approx -\frac{R_a K c_0 I_0(((1+s\tau_i')s\tau_{1i})^{1/2} r^*)}{2 I_0(((1+s\tau_i')s\tau_{1i})^{1/2})}$$

и поэтому

$$q_a(r, R_a, t) \approx -\frac{R_a K c_0}{\tau_i(1+a/2)} \sum_{k=1}^\infty A_k'(r^*) a_k^2 \times \exp(-t/2\tau_i') \sin(\omega_k' t/2\tau_i')$$

При  $t/\tau_i' \ll 1$  в первом приближении имеем

$$q_a(r, R_a, t) \approx -(R_a K c_0/2(r^*)^{1/2}) \delta(t-t^*)$$

Здесь  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака. Таким образом, как и в классическом случае, микропористые зоны могут рассматриваться в первом приближении как точечные стоки.

При произвольном конечном значении  $\tau_i'$  имеем на начальном этапе

$$q_a \approx -\frac{K c_0 R_a}{2(r^*)^{1/2}} \times \left( \delta(t-t^*) + \frac{\gamma t^* I_1((t^2 - (t^*)^2)^{1/2})}{(t^2 - (t^*)^2)^{1/2}} \eta(t-t^*) \right) \times \exp(-\gamma t)$$

Если  $|s\tau_a'| \gg 1$  и  $|s\tau_a| \gg 1$ , то из (15') следует, что

$$q_a(r, R_a, t) \approx -\frac{R_a K}{(\tau_a' \tau_a)^{1/2}} c(r, t),$$

где  $c(r, t)$  задается формулой (10'). Учитывая (11), легко выявить и поведение  $q_a(r, R_a, t)$  на начальном этапе сорбции.

Определим границы применимости некоторых классических решений. Рассмотрим уравнение (8). При  $\tau_i' \rightarrow 0$  уравнение (8) переходит в

$$c_1(r, t) = c_0 \left( 1 - \sum_{k=1}^\infty B_k(r) \exp(-\alpha_k^2 t/\tau_{1i}) \right),$$

$$B_k(r) = 2J_0(\alpha_k r^*)/\alpha_k J_1(\alpha_k),$$

что совпадает [5–7] с диффузионным решением в этом предельном случае. Границы применимости  $c_1(r, t)$  проще всего получить из асимптотического поведения соотношения (8). Раскладывая в (9'') функции по степеням  $t^*/\xi$  и используя представление  $I_1(x)$  при  $x \rightarrow \infty$  ( $\tau_i' \rightarrow 0$ ), получим, что

$$c(r, t) \approx c_0(t/\pi r^* g)^{1/2} \exp(-g/t) [1 + (t^*/g)^2 \times (9/16 + (3g/4t)(3/2 + g/t))] \quad (16)$$

Здесь  $g = (1-r^*)^2 \tau_{1i}/4$ . Второй член в квадратных скобках (16) и определяет границы применимости классического решения при малых временах,

которое, таким образом, справедливо при условии, что

$$\tau_i'/\tau_{1i} \ll 4(1-r^*)^2/[36+18(1-r^*)^2\lambda + 3(1-r^*)^4\lambda^2], \quad \lambda = \tau_{1i}/t. \quad (17)$$

При  $\lambda = 10^2$  правая часть неравенства (17) принимает значения в пределах от  $1.5 \times 10^{-4}$  ( $r^* = 10^{-1}$ ) до  $7 \times 10^{-4}$  ( $r^* = 9 \times 10^{-1}$ ), и если ошибка в (16) не превышает 3%, то соответственно  $\tau_i'/\tau_{1i} \approx 4.5 \times 10^{-6} - 2.1 \times 10^{-5}$ . При  $\lambda = 10^3$  отношение  $\tau_i'/\tau_{1i}$  убывает примерно на порядок. Следовательно, классическое решение ограничено весьма жесткими условиями. Но уже при  $\tau_i'/\tau_{1i} \approx 10^{-4}$ ,  $\lambda = 10^3$  и, например,  $r^* = 9 \times 10^{-1}$ , второй член в квадратных скобках в (16) порядка единицы, т.е. гиперболическая составляющая по меньшей мере сопоставима с диффузионной. При этом  $t \approx 10\tau_i' \approx 10^2$  с, если  $\tau_{1i} \approx 10^5$  с, что экспериментально измеряемо. Это совпадает с выводами в [3], где показано, что

решения типа (9'') справедливы для  $t \leq 10\tau_i'$ . Таким образом, недостаточность описания кинетики адсорбции на основе закона Фика очевидна, и прежде всего при высоких температурах, где и следует ожидать, что  $\tau_i'/\tau_{1i} > 10^{-4}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абаржи И.И., Удовик О.А., Малкин Э.С. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 214.
2. Соболев С.Л. // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 3. С. 5.
3. Таганов И.Н. Моделирование процессов массо- и энергопереноса. Л.: Химия, 1979. 208 с.
4. Динариев О.Ю., Николаев О.В. // Инж.-физ. журн. 1990. Т. 58. № 1. С. 78.
5. Золотарев П.П., Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 1. С. 136.
6. Абаржи И.И., Малкин Э.С. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 1. С. 126.
7. Золотарев П.П. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 583.

## ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 1999 г. Л. В. Сабитова, В. А. Вобликова, Л. Н. Буренкова,  
А. Н. Харланов, Д. П. Уфимкин, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 23.06.98 г.

Изучена активность цеолитов типа пентасила, модифицированных никелем, в реакции окисления монооксида углерода как в присутствии добавок озона и кислорода в реакционной среде, так и при предварительной обработке такими окислителями поверхности катализаторов. Показано, что добавки кислорода или озона повышают активность катализаторов в данной реакции, а предварительная обработка озоном приводит к активации NiO/H-ZSM-5, в то время как активность H-ZSM-5 снижается. С помощью метода инфракрасной спектроскопии установлено, что природа адсорбционных центров CO на изученных образцах существенно различается. Показано, что центрами адсорбции CO на H-ZSM-5 являются, вероятно, поверхностные кислородные ионы, тогда как на модифицированном катализаторе CO адсорбируется на ассоциатах никеля с кислородом.

Известно, что цеолиты, содержащие катионы переходных металлов (Cu, Fe, Cr, Co, Mn, Mo, Ni и др.), являются активными катализаторами в реакциях окислительно-восстановительного типа [1–5]. Наблюдаемая активность цеолитов с переходными металлами (щелочными, щелочно-земельными, редкоземельными и декатионированными) в таких реакциях, несомненно, представляет научный и практический интерес [6–10]. И в том и в другом случае имеет значение роль самого цеолитного компонента (его кислотно-основные свойства) в данной реакции. Исходя из вышесказанного и в продолжение исследований по модифицированию гетерогенно-каталитического окисления CO добавками и обработкой озоном, в настоящей работе в качестве катализаторов были использованы цеолиты типа пентасила (H-ZSM-5, NiO/H-ZSM-5), которые в данной реакции ранее не исследовались.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление монооксида углерода воздухом проводили импульсным методом, обработку результатов осуществляли по уравнению первого порядка [11]. Изучены цеолиты типа пентасила в H- и NiO-формах. Модифицирование озоном проводили как во время опыта (добавки), так и перед началом эксперимента (обработка). Методики проведения экспериментов и обработки результатов подробно описаны в [12].

Образец H-пентасила (H-ZSM-5, образец I) получали путем прокаливания на воздухе при 550°C в течение 8–10 ч исходного цеолита с органическим катионом. Затем образец декатионировали

0.1 н. раствором HCl при 50°C в течение 3 ч. Перед опытом образец I прокалывали в реакторе в токе инертного газа при 500°C в течение 1 ч. В исходном цеолите (образец I) отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 54, степень обмена на H-ионы – 95%.

Образец NiO-пентасила (NiO/H-ZSM-5, образец II) получали путем пропитки H-формы пентасила (образец I) раствором соли Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в аммиаке (содержание NiO на H-форме пентасила составляло 5 мас. %). Перед опытом образец II прокалывали в реакторе в токе инертного газа при 500°C в течение 1 ч.

ИК-спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре "Specord M-80" по методике, описанной в [13]. Фракцию образца (0.25–0.5 мм) помещали в кварцевую ампулу с окошками из CaF<sub>2</sub>. Образцы предварительно выдерживались при 400–600°C в течение 2 ч на воздухе и 2 ч в вакууме 10<sup>-5</sup> Торр. Напуск O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> и газовой смеси O<sub>3</sub> + CO производили при комнатной температуре, после чего образец разогревали и выдерживали при выбранной температуре. Остаточная концентрация паров воды в O<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> не превышала 30 ppm. Монооксид углерода подвергался очистке и сушке над цеолитом. Адсорбция CO в качестве молекулы-зонда проводилась при комнатной температуре и 250°C в диапазоне давлений 5–20 Торр.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Протекание реакции окисления CO на изученных цеолитах носит не совсем обычный характер. Кривые изменения степени превращения CO в CO<sub>2</sub> от температуры не совпадают в зависимости от того, начинается ли реакция с низкой или вы-

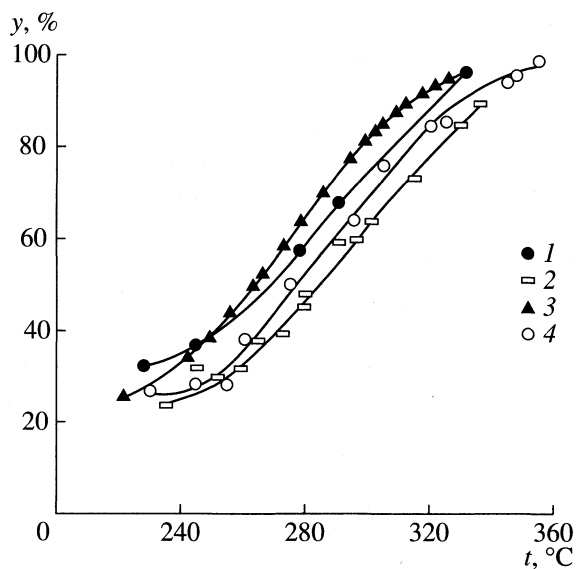


Рис. 1. Зависимости степени превращения СО от температуры на H-ZSM-5: 1 – исходный катализатор; 2 – катализатор со стабильной активностью; 3 – в присутствии добавок O<sub>2</sub>; 4 – в присутствии добавок O<sub>3</sub>.

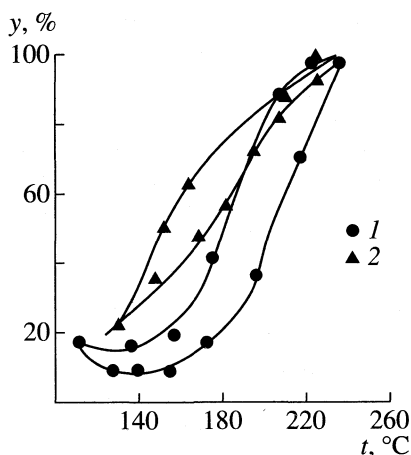


Рис. 2. Зависимости степени превращения СО от температуры на NiO/H-ZSM-5: 1 – катализатор со стабильной активностью; 2 – в присутствии добавок O<sub>3</sub>.

сокой температуры, т.е. возникает гистерезисная петля, причем на H-ZSM-5 эта петля очень незначительна, она наиболее ярко выражена на модифицированном цеолите, поэтому точки на кривых изменения степени превращения от температуры для H-ZSM-5 усреднены.

На рис. 1, 2 представлены типичные кривые изменения активности от температуры на изученных образцах. Появление гистерезиса отмечалось в литературе для цеолитных катализаторов (цеолит типа Y), но в другой реакции [14]. Авторы работы показывают, что исходный реагент предварительно формирует активную и стабильную поверхность и реакция в дальнейшем протекает уже

на модифицированном образце. Образование стабилизированной поверхности, как отмечается в [14], происходит за счет прочной хемосорбции части исходного вещества на катализаторе, вследствие этого и образуется гистерезисная петля.

В нашем случае во время окисления СО воздухом при низких температурах происходит, вероятно, частичная хемосорбция продукта реакции СО<sub>2</sub> на поверхности образца, когда процесс окисления проводится “снизу–вверх”, а при достижении высоких степеней превращения СО (высокие температуры) хемосорбция СО<sub>2</sub> уменьшается и изменение активности в реакции при проведении процесса “сверху–вниз” происходит по другой кривой, сдвинутой в сторону более низких температур, при этом точки в начале и в конце обеих кривых совпадают. Начальная активность цеолита по мере проведения испытаний уменьшается, при этом наблюдается сужение гистерезисной петли, а на H-ZSM-5 она исчезает, т.е. формируется поверхность с постоянной каталитической активностью, что, вероятно, связано с образованием на цеолите карбонатных или карбонатоподобных структур через хемосорбированный СО<sub>2</sub>. Такое предположение подтверждается отсутствием петли гистерезиса и уменьшением активности в окислении СО после высокотемпературной обработки (550°C) потоком воздуха, когда еще более вероятно образование таких структур за счет СО<sub>2</sub> атмосферного воздуха.

Сравнение активности исследованных цеолитов дано в таблице. В качестве параметров оценки активности использованы эффективная константа скорости ( $k_{эф}$ ) и наблюдаемая энергия активации ( $E_{набл}$ ), определяемые из уравнения первого порядка, как в [11]. Как видно из таблицы, цеолиты типа пентасила проявляют в реакции окисления СО достаточно высокую активность, которая значительно возрастает при введении в H-форму оксида никеля: близкие значения констант скорости получены для Ni-катализатора при температуре на 100°C ниже, чем с H-формой (образцы № I, II-3).

Сравнение эффективных констант скорости показало, что высокотемпературная обработка потоком воздуха (550°C), которая обычно используется для активации и регенерации катализаторов реакций кислотно-основного типа, в этом случае приводит к отравлению образца (см. таблицу, образец № II-8). Аналогичное явление наблюдается и при восстановительной обработке концентрированным СО при температуре опыта, но меньшее, чем при обработке воздухом (таблица, образец № II-7). Такое поведение изученных цеолитов может быть связано с образованием на поверхности катализатора карбонатных структур с блокированием активных центров.

Введение в реакционную смесь добавок кислорода или озона повышает активность обоих катализаторов (таблица, образцы № I-2, 4, 6, № II-2, 3, 5), при этом сравнение в изменении активности при введении модифицирующих добавок озона и кислорода следует проводить с активностью катализатора в стабильном состоянии. Предварительная обработка катализаторов кислородом увеличивает активность H-ZSM-5 (таблица, образцы № I-3, 4), но практически не влияет на активность NiO/H-ZSM-5 (таблица, II-2, 4). В случае обработки озоном активность H-ZSM-5 снижается (таблица, № I-4, 5), а NiO/H-ZSM-5 возрастает (таблица, № II-2, 6). Таким образом, для H-ZSM-5 наиболее эффективен кислород, а для NiO/H-ZSM-5 – озон. Изменение энергии  $E_{\text{набл}}$  для H-ZSM коррелирует с изменением константы скорости, тогда как для NiO/H-ZSM-5 такая корреляция наблюдается не всегда. По-видимому, это явление связано при соответствующей обработке с изменением состояния природы активных центров поверхности для катализатора, модифицированного никелем.

Несколько неожиданной является активация обоих катализаторов при высокотемпературной обработке (250–500°C) инертным газом – He. Возрастание константы скорости сравнимо с ее увеличением при добавках и обработке образца кислородом или озоном. Кроме того, если добавки или обработка окислительными агентами просто увеличивает активность образца, то обработка инертным газом восстанавливает активность отравленного цеолита до уровня активности исходного образца. Одноразовая или многократные обработки гелием, вероятно, способствуют разрушению карбонатных структур или удалению хемосорбированного CO<sub>2</sub> с поверхности с освобождением центров, принимающих участие в окислении CO.

Литературные данные не дают ответа на вопрос: какова природа активных центров на цеолитах, участвующих в окислении CO? С целью изучения состояния поверхности образцов при введении исходных веществ и образующихся продуктов реакции была использована ИК-спектроскопия диффузного отражения – один из наиболее перспективных спектральных методов изучения порошкообразных оксидных систем. Обработка полученных результатов проводилась на основании известной теоретической модели Кубелки-Мунка [13] по уравнению  $F(R) = (1 - R)^2/2R$ , где  $R$  – коэффициент отражения;  $F(R) = k/s$  – функция Кубелки-Мунка,  $k$  и  $s$  – соответственно коэффициенты поглощения и рассеяния света средой. При этом интенсивность полос поглощения адсорбатов в спектре, выраженная в единицах функции Кубелки-Мунка, пропорциональна концентрации молекул адсорбата.

На рис. 3, 4 представлены ИК-спектры цеолитов при адсорбции кислорода или озона, а затем CO или при совместной адсорбции CO + кисло-

Изменение кинетических параметров исследованных катализаторов

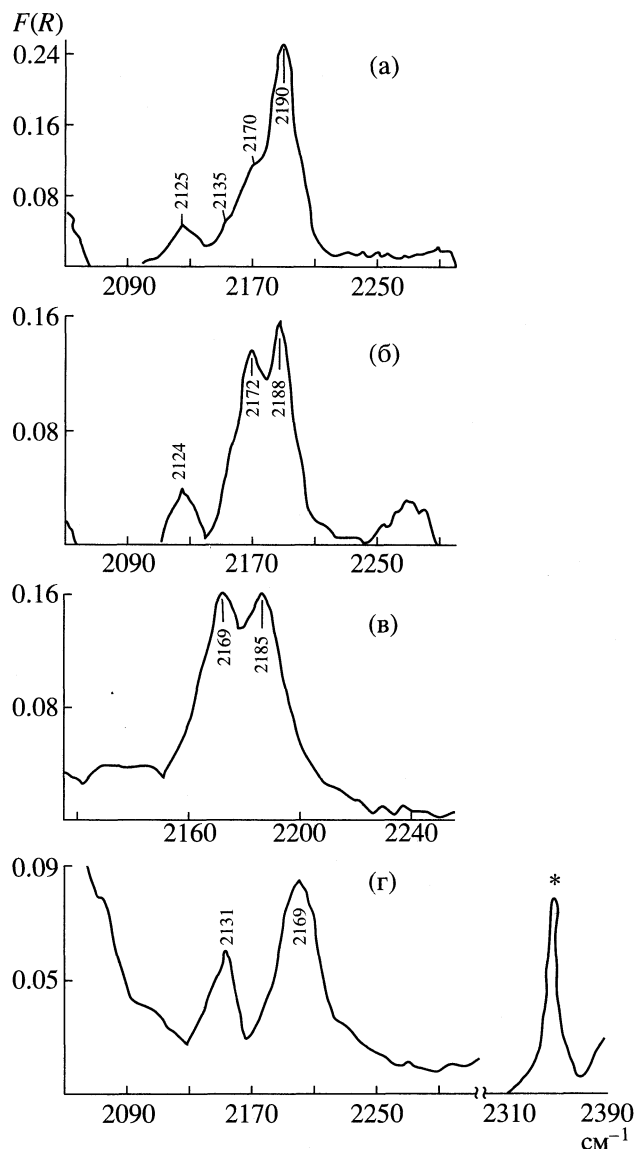
Катализатор	у, %	$(k_{\text{эф}} \pm 0.05) \times 10^3$ , моль/Па г с	$E_{\text{набл}} \pm 2.0$ , кДж/моль
H-ZSM-5 (I)			
Исходный (I-1)	72	2.80	53
Добавки O <sub>2</sub> (I-2)	83	3.89	51
Обработка O <sub>2</sub> , $t = 20$ и $280^\circ\text{C}$ (I-3)	78	3.33	52
Стационарное состояние (I-4)	62	2.13	54
Обработка O <sub>3</sub> , $t = 20^\circ\text{C}$ (I-5)	50	1.52	72
Добавки O <sub>3</sub> (I-6)	72	2.80	50
NiO/H-ZSM-5 (II)			
Исходный (II-1)	80	3.38	47
Стационарное состояние (II-2)	78	3.18	48
Добавки O <sub>2</sub> (II-3)	85	3.41	61
Обработка O <sub>2</sub> , $t = 180^\circ\text{C}$ (II-4)	76	2.57	77
Добавки O <sub>3</sub> (II-5)	85	3.41	44
Обработка O <sub>3</sub> , $t = 180^\circ\text{C}$ (II-6)	85	3.41	62
Обработка 100% CO, $t = 180^\circ\text{C}$ (II-7)	70	2.17	78
Обработка воздухом, $t = 550^\circ\text{C}$ (II-8)	15	0.60	56

Примечание. Температура опыта для образцов H-ZSM-5 и NiO/H-ZSM составляла 300 и 200°C соответственно.

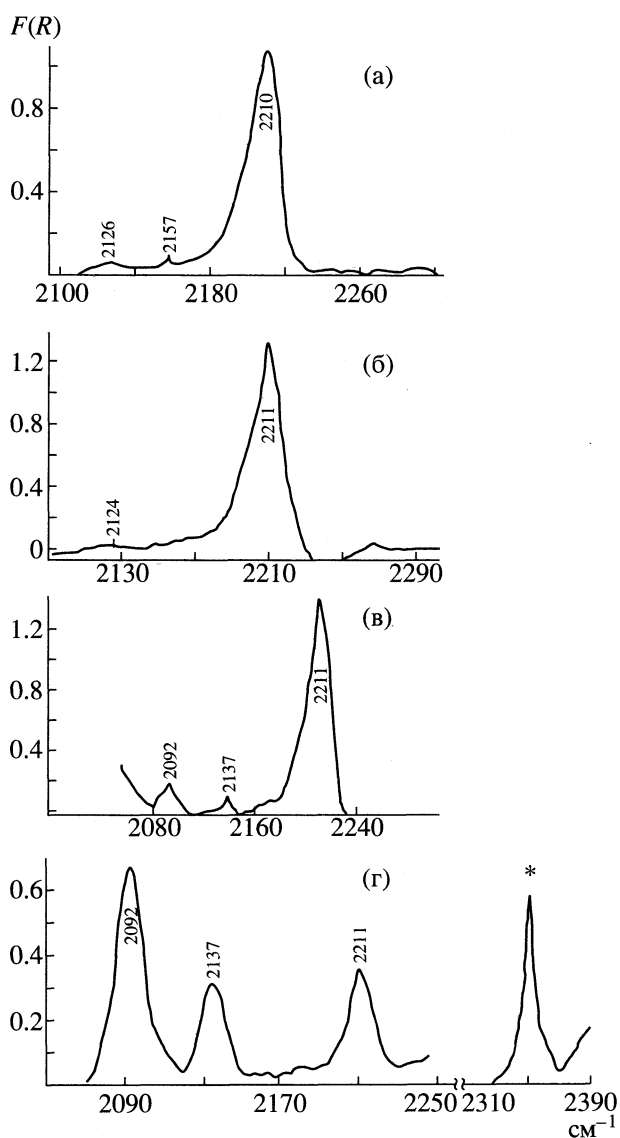
род/озон. Предварительная обработка катализаторов кислородом или озоном не изменяет их гидроксильный покров, а меняет только концентрацию центров адсорбции CO, что позволяет нам предполагать отсутствие изменения структуры поверхности под воздействием озона.

После обработки кислородом и последующей адсорбции CO на поверхности H-ZSM-5 при комнатной температуре в ИК-спектре возникает набор из четырех полос поглощения с частотами 2190, 2170, 2135 и 2125 см<sup>-1</sup> (рис. 3). Полосы поглощения в области 2190 и 2170 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к адсорбции CO на апротонных центрах поверхности цеолита, а полоса поглощения 2125 см<sup>-1</sup> относится к физически адсорбированному CO [4].

При введении Ni в катализатор H-ZSM-5 спектральная картина существенно изменяется. Адсорбция CO на поверхности образца NiO/H-ZSM-5, также обработанного в атмосфере кислорода, сопровождается появлением интенсивной полосы поглощения при 2210 см<sup>-1</sup>. Незначительное уширение низкочастотной ветви этой полосы может быть связано с небольшим вкладом полос в обла-



**Рис. 3.** ИК-спектры адсорбированного СО на H-ZSM-5: а – при адсорбции  $O_2$  и последующей адсорбции СО; б – при адсорбции  $O_3$  и последующей адсорбции СО; в – при совместной адсорбции СО и  $O_3$  при  $20^\circ C$ ; г – при совместной адсорбции СО и  $O_3$  при  $200^\circ C$ ; \* – спектр адсорбированного  $CO_2$ .



**Рис. 4.** ИК-спектры адсорбированного СО на NiO/ZSM-5: а – при адсорбции  $O_2$  и последующей адсорбции СО; б – при адсорбции  $O_3$  и последующей адсорбции СО; в – при совместной адсорбции СО и  $O_3$  при  $20^\circ C$ ; г – при совместной адсорбции СО и  $O_3$  при  $200^\circ C$ ; \* – спектр адсорбированного  $CO_2$ .

сти  $2190$  и  $2170\text{ см}^{-1}$ . Появление полосы в области  $2210\text{ см}^{-1}$  в модифицированном цеолите связано с образованием на поверхности образца сильных ассоциатов никеля с кислородом –  $Ni-O-Ni$  или  $NiO$ , являющихся сильными апротонными центрами адсорбции СО [4].

Замена кислородной атмосферы на озон не приводит к качественному изменению ИК-спектра адсорбированного СО. В то же время при обработке озоном H-ZSM-5 наблюдается неселективное уменьшение центров адсорбции СО без изменения их электроакцепторной способности

(рис. 3). Вероятно, в присутствии озона образуются формы адсорбированного кислорода, блокирующие часть центров адсорбции СО и устойчивые при комнатной температуре.

Для модифицированного образца подобный эффект отсутствует, происходит увеличение концентрации центров адсорбции СО. По-видимому, такие формы адсорбированного кислорода локализируются преимущественно на более слабых апротонных центрах и не затрагивают самые сильные. С другой стороны, присутствие активного компонента – никеля также может повлиять на устойчивость адсорбированных форм кислорода.

Небольшое увеличение концентрации апротонных центров после обработки озоном может быть обусловлено разложением части карбонатоподобных структур, закрывающих центры адсорбции CO. Этот результат находится в согласии с ростом каталитической активности цеолита. Кроме того, участвующий в окислении кислород на NiO/H-ZSM-5 не входит в состав цеолитного каркаса и является более подвижным [4], что также может способствовать росту каталитической активности в окислении CO.

Введение смеси CO + озон на H-пентасил при комнатной температуре не приводит к заметному изменению силы и соотношения концентрации апротонных центров, наблюдавшихся после обработки в кислороде (рис. 3). В то же время обработка этой смесью при 250°C вызывает существенное снижение интенсивности полосы поглощения 2185 см<sup>-1</sup>, что указывает на подавление наиболее сильных из наблюдаемых апротонных центров, как и рост интенсивности полосы при 2135 см<sup>-1</sup> (рис. 3).

Напротив, обработка модифицированного образца в смеси CO + озон даже при комнатной температуре приводит к появлению новых центров адсорбции, характеризующихся полосами адсорбированного CO – 2138 и 2092 см<sup>-1</sup> (рис. 4). При температуре 250°C в атмосфере CO + озон происходит еще более значительное перераспределение центров адсорбции CO – наблюдается увеличение интенсивности полос 2138 и 2092 см<sup>-1</sup> с одновременным уменьшением интенсивности полосы 2210 см<sup>-1</sup> (рис. 4).

Общей тенденцией влияния обработки смесью является подавление наиболее сильных апротонных центров и одновременный рост концентрации более слабых центров адсорбции. Полоса поглощения около 2135–2138 см<sup>-1</sup> присутствует в спектрах обоих образцов, ее интенсивность при комнатной температуре очень мала и растет при увеличении температуры, поэтому в соответствии с литературными данными [4] ее можно отнести к поглощению CO в газовой фазе (2140 см<sup>-1</sup>). Полоса поглощения 2092 см<sup>-1</sup> наблюдается только в спектрах CO, адсорбированного на поверхности модифицированного образца. Ее появление свидетельствует об адсорбции CO на катионах никеля разной валентности, и возможно Ni<sup>0</sup>, т.е. происходит восстановление поверхности образца, как отмечено в [4, 15].

Следует также отметить, что при совместной адсорбции CO и озона при комнатной температуре в ИК-спектрах как H-ZSM-5, так и модифицированного образца наблюдаются полосы поглощения в области 1000–1200 см<sup>-1</sup>, характерные для физически адсорбированного озона [16], а при температуре 250°C такой полосы не наблюдается, так как при повышенной температуре озон диссоциирует на молекулярный и атомарный кислород. Кроме того, в спектрах обоих образцов цеолитов наблюда-

ется интенсивная полоса 2300–2400 см<sup>-1</sup>, которая может быть отнесена к колебаниям адсорбированного CO<sub>2</sub> [16]. При комнатной температуре такая полоса отсутствует, что согласуется с тем, что каталитическое превращение CO на исследуемых образцах происходит при температуре выше 120°C.

Совместная адсорбция CO и озона при комнатной температуре приводит к частичному удалению карбонатов (уменьшение поглощения в области 1200–1800 см<sup>-1</sup>), и новых полос карбонатоподобных структур не наблюдается. При этом концентрация центров адсорбции CO увеличивается по сравнению с их количеством после предварительной обработки озоном, что согласуется с ростом каталитической активности цеолитов при добавке озона в реакционную смесь.

Природа адсорбционных центров CO на изученных образцах существенно различается, о чем свидетельствует разный набор полос в ИК-спектре. Центрами адсорбции CO на H-пентасиле являются, вероятно, поверхностные кислородные ионы, тогда как на NiO/H-пентасиле CO адсорбируется на ассоциатах никеля с кислородом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогинский С.З., Альтшуллер О.В., Виноградова О.М. и др. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 4. С. 872.
2. Ермоленко Н.Ф., Малашевич Л.Н., Сараева М.Л. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1970. № 1. С. 95.
3. Mahoney F., Rudham R., Summers J.V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. Pt. 1. V. 75. № 2. P. 314.
4. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982. С. 98–119, 123–127.
5. Миначев Х.М., Харламов В.В. Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах. М.: Наука, 1990. С. 104–109, 126–140.
6. Takatsu H., Fujii Sh. // J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Industr. Chem. 1973. № 4. P. 679.
7. Takatsu H., Fujii Sh. // Ibid. 1973. № 9. P. 1641.
8. Амроценко В.И., Конвисар В.И., Николина В.Я. и др. // Катализ и катализаторы. Респ. межвед. сб. 1974. № 12. С. 25.
9. Foerster H., Frede W., Peters G. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. V. 20. P. 1064.
10. Зульфугаров З.Г., Мамедов З.А., Мамедов М.Б. // Азерб. хим. журн. 1984. № 6. С. 3.
11. Bassett D.W., Habgood H.W. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 6. P. 769.
12. Уфимкин Д.П., Лунин В.В., Сабитова Л.В. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 1964.
13. Харламов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В. // Там же. 1994. Т. 67. № 4. С. 692.
14. Скотникова Н.И., Московская И.Ф., Топчиева К.В. // Особенности протекания реакции изомеризации 2-метилпентена-1 на цеолитах типа фожазита. М., 1980. – Деп. в ВИНТИ № 3149-80.
15. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. С. 84–88.
16. Bulanin K.M., Lavalley J.C., Tsyganenko A.A. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 10294–10298.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

УДК 537.525:539.194

**КИНЕТИКА АКТИВАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В СМЕСЯХ АРГОНА, КИСЛОРОДА И ОЗОНА**

© 1999 г. В. В. Зайцев, А. В. Машков

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 24.08.98 г.

Экспериментально исследованы напряженности электрических полей в газовом разряде смесей аргона, кислорода и озона зондовым методом, концентрации активных частиц методом актинометрии, проанализирована кинетика активационных процессов. Численно решено кинетическое уравнение Больцмана и прямая задача кинетики в самосогласованном виде. Получены данные о скоростях и константах элементарных химических реакций в данных смесях. Установлено, что в тлеющем разряде основную роль в образовании озона играют процессы ассоциативного отрыва. Показано, что концентрация озона в плазме тлеющего разряда пропорциональна вводимому объему смеси озона и кислорода из реактора барьерного разряда.

Исследование кинетики газовых разрядов смесей аргона, кислорода и озона представляет значительный интерес в связи с широким использованием подобных смесей в промышленности для травления широкого круга неорганических материалов, применяемых в производстве изделий электронной техники.

Цель данной работы – исследовать влияние добавок кислорода и озона на физические параметры, функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), кинетические характеристики и состав газового разряда; исследовать механизмы образования и гибели молекул озона.

Значения ФРЭЭ определяли из анализа второй производной вольт-амперной характеристики (ВАХ) методом наложения малого переменного сигнала по формуле Дрювестейна [1]. Синусоидальный сигнал с частотой 9 кГц поступал на делитель частоты с коэффициентом 2. С делителя сигнал с частотой 4.5 кГц накладывался на постоянное напряжение, приложенное к зондам. Сигнал на частоте 9 кГц, образующийся в результате нелинейности сопротивления плазмы и пропорциональный амплитуде второй производной, поступал на селективный узкополосный усилитель, а с него на преобразователь напряжения, работающего в режиме синхронного детектора, который и позволял построить вторую производную ВАХ.

Одно- и двухзондовыми методами определяли приведенную напряженность электрического поля и среднюю энергию электронов. Спектральные исследования проводили на установке, созданной на базе монохроматора МДР-23, методом актинометрии. Константы скоростей реакций, необходимые для применения данного метода, вычисляли по полученным экспериментальным ФРЭЭ. Озон-кислородная смесь, полученная в барьерном разряде из технического кислорода,

прошедшего очистку, поступала в реактор тлеющего разряда, в котором и проводились исследования.

Модельные расчеты включали в себя решение кинетического уравнения Больцмана для функции распределения электронов в электрическом поле

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{eE}{m_e} \text{grad}_v F = \delta S, \quad (1)$$

где  $\delta S$  – интеграл столкновений, для электронной составляющей в приближении изотропности и стационарности, по методикам работ [2–4]. В решении учитывались упругие и неупругие соударения, процессы гибели и рождения электронов, возбуждения вращательных уровней молекулы кислорода и электрон-электронные взаимодействия. ФРЭЭ определялись формулами, при условии  $\varphi(0) = 0$

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{N} \frac{dN}{d\varepsilon}, \quad f(\varepsilon) = \frac{F(\varepsilon)}{\varepsilon^{1/2}}, \quad \varphi(\varepsilon) = C e^{-\varphi(\varepsilon)}, \quad (2)$$

где  $N$  – количество электронов, а  $\varphi(x)$  – функция, которая рассчитывалась по формуле

$$\varphi(x) = \int_0^x \frac{B(\varepsilon) + H(\varepsilon) + G(\varepsilon)}{A(\varepsilon)} d\varepsilon, \quad (3)$$

где  $A(\varepsilon)$ ,  $B(\varepsilon)$ ,  $H(\varepsilon)$  и  $G(\varepsilon)$  имеют следующий вид:

$$A(\varepsilon) = \frac{1}{3} \left( \frac{E}{N} \right)^2 \frac{\varepsilon}{\varepsilon} + \sum_i y_i \kappa_i \varepsilon^2 Q_i^{\text{tr}} T_a + \sum_j y_j Q_j^{\text{tr}} + y_{\text{O}_2} B \varepsilon^2 Q_{\text{rot}}(\varepsilon) T_a + (e/\varepsilon_0)^2 \ln \Lambda \frac{2}{3} y_e \times$$



$$\times \left[ \int_0^\varepsilon u^{3/2} f(u) du + \varepsilon^{3/2} \int_\varepsilon^\infty f(u) du \right],$$

$$B(\varepsilon) = \sum_i y_i \kappa_i \varepsilon^2 Q_i^{\text{tr}} + y_{\text{O}_2} B \varepsilon^2 Q_{\text{rot}}(\varepsilon) + (e/\varepsilon_0)^2 \ln \Lambda y_e \int_0^\varepsilon u^{1/2} f(u) du,$$

$$H(\varepsilon) = \frac{1}{f(\varepsilon)} \sum_{i,j} y_i \int_\varepsilon^{\varepsilon+u_{ij}} u Q_{ij}(u) \times (f(u) - z_{ij} f(u - u_{ij})) du,$$

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{f(\varepsilon)} \int_\varepsilon^\infty (\delta(u) K_i (m_e/2e)^{1/2} - u Q_a(u) f(u)) du.$$

Здесь  $E/N$  – приведенная напряженность поля,  $y_i$  – относительная концентрация  $i$ -го вещества,  $Q_i^{\text{tr}}$  – его транспортное сечение,  $\kappa_i = 2m_e/M_i$ ,  $T_a$  – температура газа,  $B$  и  $Q_{\text{rot}}$  – вращательная постоянная и сечение возбуждения вращательных уровней молекулы кислорода,  $\ln \Lambda$  – кулоновский логарифм,  $Q_{ij}$  – сечение  $j$ -го неупругого процесса  $i$ -го вещества с порогом  $u_{ij}$  и заселенностью  $z_{ij}$ ,  $\delta(u)$  – дельта-функция,  $K_i$  – константа ионизации  $i$ -го вещества.

Для решения прямой задачи кинетики записывалась система дифференциальных уравнений

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^M (v_{ij}'' - v_{ij}') \left( k_{fj} \prod_{i=1}^N n_i^{v_{ij}'} - k_{bj} \prod_{i=1}^N n_i^{v_{ij}''} \right), \quad (4)$$

где  $v_{ij}'$ ,  $v_{ij}''$  – стехиометрические коэффициенты  $i$ -го вещества, участвующего в  $j$ -й реакции,  $k_{fj}$ ,  $k_{bj}$  – константы скоростей прямой и обратной реакций,  $n_i$  – концентрации частиц: электронов,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ ,  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ ,  $\text{O}(^1D)$ ,  $\text{O}(^1S)$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^*$ .

Решение прямой задачи кинетики осуществлялось в самосогласованном виде по схеме I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  I, где I – нахождение ФРЭЭ, II – вычисление констант скоростей реакций под действием электронного удара, III – решение прямой задачи кинетики.

Наибольшие расхождения в данных по сечениям наблюдаются для процессов ионизации молекул кислорода, т.е. в одном из ключевых процессов. В соответствии с методикой, рекомендованной авторами работы [5], были проделаны

**Таблица 1.** Результаты численного моделирования по исследованию состава (об. %) и параметров плазмы ( $\langle \varepsilon \rangle$ , эВ)

Параметр	I	II	III	IV	V
$\langle \varepsilon \rangle$ (1)	8.5	7.3	6.8	6.5	6.0
$\langle \varepsilon \rangle$ (2)	9.1	8.0	6.7	6.7	6.2
$\langle \varepsilon \rangle$ (3)	9.0	8.3	6.5	6.3	6.1
$\langle \varepsilon \rangle$ (4)	9.2	8.1	7.1	6.5	6.0
$[e] \times 10^5$	10.2	7.97	6.39	6.67	6.94
$[\text{O}]$	0	0.28	0.44	0.82	1.23
$[\text{O}(^1D)] \times 10^1$	0	0.12	0.47	0.74	1.03
$[\text{O}(^1S)] \times 10^1$	0	0.02	0.11	0.25	0.42
$[\text{O}^-] \times 10^5$	0	2.86	5.42	4.58	4.8
$[\text{O}^+] \times 10^6$	0	0.27	1.25	1.39	1.11
$[\text{O}_2(a^1\Delta_g)]$	0	0.59	1.24	2.16	3.13
$[\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)]$	0	0.13	0.24	0.44	0.66
$[\text{O}_2^-] \times 10^6$	0	0.10	1.01	1.10	1.21
$[\text{O}_2^+] \times 10^5$	0	7.48	8.55	9.83	11.1
$[\text{O}_3] \times 10^3$	0	1.31	2.61	5.18	6.48

Примечание. Приведены данные, полученные при  $[\text{O}_2 + \text{O}_3] = 0$  (I), 10 (II), 20 (III), 40 (IV), 60 об. % (V) и  $E/N = 90 \times 10^{21}$  (I),  $61 \times 10^{21}$  (II),  $72 \times 10^{21}$  (III),  $70 \times 10^{21}$  (IV),  $62 \times 10^{21}$  В м<sup>2</sup> (V).

вычисления таких параметров, как  $\alpha/N$  и  $\langle \varepsilon \rangle$ , результаты которых сравнивались с экспериментальными (табл. 1) и литературными [6] (рис. 1). По результатам расчетов было выбрано сечение из работы [8].

Выбор констант скоростей реакций между тяжелыми частицами более однозначен и более подробно изучен. Большинство констант взято из работ [9, 10]. Для реакций между аргоном и кислородом использовались данные работы [11]. При выборе других констант использовались рекомендации авторов работ [12, 13].

Опорными для расчетов были данные о напряженности электрического поля (табл. 1). Во всем интервале токов и давлений до концентрации кислорода в смеси 10% напряженность поля падает. Аргон, кислород и озон имеют различные пороговые энергии ионизации (15.76, 12.077, 12.52 эВ соответственно). Несомненно, что такое изменение физического параметра обусловлено изменением пороговой энергии ионизации, а также участием колебательно-возбужденных молекул кислоро-

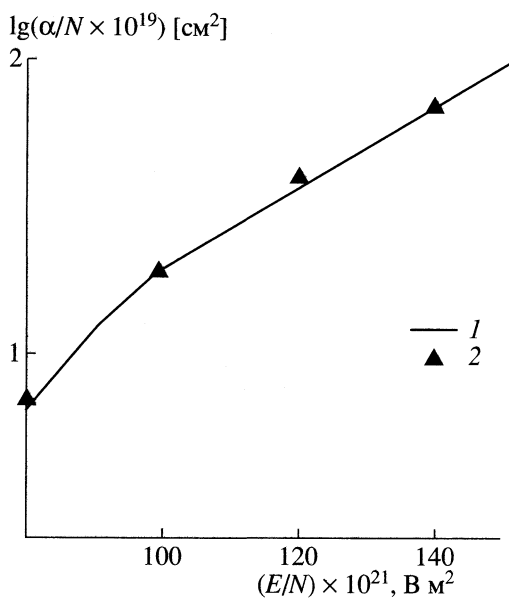


Рис. 1. Таунсендовский коэффициент ионизации в кислороде: 1 – данные [7], 2 – настоящая работа.

да, что снижает энергию еще на 1–5 эВ и приводит к уменьшению отношения  $E/N$  на 10–20%.

Высокая вероятность образования отрицательных ионов в реакциях прилипания, скорость которых возрастает с ростом концентрации кислорода, объясняет рост значения  $E/N$  при изменении содержания кислорода до 50%. Так как появление дополнительного канала увода электронов из тока проводимости затрудняет прохождение тока через газ и необходимо для этого значительно большее поле, растет при этом и средняя энергия электронов. Дальнейшее незначительное падение поля можно связать с эффективностью процессов отлипания.

При сравнении результатов по исследованию смесей аргона, кислорода и озона с аналогичными исследованиями смесей аргона и кислорода [4] отмечается снижение напряженности электрического поля на 5–8%, что можно объяснить дополнительным постоянным вводом из реактора барьерного разряда молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  или колебательно-возбужденных молекул  $\text{O}_3$ . С использованием данных по  $E/N$  были вычислены средние энергии электронов, функции распределения, однако различия между такими же данными для смеси аргона и кислорода [4] и этой же смеси, но с добавками озона не превышали 8%.

Обобщенные результаты по исследованию физических параметров, полученных экспериментальными методами и с помощью кинетических расчетов, приведены в табл. 1. С помощью рассчитанных ФРЭЭ находилась средняя энергия электронов (1 в таблице). Экспериментальные

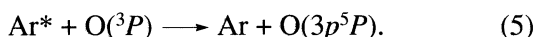
ФРЭЭ определялись из измерений второй производной зондовой вольт-амперной характеристики. По результатам измерений рассчитывалась средняя энергия электронов (2 в таблице). Также средняя энергия определялась одно- и двухзондовыми методами (3 и 4 в таблице). Согласие экспериментальных и расчетных результатов по  $\langle \epsilon \rangle$  подтверждает надежность данной методики для анализа процессов и состава плазмы. Получены расчетные данные по формуле (4) о концентрации активных частиц в плазме. Следует отметить, что концентрация заряженных частиц находится на уровне, создающем относительную ионизацию порядка  $10^{-7}$ – $10^{-8}$ . Изменение концентрации озон-кислородной смеси в разряде с 10 до 20 об. % приводит к росту числа отрицательных ионов, что соответственно уменьшает концентрацию электронов, а это, в свою очередь, обуславливает увеличение приведенной напряженности электрического поля. Дальнейшее незначительное понижение напряженности электрического поля с ростом концентрации молекулярных газов можно объяснить конкуренцией процессов прилипания и отлипания, что подтверждает рост концентрации электронов и колебания концентрации отрицательных ионов. Концентрация озона в разряде пропорциональна количеству озона в озон-кислородной смеси, вводимой в разряд.

В спектре излучения аргон-кислородной плазмы регистрировались многочисленные линии аргона (в качестве опорной была выбрана линия 750.39 нм), однако наибольший интерес вызывали исследования линий и полос кислорода.

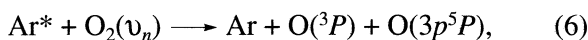
Следует отметить, что аргон имеет очень “густой” излучательный спектр, и с убедительной точностью интерпретировать линии кислорода чрезвычайно сложно. Проведенные нами исследования показали, что наибольшей интенсивностью в диапазоне 200–800 нм обладают линии атомарного кислорода 777.194, 777.417, 777.539 нм ( $3p^5P \rightarrow 3s^5S^0$ ). Вычисленная степень диссоциации кислорода представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, удовлетворительное согласие расчета и эксперимента достигается в области меньших концентраций аргона. Это подтверждает предположение о том, что при больших концентрациях аргона значительное влияние на формирование состава смеси оказывают метастабильные атомы аргона ( $^3P_{2,0}$ ,  $^3P_1$ ) [4]. Увеличение степени диссоциации с уменьшением относительной концентрации кислорода при постоянном значении давления и тока разряда объясняется высокими значениями напряженности электрического поля и средней энергии электронов (до 9 эВ).

Наблюдаемое расхождение экспериментальных и расчетных данных при значительных кон-

центрациях аргона объясняется тем, что в основе формулы актинометрии лежит положение о том, что возбуждение излучательного уровня происходит прямым электронным ударом. Данное условие выполняется не всегда (хотя авторы работы [14] указывают на возможность учета вклада в возбуждение с других уровней с помощью спектральных или расчетных методов, однако для данной смеси это сильно затруднено из-за излучательной способности аргона), в частности, при высоких концентрациях аргона в смеси заселение излучательных уровней происходит через вторичные процессы, так как пороговая энергия первого метастабильного уровня аргона около 11.6 эВ, а энергия излучательного уровня – только 10 эВ. Таким образом, в условиях данной работы основным процессом заселения является передача возбуждения от аргона к кислороду



Кроме того, образование излучательных атомов кислорода может происходить через диссоциацию,



так как энергия диссоциации и возбуждения с участием колебательного состояния ниже энергии возбуждения аргона. При соизмеримых концентрациях аргона и кислорода на процесс возбуждения атомов кислорода данный процесс влиять в значительной степени не может. Это объясняет согласие экспериментальных и расчетных данных при соизмеримых концентрациях аргона и кислорода.

В спектре молекулярного кислорода регистрировалась так называемая атмосферная полоса с максимумом около 762.1 нм, отвечающая переходу ( $b^1\Sigma_g^+, \nu' \longrightarrow X^3\Sigma_g^-, \nu''$ ). По результатам исследований была измерена концентрация частиц в состоянии  $b^1\Sigma_g^+$ , результаты измерения которой представлены на рис. 3. Для измерения использовалась линия 762.1 нм, соответствующая переходу (0–0), с вероятностью перехода  $\Lambda = 0.085 \text{ с}^{-1}$ . Как видно из рис. 3, зависимость степени возбуждения состояния  $b^1\Sigma_g^+$  кислорода растет с уменьшением концентрации кислорода, что объясняется кинетикой активационных процессов и ростом средней энергии электронов. Расхождение объясняется также участием в процессах гибели метастабильной молекулы возбужденных атомов аргона.

Стоит отметить, что подобная зависимость относительной концентрации наблюдалась в смеси кислорода с азотом для  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  [15]. Энергии ионизации аргона и азота практически одинаковы – 15.76 и 15.58 эВ соответственно.

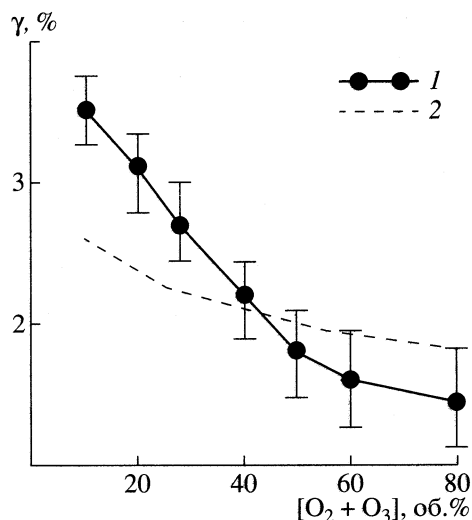


Рис. 2. Экспериментальная (1) и рассчитанная (2) зависимости степени диссоциации молекул кислорода в плазме от состава смеси аргона, кислорода и озона.

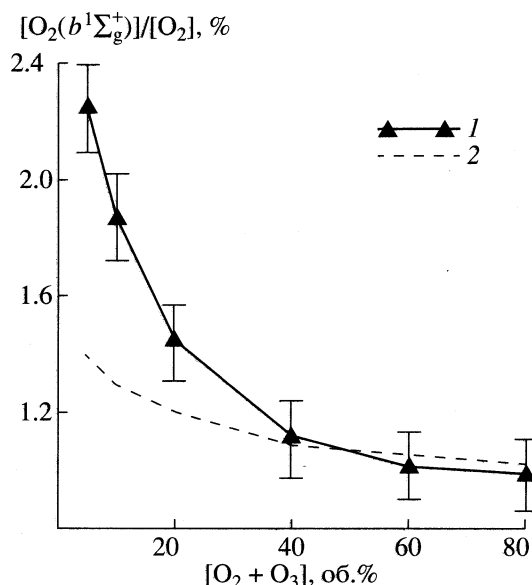


Рис. 3. Экспериментальная (1) и рассчитанная (2) зависимости относительного содержания в кислороде молекул в возбужденном состоянии  $b^1\Sigma_g^+$  от состава смеси аргона, кислорода и озона.

В ходе численного моделирования рассчитывались константы скоростей реакций под действием электронного удара (табл. 2). Полученные значения констант скоростей взаимодействия электронов с тяжелыми частицами были использованы для решения обычных дифференциальных уравнений химической кинетики (4). Можно отметить, что для высокопороговых реакций, таких, как ионизация, изменение значений констант скоростей с изменением состава достигает поряд-

**Таблица 2.** Константы скоростей реакций ( $\text{см}^3/\text{с}$ ) под действием электронного удара в зависимости от содержания аргона в смеси

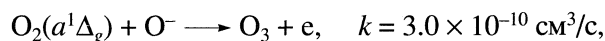
№	Реакция	[Ar] = 90%	[Ar] = 80%	[Ar] = 60%	[Ar] = 40%
1	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	$5.271 \times 10^{-11}$	$5.457 \times 10^{-11}$	$1.618 \times 10^{-11}$	$2.788 \times 10^{-12}$
2	$\text{O} + e \rightarrow \text{O}(^1D) + e$	$1.201 \times 10^{-8}$	$1.172 \times 10^{-8}$	$1.074 \times 10^{-8}$	$9.617 \times 10^{-9}$
3	$\text{O} + e \rightarrow \text{O}^+ + 2e$	$1.497 \times 10^{-10}$	$1.320 \times 10^{-10}$	$4.464 \times 10^{-11}$	$1.027 \times 10^{-11}$
4	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2(a^1\Delta_g) + e$	$3.379 \times 10^{-9}$	$3.289 \times 10^{-9}$	$2.997 \times 10^{-9}$	$2.662 \times 10^{-9}$
5	$\text{O}_2(a^1\Delta_g) + e \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e$	$5.734 \times 10^{-10}$	$4.838 \times 10^{-10}$	$2.143 \times 10^{-10}$	$7.703 \times 10^{-11}$
6	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + e$	$8.162 \times 10^{-10}$	$7.904 \times 10^{-10}$	$7.080 \times 10^{-10}$	$6.179 \times 10^{-10}$
7	$\text{O}_2 + e \rightarrow 2\text{O} + e$	$2.569 \times 10^{-9}$	$2.286 \times 10^{-9}$	$1.531 \times 10^{-9}$	$9.478 \times 10^{-10}$
8	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e$	$1.823 \times 10^{-10}$	$1.564 \times 10^{-10}$	$5.824 \times 10^{-11}$	$1.591 \times 10^{-11}$
9	$\text{O}_3 + e \rightarrow \text{O} + \text{O}_2^+ + 2e$	$3.449 \times 10^{-11}$	$3.027 \times 10^{-11}$	$1.050 \times 10^{-11}$	$2.535 \times 10^{-12}$
10	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}^- + \text{O}$	$1.890 \times 10^{-10}$	$1.883 \times 10^{-10}$	$1.792 \times 10^{-10}$	$1.594 \times 10^{-10}$

ков величины, в то же время для реакций диссоциации и возбуждения метастабильных уровней кислорода изменение составляет несколько десятков процентов.

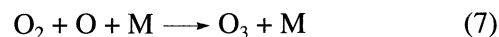
**Таблица 3.** Относительный вклад различных процессов в скорость образования и разрушения озона

Реакция	Литература	Вклад, %
$\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_3 + e$	[12]	69.2
$\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_3 + e$	[10]	25.9
$\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	[9]	4.04
$\text{O}^- + \text{O}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	[9]	0.64
$\text{O}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_3 + e$	[9]	0.129
$\text{O}_2^- + \text{O}^+ + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	[9]	0.108
$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$	[9]	-43.5
$\text{O}(^1D) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$	[9]	-24.0
$\text{O}(^1D) + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	[9]	-21.4
$\text{O}(^1D) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{O}$	[9]	-10.7
$\text{O}_3 + e \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + e$	[9]	-0.36
$\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$	[9]	-0.043
$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	[9]	-0.037
$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$	[9]	-0.021
$\text{O}_3 + e \rightarrow \text{O} + \text{O}_2^+ + 2e$	[9]	$-7.5 \times 10^{-4}$
$\text{O}_3 + e \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$	[9]	$-6.4 \times 10^{-4}$
$\text{O}_3 + e \rightarrow \text{O}^- + \text{O} + \text{O}^+ + e$	[9]	$-9.3 \times 10^{-5}$

По результатам исследований установлено, что озон в тлеющем разряде образуется в 95% случаев в реакциях ассоциативного отрыва (табл. 3):

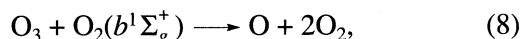


Остальные 5% приходятся на реакции трехтельного прилипания, скорость которых низка из-за пониженного давления в разряде. Примечательно, что основная реакция образования озона в барьерном разряде

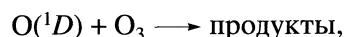


вносит вклад менее 5%.

Основным каналом гибели озона является тушение им возбужденного состояния  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ ,



константа скорости процесса которого  $1.5 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ . Как видно из табл. 1, концентрация метастабильного состояния  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  значительна. Если объединить реакции типа



то на их долю будет приходиться более 55% вклада в разрушение. Влияние электронного удара на разрушение озона



практически незаметно и составляет менее 1%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев В.В., Миленин В.М. // Журн. техн. физики. 1979. Т. 49. № 11. С. 2321.

2. *Машков А.В.* // Физическая мысль России. М.: Изд-во МГУ, 1995. № 1. С. 41–49.
3. *Зайцев В.В.* // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27. № 5. С. 842.
4. *Зайцев В.В., Машков А.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1516.
5. *Максимов А.И., Менгаришвили В.М., Рыбкин В.В.* // Физика плазмы. 1981. Т. 7. В. 2. С. 289.
6. *Mazek K.* // Czech. J. Phys. 1984. V. 34. P. 655.
7. *Mazek K., Ruzicka T., Laska L.* // Czech. J. Phys. 1977. V. 27. № 8. P. 888.
8. *Rapp D., Briglia D.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1480.
9. *Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В.* Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. 176 с.
10. *Зубков С.А., Крючков С.И.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 5. С. 626.
11. *Lee C., Lieberman M.A.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. № 2. P. 360.
12. *Рыбкин В.В., Бессараб А.Б., Максимов А.И.* // Теплофизика высоких температур. 1995. Т. 33. № 2. С. 185.
13. *Бессараб А.Б., Рыбкин В.В., Максимов А.И.* // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 1. С. 73.
14. *Максимов А.И., Рыбкин В.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 38. № 1. С. 33.
15. *Клоповский К.С., Ковалев А.С., Лопачев Д.В. и др.* // Физика плазмы. 1992. Т. 18. В. 12. С. 1606.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

УДК 543.422:541.128

**ЭПР- И ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$   
И  $\text{BiCuVOX}_x$  В ОКИСЛЕННОЙ И ВОССТАНОВЛЕННОЙ ФОРМАХ**

© 1999 г. Е. А. Жилинская\*, Ф. Дельмэр\*\*, А. Ривс\*\*, М. Риголь\*\*, Р. Юбо\*\*, А. Абукаис\*

\* Университет Литтораль, Франция

\*\* CNRS, Научно-технический университет Лилля, Франция

Поступила в редакцию 02.03.99 г.

С помощью методов ЭПР- и ЯМР-спектроскопии изучены катализаторы  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{BiCuVOX}_x$  ( $X$  – индекс кислорода,  $x$  – процент атомов ванадия, замещенных на медь) в окисленной и восстановленной формах. В окисленном образце  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  обнаружены три типа центров ванадий(V) в искаженной тетраэдрической координации и незначительное количество центров ванадий(IV) в октаэдрической координации с низкой симметрией кристаллического поля. Показано, что количество ионов  $\text{V}^{4+}$  возрастает при восстановлении в потоке водорода при  $330^\circ\text{C}$ ; при частичном замещении ионов ванадия в  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  на медь один из трех типов ванадия(V) исчезает. Предполагается, что это связано с замещением данного типа ионов ванадия на ионы меди. Для двух других типов ванадия(V) обнаружено смещение положения сигналов ЯМР на 40 ppm в сторону сильных полей при увеличении  $x$  от 7.5 до 12.5, что коррелирует с фазовым переходом  $\alpha \rightarrow \gamma$ . При восстановлении водородом  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  и/или до  $\text{Cu}^0$  в  $\text{BiCuVOX}_x$  в качестве промежуточного состояния установлено образование димеров  $\text{Cu}^{2+}\text{-V}^{4+}$  и частичное восстановление  $\text{V(V)}$  до  $\text{V(IV)}$ .

Смешанные оксиды  $\text{Bi-V}$  со структурой типа  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  представляют значительный интерес как катализаторы окислительного сочетания метана и окислительной дегидрогенизации пропана [1–3]. Известно, что соединение  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  при нагревании до  $447$  и  $567^\circ\text{C}$  претерпевает два последовательных фазовых перехода:  $\alpha \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \gamma$  соответственно [4–6]. Наибольший интерес для катализа представляет  $\gamma$ -фаза. Кристаллическая структура  $\gamma$ -фазы была определена при  $650$  К методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (РФА) [5, 6]. Структура  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  является простейшим примером фазы Ауривиллиса [7], полученной из перовскита [3], которая содержит кислородные вакансии. В этой структуре слои  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  чередуются с перовскитоподобными слоями, состоящими из связанных вершинами октаэдров  $\text{VO}_{3.5}^{2-}$  (рис. 1). Такая структура способствует образованию подвижного кислорода между слоями, а также появлению заметной анионной проводимости [5, 6].

Существующая только при высоких температурах прокаливания  $\gamma$ -фаза может быть стабилизирована при комнатной температуре, если имеет место частичное замещение ванадия ионами переходных металлов, таких, как медь(II) [8–10]. Структура полученных таким образом твердых тел состава  $\text{BiCuVOX}_x$  ( $X$  – индекс кислорода,  $x$  – процент ванадия, замещенного на медь) состоит

из чередующихся  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  - и дефектных слоев ( $\text{V, Cu}$ )O. В процессе катализа эти соединения подвергаются окислительно-восстановительной обработке, что оказывает существенное влияние на их свойства.

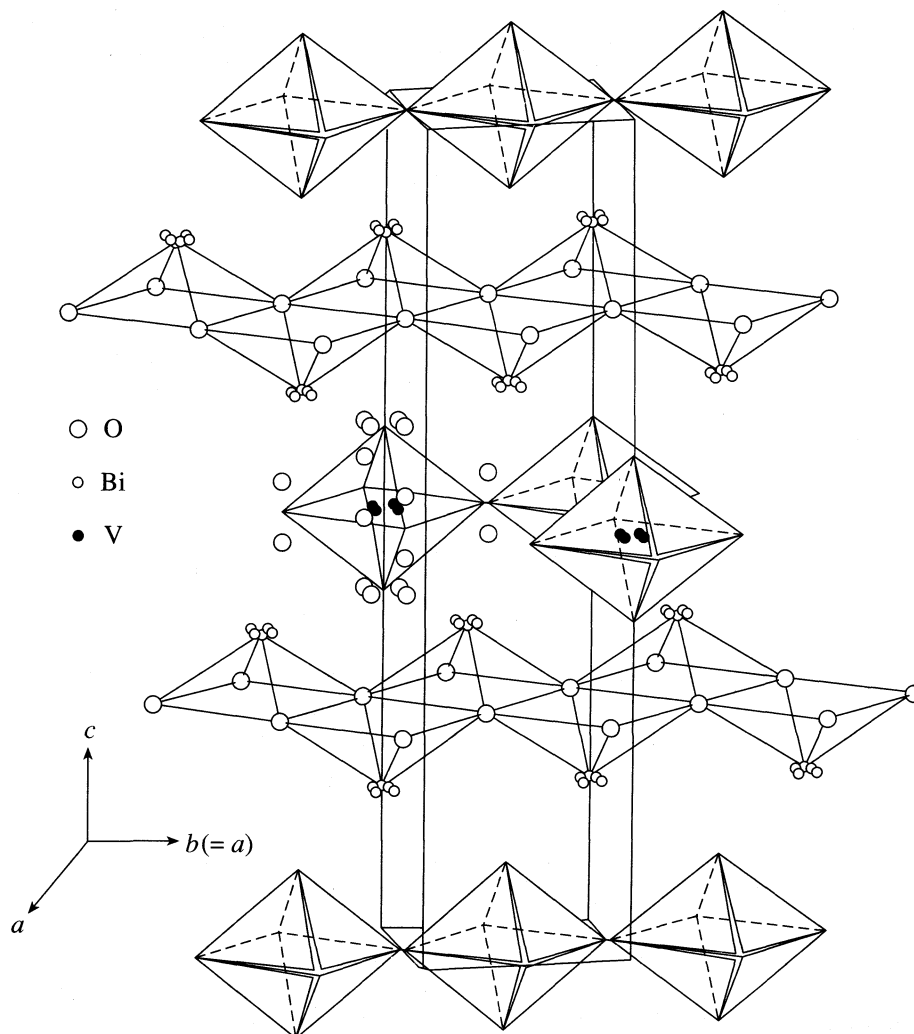
Цель данной работы – определение с помощью ЭПР- и ЯМР-спектроскопии валентного состояния и симметрии окружения ванадия и меди, присутствующих в окисленной и восстановленной формах исследуемых образцов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{BiCuVOX}_x$  были приготовлены спеканием соответствующих количеств оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{CuO}$  при  $800^\circ\text{C}$  в течение 2 ч на воздухе [1, 2, 4]. Согласно данным РФА, структура образцов соответствовала фазам  $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и  $\gamma\text{-BiCuVOX}_x$ .

Спектры ЭПР регистрировали при  $20$  и  $-196^\circ\text{C}$  на спектрометре Varian E9 в  $X$ -диапазоне ( $9.3$  ГГц) с использованием  $100$  кГц-модуляции. Величины  $g$ -факторов определяли сравнением со стандартным образцом ( $g = 2.0028$ ).

$^{51}\text{V}$  ЯМР-спектры регистрировали на частоте  $105.2$  МГц на спектрометре Bruker ASX 400 с образцами для ротора с внешним диаметром  $4$  мм. Использовали скорость вращения до  $17$  кГц и одноимпульсное возбуждение с шириной импульса

Рис. 1. Структура  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  в окисленном состоянии.

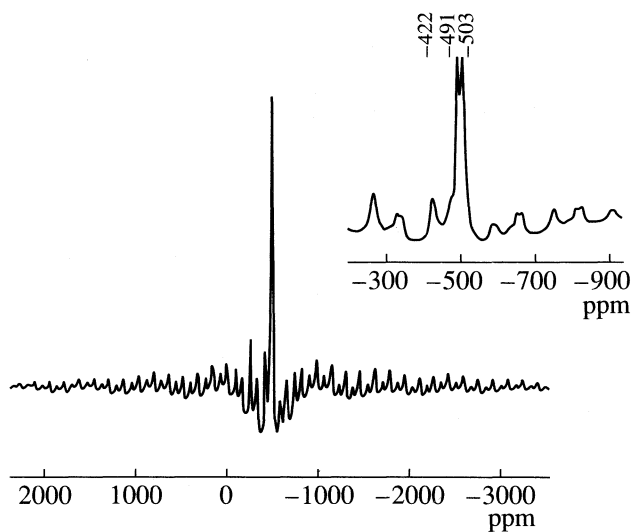
1 мкс (флип-угол  $\pi/12$ ) и периодом 0.7 с. Химические сдвиги измеряли относительно  $\text{VOCl}_3$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Состояние катионов ванадия в $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

По данным ЯМР.  $^{51}\text{V}$  ЯМР-исследование  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , прокаленного на воздухе при  $800^\circ\text{C}$ , дает спектр, содержащий три линии с химическими сдвигами  $-422$ ,  $-491$  и  $-503$  ppm (рис. 2). Два интенсивных сигнала ( $-491$  и  $-503$  ppm) были отнесены к ванадию в тетраэдрическом или тригонально-бипирамидальном окружении [11]. Вращательная полоса, соответствующая третьему сигналу, указывает на слабую анизотропию химического сдвига, который соответствует тетраэдрическому центру со слабым искажением.

По данным ЭПР. Спектр ЭПР исходного образца  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  представлен на рис. 3. Спектр содержащий

Рис. 2.  $^{51}\text{V}$  ЯМР-спектр катализатора  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , прокаленного при  $330^\circ\text{C}$ .

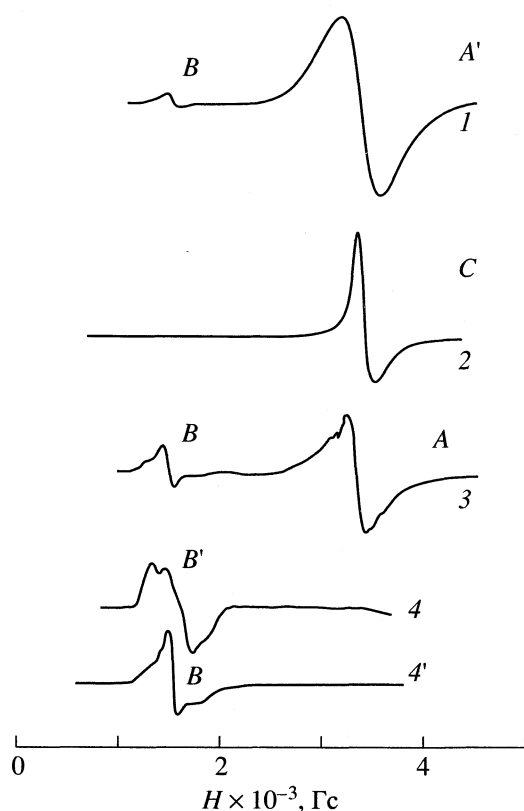


Рис. 3. Спектры ЭПР катализатора  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , прокаленного на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  (1), восстановленного в токе водорода при  $330^\circ\text{C}$  (2), окисленного в кислороде при  $330^\circ\text{C}$  (3) и с введенными ионами  $\text{Fe}^{3+}$  (4, 4').

жит два сигнала: широкий сигнал  $A'$  ( $\Delta H = 470$  Гс) с  $g$ -фактором 1.956 и сигнал  $B$  ( $\Delta H = 100$  Гс), наблюдаемый в низком магнитном поле с  $g^B = 4.4$ . Несмотря на то что ядерный спин ванадия  $I = 7/2$ , в спектре не проявляется даже следов СТС.

При восстановлении образца в водороде при  $330^\circ\text{C}$  с последующим прокаливанием на воздухе при той же температуре проявляется СТС от ва-

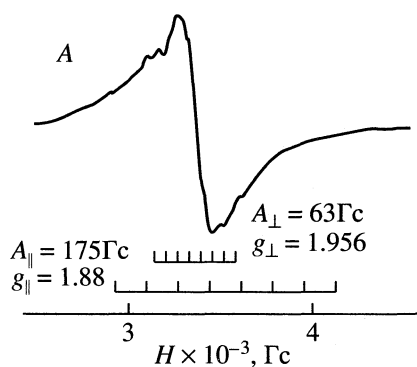


Рис. 4. Сигнал  $A$  и параметры СТС  $\text{V}^{4+}$ .

надия (спектр 3 на рис. 3 и рис. 4, сигнал  $A$ ). Наиболее отчетливо она видна в области перпендикулярных компонент ( $g_{\perp}^A = 1.956$ ;  $A_{\perp} = 63$  Гс). Такие значения параметров ЭПР-спектров характерны для изолированных ионов  $\text{V}^{4+}$  в октаэдрической координации с низкосимметричным искажением кристаллического поля [12, 13].

Сигнал  $B$ , расположенный в низком магнитном поле ( $g^B = 4.4$ ), имеет тонкую структуру. Этот сигнал может быть отнесен к ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , которые присутствуют в образце в качестве примеси. Как известно, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  могут давать ЭПР-сигнал ( $g = 4.3$ ), сходный с сигналом  $B$ , особенно если они находятся в сильном кристаллическом поле низкой симметрии [14, 15]. Действительно, с помощью атомно-абсорбционного анализа было показано присутствие железа в коммерческих образцах  $\text{V}_2\text{O}_5$  (70 ppm) и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (20 ppm), использовавшихся для синтеза  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Для подтверждения этого предположения был приготовлен оксид  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , легированный небольшим количеством железа. В спектре ЭПР наблюдался сигнал  $B'$  большой интенсивности с  $g = 4.3$ , подобный сигналу  $B$  (спектр 4 на рис. 3).

При восстановлении катализатора  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  в водороде при  $330^\circ\text{C}$  сигналы  $A$  и  $B$  исчезают и появляется новый сигнал  $C$  с  $g^C = 1.916$  ( $\Delta H = 150$  Гс) (спектр 2 на рис. 3). Этот сигнал был отнесен к ионам  $\text{V}^{4+}$  в октаэдрической координации с низкой симметрией кристаллического поля [12, 13] в твердом  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$ . Последний был получен после восстановления  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  [16]. При проведении нескольких циклов окисления–восстановления интенсивность сигналов восстановленных образцов незначительно возрастает с количеством циклов (рис. 5) и ширина сигнала  $C$  уменьшается ( $\Delta H = 106$  Гс). Уменьшение ширины сигнала с увеличением концентрации  $\text{V}^{4+}$  происходит в резуль-

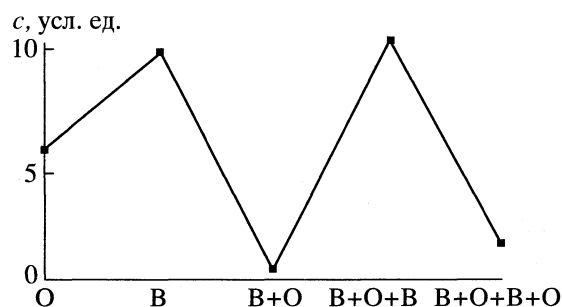


Рис. 5. Изменение концентрации ( $c$ ) парамагнитных центров (сигналы  $C$ ,  $A$  и  $A'$ ) при повторении окислительной (O) и восстановительной (B) обработки образца  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .



тате сильного спин-спинового взаимодействия в этих парамагнитных образцах [17].

*Состояния парамагнитных ионов ванадия и меди в  $\text{BiCuVOX}_x$*

По данным ЯМР. При увеличении степени замещения ванадия в  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  на ионы меди(II) исчезает ЯМР-сигнал с химическим сдвигом  $-422$  ppm, который был отнесен к ионам ванадия в координации искаженного тетраэдра. Это позволяет предположить замещение в первую очередь именно таких ионов. Одновременно сигналы  $-491$  и  $-503$  ppm сдвигаются на  $40$  ppm в сторону сильных полей.

Как отмечалось выше,  $\alpha$ -фаза данного оксида существует до значений  $x < 7.5$ , а при  $x > 7.5$  переходит в  $\gamma$ -фазу. Таким образом, наблюдаемое изменение величины химических сдвигов с увеличением  $x$  коррелирует с фазовым переходом  $\alpha \rightarrow \gamma$  (рис. 6).

По данным ЭПР. В спектрах ЭПР образцов при частичном замещении ванадия медью интенсивность сигнала  $A$  уменьшается и появляется новый сигнал  $D$ . Этот сигнал хорошо известен [18], его  $g$ -фактор ( $2.34$ ) не изменяется, пока концентрация меди, замещающей ванадий, остается менее  $5\%$ . Для содержания меди в интервале  $7.5\% < x < 12.5\%$  наблюдается уменьшение величины  $g$ -фактора. Эти изменения коррелируют с изменениями химических сдвигов  $|\Delta\delta_{iso}|$  в спектрах ЯМР тех же образцов.

На рис. 7 приведен спектр ЭПР сигнала  $D$  при  $10\%$ -ном замещении ванадия в  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ионами меди ( $\text{BiCuVOX}_{10}$ ). Этот сигнал с аксиальной симметрией и обратной анизотропией  $g$ -фактора ( $g_{\perp}^D = 2.295$ ,  $g_{\parallel}^D = 2.132$ , среднее значение  $g^D = 2.27$ ) был приписан ионам  $\text{Cu}^{2+}$  (основное состояние  $d_z^2$ ) с координацией тетрагонально сжатого или ромбоэдрически искаженного октаэдра, или тетрагонально растянутого тетраэдра, или в конфигурации тригональной бипирамиды [18].

Восстановление катализатора  $\text{BiCuVOX}_{10}$  в токе водорода при повышении температуры показано на рис. 7. Спектр ЭПР изменяется от сигнала типа  $D$  ( $g^D = 2.27$ ) до сигнала типа  $G$  ( $g^G = 1.94$ ), полученного для полностью восстановленного образца. Ширина последнего сигнала изменяется от  $176$  до  $130$  Гс при понижении температуры регистрации спектра ЭПР от комнатной до  $-196^\circ\text{C}$ . Сигнал  $G$  был отнесен к  $\text{VO}^{2+}$  [19]. Отсутствие СТС сигнала и сужение линии объясняются сильным спин-спиновым взаимодействием между частицами  $\text{VO}^{2+}$ .

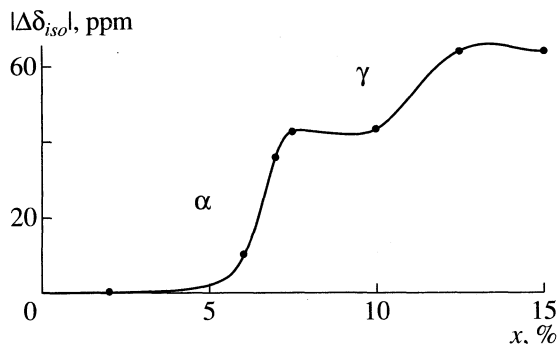


Рис. 6. Изменение химического сдвига  $^{51}\text{V}$  ЯМР-сигнала ( $-503$  ppm) в зависимости от  $x$ ;  $x$  – процент атомов ванадия, замещенных на атомы меди в  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

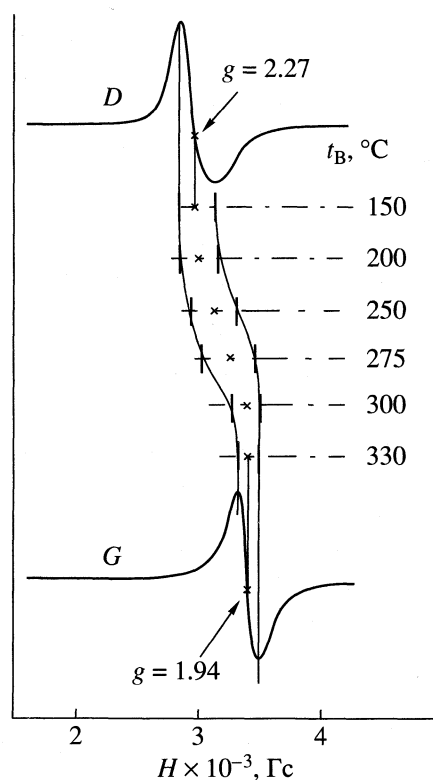


Рис. 7. Изменение параметров спектра ЭПР  $\text{BiCuVOX}_{10}$  ( $x = 10$ ) в зависимости от температуры восстановления ( $t_B$ ).

Кроме того, среднее значение  $g$ -фактора сигналов, полученных при восстановлении  $\text{BiCuVOX}_{10}$  в интервале от  $220$  до  $275^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 2.11$ . В этом интервале температур концентрация парамагнитных частиц резко возрастает (рис. 8). По аналогии с сигналами ЭПР, полученными в различных матрицах, содержащих одновременно ванадий и медь [20–22], этот сигнал может быть отнесен к димерам  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}^{4+}$  с сильным ферромагнитным взаимодействием в слабом кристалличе-

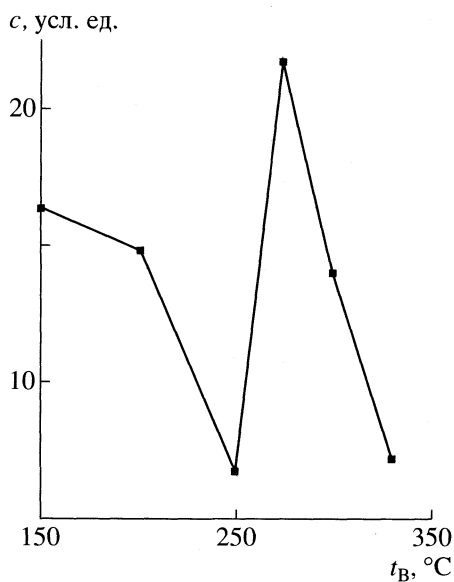


Рис. 8. Изменение концентрации парамагнитных центров (сигналы  $D$  и  $G$ ) в зависимости от температуры восстановления.

ском поле. Следовательно, при восстановлении  $\text{BiCuVOX}_x$  водородом в качестве промежуточных продуктов образуются димеры  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}^{4+}$  перед полным превращением ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}^+$  и/или в  $\text{Cu}^0$  и частичным восстановлением  $\text{V(V)}$  до  $\text{V(IV)}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller G.E., Bashin M.M. // J. Catal. 1982. V. 73. P. 9.
2. Amenoniya Y., Briss V.I., Goledzinski M. et al. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1990. V. 32. P. 63.
3. Cherrak A., Hubaut R., Barbaux Y., Mairesse G. // Catal. Lett. 1992. V. 15. P. 377.
4. Vannier R.N., Mairesse G., Abraham F., Nowogrocki G. // Solid State Ionics. 1994. V. 70–71. P. 248.
5. Abraham F., Bebreuille-Gresse M.F., Mairesse G., Nowogrocki G. // Ibid. 1988. V. 28–30. P. 529.
6. Abraham F., Mairesse G., Nowogrocki G. // Ibid. 1990. V. 40–41. P. 934.
7. Aurivillius B. // Ark. Kemi. 1950. V. 2. P. 19.
8. Anne M., Bacmann M., Pernot E. et al. // Physica B. 1992. V. 180–181. P. 621.
9. Pernot E., Anne M., Bacmann M. et al. // Solid State Ionics. 1994. V. 70–71. P. 259.
10. Lazure S., Vannier R.N., Nowogrocki G. et al. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 1395.
11. Cousin R., Dourdin M., Abi-Aad E. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 3863 (and the references included in).
12. Bogomolova L.D., Klimashina E.V., Krasil'nikova N.A., Jachkin V.A. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 103. P. 319.
13. Holton W.C., Schneider J., Estle T.L. // Phys. Rev. 1964. V. 133A. P. 1638.
14. Aasa R. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 3919.
15. Bordbeck C.M. // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 40. P. 305.
16. Joubert O., Jouanneaux A., Ganne M. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev., Sect. B. 1995. V. 97. P. 119.
17. Anufrienko V.F., Altynnikov A.A., Chumachenko N.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1992. V. 48. P. 589.
18. Aboukais A., Delmaire F., Rigole M. et al. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 1819.
19. Eguchi M., Furusawa I., Miura T., Kishi T. // Solid State Ionics. 1994. V. 68. P. 159.
20. Bogomolova L.D., Filatova I.V., Glassova M.P., Spasibkina S.N. // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 90. P. 625.
21. Bogomolova L.D. // Ibid. 1979. V. 30. P. 379.
22. Kahn O., Galy J., Journaux Y. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2165.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.128

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОРТОФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ И ЖЕЛЕЗА**

© 1999 г. А. И. Орлова\*, В. И. Петьков\*, С. Г. Гульянова\*\*, М. М. Ермилова\*\*\*,  
С. Н. Йенеалем\*\*, О. К. Самуйлова\*\*, Т. К. Чехлова\*\*, В. М. Грязнов\*\*

\* Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

\*\* Российский университет дружбы народов, Москва

\*\*\* Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

Поступила в редакцию 22.04.99 г.

Исследованы каталитические свойства двойных ортофосфатов циркония и железа на примере модельной реакции превращения изопропилового спирта. Описаны строение ортофосфатов и методы их получения.

Кристаллические фосфаты, образующие большое семейство кристаллографически родственных соединений со структурой  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP), обладают термической, радиационной, гидролитической стабильностью и стойкостью в агрессивных химических средах [1, 2]. Они могут быть приготовлены в виде монокристаллов, поликристаллических порошков, керамики и пленок на поверхности. Кристаллическая структура фосфата  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , описанная в [3], относится к пр. гр.  $R3c$  и имеет параметры гексагональной ячейки  $a = 0.8815(1)$ ,  $c = 2.2746(7)$  нм,  $Z = 6$ ,  $d_{\text{теор}} = 3.22$  г/см<sup>3</sup>. Структура  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  представляет собой каркас из Zr-октаэдров и P-тетраэдров, объединенных кислородными вершинами  $\{[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]^{-}\}_{\infty}$ , полости которого частично заполнены катионами натрия. Трехмерная вязь каналов переменной ширины, пронизывающих каркас структуры, обеспечивает возможность перемещения по ним катионов с радиусом до 0.1 нм. Частичное или полное замещение катионов циркония в октаэдрах на катионы другой степени окисления приводит к изменению заряда каркаса, компенсация которого осуществляется за счет разнообразных вариантов заселения полостей каркаса. Целенаправленное изменение атомного состава структурного каркаса и внекаркасных полостей позволяет создавать в процессе синтеза вещества с регулируемыми свойствами.

В работах [4–7] показано, что фосфаты NZP подобного строения вида  $\text{CuM}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M = \text{Zr}, \text{Th}$ ),  $\text{Cu}_{0.5}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$ ),  $\text{Ag}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  обладают каталитической активностью и селективностью в реакциях превращения спиртов  $\text{C}_1\text{--C}_3$ . В литературе описаны методы получения, строение и кристаллографические свойства железоцирконий-фосфатов вида  $\text{Zr}_{0.75(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$  [8, 9]. Такие фосфаты с  $0 < x <$

$< 2$  имеют также NZP-подобную структуру. С использованием метода ЭПР в [10] показано, что катионы железа, кроме вхождения в позиции NZP-каркаса, могут участвовать одновременно и в заселении его полостей.

В настоящей работе исследовались каталитические свойства фосфатов  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ , где  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.10, 0.20$  и  $0.40$  для образцов 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 соответственно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы 2–4 получали спеканием тонкой смеси стехиометрических количеств карбоната натрия, дигидрофосфата аммония, аморфного оксида циркония и ферроцена  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ . Смесь реагентов выдерживали при  $200^\circ\text{C} - 24$  ч,  $600^\circ\text{C} - 48$  ч,  $850^\circ\text{C} - 48$  ч,  $1000^\circ\text{C} - 24$  ч. Термообработку образцов чередовали с их диспергированием.

Образцы 1, 5–7 готовили золь-гель-методом, сливая при комнатной температуре стехиометрические количества водных растворов хлоридов натрия, железа и оксихлорида циркония при постоянном перемешивании и медленном добавлении раствора фосфорной кислоты в соответствии со стехиометрией фосфата. Образовавшийся гель сушили при  $80^\circ\text{C}$ , выдерживали по 24–48 ч при 200, 600 и  $1000^\circ\text{C}$ , чередуя термообработки с измельчением образцов.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-2.0,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии (спектрофотометр Specord-75IR,  $1400\text{--}400$  см<sup>-1</sup>) показали, что полученные образцы относятся к классу ортофосфатов с характерной для  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  структурой (гексагональная сингония, пр. гр.  $R3c$ ) [8].

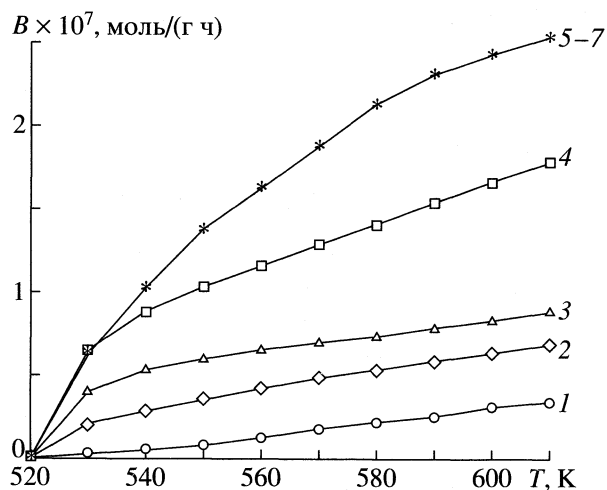


Рис. 1. Температурные зависимости выхода пропилена при дегидратации изопропанола на катализаторах 1-7.

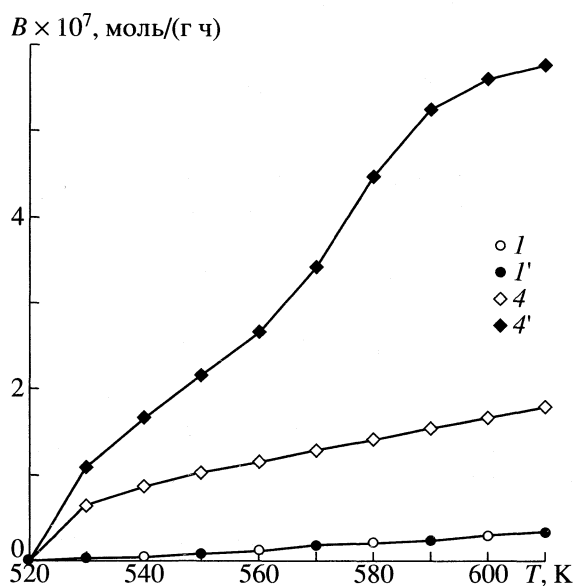


Рис. 2. Температурные зависимости выхода пропилена при дегидратации изопропанола на исходных (1, 4) и окисленных кислородом воздуха (1', 4') фосфатах 1 и 4.

Каталитическую активность синтезированных фосфатов исследовали в интервале 530–610 К в реакции превращения изопропанола в проточной каталитической установке с хроматографичес-

ким анализом продуктов. На катализаторе 1 изопропанол дегидратировался в пропилен (рис. 1). Модификация фосфата железом (образцы 2–4) привела к увеличению выхода пропилена, количество которого росло с повышением концентрации железа в образцах. В продуктах реакции в этом случае были обнаружены оксиды углерода, суммарный выход которых слабо зависел от содержания железа и составлял 13% при 550 К и 17% при 600 К. На катализаторах 5–7, приготовленных по методу золь-гель с повышенным содержанием железа, выход пропилена не зависел от концентрации железа, но превышал значения выходов пропилена для образцов 1–4. Кроме того, в продуктах реакции появлялся ацетон, что указывало на дегидрирование изопропанола наряду с его дегидратацией. Оксиды углерода в продуктах реакции в последнем случае отсутствовали.

В таблицу сведены значения конверсии, рассчитанной на 1 г катализатора ( $\alpha$ , %) и 1 г железа ( $\alpha'$ ), а также избирательности  $\eta$ , вычисленной как отношение выхода пропилена к сумме выходов пропилена и ацетона, для всех изученных катализаторов.

Из таблицы следует, что скорость реакции дегидрирования на катализаторах 5–7 меньше скорости реакции дегидратации. С увеличением содержания железа от 0.11 до 1.14 мас. % конверсия  $\alpha$  росла до 53% и не менялась с дальнейшим повышением концентрации железа в фосфате. Перерасчет конверсии на 1 г железа в составе катализатора ( $\alpha'$ , таблица) дает для образцов 2–5 величину, близкую к 50%. С дальнейшим повышением содержания железа (образцы 6 и 7) эта величина уменьшается. Такой характер зависимости наблюдался во всем изученном диапазоне температур, а значения  $\alpha'$  вообще мало менялись с температурой. Рост содержания железа выше 1%, вероятно, привел к перераспределению его в объем при сохранении постоянной концентрации на поверхности.

Все представлено на рис. 1 и в таблице данные воспроизводились в разных сериях опытов, между которыми катализаторы охлаждали в токе гелия до комнатной температуры.

Активность и селективность образцов 1 и 5–7 не изменялись и после их обработки воздухом при

Зависимость каталитических свойств фосфатов  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$  при 560 К от содержания железа

Образец	$x$	Fe, мас. %	$\alpha$ , %	$\alpha'$ , %	$\eta$	Образец	$x$	Fe, мас. %	$\alpha$ , %	$\alpha'$ , %	$\eta$
1	0	0	2.50	—	1	5	0.10	1.14	53.40	45.51	0.62
2	0.01	0.11	8.00	45.43	1	6	0.20	2.29	53.50	21.90	0.68
3	0.02	0.23	13.00	46.00	1	7	0.40	4.60	52.24	11.06	0.64
4	0.04	0.46	23.20	45.40	1						

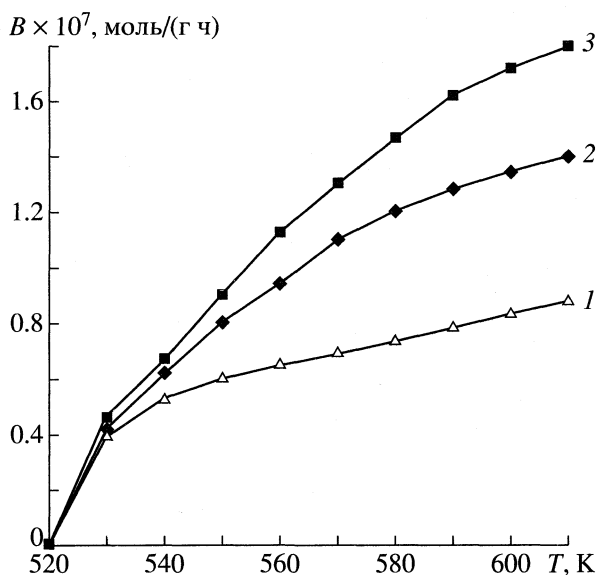


Рис. 3. Температурные зависимости выхода пропилена при дегидратации изопропанола на фосфате 3 до (1) и после (2, 3) облучения монохроматическим светом с длиной волны 488 и 337 нм соответственно.

673 К, активность же образцов 2–4 увеличивалась после такой обработки. В качестве иллюстрации на рис. 2 приведены данные, полученные для образцов 1 и 4 до и после их обработки воздухом.

Облучения образцов 2–4 азотным и аргоновым лазером с одинаковой интенсивностью излучения увеличило их каталитическую активность. УФ-излучение с длиной волны 337 нм вызывало больший эффект, чем облучение аргоновым лазером с длиной волны 488 нм (рис. 3). Для катализаторов 2 и 4 наблюдались подобные зависимости, тогда как воздействие лазерного излучения на образцы 1, 5–7 не изменило их каталитической активности. Следует также отметить, что после контакта с изопропанолом цвет образцов 2–4 изменялся с белого на серый, а окраска образцов 1, 5–7 не менялась.

При низком содержании железа (образцы 2–4) количество и структура изученных фосфатов изменялись под воздействием лазерного облучения и обработки кислородом воздуха. С увеличением содержания железа (образцы 5–7) количество поверхностных дефектов, входящих в состав активных центров, ответственных за дегидратацию изопропанола, оставалось неизменным.

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что фосфаты вида  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$  со структурой NZP являются стабильными катализаторами, активность которых можно варьировать изменением концентрации железа в составе фосфата, а селективность изученных образцов зависит от способа их получения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-3257а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петьков В.И., Орлова А.И., Егорькова О.В. // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 6. С. 1104.
2. Орлова А.И., Зырянов В.Н., Егорькова О.В., Демарин В.Т. // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 1. С. 22.
3. Hagman L.O., Kierkegaard P. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 6. P. 1822.
4. Serghini A., Brochu R., Ziyad M., Vedrine J.C. // Alloys and Compounds. 1992. V. 188. № 1–2. P. 60.
5. Serghini A., Brochu R., Ziyad M. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 15. P. 2487.
6. Arsalane S., Kacimi M., Ziyad M. et al. // Appl. Catal. A-General. 1994. V. 144. № 2. P. 243.
7. Arsalane S., Ziyad M., Coudurier G., Vedrine J.C. // J. Catal. 1996. V. 159. № 1. P. 162.
8. Егорькова О.В., Орлова А.И., Петьков В.И. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 3. С. 373.
9. Winand J.M., Rulmont A., Tarte P. // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. № 9. P. 4008.
10. Стефановский С.В., Егорькова О.В., Орлова А.И. // Тез. докл. VII Совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. СПб., 1995. С. 36.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**

УДК 541.11

**УРАВНЕНИЯ СВЯЗИ ИЗБЫТОЧНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ  
ФУНКЦИЙ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ГИДРОФИЛЬНЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ С ЧИСЛАМИ  
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ГИДРАТАЦИИ**

© 1999 г. А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский

Московский инженерно-физический институт (Технический университет)

Поступила в редакцию 04.06.98 г.

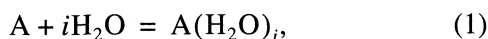
Получены уравнения связи избыточных термодинамических функций бинарных водных растворов гидрофильных неэлектролитов с числами нестехиометрической гидратации ( $h$ ). Показано, что при известных, например, по результатам описания данных изопиестического равновесия значениях  $h$  уравнения линейны по единственному параметру. Установлен вид температурных зависимостей чисел гидратации и избыточных термодинамических функций. Показано, что уравнения согласуются с литературными экспериментальными данными для водных растворов глицерина, глюкозы и сахаров.

В водных растворах гидрофильных неэлектролитов преобладают взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Среди моделей, учитывающих это взаимодействие, наиболее подробно разработана модель ступенчатой гидратации гидрофильных неэлектролитов, развитая в работах [1–5]. Эта модель позволяет проводить описание концентрационных зависимостей различных свойств растворов, включая избыточные термодинамические функции [2–5]. Однако признание чисел гидратации неэлектролитов постоянными, которое является основным допущением модели, не согласуется с результатами описания экспериментальных данных. Например, при моделировании свойств растворов расчетные зависимости чисел гидратации от концентрации неэлектролитов имеют вид кривых с экстремумом, а для растворов сахарозы являются возрастающими функциями [3].

Цель настоящей работы – нахождение уравнений связи избыточных термодинамических функций растворов гидрофильных неэлектролитов с концентрацией неэлектролитов и температурой в рамках нестехиометрической модели, развиваемой авторами [6–8].

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В основе нестехиометрической модели гидратации лежит допущение о стехиометрическом характере гидратации каждой отдельной молекулы неэлектролита в соответствии с реакцией



где  $i = h_i$  – стехиометрическое число гидратации, равное целому числу молекул воды, гидратирую-

щих молекулу неэлектролита, а также представление о среднем текущем нестехиометрическом числе гидратации

$$h = \sum i n_i / \sum n_i, \quad (2)$$

где  $h$  – текущее число гидратации,  $n_i$  – количество молей неэлектролита, гидратированного  $i$  молекулами воды.

Кроме того, исходя из физической аналогии процессов гидратации и изотермической адсорбции молекул газа на поверхности твердого тела в приближении Ленгмюра найдено, что текущее число гидратации зависит от состава раствора следующим образом [9]:

$$h = h_1 x_w, \quad (3)$$

где  $x_w$  – мольная доля воды,  $h_1$  – нестехиометрическое число гидратации растворенного вещества в стандартном состоянии.

Решением уравнения Гиббса–Дюгема в аналитическом виде были получены следующие уравнения [6, 7]:

$$\ln f_w = h_1(x_w \ln x_w + x) \quad (4)$$

для рационального коэффициента активности воды  $f_w$ , а также

$$\ln f = h_1 x \quad (5)$$

для рационального коэффициента активности неэлектролита  $f$ , где  $x$  – мольная доля растворенного вещества.

Уравнения (4) и (5) были использованы в [6, 7] для описания зависимости парциального давления насыщенных паров воды над раствором, осмотического давления от концентрации, а также

результатов изопиестического эксперимента для водных растворов сахаров линейного и циклического строения и глицерина. При найденных методом наименьших квадратов числах  $h_1$ , являющихся параметрами в этой модели, было получено адекватное описание экспериментальных данных во всем диапазоне концентраций. Сами числа  $h_1$  имеют разумные небольшие значения и закономерно убывают с ростом температуры.

По определению избыточной функции Гиббса системы с учетом (4) и (5) можно записать

$$G_m^E = h_1 RT(x_w \ln x_w + x), \quad (6)$$

где  $G_m^E$  – избыточная функция Гиббса в расчете на моль раствора. Для нахождения избыточной энтальпии  $H_m^E$  используем уравнение Гиббса–Гельмгольца:

$$H_m^E = -T^2 \frac{\partial(G_m^E/T)}{\partial T}. \quad (7)$$

Тогда с учетом (6) получаем

$$H_m^E = -RT^2(x_w \ln x_w + x) \partial h_1 / \partial T. \quad (8)$$

В соотношении (8) неизвестной величиной является только частная производная  $\partial h_1 / \partial T$ . После несложных преобразований получим

$$h_i = \sum i K_i / \sum K_i, \quad (9)$$

где  $K_i$  – константы равновесия процессов (1). Воспользуемся определением

$$\ln K_i = -\Delta G_{mi}^{\circ} / RT, \quad (10)$$

где  $\Delta G_{mi}^{\circ}$  – изменение стандартной мольной функции Гиббса в процессе (1). Дифференцируя (9) по  $T$ , запишем

$$\frac{\partial h}{\partial T} = \left( \sum i K_i \frac{\partial \ln K_i}{\partial T} - h_1 \sum K_i \frac{\partial \ln K_i}{\partial T} \right) / \sum K_i. \quad (11)$$

При совместном рассмотрении (7) и (10) получим

$$\partial \ln K_i / \partial T = -\frac{1}{R} \frac{\partial(\Delta G_{mi}^{\circ} / T)}{\partial T} = \frac{\Delta H_{mi}^{\circ}}{RT^2}, \quad (12)$$

где  $\Delta H_{mi}^{\circ}$  – изменение стандартной мольной энтальпии в процессе (1).

Известно, что присоединение молекул воды к различным активным центрам молекул неэлектролита может сопровождаться различными изменениями стандартной мольной энтальпии гидратации. Однако в рамках используемых в работе лэнгмюровских представлений естественно принять, что присоединение каждой молекулы воды к молекуле неэлектролита сопровождается одинаковым изменением энтальпии  $\Delta H_{st}^{\circ}$ . В этом

случае процесс гидратации сразу  $i$  молекулами воды должен сопровождаться изменением энтальпии

$$\Delta H_{mi}^{\circ} = i \Delta H_{st}^{\circ}. \quad (13)$$

Допустим, что распределение гидратов по числам гидратации является пуассоновским. Тогда с учетом всех допущений и свойств распределения Пуассона соотношение (11) можно записать в виде

$$\frac{\partial h_1}{\partial T} = \frac{\Delta H_{st}^{\circ}}{RT^2} h_1. \quad (14)$$

В этом случае уравнение (8) принимает вид

$$H_m^E = -\Delta H_{st}^{\circ} h_1 (x_w \ln x_w + x). \quad (15)$$

При известном значении  $h_1$ , найденном, например, при моделировании данных по активности воды  $a_w$  в растворе, уравнение (15) линейно по единственному неизвестному параметру  $\Delta H_{st}^{\circ}$ . Если же при данных условиях значение  $h_1$  неизвестно, то расчет избыточных термодинамических величин можно проводить, оценивая величину параметра  $\Delta H_m^{\circ} = \Delta H_{st}^{\circ} h_1$ , физический смысл которого – изменение стандартной энтальпии при присоединении  $h_1$  молекул воды.

Определим вид зависимости избыточной энтальпии от состава раствора, для чего воспользуемся определением

$$G_m^E = H_m^E - TS_m^E. \quad (16)$$

С использованием (6), (15) и (16) получим

$$S_m^E = -Rh_1(x_w \ln x_w + x) [\Delta H_{st}^{\circ} / RT + 1] \quad (17)$$

или

$$S_m^E = -\frac{G_m^E}{T} \left[ \frac{\Delta H_{st}^{\circ}}{RT} + 1 \right]. \quad (18)$$

С учетом (14) зависимость избыточной теплоемкости  $C_{pm}^E$  от состава раствора имеет вид

$$C_{pm}^E = -h_i(x_w \ln x_w + x) \left[ \frac{(\Delta H_{st}^{\circ})^2}{RT^2} + \Delta C_{st}^{\circ} \right],$$

где  $\Delta C_{st}^{\circ} = \partial(\Delta H_{st}^{\circ}) / \partial T$  – изменение стандартной теплоемкости при присоединении одной молекулы воды к гидрату.

Получим еще некоторые полезные соотношения. Допустим, что величина  $\Delta H_{st}^{\circ}$  не зависит или очень слабо зависит от температуры при ее изме-

**Таблица 1.** Значения параметров и результаты моделирования концентрационной зависимости энтальпии разбавления для растворов некоторых неэлектролитов при 25°C

Неэлектролит	$-\Delta H_{st}^{\circ}$ , кДж/моль	$h_1$	$s^2 \times 10^2$	$-\Delta H_{st}^{\circ}/h_1$ , кДж/моль
Сахароза	4.5	12.2	40	54.9
Глюкоза	8.4	4.5	2	37.8
Глицерин	19.3	2.1	1	40.5

нении в достаточно узком интервале. В этом случае переписем (14) в виде

$$\frac{dh_1}{h_1} = \frac{\Delta H_{st}^{\circ}}{RT^2} dT.$$

После интегрирования в пределах для  $h_1$  от  $h_1(T^{\circ})$  до  $h_1(T)$  и для  $T$  от  $T^{\circ}$  до  $T$  находим

$$h_i(T) = h_i(T^{\circ}) \exp \left[ \frac{\Delta H_{st}^{\circ}}{RT^{\circ}} \left( \frac{T - T^{\circ}}{T} \right) \right]. \quad (19)$$

Уравнение (19) устанавливает зависимость  $h_1$  от температуры при сделанных допущениях.

То же самое допущение позволяет найти температурные зависимости избыточных функций  $G_m^E$ ,  $H_m^E$ ,  $S_m^E$ . Действительно, с использованием уравнений (6), (7) и (15), получим

$$\frac{d(G_m^E/T)}{G_m^E/T} = \frac{\Delta H_{st}^{\circ}}{RT^2} dT,$$

а после интегрирования

$$G_m^E(T) = \frac{T}{T^{\circ}} G_m^E(T^{\circ}) \exp \left[ \frac{\Delta H_{st}^{\circ}}{RT^{\circ}} \left( \frac{T - T^{\circ}}{T} \right) \right]. \quad (20)$$

Из уравнений (6) и (15) можно видеть, что

$$H_m^E = -\Delta H_{st}^{\circ} G_m^E/RT. \quad (21)$$

Тогда с учетом (20) выражения для избыточных энтальпии и энтропии имеют вид

$$H_m^E(T) = -\frac{\Delta H_{st}^{\circ}}{RT^{\circ}} G_m^E(T^{\circ}) \exp \left[ \frac{\Delta H_{st}^{\circ}}{RT^{\circ}} \left( \frac{T - T^{\circ}}{T} \right) \right] \quad (22)$$

и

$$S_m^E(T) = -\frac{G_m^E(T^{\circ})}{T^{\circ}} \left[ \frac{\Delta H_{st}^{\circ}}{RT} + 1 \right] \exp \left[ \frac{\Delta H_{st}^{\circ}}{RT^{\circ}} \left( \frac{T - T^{\circ}}{T} \right) \right]. \quad (23)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [5] приведены энтальпии разбавления бинарных водных растворов сахарозы, глюкозы и глицерина, которые признаны типичными представителями гидрофильных неэлектролитов [1]. Для такого типа эксперимента изменение энтальпии при переходе от большей к меньшей концентрации растворенного вещества в общем виде можно записать как

$$\Delta H = H(n_w + \Delta n, n) - H(n_w, n). \quad (24)$$

После подстановки соотношения (15) в (24) имеем

$$\Delta H = -h_1 \Delta H_{st}^{\circ} (n_w + \Delta n_w + n) (x_w \ln x_w + x) - h_1 \Delta H_{st}^{\circ} (n_w + n) (x_w^{\circ} \ln x_w^{\circ} + x^{\circ}), \quad (25)$$

где

$$x_w = (n_w + \Delta n_w)/(n_w + \Delta n_w + n), \\ x = n/(n_w + \Delta n_w + n)$$

и

$$x_w^{\circ} = n_w/(n_w + n), \quad x^{\circ} = n/(n_w + n)$$

– мольные доли воды и неэлектролита после разбавления и до него,  $\Delta n_w$  – число молей воды, добавляемое к исходному раствору.

Если проводить разбавление раствора данной концентрации до бесконечно разбавленного, то будет справедливо соотношение

$$\Delta H^{\infty} = h_1 \Delta H_{st}^{\circ} (n_w + n) (x_w^{\circ} \ln x_w^{\circ} + x^{\circ}), \quad (26)$$

где  $\Delta H^{\infty}$  – энтальпия разбавления раствора данной концентрации до бесконечно разбавленного.

Уравнения (25) и (26) линейны по неизвестному параметру  $\Delta H_{st}^{\circ}$ . Поэтому для оценки значения этого параметра целесообразно использовать линейный метод наименьших квадратов. Результаты моделирования концентрационной зависимости энтальпии разбавления  $\Delta H$  уравнением (25), значения параметров при 25°C, а также дисперсия ( $s^2$ ) рассчитанных по уравнению (25) значений энтальпии разбавления относительно экспериментальных значений приведены в табл. 1. Дисперсию оценивали по уравнению

$$s^2 = \frac{1}{N-2} \sum (\Delta H_{i, \text{эксп}} - \Delta H_{i, \text{мод}})^2, \quad (27)$$

где  $N$  – число экспериментальных точек.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что, чем больше число гидратации, тем меньше  $\Delta H_{st}^{\circ}$ . Вместе с тем уменьшения энтальпии, сопровождающие гидратацию молекулы неэлектролита сразу  $h_1$  молекулами воды, для рассматриваемых неэлектролитов имеют близкие значения. Отметим, что найденные значения  $\Delta H_{st}^{\circ}$  близки к оценкам, приведенным в [3]. Судя по ка-



**Таблица 2.** Термодинамические функции разбавления водных растворов глицерина при 25°C

$m$ , МОЛЬ/ КГ	$-\Delta m$ , МОЛЬ/КГ	$-\Delta H_{\text{эксп}}$ , ДЖ	$-\Delta H_{\text{мод}}$ , ДЖ	$\Delta$ , %	$-\Delta G_{\text{мод}}$ , ДЖ	$-\Delta S_{\text{мод}} \times 10^{-3}$ , ДЖ/К
2.02	0.329	5.73	5.97	-4	0.76	17.44
1.455	0.179	3.35	3.28	2	0.42	9.59
1.276	0.140	2.63	2.57	2	0.33	7.52
1.137	0.112	2.11	2.07	1	0.27	6.06
1.025	0.092	1.75	1.70	2	0.22	4.98
0.933	0.077	1.45	1.43	1	0.18	4.17
0.856	0.065	1.23	1.21	1	0.16	3.54
1.29	0.200	2.58	2.49	3	0.32	7.29
1.09	0.146	1.95	1.83	6	0.24	5.36
0.943	0.112	1.47	1.40	5	0.18	4.09
0.831	0.088	1.17	1.11	6	0.14	3.23
0.743	0.053	0.94	0.92	2	0.12	2.69
1.699	0.272	4.15	4.26	-3	0.55	1.25
1.427	0.197	3.15	3.10	2	0.40	9.07
1.231	0.149	2.37	2.36	0.3	0.30	6.91
1.082	0.117	1.96	1.86	5	0.24	5.44
0.965	0.094	1.57	1.50	5	0.19	4.39
0.871	0.078	1.27	1.24	3	0.16	3.62
0.793	0.065	1.08	1.04	4	0.13	3.03
0.702	0.105	0.9	0.75	16	0.10	2.20

**Таблица 3.** Термодинамические функции разбавления раствора сахарозы при 25°C

$m$ , МОЛЬ/ КГ	$-\Delta m$ , МОЛЬ/КГ	$-\Delta H_{\text{эксп}}$ , ДЖ	$-\Delta H_{\text{мод}}$ , ДЖ	$\Delta$ , %	$-\Delta G_{\text{мод}}$ , ДЖ	$-\Delta S_{\text{мод}} \times 10^{-3}$ , ДЖ/К
0.316	0.158	0.85	0.77	9	0.42	1.17
0.512	0.266	2.05	1.88	8	1.03	2.87
0.733	0.382	4.29	3.83	11	2.09	5.83
1.491	0.807	15.56	14.98	4	8.19	22.80
1.491	0.812	15.75	14.89	5	8.14	22.66
1.924	1.164	21.48	21.38	1	11.68	32.53
1.924	1.091	24.03	23.36	3	12.76	35.54
2.443	1.466	33.73	34.55	-2	18.87	52.57
2.443	1.435	35.24	35.62	-1	19.46	54.21

**Таблица 4.** Зависимость чисел нестехиометрической гидратации некоторых неэлектролитов от температуры, вычисленные по уравнению (19)

Неэлек- тролит	0°C	25°C	30°C	50°C	70°C	90°C
Сахароза	14.4	12.2	11.8	10.6	9.6	8.8
Глюкоза	6.1	4.5	4.3	3.5	2.9	2.5
Глицерин	4.3	2.1	1.9	1.2	1.0	0.5
Сахароза [6]	14.2	12.2	11.8	11.2	10.5	10.0

честву описания экспериментальных данных (табл. 1 и 2), лангмюровское приближение вполне приемлемо. Поэтому в данном случае использование более сложных взаимосвязей между числами гидратации и концентрацией компонентов представляется нецелесообразным.

Значения при 25°C, приведенные в табл. 1, использовали для расчета энергий Гиббса, энтальпии и энтропии разбавления растворов сахарозы и глицерина. Результаты расчета приведены в табл. 2 и 3. В этих таблицах  $\Delta m$  – изменение моляльной концентрации неэлектролита после разбавления раствора,  $\Delta$  – относительная ошибка вычисленных значений  $\Delta H_{\text{ст}}^{\circ}$  относительно экспериментальных, которые заимствованы из работы [5].

В табл. 4 приведены результаты расчета значений  $h_1$  при различных температурах по уравнению (19). В качестве базовых использовали  $T_0 = 298.15$  К и значения  $h_1$  при этой температуре, приведенные в табл. 1. Для сравнения там же приведены значения  $h_1$  при различных температурах для водных растворов сахарозы, найденные ранее по данным об активности воды [6]. Некоторые расхождения, наблюдающиеся при высоких температурах, могут быть объяснены грубостью до-

пущения о постоянстве значения  $\Delta H_{\text{ст}}^{\circ}$  в столь широком диапазоне температур. Тем не менее значения  $h_1$ , найденные по уравнению (19), могут быть использованы для оценки термодинамических свойств водных растворов гидрофильных неэлектролитов при повышенных температурах по данным, полученным при 25°C.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stokes R.H., Robinson R.A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 2126.
2. Schonert H. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1986. B. 150. S. 163.
3. Schonert H. // Ibid. 1986. B. 150. S. 181.
4. Schonert H. // Ibid. 1988. B. 158. S. 167.
5. Daldrup N., Schonert H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. P. 2553.
6. Сергиевский В.В., Рудаков А.М., Лиништыц А.Г. Препринт МИФИ, 1996. 52 с.
7. Рудаков А.М., Сергиевский В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1420.
8. Рудаков А.М., Жаворонков Е.Ю., Сергиевский В.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 9. С. 1628.
9. Рудаков А.М. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МИФИ, 1997. 20 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 543.422.25

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ  
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕЙ

© 1999 г. Р. С. Кашаев

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 20.07.98 г.

Импульсным методом ЯМР, а также аналитическими методами определены времена релаксации  $T_{1a}$ ,  $T_{2a}$ , населенности протонов  $P_i$  и физико-химические параметры (динамическая вязкость  $\eta$ , плотность  $\rho$ ) нефтей. Установлена их связь с молекулярной массой и концентрацией асфальтенов и смол. Обнаружен излом зависимостей при вязкостях  $\eta = 5\text{--}6$  сП (плотностях  $\rho = 840\text{--}850$  кг/м<sup>3</sup>). Для объяснения экспериментальных результатов предложена модель структуры нефтей, основанная на предположении о дальнем упорядочении в нефтях, введении в формулу для вязкости радиальной функции распределения вида:  $R(r) = (1/n) \sum N_k \delta(r - r_k) / 4\pi r_k^2$  и специального парного потенциала межчастичного взаимодействия вида:  $U(r) = 4\phi_0[(a/r)^{12} - A \exp(-\alpha r)|\cos(\beta_r)|]$ .

Несмотря на широкие возможности метода импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в исследовании структуры нефтяных дисперсных систем (НДС) и в определении физико-химических параметров, метод не нашел еще широкого применения [1]. Совершенно не исследовались этим методом нефти Татарстана, Поволжья и Западной Сибири, и поэтому отсутствуют данные о корреляции между ЯМР-параметрами и их свойствами, хотя такие корреляции могли бы стать основой для экспресс-анализа. Исследовались только чистые углеводороды (УВ), входящие в состав нефтей [2, 3]. Применяемый в настоящее время ЯМР высокого разрешения для анализа группового состава нефтей [4] решает только одну сторону проблемы (групповой и молекулярный состав) и не позволяет анализировать структуру нефтей.

Цель настоящей работы – исследование влияния фазовой структуры нефтей на ЯМР-релаксационные характеристики и выявление их связи с физико-химическими параметрами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были исследованы 23 образца нефтей Татарстана, Поволжья и Западной Сибири в широком диапазоне плотностей ( $\rho = 766\text{--}900$  кг/м<sup>3</sup>) и вязкостей ( $\eta = 1.5\text{--}66$  сП). Значения плотностей нефтей определялись ареометром, кинетическая вязкость  $\nu$  – по результатам пятикратных измерений на вискозиметре ВПЖ-2 при 20°C, динамическая вязкость вычислялась по формуле  $\eta = \nu \rho$ .

Времена спин-решеточной  $T_{1a,b}$  и спин-спиновой  $T_{2a,b}$  релаксации и населенности протонов  $P_{a,b}$ , соответствующие данным временам, измерялись на

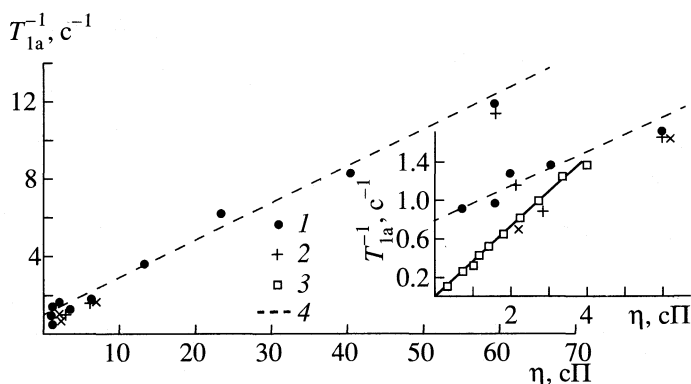


Рис. 1. Зависимость обратных времен спин-решеточной релаксации  $T_{1a}^{-1}$  в нефтях при 293 К от вязкости  $\eta$ ; 1 и 2 – экспериментальные точки для нефтей и слабоконцентрированных эмульсий; 3 – данные [3], описываемые соотношением (1); 4 – расчет по соотношению (2).

разработанном нами релаксметре ЯМР 07-РС/БК, различные модификации которого описаны в [5, 6]. Использовался метод насыщения – последовательность импульсов ( $90^\circ - \tau - 90^\circ - \tau_0 - 180^\circ$ ) для измерений  $T_{1i}$  и метод Карра–Парселла–Мейбум–Джилла [7] для измерений  $T_{2i}$ .

Огибающая сигналов спин-эха в обеих методиках демонстрирует не менее двух компонент, что свидетельствует о наличии в нефтях фазы “а” с временами релаксации  $T_{1a}$ ,  $T_{2a}$  и населенностями  $P_a$  и фазы “б” с ограниченной молекулярной подвижностью протонов (более короткими значениями  $T_{1b}$ ,  $T_{2b}$ ) и населенностью  $P_b$ , растущей с увеличением вязкости нефти. Значения  $P_i$  измерялись с помощью компьютерного разложения огибающей сигналов эха на две компоненты путем выделения линейного участка логарифмов амплитуд спин-эха, соответствующих  $T_{1,2a}$  и вычитания его из экспериментальных значений.

На рис. 1–3 представлены результаты измерений ЯМР-релаксационных параметров: обратных времен спин-решеточной релаксации  $(T_{1a})^{-1}$  (рис. 1) и населенностей протонов  $P_a$  (рис. 2) от вязкости нефтей, на рис. 3 – зависимости плотности нефтей от времен  $T_{1a}$  и  $T_{2a}$ . На рис. 4, 5 представлены зависимости динамической вязкости  $\eta$ , концентрации асфальтенов и смол от плотности  $\rho$  нефтей.

Согласно современным представлениям [1], нефти – это гетерогенные дисперсные системы, способные к агрегированию и стремящиеся к минимуму энергии Гиббса при образовании надмолекулярных структур из сложных структурных единиц (ССЕ), которые сформированы из асфальтенового или кристаллического парафинового ядра с сольватной оболочкой из смол, ароматических и циклических УВ, в среде из низкомолекулярных УВ. Предполагаемая [1, 11, 12] модель сложной структурной единицы представлена на рис. 6. Пять-шесть молекул асфальтена, состоящих из полициклической базисной плоскости из пяти-семи ароматических колец и УВ-цепочки, образуют пачку с размером ассоциата 8.5–15 Å и толщиной 16–20 Å. Базисные плоскости асфальтенов расположены параллельно друг другу на расстоянии 3.5–3.7 Å с химической (через гетероатомы) и ван-дер-ваальсовой межплоскостной связью. Относительно размеров ССЕ существуют несколько разноречивые данные. Так, согласно ЯМР-исследованиям [13], диаметр ССЕ составляет 100 Å, по данным [11] – 15 Å, по результатам исследований методом двойного электрон-ядерного резонанса [19] – 20 Å.

Из сравнения полученных нами скоростей релаксации  $T_{1a}^{-1}$  в нефтях (рис. 1) с результатами в ряду *n*-парафинов [2] видно, что для *n*-парафинов величина

$$(\eta T_1)^{-1} = 0.372, \quad (1)$$

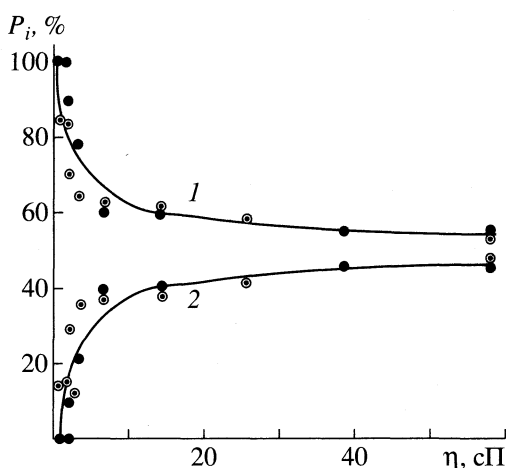


Рис. 2. Экспериментальные зависимости населенностей протонов от вязкости нефтей: 1 –  $P_a$ , 2 –  $P_b$ .

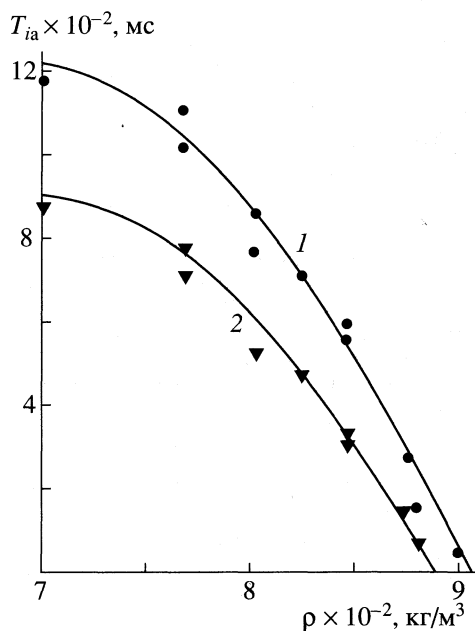


Рис. 3. Экспериментальные зависимости плотности нефтей  $\rho$  от времен спин-решеточной  $T_{1a}$  (1) и спин-спиновой релаксации  $T_{2a}$  (2).

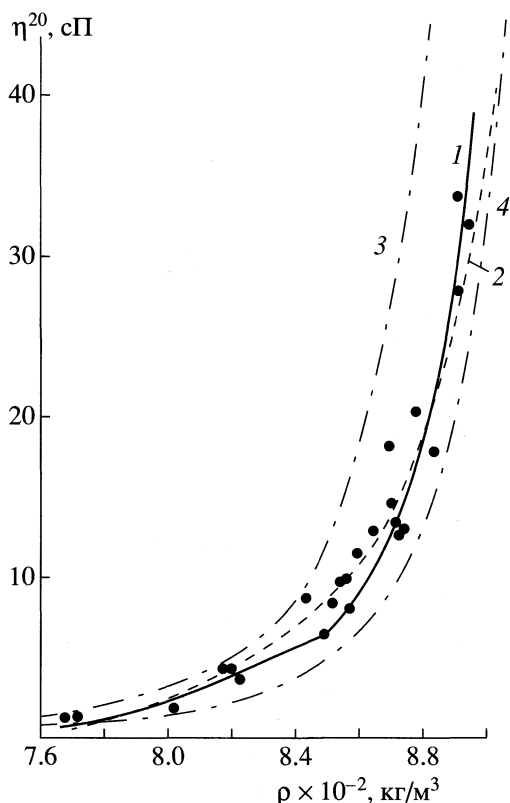
т.е. является константой, в полном согласии с существующими теориями ЯМР-релаксации, обусловленной диполь-дипольными взаимодействиями в диамагнитных жидкостях [14]. Однако для нефтей получена более сложная зависимость:

$$T_{1a}^{-1} = 0.8 + 0.19\eta. \quad (2)$$

Зависимость населенности протонов  $P_a$  (рис. 2) имеет вид

$$P_a = \exp(-\eta) + 0.63 \exp(-\eta/264), \quad (3)$$

причем излом зависимости наблюдается при  $\eta \approx 5-6$  сП.



**Рис. 4.** Зависимости динамической вязкости нефтей от их плотности: 1 – эксперимент; 2 – расчет из соотношения (16) при введении ППМВ и РФР, учитывающем динамическое структурное упорядочение в нефтях; 3 и 4 – обобщенные данные [8] для нефтей парафиносмешанного и смешанно-нафтенного типа соответственно.

Зависимость вязкости (рис. 4) от плотности нефти может быть описана выражением

$$\eta = 2.14 \times 10^{-45} \rho^{15.5} \quad (4)$$

(для  $\rho < 850 \text{ кг/м}^3$  величина  $\eta < 6 \text{ сП}$ ) со среднеква-

дратичным отклонением  $\sigma_\eta = 1.24$  и абсолютной погрешностью, достигающей  $\Delta\eta = 2.5 \text{ сП}$ , и

$$\eta = 1.9 \times 10^{-58} \rho^{20} \quad (5)$$

(для  $\rho > 850 \text{ кг/м}^3$  величина  $\eta > 6 \text{ сП}$ ) с  $\sigma_\eta = 1.28$  и максимальной абсолютной погрешностью  $\Delta\eta = 5 \text{ сП}$ . На рис. 4 приведены также кривые  $\eta(\rho)$ , обобщенные в [8] и соответствующие нефтям парафиносмешанного (ПС) и смешанно-нафтенного (СН) типа. Как видно, наши данные находятся между этими кривыми. Концентрации асфальтенов ( $c_a$ ) и смол ( $c_c$ ) [9, 10] (рис. 5) могут быть описаны следующими уравнениями:

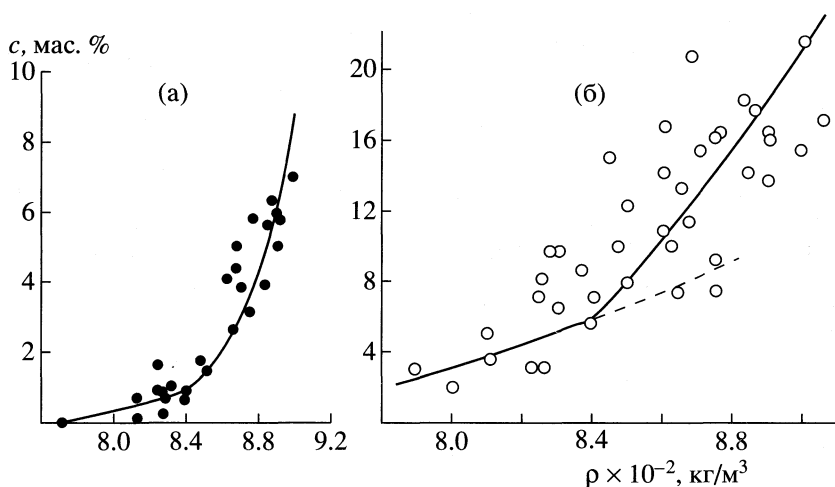
$$c_a = 6.4 \times 10^{-8} \exp(0.0196\rho) \text{ для } \rho < 850 \text{ кг/м}^3, \quad (6)$$

$$c_a = 5.6 \times 10^{-13} \exp(0.034\rho) \text{ для } \rho > 850 \text{ кг/м}^3, \quad (7)$$

$$c_c = -61 + 0.08\rho \text{ для } \rho < 880 \text{ кг/м}^3, \quad (8)$$

$$c_c = -184 + 0.23\rho \text{ для } \rho \geq 830 \text{ кг/м}^3. \quad (9)$$

Наши и литературные экспериментальные данные позволяют предполагать, что при достижении нефтями вязкости  $\eta \approx 6 \text{ сП}$  (плотности  $\rho \approx 850 \text{ кг/м}^3$ , что соответствует  $c_a = 1.5\%$ ) в нефтях происходят структурные изменения, приводящие к изломам зависимостей как ЯМР-, так и макромолекулярных физико-химических параметров. Возможно, это связано с резким усилением межмолекулярного взаимодействия между асфальтевыми ассоциатами ССЕ при достижении указанной концентрации асфальтенов (1.5%), хотя, согласно [1], межчастичные взаимодействия возможны уже при  $c_a = 0.02\text{--}0.2\%$ . Видимо, именно ими объясняется несоблюдение зависимости типа (1) для маловязких нефтей ( $\eta < 6 \text{ сП}$ ) (рис. 1).



**Рис. 5.** Экспериментальные зависимости концентрации асфальтенов (а) и смол (б) от плотности  $\rho$  нефтей по данным [9, 10].

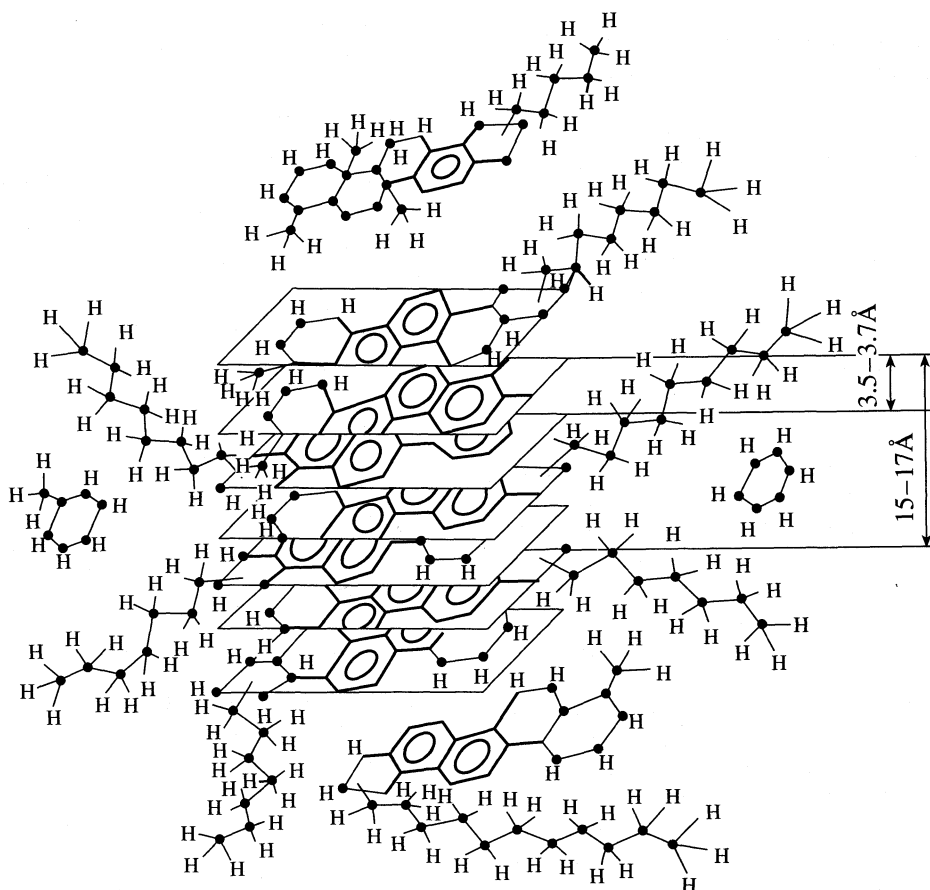


Рис. 6. Модель сложной структурной единицы.

Структурные изменения в нефтях могут быть объяснены либо тем, что в диффузии ССЕ проявляется радиальная функция распределения (РФР), либо особой формой парного потенциала межчастичного взаимодействия (ППМВ). И то, и другое может быть двумя сторонами одного и того же явления – структурного упорядочения в нефтях.

Учтем влияние радиального распределения и вида ППМВ на зависимости экспериментально исследованных параметров нефтей. При этом мы будем считать, что взаимодействие осуществляется между ядрами ССЕ, имеющими средний диаметр 20–22 Å.

Для вычислений вязкости воспользуемся формулой Борна–Грина [15], устанавливающей связь между вязкостью, ППМВ ( $U(r)$ ) и РФР ( $R(r)$ ) для молекул массой  $M$ :

$$\eta = \left\{ a \pi n^2 M^{1/2} / (3kT) \right\}^{1/2} \times \int \{ r^3 dU(r)/dr \} [1 - R(r)] dr, \quad (10)$$

где  $a$  – константа,  $n$  – числовая плотность,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температу-

ра,  $r$  – расстояние между частицами ССЕ. Поскольку мы ищем зависимость  $\eta$  от плотности нефти, для выражения  $M$  от  $\rho$  воспользуемся формулой

$$M = 100(2040/\rho - 1.88)^{-1/2}, \quad (11)$$

полученной нами из экспериментальных данных для исследованных нефтей. Соотношение (11) отличается от полученного для нефтей СССР [9] только постоянной. При расчете в предположении потенциала вида Леннард-Джонса–Девоншира [16]

$$U(r) = 4\phi_0[(d/r)^{12} - (d/r)^6] \quad (12)$$

с  $U(r) = 0$  при  $r = d$  и положением минимума при  $r_m = 2^{1/6}d$ , где  $d$  – диаметр частиц в отсутствие РФР,  $\phi_0$  – глубина потенциальной ямы. Интегрируя от  $2d$  до  $\infty$  и подставляя (11), получим

$$\eta = (-17.74\phi_0 c \times 10^{-27})(2040/\rho - 1.88)^{-1/2}, \quad (13)$$

т.е. в зависимости (13) отсутствует излом, и она повторяет ход (11), что и следует ожидать для низкомолекулярных углеводородов.

Предполагая кооперативный характер диффузии ССЕ, введем РФР в виде (14), используем для кристаллических веществ. Предполагая также, что при диффузии, по меньшей мере для первой координационной сферы, сохраняется упорядоченная гексагональная плотноупакованная решетка, получим

$$R(r) = (1/n) \sum N_k \delta(r - r_k) / 4\pi r_k^2, \quad (14)$$

где  $\delta(r - r_k)$  – дельта-функция,  $r_k$  – радиус координационной сферы; причем расстояния между структурными единицами составляет  $r = 65\text{--}90 \text{ \AA}$  со средним значением  $r_k \approx 75 \text{ \AA}$  ( $c_a = 1\text{--}1.5\%$ ).

Кроме того, введем ППМВ, предполагая такой его вид, который учитывал бы локальные минимумы на наиболее вероятных (упорядоченных) расстояниях между структурными частицами при диффузии. Для нефтей первый минимум на вводимом ППМВ должен появиться на расстояниях  $r = 39\text{--}47 \text{ \AA}$ , что соответствует максимальным плотностям исследованных нефтей (большие плотности имеют нефтяные остатки) и концентрации асфальтенов  $c_a = 7\%$ , второй минимум – на расстояниях  $r = 65\text{--}90 \text{ \AA}$  при  $\rho = 850 \text{ кг/м}^3$ ,  $\eta = 5\text{--}6 \text{ сП}$ ,  $c_a = 1\text{--}1.5\%$ , т.е. в области излома зависимости физико-химических и ЯМР-параметров от плотности нефти; третий минимум предполагается на расстояниях  $r = 128\text{--}150 \text{ \AA}$  при  $c_a = 0.2\%$ , начиная с которых возникают ассоциации асфальтенов [1]. Аналитически предлагаемый ППМВ может быть записан в виде

$$U(r) = 4\phi_0[(a/r)^{12} - A \exp(-\alpha r)|\cos(\beta r)|]. \quad (15)$$

Подставив (15) в (10) и учтя РФР в виде (14), получим

$$\begin{aligned} \eta = & (-2.29c\phi_0 10^{19})(2040/\rho - 1.88)^{-1/2} \times \\ & \times [10^{-26} - A \exp(-\alpha a)|\cos(\beta a)| + \\ & + 6.4 \times 10^6 A \{ \exp(-\alpha r)|\cos(\beta r)| - \\ & - (\alpha^2 - \beta^2)/(\alpha^2 + \beta^2) \exp(-\alpha a)|\cos(\beta a)| \}], \end{aligned} \quad (16)$$

при этом мы брали следующие значения констант: числовой плотности  $n \approx 10^8$ ,  $d \approx 2 \times 10^{-9}$ ,  $N_k/r_k^2 = 8 \times 10^7$ ,  $r_k \approx 7.5 \times 10^{-9}$ . Расчет  $\eta$  сделан для расстояний между ССЕ  $r = 40\text{--}150 \text{ \AA}$  и значения  $\phi_0 = 4 \text{ кДж/моль}$ , характерного для ван-дер-ваальсового типа взаимодействия при параметрах  $\alpha = 10^7$ ,  $A = 140$ . Кривая 2 на рис. 4 рассчитана с использованием соотношения (16). Она демонстрирует излом в области плотностей  $\rho \approx 850 \text{ кг/м}^3$ . Учитывая экспериментально найденную нами зависимость (рис. 3)

$$T_{1a} = 0.0873(888 - \rho)^{1/2} \quad (17)$$

для нефтей с малыми плотностями, получим  $T_1\eta = \text{const}$ , что согласуется с результатами работы [2] для низкомолекулярных углеводов.

Таким образом, введение ППМВ с набором локальных минимумов с глубиной, характерной для ван-дер-ваальсового типа взаимодействия, и РФР кристаллической решетки, предполагающих упорядочение в структуре и диффузии нефтей в виде дискретного распределения частиц ССЕ по координационным сферам, позволяет объяснить выявленный излом зависимостей ЯМР- и физико-механических параметров. Прикладное значение имеют экспериментально установленные зависимости  $\rho(T_1)$ ,  $\rho(T_2)$ , позволяющие путем измерения времен релаксации нефтей с использованием экспериментально установленных зависимостей  $\eta(\rho)$ ,  $M(\rho)$  оперативно определять физико-химические параметры исследованных нефтей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.С. // Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. С. 226.
2. Кашаев С.-Х.Г., Ле Б., Зинятов М.З. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. № 6. С. 1438.
3. Кашаев С.-Х.Г., Гайсин Н.К. // Там же. 1967. Т. 173. № 6. С. 1374.
4. Розенталь Д.А., Посадов И.А., Попов О.Г., Паукку А.И. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков. Л.: ЛТИ, 1981. 84 с.
5. Кашаев Р.С., Тарасов В.Ф., Идиятуллин З.Ш. и др. // ПТЭ. 1993. № 1. С. 242.
6. Идиятуллин З.Ш., Темников А.Н., Рыбаков О.В., Кашаев Р.С. // Там же. 1992. № 5. С. 237.
7. Meiboom S., Jill D. // Rev. Sci. Instrum. 1958. № 2. P. 688.
8. Эйгенсон А.С. // Химия и технология топлив и масел. 1989. № 2. С. 29.
9. Гольдберг Д.О., Крейн С.Э. Смазочные масла из нефтей восточных месторождений. М.: Химия, 1972. 232 с.
10. Расчетные методы оценки качественных показателей нефтей и нефтепродуктов. Тематический обзор. М., 1982. 48 с.
11. Zalka L., Manky T. // Acta Acad. Sci. Hung. 1973. V. 79. № 4. P. 375.
12. Galtsev V.E., Ametov I.M., Grinberg O.Ya. // Extended Abstracts of XXVII Ampere congress. Kazan, 1994. V. 7. P. 432.
13. Яушев Р.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИНГ им. Губкина, 1988. 161 с.
14. Агишев А.Ш. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. № 1. С. 3.
15. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 398 с.
16. Lennard-Jones J.E. // Proc. Roy. Soc. 1924. V. A106. P. 463.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**

УДК 541.49+541.452+541.123(22+3)

**АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ  
В СИСТЕМЕ ЗОЛОТОХЛОРИСОВОДОРОДНАЯ  
КИСЛОТА–ХЛОРНАЯ КИСЛОТА–ВОДА**

© 1999 г. И. В. Миронов, Н. П. Соколова, Е. В. Макотченко

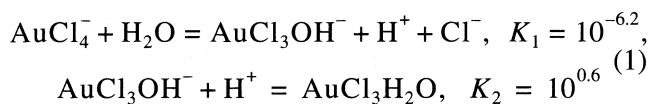
*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск*  
Поступила в редакцию 12.08.98 г.

При помощи изопиестического метода измерения давления пара при 25°C изучена тройная система  $\text{HAuCl}_4\text{--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$  и составляющие ее двойные системы. Для тройной системы обнаружены небольшие отклонения от правила Здановского. Рассчитаны коэффициенты активности компонентов. Определено значение изменения свободной энергии образования  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  из раствора ( $\Delta G_{298}^0$ ), равное  $(17.5 \pm 0.1)$  кДж/моль.

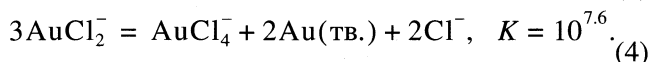
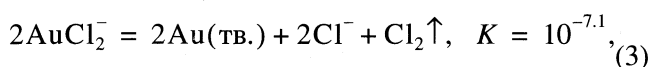
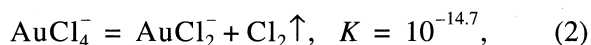
Комплексные соединения часто входят в состав практически важных многокомпонентных систем. Однако термодинамическая информация о таких системах крайне ограничена. Есть данные для растворов, содержащих кинетически инертные комплексы (аммины кобальта(III) [1, 2]), а также для систем, где возможно одновременное образование многих комплексных форм (например, сульфатных комплексов уранила [3]). В последнем случае концентрации форм изменяются при вариации состава растворов, поэтому общий регистрируемый эффект для них связан как с эффектами среды (коэффициентами активности форм), так и с комплексобразованием.

В литературе отсутствуют данные о термодинамических характеристиках водных растворов золотохлористоводородной кислоты при высоких концентрациях, а также о ее поведении в тройных системах.

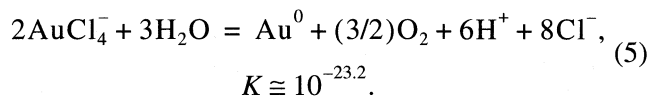
Золотохлористоводородная кислота в водных растворах нацело диссоциирует как 1,1-электролит на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{AuCl}_4^-$ . Равновесия гидролиза [4]



не оказывают заметного влияния при концентрациях ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{Cl}^-]$  выше, чем  $10^{-2}$  моль/л. Хлорокомплексы золота(III) могут подвергаться процессам внутримолекулярного окисления–восстановления [4]:



Из значения константы равновесия (2) следует, что в обычных условиях реакция сильно смещена влево. Высокий окислительно-восстановительный потенциал  $\text{AuCl}_4^-$  ( $E^0(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0, 4\text{Cl}^-) = 1.00$  В [4]) делает возможным также процесс разложения воды



Процессы (2), (5) кинетически заторможены.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлорную кислоту марки “х. ч.”, серную кислоту марки “ос. ч.”, хлористый натрий марки “ос. ч.”. Синтез золотохлористоводородной кислоты проводили из золота чистотой 99.99%, согласно [5], с последующим анализом на Au и Cl. Содержание золота определяли гравиметрически после восстановления  $\text{HAuCl}_4$  пероксидом водорода в слабощелочной среде (pH ~ 8) до металла. Содержание хлорид-иона находили меркуриметрически в маточном растворе после полного разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  кипячением. Мольное отношение Cl/Au было равно  $4.00 \pm 0.03$ .

Растворимость  $\text{HAuCl}_4$  в воде определяли в термостатированном при 25.0°C сосуде при непрерывном перемешивании раствора с кристаллами с помощью магнитной мешалки. Равновесие между жидкой и твердой фазами устанавливалось менее чем за 5 ч. В этих экспериментах было найдено, что концентрация насыщенного раствора, выраженная в единицах моляльности ( $m$ ), составляет  $(10.34 \pm 0.05)$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Следу-

ет отметить, что золотохлористоводородная кислота склонна к образованию пересыщенных растворов.

Измерение давления пара над растворами проводили изопиестическим методом при 25.0°C (установка описана в [6]). Изучаемые растворы помещали в титановые или стеклянные (при высоких концентрациях) чашечки, причем предвзительно было установлено, что материал чашечек не влияет на результаты измерений. В качестве стандартов использовали водные растворы NaCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Диапазон активности воды был от 0.98 до 0.23. Равновесное давление пара воды устанавливалось для разбавленных растворов за 3–4 недели, для 3–5*m* – за 7–10 дней, для самых концентрированных (8–12*m*) – за 2–3 дня. Критерием установления равновесия служило выравнивание концентраций двух стандартных растворов, а также взятых параллельно изучаемых растворов одного состава.

При измерениях в течение длительного времени одного и того же раствора H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> в ряде опытов в чашечках обнаруживалось металлическое золото в виде мелких частиц черного цвета. Появление последних не зависело от материала чашек (титан или стекло); при этом видимых изменений внутренней поверхности чашек, а также изменения их массы не наблюдалось. Восстановление золота может быть связано с процессами (2)–(5), влияние которых нельзя полностью исключить, поскольку измерения в изопиестическом методе проводятся в течение длительного времени в условиях низкого внешнего давления. В экспериментах постоянно осуществлялся аналитический контроль соотношения Cl/Au в растворах. Если его значение отличалось от четырех больше чем на вероятную ошибку анализа, то соответствующие данные исключались из дальнейшей обработки. Ошибка определения активности воды в области концентрированных растворов не превышала 0.0003, наиболее разбавленных (*m* = 0.9–1.5) – 0.0005.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе были определены термодинамические характеристики компонентов бинарных (H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O и HClO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O) и тройной (H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>–HClO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O) систем при 25.0°C. Полученные данные об активности воды для бинарных систем H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O и HClO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O были переведены в осмотические коэффициенты φ, которые представлены в табл. 1. Для системы HClO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O данные оказались очень близкими к известным из литературы [7]. В области низких концентраций ошибки определения осмотических коэффициентов возрастают, что существенно затрудняет рас-

чет коэффициентов активности. Мы проводили расчеты на основе выражения

$$\begin{aligned} \ln \gamma(m) - \ln \gamma(1.0) &= \\ &= \varphi(m) - \varphi(1.0) + \int_{1.0}^m (\varphi(m) - 1) d \ln m, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\gamma(m)$  и  $\gamma(1.0)$  – моляльные коэффициенты активности при концентрациях *m* и 1.0 моль/кг соответственно. Правая часть уравнения (6) представляет логарифм коэффициента активности, если за стандартное состояние выбран раствор данного электролита с *m* = 1.0. Эти величины могут быть рассчитаны из экспериментальных данных без дополнительных экстраполяций и потери точности. Для определения коэффициентов активности  $\ln \gamma(m)$  при обычном способе стандартизации ( $\gamma = 1$  при *m* → 0) необходимы значения  $\ln \gamma(1.0)$ . В работе [8] показано, что между величинами  $\lg \gamma_{\pm}$  и φ для 1,1-электролитов при *m* = const существует корреляция, очень близкая к прямолинейной и позволяющая оценивать величины  $\ln \gamma$  на основе данных о значениях φ при той же моляльности. Для рассматриваемых систем на основании экспериментальных данных о величинах φ при *m* = 1.0 оценки  $\lg \gamma_{\pm}(1.0)$  составляют –0.11 для H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> и –0.10 для HClO<sub>4</sub>. Значения  $\lg \gamma_{\pm}$  и φ для бинарных систем H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O и HClO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O приведены в табл. 1, из которой следует, что зависимости φ(*m*) для H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> и HClO<sub>4</sub> довольно близки и пересекаются при концентрации ~6.5 моль/кг. Такое пересечение, многократно воспроизведенное, при довольно высокой концентрации может быть обусловлено самыми разными причинами – разной степенью диссоциации и гидратации, а также другими факторами.

Из экспериментально определенной растворимости золотохлористоводородной кислоты в воде при 25°C (10.34 моль/кг) и найденных при этой концентрации величин  $\lg \gamma_{\pm} = 1.80$  и  $a_w = 0.259$  для процесса (H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O)(тв.) = H<sup>+</sup>(aq) + AuCl<sub>4</sub><sup>–</sup>(aq) + 4H<sub>2</sub>O(aq) определено изменение свободной энергии, которое равно  $\Delta G_{298}^0 = -(17.5 \pm 0.1)$  кДж/моль.

Для тройной системы экспериментальные значения обратной общей моляльности 1/*m* в зависимости от молярной доли H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> ( $x = m(\text{H}_2\text{AuCl}_4)/(m(\text{H}_2\text{AuCl}_4) + m(\text{HClO}_4))$ ), а также от активности воды приведены в табл. 2. В данной системе до *m* = 5–6 моль/кг наблюдаются небольшие отклонения от правила Здановского. При больших *m* эти отклонения становятся еще меньше. Отклонения от правила Здановского учитывали, как в работе [3]:

$$1/m - x/m_{10} - y/m_{20} = bxy, \quad y = 1 - x, \quad (7)$$



**Таблица 1.** Экспериментальные (несглаженные) значения осмотических коэффициентов и логарифмов коэффициентов активности для бинарных систем  $\text{HAuCl}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

$m$	$\varphi$	$\lg \gamma_{\pm}$	$m$	$\varphi$	$\lg \gamma_{\pm}$	$m$	$\varphi$	$\lg \gamma_{\pm}$
<b>HAuCl<sub>4</sub></b>								
0.923	0.978	-0.124	2.945	1.298	0.067	7.002	2.404	0.822
1.281	1.020	-0.096	2.976	1.315	0.076	7.332	2.512	0.898
1.704	1.053	-0.077	3.262	1.368	0.112	8.037	2.787	1.083
1.927	1.092	-0.056	3.743	1.497	0.194	8.906	3.082	1.297
2.134	1.128	-0.036	3.758	1.492	0.193	9.380	3.203	1.399
2.306	1.164	-0.015	4.530	1.649	0.307	9.589	3.353	1.485
2.653	1.243	0.031	4.899	1.754	0.376	9.710	3.370	1.506
2.668	1.250	0.035	5.313	1.871	0.456	10.188	3.610	1.662
2.731	1.240	0.033	5.552	1.924	0.496	10.465	3.651	1.710
2.746	1.258	0.041	6.050	2.131	0.624	10.590	3.773	1.777
2.786	1.238	0.035	6.416	2.209	0.688	10.687	3.854	1.824
2.936	1.303	0.069	6.446	2.218	0.694			
<b>HClO<sub>4</sub></b>								
0.874	1.036	-0.106	2.990	1.435	0.166	8.628	2.789	1.196
0.924	1.030	-0.108	3.340	1.503	0.219	9.306	2.949	1.327
0.968	1.066	-0.091	3.608	1.554	0.258	9.907	3.110	1.452
1.190	1.098	-0.069	3.659	1.583	0.274	10.076	3.191	1.502
1.570	1.143	-0.036	3.845	1.589	0.290	10.159	3.217	1.522
1.752	1.192	-0.006	5.210	1.908	0.526	10.503	3.294	1.588
1.978	1.217	0.015	5.440	1.963	0.568	10.831	3.395	1.663
2.146	1.251	0.038	6.063	2.126	0.687	10.862	3.395	1.666
2.353	1.298	0.070	6.655	2.273	0.800	11.107	3.458	1.717
2.537	1.335	0.096	7.044	2.390	0.883	11.329	3.527	1.768
2.776	1.377	0.128	7.446	2.474	0.954	11.510	3.579	1.808
2.802	1.393	0.137	8.023	2.644	1.079	12.483	3.838	2.016
2.821	1.387	0.135	8.301	2.698	1.127	13.070	3.933	2.115

**Таблица 2.** Значения обратной общей моляльности в зависимости от мольной доли  $x$  и активности воды  $a_w$  в тройной системе  $\text{HAuCl}_4\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , а также коэффициенты  $b$  в уравнении (7)

$a_w$	$x = 0.000$	$x = 0.117$	$x = 0.308$	$x = 0.399$	$x = 0.499$	$x = 0.664$	$x = 0.857$	$x = 1.00$	$b$
0.9374	0.6368	0.6439	0.6305	0.6234	0.6259	0.6150	0.6008	0.5869	0.053
0.9270	0.5707	0.5700	0.5651	0.5548	0.5584	0.5510	0.5384	0.5189	0.053
0.9169	0.5056	0.5113	0.5075	0.4985	0.5009	0.4950	0.4820	0.4685	0.058
0.9078	0.4661	0.4714	0.4680	0.4593	0.4623	0.4550	0.4463	0.4337	0.050
0.8958	0.4253	0.4284	0.4244	0.4212	0.4187	0.4147	0.4038	0.4039	0.018
0.8685	0.3545	0.3558	0.3552	0.3543	0.3526	0.3498	0.3436	0.3360	0.032
	$x = 0.000$	$x = 0.135$	$x = 0.189$	$x = 0.346$	$x = 0.490$	$x = 0.673$	$x = 1.00$		
0.6285	0.1649	0.1658	0.1671	0.1666	0.1674	0.1665	0.1653		0.008
0.4658	0.1246	0.1258	0.1271	0.1273	0.1283	0.1287	0.1289		0.007
0.4202	0.1159	0.1167	0.1181	0.1186	0.1197	0.1198	0.1204		0.005
0.3295	0.1020	0.1030	0.1042	0.1048	0.1059	0.1065	0.1075		0.004
0.2267	0.0869	0.0881	0.0892	0.0900	0.0915	0.0920	0.0936		0.004
	$x = 0.000$	$x = 0.039$	$x = 0.108$	$x = 0.198$	$x = 0.228$	$x = 0.476$	$x = 0.746$	$x = 1.00$	
0.2658	0.0923	0.0935	0.0953	0.0961	0.0960	0.0980	0.0990	0.0990	0.013
0.1780	0.0801	0.0814	0.0834	0.0836	0.0837	0.0863	0.0870	-	-
0.1569	0.0765	0.0775	0.0795	0.0802	0.0806	0.0831	-	-	-

где  $m_{10}$  и  $m_{20}$  – моляльности бинарных растворов  $\text{HAuCl}_4$  и  $\text{HClO}_4$ , имеющих такую же активность воды, как и тройной раствор с общей моляльностью  $m = m_1 + m_2$ . Значения параметра  $b$  уравнения (7) приведены в табл. 2. Тогда уравнение Мак-Кея и Перринга для расчета коэффициентов активности компонентов тройной системы приводится к следующему виду [9]:

$$\begin{aligned} \lg(\gamma_1 m / \gamma_{10} m_{10}) &= -k y^2 \int b d \lg a_w, \\ \lg(\gamma_2 m / \gamma_{20} m_{20}) &= -k x^2 \int b d \lg a_w, \end{aligned} \quad (8)$$

где в нашем случае нижние индексы 1 и 2 относятся к  $\text{HAuCl}_4$  и  $\text{HClO}_4$  соответственно, а интегрирование ведется от нуля до текущего значения  $\lg a_w$ , величина  $k = 55.51/v$ , где  $v = 2$ , нижние индексы 10 и 20 относятся к бинарным растворам с той же активностью воды  $a_w$ . При интегрировании (8) основная проблема состоит в том, что характер изменения параметра  $b$  при  $a_w \rightarrow 1$  (или  $m \rightarrow 0$ ) неизвестен [3] и не может быть определен из опыта, поскольку изопиестические измерения в этой области сопряжены с большими ошибками.

Уравнение  $1/m = x/m_{10} + y/m_{20}$  представляет собой обычное правило смешения двух бинарных растворов с любыми  $m_{10}$  и  $m_{20}$  с образованием тройного раствора общей моляльности  $m$  и мольными долями 1-го и 2-го компонентов  $x$  и  $y$ . Если бинарные растворы имеют одинаковую активность воды, то параметр  $b$  в уравнении (7) характеризует различие составов тройного раствора, изопиестического с этими бинарными, и тройного раствора, полученного их смешением. В литературе имеется много данных об отклонениях от идеальности в многокомпонентных растворах в форме отклонений от правила Здановского, представленных в виде параметров  $b$  [3]. Поэтому целесообразно установить взаимосвязь между  $b$  и параметрами других эмпирических соотношений, используемых для описания коэффициентов активности в многокомпонентных растворах. Так, для многих тройных растворов сильных электролитов экспериментально подтверждена выполнимость правила Харнеда:  $\ln \gamma_1 = \ln \gamma_{10}^* - \alpha_1 m_2$  и  $\ln \gamma_2 = \ln \gamma_{20}^* - \alpha_2 m_1$ , где  $\gamma_{10}^*$  и  $\gamma_{20}^*$  – коэффициенты активности электролитов 1 и 2 в бинарных растворах при одинаковой ионной силе,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – постоянные коэффициенты, обычно мало зависящие от ионной силы [10]. При изменении ионного состава среды аналогичные соотношения справедливы и для констант равновесий (комплексообразования [11], диссоциации слабых кислот [12]). Несмотря на критику правила Харнеда [9], существенных отклонений от него (заметно превышающих экспериментальные погрешнос-

ти), по крайней мере для систем сильных 1,1-электролитов, не отмечено.

Пусть активность воды является функцией  $x$  и  $m$ . Тогда  $d \ln a_w = (\partial \ln a_w / \partial m)_x dm + (\partial \ln a_w / \partial x)_m dx$ . Первая из производных показывает изменение активности воды при изменении общей моляльности  $m$  вдоль луча  $x = m_1 / (m_1 + m_2) = \text{const}$ , вторая – при изменении  $x$  в условиях постоянной  $m$ , как в правиле Харнеда. Вдоль линии  $\ln a_w = \text{const}$  имеем  $(\partial m / \partial x)_{a_w} = -(\partial \ln a_w / \partial x)_m / (\partial \ln a_w / \partial m)_x$ . Из уравнения Гиббса–Дюгема для тройного раствора  $m_1 d \ln \gamma_1 + m_2 d \ln \gamma_2 + dm = -55.51/v d \ln a_w$  при движении вдоль луча  $x = m_1 / (m_1 + m_2) = \text{const}$  следует, что

$$m dR + dm = -55.51/v d \ln a_w, \quad (9)$$

где  $R = x \ln \gamma_1 + (1-x) \ln \gamma_2$ . Величины  $R$  могут быть определены экспериментально через осмотические коэффициенты:  $R = \phi_{12} - 1 + \int (\phi_{12} - 1) d \ln m$ , где  $\phi_{12} = -55.51 \ln a_w / (v_1 m_1 + v_2 m_2)$ . Далее  $R$  можно использовать для расчетов  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ :  $\ln \gamma_1 = R - y(\partial R / \partial y)_{a_w = \text{const}}$  и  $\ln \gamma_2 = R - x(\partial R / \partial x)_{a_w = \text{const}}$  или  $\ln \gamma_1 = R - y \partial / \partial y (R + 55.51 \ln a_w / v m)_{m = \text{const}}$  и  $\ln \gamma_2 = R - x \partial / \partial x (R + 55.51 \ln a_w / v m)_{m = \text{const}}$ , где  $y = 1 - x$ . Характер изменения  $R$  с ростом  $m$  качественно такой же, как и для логарифма коэффициента активности электролита в бинарном растворе. Из (9) следует, что  $55.51(\partial \ln a_w / \partial m)_x = -v[m(\partial R / \partial m)_x + 1]$ . Если в системе выполняется правило Харнеда, то из уравнения Гиббса–Дюгема следует, что  $55.51(\partial \ln a_w / \partial x)_m = -v m^2 [x \alpha_1 - (1-x) \alpha_2]$ . Тогда

$$\begin{aligned} (\partial m / \partial x)_{a_w = \text{const}} &= \\ &= m^2 [x \alpha_1 - (1-x) \alpha_2] / [m(\partial R / \partial m)_x + 1]. \end{aligned} \quad (10)$$

С другой стороны, из уравнения (7) следует, что  $(\partial m / \partial x)_{a_w = \text{const}} = -m^2 (-2bx + b + 1/m_{10} - 1/m_{20})$ . Приравняв правые части данного выражения и (10), получим

$$\frac{x \alpha_1 - (1-x) \alpha_2}{m(\partial R / \partial m)_x + 1} = -2bx + b + \frac{1}{m_{10}} - \frac{1}{m_{20}}. \quad (11)$$

Это соотношение позволяет оценивать коэффициенты Харнеда  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  на основании данных для бинарных растворов ( $m_{10}$ ,  $m_{20}$ ) и изопиестических измерений ( $b$ ) с учетом того, что при  $x = 1$  и  $x = 0$  величина  $R$  равна  $\ln \gamma_{10}$  и  $\ln \gamma_{20}$  соответственно. Если воспользоваться еще одним известным соотношением,  $\ln \gamma_{10}^* - \alpha_1 m \approx \ln \gamma_{20}^* - \alpha_2 m$  (при  $m = \text{const}$ ) [10, с. 434], то можно также получить оценки коэффициентов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  из данных только для бинарных растворов:  $\alpha_i = (PF_i - 2QF_1 F_2) / (F_1 - F_2)$ , где  $i = 1$  или  $2$ ,  $P = (1/m) \ln(\gamma_{10}^* / \gamma_{20}^*)$ ,  $Q = 1/m_{10} - 1/m_{20}$ ,  $F_i = m_{i0} (d \ln \gamma_{i0} / dm_{i0}) + 1 = -55.51/v (d \ln a_w / dm_{i0})$ . Однако следует подчеркнуть, что эти формулы

**Таблица 3.** Значения логарифмов коэффициентов активности  $\text{HAuCl}_4$  и  $\text{HClO}_4$  в тройной системе  $\text{HAuCl}_4\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  и коэффициентов правила Харнеда  $\lg \gamma_1 = \lg \gamma_{10} - \alpha_1 x m$  (для  $\text{HAuCl}_4$ ) и  $\lg \gamma_2 = \lg \gamma_{20} - \alpha_2 (1-x)m$  (для  $\text{HClO}_4$ )

$m$	$i$	$x = 1.0$	$x = 0.8$	$x = 0.6$	$x = 0.4$	$x = 0.2$	$x = 0.0$	$\alpha_i$
2.0	1	-0.050	-0.027	-0.005	0.017	0.035	0.060	-0.055
	2	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.0
3.0	1	0.075	0.102	0.126	0.154	0.176	0.201	-0.042
	2	0.190	0.185	0.179	0.174	0.169	0.162	-0.008
6.0	1	0.605	0.630	0.650	0.670	0.695	0.720	-0.020
	2	0.780	0.757	0.730	0.710	0.692	0.675	-0.018
8.0	1	1.065	1.080	1.090	1.100	1.110	1.120	-0.007
	2	1.280	1.233	1.185	1.142	1.105	1.070	$\approx -0.026$
10.0	2	1.815	1.735	1.655	1.580	1.530	1.480	$\approx 0.002$

Примечание. При  $m = 10$  моль/кг  $\lg \gamma(\text{HAuCl}_4)$  изменяется от 1.590 до 1.570 при изменении  $x$  от 1 до 0; следовательно,  $\alpha_2 \approx 0.002$ .

справедливы, если выполняется соотношение (7). Помимо хорошей аппроксимации экспериментальных данных по  $1/m$ , оно должно быть пригодным и для расчета производной реальной функции  $(\partial m/\partial x)_{a_w}$ .

При невысоких  $m$  можно пренебречь различием величин  $[m(\partial R/\partial m)_x + 1] = 55.51/v(\partial \ln a_w/\partial m)_x$  для разных  $x$  при  $a_w = \text{const}$ , откуда следует, что

$$\frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{2[m(\partial R/\partial m)_x + 1]} \approx -b. \quad (12)$$

Поскольку при  $m \rightarrow 0$  величина  $m(\partial R/\partial m)_x \rightarrow 0$ , то в пределе  $b = -(\alpha_1 + \alpha_2)/2$  при  $m = 0$ . Величину  $(\alpha_1 + \alpha_2)$  можно оценить из осмотических коэффициентов бинарных и тройных растворов согласно уравнению

$$\Phi_{12} - x\Phi_1^* - y\Phi_2^* = -mxy(\alpha_1 + \alpha_2)/2, \quad (13)$$

где осмотические коэффициенты бинарных растворов  $\Phi_1^*$  и  $\Phi_2^*$  берутся при  $m_{10} = m_{20} = m$ .

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что при  $m < 6$  моль/кг можно принять значение  $b = 0.05 \pm 0.01$ . С другой стороны, близкое к этому значение  $0.06 \pm 0.01$  получается для  $(\alpha_1 + \alpha_2)/2$  из осмотических коэффициентов (13). Следовательно, в этом диапазоне концентраций можно принять, что величина  $b$  практически постоянна и коэффициенты активности компонентов тройной системы могут быть рассчитаны по уравнениям (8), представленным в виде

$$\lg(\gamma_1 m/\gamma_{10} m_{10}) = -ky^2 b \lg a_w, \quad (14)$$

$$\lg(\gamma_2 m/\gamma_{20} m_{20}) = -kx^2 b \lg a_w,$$

где  $b = 0.05 \pm 0.01$ , величины  $m$  удовлетворяют уравнению (7),  $m_{10}$  и  $m_{20}$  относятся к той же активности воды  $a_w$ , что и  $m$ . Указанная неопределен-

ность для  $b$  приводит к ошибкам в коэффициентах активности, которые приближенно можно выразить формулами  $\delta \lg \gamma_1 = 8 \times 10^{-3} y^2 m + 3 \times 10^{-3}/m$  и  $\delta \lg \gamma_2 = 8 \times 10^{-3} x^2 m + 3 \times 10^{-3}/m$ . Как обычно, ошибка определения коэффициента активности компонента существенно возрастает при снижении мольной доли этого компонента [8].

При  $m > 6$  величина  $b$  резко снижается и становится равной  $0.007 \pm 0.004$  (табл. 2). Расчеты коэффициентов активности в этом случае можно проводить по уравнениям (8), разбив область интегрирования на две части:  $a_w = 1 - 0.63$  ( $b = 0.05$ ) и  $a_w < 0.63$  ( $b = 0.007$ ).

Коэффициенты активности компонентов в тройных растворах, рассчитанные таким образом, приведены в табл. 3. Для  $\text{HAuCl}_4$  правило Харнеда выполняется вплоть до самых высоких концентраций. Для хлорной кислоты при высоких концентрациях (8–10 моль/кг) наблюдаются небольшие отклонения, однако и здесь максимальное отклонение от прямой не превышает 0.01 лог. ед. Коэффициент  $\alpha_1$  для  $\text{HAuCl}_4$  снижается по абсолютной величине при увеличении  $m$  и становится практически равным нулю при  $m = 10$ . Для  $\text{HClO}_4$ , наоборот, коэффициент  $\alpha_2$  возрастает по абсолютной величине с ростом  $m$ . Для обоих электролитов коэффициенты Харнеда  $\alpha_i$  имеют одинаковый знак. Данные из табл. 3 в пределах ошибок согласуются с выражением (11), связывающим коэффициенты  $\alpha_i$  и параметры  $b$ , учитывающие отклонения от правила Здановского (7).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berka L.H., Masterton W.L. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 5. P. 1641.

2. Masterton W.L., Scola J.A. // *Ibid.* 1964. V. 68. № 1. P. 1.
3. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. 200 с.
4. Пещевский Б.И., Белеванцев В.И., Земсков С.В. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1976. № 4. Вып. 2. С. 24.
5. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 169.
6. Лукьянов А.В. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1967. № 14. Вып. 6. С. 62.
7. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 576.
8. Миронов И.В., Соколова Н.П. // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. № 4. С. 712.
9. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 418 с.
10. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. С. 361.
11. Миронов И.В. // *Журн. неорганической химии.* 1988. Т. 33. № 12. С. 3068.
12. Lagrange J. // *Bull. Soc. Chim. France.* 1970. V. 3. P. 887.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**

УДК 541.121/123.2

**КРИВЫЕ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ  
С НЕПЕРЕСЕКАЮЩИМИСЯ ОБЛАСТЯМИ РАССЛАИВАНИЯ**

© 1999 г. С. В. Казаков, Н. И. Чернова

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

Поступила в редакцию 08.09.98 г.

Общий подход к описанию границ равновесия жидкость–жидкость распространен на системы, имеющие две независимые области расслаивания. Рассмотрены особенности симметризации кривых сосуществования таких систем. Симметризованные кривые сосуществования в едином концентрационном масштабе проанализированы с помощью теории масштабных преобразований. Определены концентрационные и энергетические параметры взятых из литературы кривых сосуществования трех систем (растворы серы в бензоле, толуоле и трифенилметане). Установлено, что, как и для замкнутых кривых сосуществования, оптимальное значение критического показателя  $\beta$  оказывается близким к предсказаниям модели Изинга.

В работе [1] развитый нами ранее подход к симметризации границы равновесия жидкость–жидкость [2, 3] обобщен на системы, в которых наблюдаются возвратные фазовые переходы расслаивания. В результате в рамках теории масштабных преобразований получено единое уравнение, количественно описывающее эволюцию любых фазовых диаграмм расслаивания с двумя критическими точками. Однако возможности этого подхода были показаны только для замкнутых кривых сосуществования (КС).

Настоящая работа посвящена анализу особенностей симметризации и количественного описания с помощью теории подобия или скейлинг-теории фазовых диаграмм с двумя независимыми областями расслаивания. Такие фазовые диаграммы имеют две критические точки расслаивания (КТР), при этом верхняя критическая температура меньше нижней критической температуры ( $T_u < T_l$ ), а фазовые превращения, описываемые ими, имеют характер возвратных фазовых переходов [4, 5], так как при изменении температуры в одном направлении система из двухфазного состояния переходит в однофазное, а затем опять возвращается в гетерогенную фазу (см. ссылки к работе [1]). В таких системах КТР могут соприкасаться, тогда  $\Delta T = T_l - T_u = 0$  и реализуется так называемая критическая двойная точка (КДТ).

Данные экспериментальных исследований свойств расслаивающихся систем вблизи КДТ оказываются весьма противоречивыми [6], приводя к выводу о том, что критическое поведение системы, обнаруживающей две непересекающиеся области расслаивания, отличается от случая с замкнутой КС.

На наш взгляд, одна из причин этого заключена в наблюдаемой асимметрии формы КС реаль-

ных смесей. В системах с двумя независимыми областями расслаивания асимметрия КС проявляется как внутри отдельной области, так и в отличиях каждой из областей друг от друга. Процедура симметризации и ее обоснование представлены в наших работах [2, 3]. Кратко связь между мольными отношениями исходных компонентов  $X = x/(1-x)$  и симметризованными координатами  $X_s = x_s/(1-x_s)$  выражается формулой

$$X_s = (X - X_0)/(X_c - X_0), \quad (1)$$

где  $X_c = x_c/(1-x_c)$ ,  $X_0 = x_0/(1-x_0)$ ,  $x$  и  $(1-x)$  – мольные доли исходных компонентов А и В,  $x_s$  – мольная доля молекулярных структур “растворителя”, который представляется  $m$ -мерной молекулой [mA]. Параметр  $x_0$  характеризует предельное содержание компонента А, которое ограничивает область существования изотропного раствора молекулярных комплексов состава [nA · kB],  $x_c$  – критическая концентрация исходного компонента А. Подгоночные параметры  $X_0$  и  $X_c$  определяются методом наименьших квадратов с использованием свойств симметрии КС.

Для систем с независимыми областями расслаивания отличия критических концентраций для каждой из областей особенно ярко выражены. Это означает, что параметры симметризации для областей с верхней и нижней КТР (ВКТР и НКТР) различны и их симметризацию необходимо проводить отдельно.

Следует обратить внимание также на то, что процедура симметризации чувствительна к выбору компонента-растворителя. Если порядок компонентов выбран неверно, то параметры симметризации будут отрицательными, что противоречит физическому смыслу этих параметров. Если отдельно симметризовать области расслаивания

Концентрационные ( $x_c, X_0$ ) и энергетические ( $B_0, T_c, \beta$ ) параметры кривых сосуществования двойных жидких систем с независимыми областями расслаивания

КТР	x, мол. доли		$X_0$	$T_c, K$		$B_0$	$\beta$	$\delta F \times 10^2$
	опыт	расчет		опыт	расчет			
Бензол/сера								
В	0.1–0.2	0.1746	0.055	~431.15	431.47	0.859	0.213	11.1
Н	0.1–0.2	0.1476	0.068	~498.15	500.14			
В					435.16	1.36	0.325	15.6
Н					496.28			
Толуол/сера								
В*	0.86	0.8598	0.126	~453.15	453.17	0.863	0.259	9.5
Н*	0.9	0.8921	0.744	~495.55	494.16			
В*					453.27	1.16	0.325	10.5
Н*					491.95			
Трифенилметан/сера								
В*	0.9442	0.9504	0.567	~419.15	419.40	1.41	0.324	6.14
Н	0.0176	0.0215	0.001	~472.15	472.66			
В*					419.42	1.42	0.325	6.1
Н					472.65			

\* Обратный порядок компонентов, В – ВКТР, Н – НКТР.

с ВКТР и НКТР, то оказывается, что для некоторых систем верхняя часть КС должна быть описана, когда в качестве растворителя выбран один компонент, а нижняя – когда в качестве растворителя выбран другой компонент.

Диаграммы с двумя областями расслаивания, такими, что НКТР для одной области расслаивания лежит выше ВКТР для другой области, упоминаются в литературе для растворов метан/гексен [7], некоторых полимерных растворов [8]. Численные данные нам удалось найти только для растворов серы с бензолом, толуолом и трифенилметаном [9].

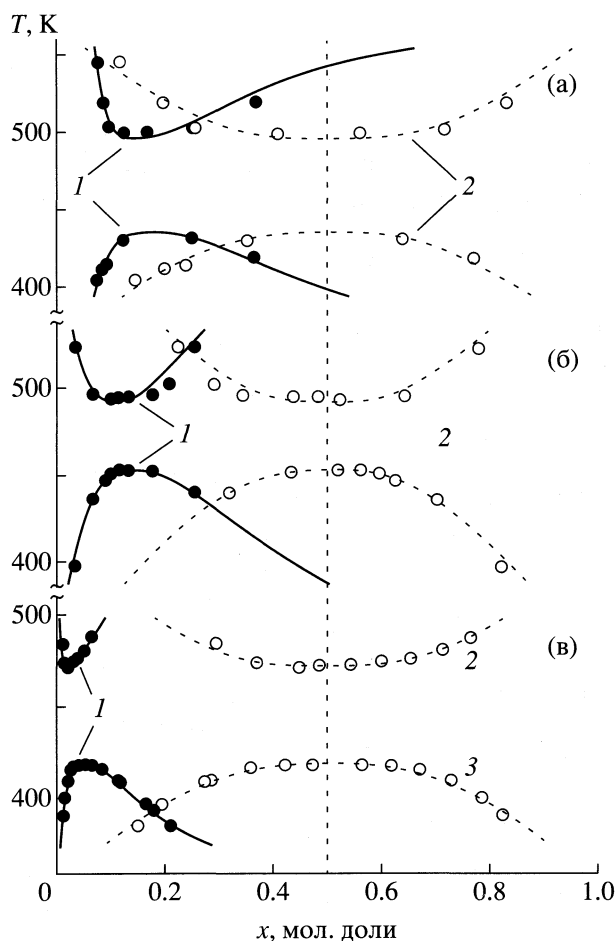
При симметризации диаграммы расслаивания раствора серы в бензоле получено, что параметры симметризации различны для ВКТР и НКТР, при этом бензол является растворителем для обеих частей областей расслаивания (см. рисунок (а) и таблицу). При симметризации КС системы сера/толуол получают одинаковые параметры симметризации для обеих областей расслаивания, но компонентом-растворителем, относительно которого производится симметризация, является сера (см. рисунок (б) и таблицу). Для системы трифенилметан/сера разные области расслаивания различаются не только параметрами симметризации, но и компонентом-растворителем (см. рисунок (в) и таблицу).

Обнаруженные изменения концентрационных параметров при переходе от одной КТР к другой могут быть связаны с качественным структур-

ным переходом при изменении температуры. Это предположение подтверждается выводами работы [9], где показано, что для растворов серы в органических растворителях в разных областях ограниченного смешивания сера находится в различных модификациях. Смена же компонента-растворителя для разных КТР может быть обусловлена тем, что система не может рассматриваться как бинарная вследствие присутствия примесей в исходных веществах или продуктов химических реакций, происходящих во время растворения.

Таким образом, полностью симметричные кривые расслаивания можно теперь интерпретировать в рамках исходно симметричных теоретических подходов, например, теории масштабных преобразований.

Проблема здесь общая для всех систем с несколькими КТР, она заключена в способе описания удаленности системы от критического состояния. В работе [1] так называемая текущая критическая температура  $T^* = f(T, \{T_{ci}\})$ , являющаяся функцией абсолютной температуры  $T$  и критических температур  $T_{ci}$ , была введена так, чтобы величина  $T^* - T$  характеризовала удаленность системы от критического состояния, т.е. от всех КТР одновременно. В частности, в случае двух КТР имеем  $T^* = (T_u T_1 + T^2)/(T_u + T_1)$ . Отсюда обобщенная приведенная температура для двух критических точек  $\tau = \tau_1 \tau_u$ , где  $\tau_1 = (T_1 - T)/T_1$ ,  $\tau_u = (T_u - T)/T_u$ .



Исходная (1) и симметризованная (2, 3) КС для систем: а – бензол/серы, б – толуол/серы, в – трифенилметан/серы; точки – экспериментальные данные, представленные в мольных долях первого компонента А (1) и агрегатов  $mA$  (2) или  $mB$  (3); линии рассчитаны с помощью (1) и (2) с параметрами из таблицы.

Ограничиваясь для описания симметричной КС уравнением простого скейлинга  $x_s - 0.5 = \pm B_0 \tau^\beta$ , где “+” и “-” относятся к правой и левой ветвям КС, получаем, что единое уравнение

$$T = (T_u + T_l)/2 \pm [(T_u + T_l)^2/4 - T_u T_l (1 - \tau)]^{1/2} \quad (2)$$

воспроизводит две независимые области расслаивания в случае КС с двумя КТР, если  $\tau > 0$ ; при этом знак “+” будет соответствовать НКТР, а “-” – ВКТР. При  $\tau = 0$  ( $x_s = 0.5$ ) мы попадаем в одну из КТР ( $T_u$  или  $T_l$ ), а равенство нулю подкоренного выражения в (2) определяет условие ( $T_u = T_l$ ), когда реализуется КДТ:  $T_D = (T_u + T_l)/2 = (T_u T_l)^{1/2}$  и  $x_s = 0.5$ .

В таблице представлены также результаты определения энергетических параметров ( $T_c$ ,  $\beta$ ,  $B_0$ )

симметризованных КС. Отметим (см. рисунок), что используемые экспериментальные данные носят скорее качественный характер, поэтому трудно ожидать хорошего согласия экспериментальных и теоретических оценок. Однако даже для такого низкого уровня точности экспериментальных данных можно утверждать, что критический показатель  $\beta$  в пределах уровня экспериментальных ошибок совпадает с критическим показателем модели Изинга. Так же как и в работах [2, 3], наблюдалась сильная зависимость критической амплитуды  $B_0$  от показателя  $\beta$  при подгонке, поэтому для сравнения критических амплитуд между собой мы проводили расчеты при фиксированном значении  $\beta = 0.325$ . Отметим также, что в отличие от замкнутых КС критическая амплитуда  $B_0$  положительна.

Примеры симметризации и количественной аппроксимации как симметризованных, так и исходных КС с независимыми областями расслаивания показаны на рисунке. Нетрудно заметить, что критические амплитуды для систем с двумя областями расслаивания отличаются друг от друга незначительно, в то время как исходные КС существенно отличаются шириной области расслаивания. Следовательно, эти различия обусловлены асимметрией КС, возникающей при образовании различных по размерам и составу локальных структур (см. таблицу).

Таким образом, возможности обобщающего подхода, позволяющего с помощью единого уравнения рассматривать фазовые диаграммы расслаивания с любым числом КТР, показаны для систем с несколькими независимыми областями расслаивания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1575.
2. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. 1995. Т. 69. № 6. С. 1113.
3. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. 1997. Т. 71. № 2. С. 292.
4. Walker J.S., Vause Ch.A. // Sci. Amer. 1987. V. 256. № 5. P. 98.
5. Казаков С.В., Ревокатов О.П., Чернова Н.И. // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 1. С. 29.
6. Narayanan T., Kumar A. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 1752.
7. Davenport A.J., Rowlinson J.S. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 53. P. 78.
8. Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M. // Polymer. 1976. V. 17. P. 685.
9. Krutz H.R. // Ann. Chim. Phys. 1908. V. 31. P. 486.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 541.128.12:542.943.7:546.181.1

ОКСИФЕНОКСИЛИРОВАНИЕ ФОСФИНА 1,4-БЕНЗОХИНОНОМ  
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА РТУТИ(II)

© 1999 г. Я. А. Дорфман, Г. С. Полимбетова, М. М. Алешкова, А. К. Борангазиева

Министерство науки – Академия наук Республики Казахстан,  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алма-Ата

Поступила в редакцию 29.09.98 г.

Обнаружено, что диоксидный раствор 1,4-бензохинона и  $HgCl_2$  при 50–80°C быстро поглощает даже следовые количества  $PH_3$  из газовой смеси  $PH_3-Ag$  с образованием четвертичной фосфониевой соли тетра(гидроксифеноксифосфоний)хлорида  $(HO-C_6H_4O)_4PCl$ . Установлено, что в водно-диоксидном растворе  $n-C_6H_4O_2$  и  $HgCl_2$  получаются два продукта –  $(HO-C_6H_4O)_4PCl$  и ди(гидроксифеноксифосфит)  $(HO-C_6H_4O)_2HPO$ , а в водном растворе  $n-C_6H_4O_2$  и  $HgCl_2$  формируется только  $(HO-C_6H_4O)_2HPO$ . Показано, что без  $HgCl_2$  диоксидный раствор  $n-C_6H_4O_2$  при 50–80°C практически не поглощает  $PH_3$ , а водно-диоксидный раствор  $n-C_6H_4O_2$  очень медленно поглощает  $PH_3$  с образованием фосфористой кислоты  $(HO)_2HPO$  и гидрохинона. Методами ЯМР  $^{31}P$ -спектроскопии, газожидкостной хроматографии, редокс-потенциометрии, химического моделирования изучена кинетика, механизм, промежуточные соединения и найдены оптимальные условия новой реакции окислительного оксифеноксилирования фосфина 1,4-бензохиноном в присутствии хлорида ртути(II).

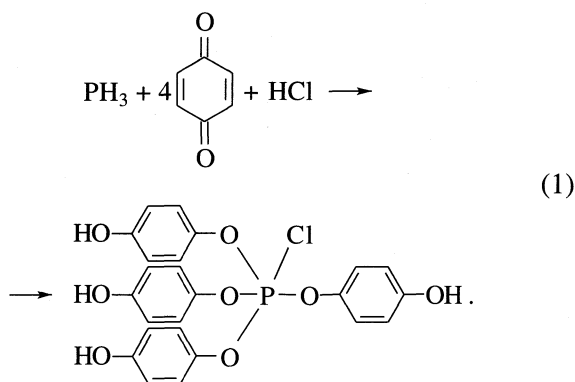
В последние годы продукты взаимодействия 1,4-хинонов с фосфинами и фосфитами часто применяют для синтеза биологически активных веществ, лекарственных препаратов и огнестойких полимерных материалов [1–5]. Характер продуктов взаимодействия 1,4-бензохинона с производными P(III) определяется высоким редокс-потенциалом, обусловленным превращением хиноновой структуры в энергетически выгодную семихиновую или ароматическую систему, и наличием двух электрофильных (карбонильный и ненасыщенные углероды) и нуклеофильного (карбонильный кислород) центров. Поэтому соединения P(III) при взаимодействии с 1,4-бензохиноном окисляются до производных P(V), фосфиты присоединяются к карбонильному кислороду, фосфины в зависимости от основности реагируют либо с карбонильным, либо с ненасыщенным углеродом [1–14].

Поведение фосфористого водорода  $PH_3$  в отличие от других соединений P(III), включающих в себя группу P–H, в реакциях с хинонами не исследовалось [3, 5]. Отличительной чертой  $PH_3$  является его крайне низкая основность ( $pK_a = -14$ ), на много порядков более низкая, чем у всех остальных производных P(III) [15].

Нами обнаружено, что диоксидный раствор 1,4-бензохинона при 50–80°C поглощает очень мало и медленно  $PH_3$  из газовой смеси  $Ag-PH_3$  при концентрации  $PH_3$  меньше  $10^3$  Па. Небольшое по-

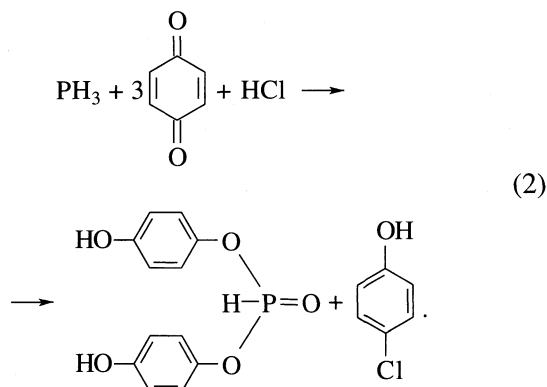
глощение  $PH_3$ , низкая электропроводность системы, отсутствие гидрохинона среди продуктов реакции указывают на то, что  $PH_3$  и бензохинон формируют комплекс бетаиновой структуры [14], дающий химический сдвиг в спектрах ЯМР  $^{31}P$  в областях 17 м. д. (рис. 1). В присутствии  $H_2O$  фосфин медленно окисляется 1,4-бензохиноном до фосфористой кислоты с образованием гидрохинона через промежуточное образование и последующий гидролиз хинонилидов [14].

В присутствии  $HgCl_2$  диоксидный раствор 1,4-бензохинона при 50–80°C быстро поглощает даже следовые количества  $PH_3$  из газовой смеси  $Ag-PH_3$  с образованием тетра(гидроксифеноксифосфоний)хлорида

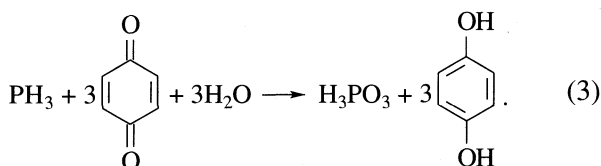




Добавка  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  способствует образованию кроме основного продукта ди(гидроксифенокси)фосфита



Водно-диоксановый раствор  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  без  $\text{HgCl}_2$  очень медленно поглощает  $\text{PH}_3$  с образованием гидрохинона и фосфористой кислоты



В данной работе методами ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии, газовой хроматографии, редокс-потенциометрии, химического моделирования изучены кинетика, механизм, промежуточные соединения, найдены оптимальные условия новой реакции окислительного оксифеноксилирования фосфина 1,4-бензохиноном в присутствии хлорида ртути(II).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные, промежуточные, побочные и конечные продукты оксифеноксилирования  $\text{PH}_3$  1,4-бензохиноном в присутствии  $\text{HgCl}_2$  анализировали методами ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии ("Bruker AMX-400", "Bruker WP-80") и газовой хроматографии (хроматографы – модель 3700 и "Chrom-5"). Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  растворов, содержащих органические соединения фосфора, записывали без дополнительной обработки по отношению к фосфорной кислоте [16]. Выходы продуктов определяли по относительным интегральным интенсивностям сигналов. Хроматографический анализ хинона, гидрохинона, оксихлорбензола, галогенгидрохинона, диоксана, ацетонитрила осуществляли с использованием пламенно-ионизационного детектора и колонки (2.0 мм × 2.0 м), заполненной несиланизированным хроматоном-N, пропитанным апиэзоном L (5%).

Фосфин получали гидролизом  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , очищали гранулированным  $\text{NaOH}$ , разбавляли аргоном, анализировали в зависимости от концентрации

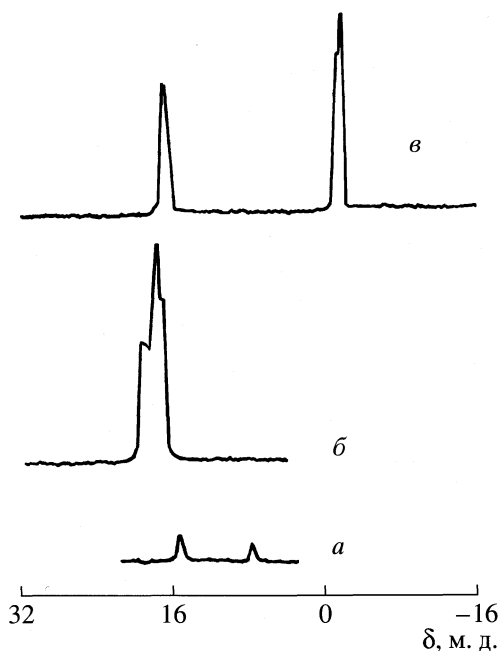


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  продуктов оксифеноксилирования фосфина 1,4-бензохиноном в водно-диоксановом растворе хлорида ртути(II).  $[\text{PH}_3] = 2 \times 10^3$  Па,  $T = 343$  К: а –  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (0.54),  $\text{LiCl}$  (0.12),  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (9.36); б, в –  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (0.27),  $\text{HgCl}_2$  (0.11),  $\text{HCl}$  (2.4), б –  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (4.68),  $\text{H}_2\text{O}$  (16.6), в –  $\text{H}_2\text{O}$  (37.0),  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (3.12).

фотоколориметрическим методом [17] и хроматографическим методом на приборе "Chrom-5" с использованием термоионного детектора и колонки (3.5 мм × 3 м), заполненной Полисорбом-I и Паропаком Q, на приборе ЛХМ 8МД с применением детектора по теплопроводности при  $35^\circ\text{C}$  на колонке (3 мм × 2 м), заполненной Паропаком Q. Побочные неорганические фосфаты анализировали по методикам [18]. Редокс-потенциал  $\text{Hg(II)/Hg}(\varphi\text{Hg(II)})$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  ( $\varphi\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ) измеряли по методикам [19] с помощью устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом, смоченным раствором  $\text{KCl}$ , в качестве электролитического ключа и милливольтметра рН 673М. Диоксан и ацетонитрил очищали кипячением с  $\text{CaO}$  с последующей перегонкой [20].

Реакцию исследовали на проточной установке с изотермическим интенсивно встряхиваемым реактором, снабженным потенциометрическим устройством, тубусом для отбора проб, воронкой для ввода растворителя с  $\text{HgCl}_2$  и реагентов, патрубков для подачи исходной и выхода непрореагировавшей газовой смеси  $\text{PH}_3\text{-Ar}$ , реометра для измерения скорости газа с ценой деления 2 мл/мин, газометра для подготовки газовой смеси и регистрации

количества пропущенного газа с ценой деления 50 мл и термостата U-10. В качестве запорной жидкости в газометре и реометре применяли 10%-ный раствор HCl.

Опыты проводили следующим образом. В реактор объемом 150 мл заливали 10 мл растворителя (диоксан, ацетонитрил, вода), засыпали  $\text{HgCl}_2$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , нагревали реактор до температуры опыта в атмосфере воздуха, встряхивали реактор до установления стационарного редокс-потенциала  $\varphi(\text{HgCl}_2)$ ,  $\varphi(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$ . Реактор продували Ar для удаления  $\text{O}_2$  и вводили газовую смесь Ar- $\text{PH}_3$ . В ходе опыта измеряли скорость подачи газовой смеси Ar- $\text{PH}_3$ , концентрацию  $\text{PH}_3$  до и после реактора, количество поглощенного  $\text{PH}_3$ , редокс-потенциал раствора. Скорость подачи газовой смеси в реактор регулировали таким образом, чтобы после реактора в отходящей газовой смеси была постоянная концентрация фосфина (<1.0 Па). Поскольку концентрация  $\text{PH}_3$  до и после реактора, а также степень поглощения  $\text{PH}_3$  в ходе опыта были постоянными, скорость реакции была пропорциональна скорости подачи газовой смеси  $\text{PH}_3\text{-Ar}$ . Опыт заканчивали после прекращения поглощения  $\text{PH}_3$  раствором. Относительная ошибка измерения скорости подачи газовой смеси Ar- $\text{PH}_3$  составляла 4–6%. В ходе опытов следили за расходом  $\text{PH}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ , 1,4-бензохинона и накоплением гидрохинона и фосфорорганических соединений. Кинетические результаты оформляли в виде кинетических ( $W\text{-}\tau$ ), конверсионных ( $W\text{-}Q$ ), потенциометрических ( $\varphi\text{-}\tau$ ,  $\varphi\text{-}Q$ ) кривых, где  $W$  – скорость поглощения  $\text{PH}_3$ , моль/(л мин);  $\tau$  – время, мин;  $Q$  – количество пропущенного  $\text{PH}_3$ , моль/л;  $\varphi$  – редокс-потенциал  $\varphi(\text{Hg(II)})$ ,  $\varphi(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$ , пересчитанный по водородной шкале, В. Количество растворенного  $\text{PH}_3$  рассчитывали с учетом уравнений Сеченова и Генри [21].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью выбора оптимальных условий, исследования промежуточных и побочных продуктов, кинетики и механизма основной и побочных реакций изучали двух-, трех-, четырех- и многокомпонентные системы.

**Система  $\text{HgCl}_2\text{-PH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ .** Водно-диоксанный раствор  $\text{HgCl}_2$  поглощает  $\text{PH}_3$  из газовой смеси Ar- $\text{PH}_3$  с образованием желтого осадка фосфида ртути(II) –  $(\text{HgCl})_3\text{P}$ :



Поглощение фосфина водно-диоксанным раствором  $\text{HgCl}_2$  сопровождается резким смещением редокс-потенциала  $\varphi(\text{Hg(II)})$  в катодную сторону от 0.4 до 0.0 В. Фосфид ртути(II) в водно-диокса-

новом растворе не подвергается редокс-распаду и другим превращениям. По данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ , органические и неорганические соединения в растворе после поглощения  $\text{PH}_3$  отсутствуют.

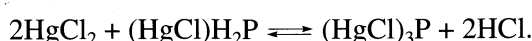
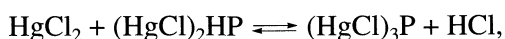
**Система  $(\text{HgCl})_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{-H}_2\text{O-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ .** Добавка бензохинона в водно-диоксанный раствор, содержащий желтый осадок  $(\text{HgCl})_3\text{P}$ , приводит сначала к быстрому смещению редокс-потенциала  $\varphi(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$  в анодную сторону от 0.0 до 0.64 В, далее потенциал быстро смещается в катодную сторону до 0.57 В за 10 мин, затем происходит медленное смещение потенциала до 0.54 В за 27 мин.

Стационарный редокс-потенциал смешанного раствора, содержащего две потенциалобразующие частицы  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , характеризующиеся близкими равновесными редокс-потенциалами  $\varphi(\text{HgCl}_2) = 0.907$  В и  $\varphi(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2) = 0.699$  В, определяется той частицей, концентрация которой больше [19]. Так как  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  в растворе больше, чем  $\text{HgCl}_2$ , то редокс-потенциал раствора зависит от концентрации бензохинона.

В ходе встряхивания  $(\text{HgCl})_3\text{P}$  в растворе  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  происходит постепенное обесцвечивание осадка фосфида ртути(II). По мере обесцвечивания осадка фосфида ртути(II) в растворе, по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии, накапливаются продукты реакций (1), (2): тетра(гидроксифеноксифосфоний)хлорид  $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{PCl}$  и ди(гидроксифеноксифосфит)  $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{HPO}$ , характеризующиеся химическими сдвигами в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  в области 17–18 и 1–0 м. д. соответственно [16]. Отношение между указанными продуктами  $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{PCl}/(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{HPO}$  возрастает при уменьшении  $\text{H}_2\text{O}$  в водно-диоксанном растворе (рис. 1).

В ходе опыта осадок фосфида ртути не исчезает, а только постепенно равномерно обесцвечивается, поскольку происходит удаление фосфидионов из осадка фосфида ртути(II), уменьшение доли  $(\text{HgCl})_3\text{P}$  и увеличение доли  $(\text{HgCl})_2\text{P}$  в осадке и  $\text{HgCl}_2$ .

Из полученных данных следует, что реакция между фосфидом ртути(II) и  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  является гетерогенной; 1,4-бензохинон реагирует непосредственно с фосфидом ртути(II) в топахимическом режиме. Сначала с 1,4-бензохиноном реагируют третичный фосфид ртути(II)  $(\text{HgCl})_3\text{P}$ , характеризующийся наибольшей реакционной способностью, затем вторичный  $(\text{HgCl})_2\text{P}$  и первичный  $(\text{HgCl})\text{H}_2\text{P}$  фосфид ртути(II). Причем освобождающиеся молекулы  $\text{HgCl}_2$  после расхода  $(\text{HgCl})_3\text{P}$  вступают в реакцию с  $(\text{HgCl})\text{H}_2\text{P}$ ,  $(\text{HgCl})_2\text{P}$  с образованием  $(\text{HgCl})_3\text{P}$ :

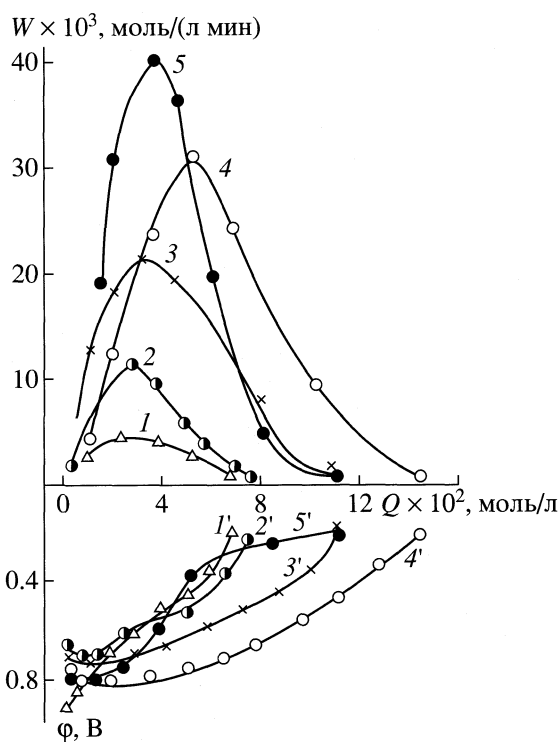


Представленная картина развития процесса типична для топохимических реакций в системах твердый реагент – твердый продукт [22, 23]. Реакция начинается на поверхностных Р-атомах осадка фосфида ртути(II) и локализуется на поверхности твердых фаз  $(\text{HgCl})_3\text{P}-\text{HgCl}_2$ . Появление первых молекул  $\text{HgCl}_2$  в результате реакции  $(\text{HgCl})_3\text{P}$  с 1,4-бензохиноном, а затем фазы  $\text{HgCl}_2$  приводит к формированию развитой межфазной поверхности с большим числом активных центров. Поверхность раздела твердых фаз  $(\text{HgCl})_3\text{P}-\text{HgCl}_2$  возрастает до тех пор, пока не сформируется сплошной слой  $\text{HgCl}_2$  на поверхности  $(\text{HgCl})_3\text{P}$ . При этом величина межфазной поверхности, количество адсорбированных молекул  $\text{HgCl}_2$  и скорость реакции  $(\text{HgCl})_3\text{P}$  с 1,4-бензохиноном достигает максимума. В точке максимума скорости образуется основное количество фосфорорганических продуктов, а осадок фосфида ртути(II) из темно-желтого превращается в светло-желтый. После максимума скорость реакции фосфида ртути с 1,4-бензохиноном существенно замедляется. Светло-желтый осадок фосфида ртути(II) под влиянием 1,4-бензохинона при  $80^\circ\text{C}$  в течение 40 мин превращается в белый осадок хлорида ртути(II).

**Система  $\text{HgCl}_2-\text{PH}_3-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ .** Водно-диоксанный раствор  $\text{HgCl}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  при  $50-80^\circ\text{C}$  весьма интенсивно поглощает даже следовые количества  $\text{PH}_3$  с образованием фосфониевой соли  $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{PCl}$  и фосфита  $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{HPO}$ , отношение между которыми определяется содержанием  $\text{H}_2\text{O}$  в растворе. В сухом диоксане получается только  $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{PCl}$ , а в водно-диоксановом растворе – два продукта:  $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{PCl}$  и  $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{HPO}$  (рис. 1).

Ввод  $\text{PH}_3$  в водно-диоксанный раствор  $n-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  сопровождается образованием светло-желтой взвеси фосфида ртути(II), не исчезающей до прекращения поглощения  $\text{PH}_3$  и расхода 1,4-бензохинона. В ходе опытов редокс-потенциал  $\varphi(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$  смещается в катодную сторону от 0.8 до 0.2 В (рис. 2, 3). После расхода  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  прекращается поглощение  $\text{PH}_3$  и выпадает желтый осадок  $(\text{HgCl})_3\text{P}$ . Повторная добавка  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  приводит к растворению  $(\text{HgCl})_3\text{P}$ , смещению редокс-потенциала в анодную сторону и дополнительному поглощению стехиометрического количества фосфина.

Кинетические ( $W-\tau$ ) и конверсионные ( $W-Q$ ) кривые проходят через максимум в начале опыта и характеризуются наличием индукционного периода (рис. 2, 3). В начале реакции скорость поглощения  $\text{PH}_3$  мала (индукционный период), затем она возрастает (период роста скорости), проходит через максимум и постепенно снижается до



**Рис. 2.** Конверсионные и потенциметрические кривые поглощения фосфина раствором  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2-\text{CH}_3\text{CN}-\text{HCl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2-\text{HgCl}_2$  (моль/л): 1, 1' –  $\text{HgCl}_2$  ( $3.6 \times 10^{-2}$ ),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (0.27),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (19.06) ( $\text{PH}_3$  ( $2.2 \times 10^3$  Па), 343 К; 2, 2'–4, 4' –  $\text{HgCl}_2$  ( $7.2 \times 10^{-2}$ ),  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (11.7),  $\text{PH}_3$  ( $3.4 \times 10^3$  Па), 353 К,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ : 2, 2' – 0.27, 3, 3' – 0.54, 4, 4' – 0.81; 5, 5' –  $\text{HgCl}_2$  (0.14),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (0.54),  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (11.7),  $\text{PH}_3$  ( $3.4 \times 10^3$  Па), 353 К.

нуля. Описанная феноменологическая картина развития каталитического процесса указывает на отсутствие в исходном водно-диоксановом растворе  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  катализатора реакции  $\text{PH}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ . Поэтому начальная скорость поглощения  $\text{PH}_3$  равна нулю. Наблюдаемая скорость поглощения  $\text{PH}_3$  в ходе индукционного периода увеличивается во времени, так как реагент  $\text{PH}_3$  при взаимодействии с  $\text{HgCl}_2$  формирует катализатор  $(\text{HgCl})_3\text{P}$ , концентрация которого растет во времени. Скорость поглощения  $\text{PH}_3$  растет до тех пор, пока исходная навеска  $\text{HgCl}_2$  не превратится в третичный фосфид  $(\text{HgCl})_3\text{P}$ . При этом скорость реакции достигает максимума. Снижение скорости поглощения  $\text{PH}_3$  после максимума обусловлено уменьшением концентрации  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  в ходе каталитической реакции  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  с  $\text{PH}_3$ . Положение максимума на кинетических кривых зависит от температуры и состава раствора. При увеличении температуры, концентрации 1,4-бензохинона и  $\text{PH}_3$  максимум на кинетических кривых  $W-\tau$  до-

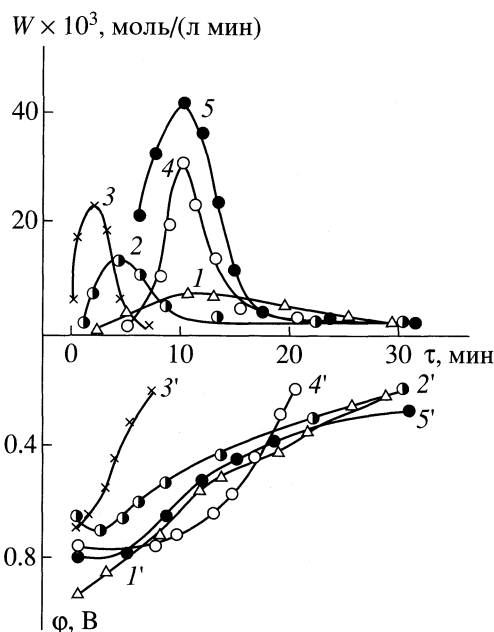


Рис. 3. Кинетические и потенциметрические кривые поглощения фосфина раствором  $C_4H_2O_8-CH_3CN-HCl-C_6H_4O_2-HgCl_2$  (моль/л): условия см. рис. 2.

стигается при меньшем времени реакции. В то же время положение максимума на функциях  $W-Q$  мало изменяется при варьировании температуры, состава раствора и концентрации  $PH_3$  (рис. 2, 3).

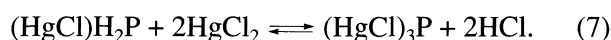
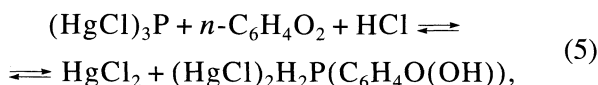
Различное поведение функций  $W-\tau$  и  $W-Q$  при изменении состава раствора и температуры указывает на то, что каталитическая реакция между  $PH_3$  и  $n-C_6H_4O_2$  является гетерогенной и ускоряется осадком фосфида ртути(II). Полученную информацию о поведении осадка фосфида ртути(II) с реагентами  $PH_3$ ,  $n-C_6H_4O_2$  использовали для построения кинетической модели гетерогенно-каталитической реакции.

С целью упрощения задачи принимали во внимание следующее: 1) взаимодействие компонентов  $PH_3$ ,  $n-C_6H_4O_2$  с поверхностью катализатора не ограничивается процессами адсорбции-десорбции, а приводит к изменению состава отдельных мест поверхности; 2) реакция между  $PH_3$  и  $n-C_6H_4O_2$  происходит в квазистационарном режиме при постоянном составе поверхности катализатора; 3) в ходе реакции  $PH_3$  с  $n-C_6H_4O_2$  фазовые превращения поверхности катализатора не происходят. Взаимодействие  $PH_3$  и  $n-C_6H_4O_2$  с поверхностью протекает только в области гомогенности.

Каталитическая реакция  $PH_3$  с  $n-C_6H_4O_2$  осуществляется в стационарной системе, в которой происходит взаимодействие реагентов  $PH_3$  и  $n-C_6H_4O_2$  с поверхностью осадка фосфида ртути(II), причем состав поверхности в целом не изменяется во

времени, а ее локальные изменения находятся в пределах области гомогенности. Система открыта по реагентам, а состав последних одинаков во всей области контакта с поверхностью катализатора. Твердый катализатор представляет собой однородную систему. Система в квазистационарном режиме включает конкурирующие реакции реагентов  $PH_3$  и  $C_6H_4O_2$  с поверхностью, которые сводятся к образованию и залечиванию дефектов в поверхностном слое осадка фосфида ртути(II). Катализатором является третичный фосфид ртути(II)  $(HgCl)_3P$ , и стационарный фазовый состав поверхности соответствует  $(HgCl)_3P$ .

Запишем реакции образования (5) и залечивания дефектов поверхности – фосфидных вакансий (6), (7), обозначая участок поверхности, включающий фосфидную вакансию, символом  $HgCl_2$ :



Совокупность стадий взаимодействия  $(HgCl)_3P$  с  $n-C_6H_4O_2$  с выделением  $HgCl_2$  (5) и  $HgCl_2$  с  $PH_3$  с образованием  $(HgCl)_3P$  (6), (7) составляет раздельный механизм каталитической реакции  $PH_3$  с  $n-C_6H_4O_2$ .

Стационарную скорость каталитической реакции при постоянной концентрации  $HCl$  вычисляли по методу [22]. В рамках модели однородной поверхности скорость поглощения  $PH_3$  ( $W_1$ ) пропорциональна стационарной безразмерной концентрации вакансий  $\theta$  (8), а скорость связывания 1,4-бензохинона ( $W_2$ ) пропорциональна  $(1-\theta)$  (9), где  $\theta$  выражено в долях от максимально возможной концентрации вакансий ( $n_0$ ) в пределах области гомогенности [22, 23]:

$$W_1 = k_1 c_i \theta n_0 = W_{уд(1)} \theta, \quad (8)$$

$$W_2 = k_2 c_i (1-\theta) n_0 = W_{уд(2)} (1-\theta), \quad (9)$$

где  $c_i$  – концентрация компонентов  $i$ ;  $k$  – константа скорости реакции.

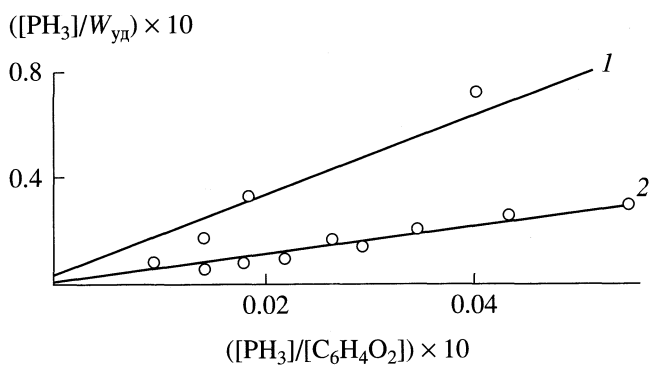
По данным [22, 23], удельная скорость ( $W_{уд}$ , моль/(г мин)) топохимической реакции в кинетическом режиме равна  $W/g$ , где  $g$  – масса фосфида ртути(II), г.

Введя условие стационарности  $W_1 = W_2$ , найдем

$$\theta = W_{уд(2)} / (W_{уд(1)} + W_{уд(2)}), \quad (10)$$

$$W_1 = W_2 = (W_{уд(1)} W_{уд(2)}) / (W_{уд(1)} + W_{уд(2)}).$$

Величина  $W_{уд}$  выражает вероятность реакции отдельной вакансии при стационарном составе



**Рис. 4.** Зависимости  $[PH_3]_{\Sigma}/W_{уд}$  от  $[PH_3]_{\Sigma}/[C_6H_4O_2]_{\Sigma}$  при 323 (1), 353 К (2) и концентрациях  $[C_6H_4O_2] = 0.27$ ,  $1, 2 - [HgCl_2] = 7.2 \times 10^{-2}$ ,  $[C_4H_8O_2] = 11.7$  моль/л,  $[PH_3] = 3.4 \times 10^3$  Па.

поверхности. Поэтому скорость гетерогенной каталитической реакции  $PH_3$  с  $n-C_6H_4O_2$  в квазистационарном режиме, протекающей по раздельному механизму, имеет вид простой зависимости, включающей только удельные скорости реакций с поверхностью компонентов  $PH_3$  и  $n-C_6H_4O_2$  в каталитической смеси. Поскольку знаменатель правой части уравнения (10) содержит сумму удельных скоростей, каждая из которых является функцией от концентрации компонентов в растворе, а числитель представляет собой произведение указанных функций, то при  $rH = \text{const}$  кинетика каталитической реакции  $PH_3$  с  $n-C_6H_4O_2$  описывается уравнением

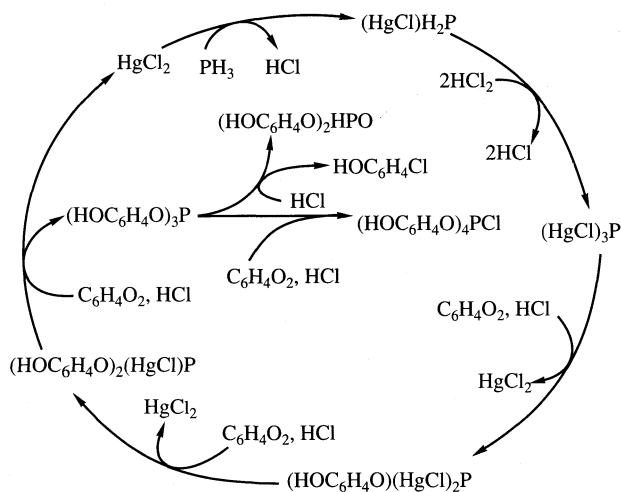
$$W_{уд} = k_1 k_2 [PH_3]_{\Sigma} [C_6H_4O_2]_{\Sigma} / (k_1 [PH_3]_{\Sigma} + k_2 [C_6H_4O_2]_{\Sigma}) \quad (11)$$

Для расчета значений  $k_1$  и  $k_2$  уравнение (11) использовали в линейной форме

$$[PH_3]_{\Sigma}/W_{уд} = 1/k_1 + [PH_3]_{\Sigma}/k_2 [C_6H_4O_2]_{\Sigma}$$

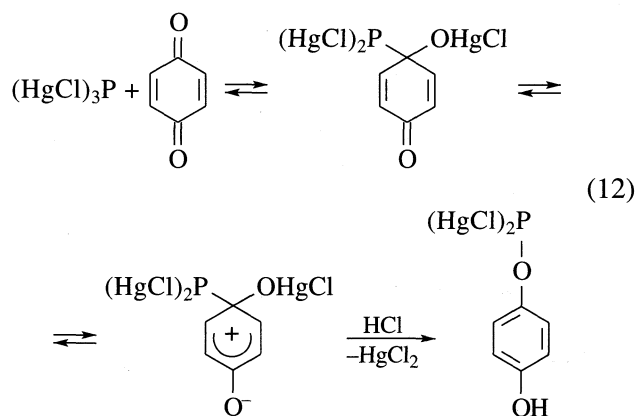
Тангенс угла наклона прямой в координатах  $[PH_3]_{\Sigma}/W_{уд} - [PH_3]_{\Sigma}/[C_6H_4O_2]_{\Sigma}$  равен  $1/k_2$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $1/k_1$ . Как видно из рис. 4, опытные данные хорошо описываются формулой (11). При  $80^\circ\text{C}$   $k_1 = 5.0 \times 10^2$ ,  $k_2 = 0.2 \text{ г}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ ,  $E_1^\ddagger = 21.8$ ,  $E_2^\ddagger = 78.5$  кДж/моль;  $\Delta S_1^\ddagger = -0.14$ ,  $\Delta S_2^\ddagger = -0.11$  кДж/(моль К).

**Механизм оксифеноксилирования  $PH_3$  1,4-бензохиноном в присутствии  $HgCl_2$ .** Из полученных результатов и данных [1–14] по реакциям производных Р(III) с  $n$ -бензохиноном вытекает следующий механизм каталитической реакции между  $PH_3$  и  $n-C_6H_4O_2$ . Начинается каталитический цикл (рис. 5) образованием промежуточного фосфида



**Рис. 5.** Оксифеноксилирование фосфина 1,4-бензохиноном в присутствии хлорида ртути(II).

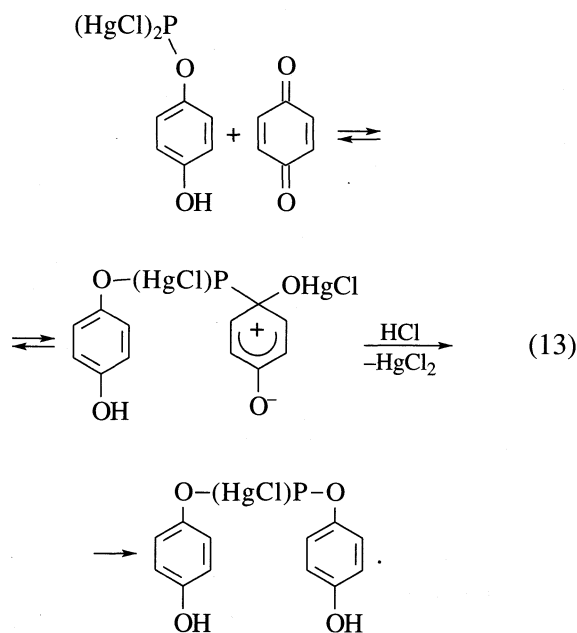
ртути(II)  $(HgCl)_3P$  по реакции (4). Ионы ртути(II) активируют  $PH_3$ , превращая его в фосфид-ион. Согласно квантово-химическим расчетам [24], у координированного фосфид-иона отрицательный заряд несколько ниже, чем у свободного  $PH_2^-$ , но значительно выше, чем у  $PH_3$ . Отсюда следует, что фосфид ртути(II)  $(HgCl)_3P$  является сильным нуклеофилом. Поэтому он присоединяется к карбонильному углероду 1,4-бензохинона с образованием  $\pi$ -комплекса, подобного интермедиату, фигурирующему в электрофильном ароматическом замещении [9]:



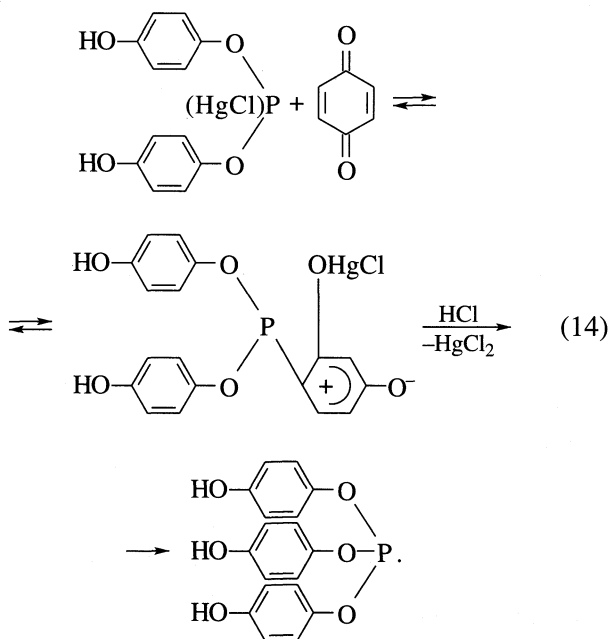
Особенностью образующегося циклогексадиенона и биполярного аддукта является то, что атом углерода, связанный с Р-атомом фосфида ртути(II), не имеет протона. Следовательно, в этом случае невозможна ароматизация за счет традиционного депротонирования углеродного центра [9]. Отсюда возникает необходимость иного пути ароматизации – уже за счет миграции фосфида на кислород.

Образующийся на первой стадии моно(гидрокси)фосфид ртути(II)  $(HO-C_6H_4-O)(HgCl)_2P$

далее аналогично реагирует со второй молекулой 1,4-бензохинона с образованием ди(гидроксифеноксифосфида)ртути(II):

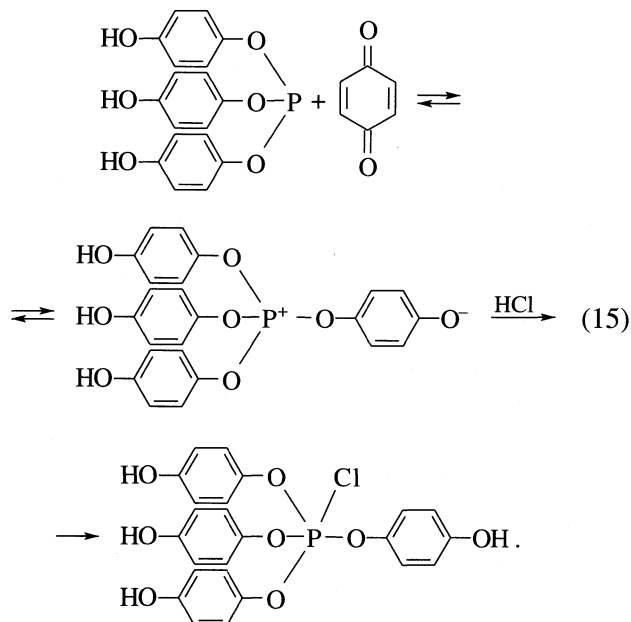


Промежуточные стадии, в которых сохраняется хиноидная структура, обратимы, а последняя стадия, в которой хиноидная структура превращается в ароматическую, необратима. Ди(гидроксифеноксифосфида)ртути(II)  $(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{O})_2(\text{HgCl})\text{P}$  подвергается дальнейшему оксифеноксилрованию 1,4-бензохиноном до три(гидроксифеноксифосфита):

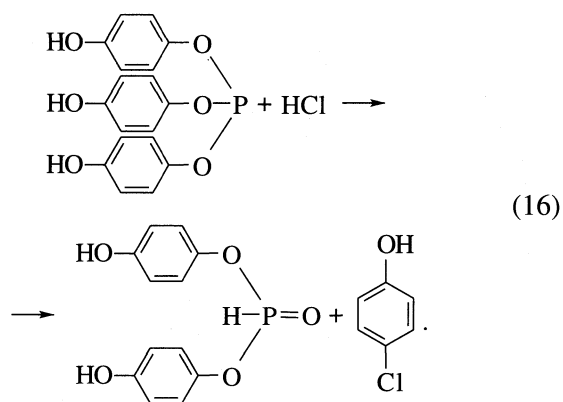


Заканчивается каталитический цикл стадией оксифеноксилрования три(гидроксифеноксифо-

сфита 1,4-бензохиноном до тетра(гидроксифеноксифосфонийхлорида) (рис. 5).



В присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и небольших добавок  $\text{HCl}$  кроме основного продукта  $(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{PCl}$  из три(гидроксифеноксифосфита) образуется ди(гидроксифеноксифосфит):



Вода и  $\text{HCl}$  способствуют деоксифенилированию триоксифенилфосфита до диоксифенилфосфита с отщеплением оксихлорбензола.

Таким образом, обнаружена новая быстрая и селективная реакция оксифеноксилрования  $\text{PH}_3$  до тетра(гидроксифеноксифосфонийхлорида)  $(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{PCl}$  и ди(гидроксифеноксифосфита)  $(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{HPO}$ , идущая в водно-диоксановом растворе  $\text{HgCl}_2$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  при  $80^\circ\text{C}$  и низких концентрациях  $\text{PH}_3$  ( $<10$  Па). Показано, что реакция включает в себя стадии образования фосфида ртути(II)  $(\text{HgCl})_3\text{P}$  и последовательного оксифеноксилрования  $(\text{HgCl})_3\text{P}$  1,4-бензохиноном с образованием сначала моно(гидроксифеноксифосфида)ртути(II)  $(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{O})(\text{HgCl})_2\text{P}$ , затем ди(гидроксифеноксифосфида)ртути(II)  $(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{O})_2(\text{HgCl})\text{P}$  и

три(гидроксифеноксифосфита) (НОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>О)<sub>3</sub>Р. В заключительной стадии (НОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>О)<sub>3</sub>Р в отсутствие Н<sub>2</sub>О подвергается дальнейшему оксифеноксилрованию до тетра(гидроксифеноксифосфонийхлорида) (НОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>О)<sub>4</sub>РCl, а в присутствии Н<sub>2</sub>О (НОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>О)<sub>3</sub>Р деоксифеноксилуется до ди(гидроксифеноксифосфита) (НОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>О)<sub>2</sub>НРО. Без HgCl<sub>2</sub> 1,4-бензохинон очень медленно окисляет РН<sub>3</sub> до фосфористой кислоты (НО)<sub>2</sub>НРО с образованием гидрохинона.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кутырев А.А., Москва В.В.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 134.
2. *Кутырев А.А., Черкасов Р.А.* // Там же. 1984. Т. 33. № 10. С. 1675.
3. *Кутырев А.А., Москва В.В.* // Там же. 1987. Т. 56. № 11. С. 1798.
4. *Голодяжный О.И.* // Там же. 1991. Т. 60. № 4. С. 791.
5. *Ерастов О.А., Никонов Г.Н.* Функционально-замещенные фосфины и их производные. М.: Наука, 1986. 326 с.
6. *Lucken E.A.C., Ramirez F., Catto V.P. et al.* // Tetrahedron. 1966. V. 22. P. 637.
7. *Пудовик А.Н., Романов Г.В., Пожидаев В.М.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 3. С. 696.
8. *Campbell I.G.M., Stevens I.D.R.* // Chem. Commun. 1966. P. 505.
9. *Нифантьев Э.Е.* Химия гидрофосфорильных соединений. М.: Наука, 1983. 264 с.
10. *Beg M.A.A., Siddiqui M.S.* // Pakistan J. Sci. Ind. Res. 1970. V. 12. P. 334.
11. *Duthalez R.O., Lyle P.A., Henberger C.H.* // Helv. chim. Acta. 1984. V. 67. P. 1406.
12. *Ramirez F.* // Pure Appl. Chem. 1964. V. 9. P. 337.
13. *Meek J.S., Koh L.* // J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 153.
14. *Джонсон А.* Химия илидов. М.: Мир, 1969. 400 с.
15. *Кирби А., Уоррен С.* Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971. 400 с.
16. *Нифантьев Э.Е., Васянина Л.К.* Спектроскопия ЯМР <sup>31</sup>P. М.: Изд. МГПИ, 1986. 148 с.
17. *Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В.* Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1970. 332 с.
18. *Уильямс У.Дж.* Определение анионов. М.: Химия, 1982. 615 с.
19. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Мир, 1976. 536 с.
20. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
21. *Мельвин-Хьюз Е.Л.* Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 461 с.
22. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. 324 с.
23. *Розовский А.Я.* Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 240 с.
24. *Дорфман Я.А., Левина Л.В., Дорошкевич Д.М.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 218.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49:546.65+546.79

### КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ФОСФИНА И АРСИНА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

© 1999 г. Ш. Ш. Набиев\*, П. Г. Сенников\*\*

\* Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва

\*\* Российская академия наук, Институт химии высокочистых веществ, Нижний Новгород

Поступила в редакцию 04.09.98 г.

Исследованы колебательные спектры жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  в области основных колебаний в широком диапазоне температур. Вычислены временные корреляционные функции колебательной и вращательной релаксаций, определены характеристические времена этих процессов. Продемонстрировано, что при измерении поляризационных спектров комбинационного рассеяния (КР), в частности линии  $\nu_2(A_1)$ , наблюдаются эффекты несовпадения  $\nu_{\text{iso}}$  и  $\nu_{\text{aniso}}$ . Сделан вывод, что в жидких гидридах наряду с резонансным обменом колебательной энергией значительный вклад в несовпадение максимумов изотропной и анизотропной составляющих в спектрах КР могут вносить ассоциативные процессы.

К настоящему времени известен целый ряд экспериментальных фактов различия колебательных частей ширин линий комбинационного рассеяния (КР) и ИК-поглощения, а также несовпадения максимумов линий изотропного и анизотропного КР, отвечающих одному и тому же колебанию однотипных молекул в жидких системах. Для объяснения таких аномалий было предложено несколько моделей, среди которых следует отметить концепцию [1], основанную на идее о резонансном характере взаимодействий, а также теорию, объясняющую наличие дополнительного вклада в ширины связью колебательной и реориентационной дефазировок [2]. Расщепление невырожденных колебательных уровней, проявляющееся в виде несовпадения максимумов линий в изотропном и анизотропном КР ( $\delta\nu = \nu_{\text{aniso}} - \nu_{\text{iso}}$ ), обычно связывают либо с резонансными (диполь-дипольными) взаимодействиями [3], либо с отталкиванием между соседними осцилляторами [4], что приводит к “нормальному” ( $\nu_{\text{iso}} < \nu_{\text{aniso}}$ ) или “аномальному” ( $\nu_{\text{iso}} > \nu_{\text{aniso}}$ ) расположению колебательных уровней. Эти спектроскопические особенности характерны для систем с сильными межчастичными взаимодействиями (полярных жидкостей [5–8], ионных растворов [9, 10] и солевых расплавов [11, 12]).

Исследование процессов с участием гидридов элементов VA группы 3-го и 4-го периодов в газовой и жидкой фазах (например, при синтезе полупроводниковых структур типа  $\text{A}_3\text{B}_5$ ) требует знания ряда физико-химических свойств этих соединений, связанных с характером связей X–H (X = P, As), спецификой их колебаний, структурными особенностями и динамическими характери-

сти в условиях заметных межчастичных взаимодействий. Колебательные спектры этих гидридов наиболее подробно изучены в газовой фазе [13, 14]. В [15, 16] нами исследовались ИК-спектры  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  в жидкой фазе и растворах сжиженных Ag и Kг, однако, достаточного внимания изучению зависимости параметров контуров полос в спектрах жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  от температуры уделено не было. Что касается упомянутых спектроскопических аномалий, то никаких попыток их обсуждения для жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  не предпринималось.

Данная работа посвящена исследованию параметров контуров линий основных колебаний и динамики жидких фосфина и арсина в широкой области температур, а также изучению аномалий в колебательных спектрах  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$ , в частности несовпадений  $\nu_{\text{iso}}$  и  $\nu_{\text{aniso}}$  для линии  $\nu_2(A_1)$  в спектрах КР этих молекул. Выбор данной линии связан с тем, что в ИК- и КР-спектрах жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  линии валентных колебаний  $\nu_1(A_1)$  и  $\nu_3(E)$  полностью перекрываются, тогда как максимумы линий деформационных колебаний  $\nu_2(A_1)$  и  $\nu_4(E)$  различаются на  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, более высокая степень деполаризации линий деформационных колебаний в спектрах КР жидких систем (например, для  $\nu_1(\Sigma^+)$  тиоцианат-иона в водных растворах  $\rho \sim 0.45$  [4], а для  $\nu_2(A_1)$  жидких фосфина и арсина  $\rho \sim 0.26$  и  $0.37$  соответственно) делает более определенными вычисления  $I_{\text{iso}}$  по сравнению с сильнополяризованными линиями, соответствующими полносимметричным валентным колебаниям.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры жидких гидридов в диапазоне 400–4000  $\text{см}^{-1}$  получали с помощью ИК-спектрофотометра “Specord-M80” при ширине щелей  $\sim 1.3 \text{ см}^{-1}$ . Калибровку шкалы волновых чисел спектрофотометра проводили по спектрам  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  [17]. В диапазоне 1200–700  $\text{см}^{-1}$  спектр исправляли на отрицательные световые потоки [18], а значения полуширин ИК-полос – на конечную ширину щели [19]. При изучении спектров гидридов в области основных колебаний при  $T = 180\text{--}300 \text{ K}$  использовали криостаты с толщиной слоя 7–30  $\mu\text{м}$  [20].

Спектры КР регистрировали с помощью КР-спектрометра “Jabin-Ivon-640” в стандартной  $90^\circ$ -геометрии освещения. Спектральную ширину щелей спектрометра поддерживали постоянной, равной  $1.8 \text{ см}^{-1}$ . Источником возбуждения служил  $\text{Ar}^+$ -лазер ЛГН-503 мощностью 0.5 Вт с линией 488 нм. Поскольку эффекты несовпадения  $\nu_{\text{iso}}$  и  $\nu_{\text{aniso}}$  в спектрах КР  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  ожидалось небольшими, для каждого гидрида при определенной температуре проводили несколько записей VV- и VH-спектров. Условия поляризации перед каждой записью изменяли случайным образом. Образцы помещали в специально разработанный криостат, позволявший варьировать температуру жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  в диапазоне 180–300 К с точностью  $\pm 1 \text{ K}$ . В качестве образцов использовали гидриды с содержанием примесей, соответствующим паспортам образцов Выставки-коллекции высокочистых веществ [21].

Математическую обработку спектров КР, которая заключалась в разложении сложных спектров на элементарные составляющие, определении их максимумов и полуширин, вычисления временных корреляционных функций (ВКФ), а также нахождении изотропного контура ( $I_{\text{iso}}(\nu) = I_{\text{VV}}(\nu) - (4/3)I_{\text{VH}}(\nu)$ ,  $I_{\text{aniso}}(\nu) = I_{\text{VH}}(\nu)$ ) линии  $\nu_2$  осуществляли с помощью специализированных программ [22].

Точность определения максимумов линий и их полуширин в ИК- и КР-спектрах составляла  $\leq 1.5$  и  $1.0 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Погрешность аппроксимации экспериментальных контуров линий в колебательных спектрах при каждой конкретной температуре жидких гидридов была не хуже 3%, а погрешность определения максимумов элементарных составляющих и их полуширин составила  $1.0 \text{ см}^{-1}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Колебательные спектры  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  в жидком состоянии

В табл. 1 приведены основные параметры колебательных полос жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  при различных температурах. Из данных табл. 1 следует, что температурные зависимости параметров контуров линий в спектрах жидких гидридов существенно различаются. В ИК-спектре  $\text{PH}_3$  эта зависимость главным образом проявляется в виде низко- ( $9 \text{ см}^{-1}$ ) и высокочастотного ( $11 \text{ см}^{-1}$ ) сдвигов полос  $\nu_2$  и  $\nu_4$  при незначительных изменениях их интенсивностей. В отличие от  $\text{PH}_3$ , понижение температуры  $\text{AsH}_3$  приводит к заметному низкочастотному сдвигу ( $11 \text{ см}^{-1}$ ) полосы валентных колебаний  $\nu_{1,3}$ . Частота полос  $\nu_2$  и  $\nu_4$  остается практически неизменной, величина  $A(\nu_2)$  увеличивается в  $\sim 1.5$  раза, а  $A(\nu_4)$  уменьшается на 25%. Анализ полученных ИК-спектров показал, что в контурах полос жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  при высоких ( $T = 290\text{--}250 \text{ K}$ ) температурах присутствуют следы *P*- и *R*-ветвей. Уменьшение температуры гидридов приводит к коллапсу вращательной структуры, и при  $T \leq 200 \text{ K}$  форма ИК-полос приближается к лоренцевой. На основе экспериментально полученных полуширин полос  $\nu_2$  и  $\nu_4$  для жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  была определена величина времени корреляции углового момента  $\tau_{\text{rot}} \cong 0.2 \text{ пс}$  ( $T = 180 \text{ K}$ ). Оценки энтальпии межмолекулярных взаимодействий в жидких гидридах дают  $\Delta H_{298} = -0.1 \text{ ккал/моль}$

**Таблица 1.** Зависимость частот ( $\nu_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интегральных коэффициентов поглощения ( $A \times 10^8$ ,  $\text{см}^2 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) основных полос в колебательных спектрах жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  от температуры

T, K	ИК						КР		
	$\nu_{1,3}$	A	$\nu_2$	A	$\nu_4$	A	$\nu_{1,3}$	$\nu_2$	$\nu_4$
<b><math>\text{PH}_3</math></b>									
290	2314	72	999	11.3	1091	12.7	2307	974	1117
269	2314	72	999	10.6	1100	13.4	2306	975	1115
240	2314	73	997	10.3	1100	13.7	2306	977	1114
222	2313	74	995	10.2	1101	13.8	2305	978	1115
181	2312	75	990	10.0	1102	14.0	2304	981	1110
<b><math>\text{AsH}_3</math></b>									
295	2115	128	906	10.8	976	16.1	2096	898	989
267	2113	134	903	13.7	977	13.3	2095	901	990
241	2109	125	906	14.0	978	13.2	2095	905	989
221	2107	121	905	14.7	976	13.3	2094	908	986
182	2104	118	904	15.5	977	13.5	2093	910	985

Примечание. Приведены значения частот линий в VV-спектрах (КР).

**Таблица 2.** Значения частоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), полуширины ( $\Gamma$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), несовпадения максимумов ( $\delta\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) линии  $\nu_2(A_1)$  в изотропном и анизотропном спектрах КР жидких гидридов и времен колебательной ( $\tau_V$ , пс) и ориентационной ( $\tau_R$ , пс) релаксаций  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  при различных температурах

$T, \text{K}$	$\nu_{\text{iso}}$	$\Gamma_{\text{iso}}$	$\nu_{\text{aniso}}$	$\Gamma_{\text{aniso}}$	$\delta\nu$	$\tau_V$	$\tau_R$
$\text{PH}_3$							
290	974.4	18.3	974.7	22.2	0.3	$1.15 \pm 0.10$	$3.25 \pm 0.20$
269	975.7	17.0	976.1	18.9	0.4	$1.30 \pm 0.10$	$4.72 \pm 0.15$
240	977.6	16.2	978.5	17.8	0.9	$1.41 \pm 0.07$	$6.10 \pm 0.12$
222	980.1	15.7	981.4	17.2	1.3	$1.40 \pm 0.05$	$6.47 \pm 0.10$
181	981.8	15.2	983.6	16.5	1.8	$1.48 \pm 0.05$	$7.42 \pm 0.10$
$\text{AsH}_3$							
295	899.9	18.1	900.1	30.9	$\approx 0.2$	$1.55 \pm 0.10$	$0.40 \pm 0.15$
267	903.2	17.1	902.3	26.7	-0.9	$1.31 \pm 0.07$	$0.68 \pm 0.12$
241	906.1	16.9	902.8	23.8	-3.3	$1.21 \pm 0.06$	$1.50 \pm 0.12$
221	908.7	15.0	904.6	17.3	-4.1	$1.32 \pm 0.05$	$3.05 \pm 0.10$
182	911.8	14.6	906.2	15.9	-4.7	$1.44 \pm 0.05$	$4.75 \pm 0.10$

( $\text{PH}_3$ ) и  $\Delta H_{298} = 0$  ( $\text{AsH}_3$ ). В спектрах КР максимумы линии  $\nu_{1,3}$   $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  с понижением температуры практически не изменяются. Линия  $\nu_2$   $\text{PH}_3$  испытывает высокочастотный ( $7 \text{ см}^{-1}$ ) сдвиг, тогда как максимум линии  $\nu_4$  сдвигается в низкочастотную область на  $7 \text{ см}^{-1}$ . В КР-спектре  $\text{AsH}_3$  тенденция высокочастотного сдвига линии  $\nu_2$  с понижением температуры усиливается ( $12 \text{ см}^{-1}$ ), а линия  $\nu_4$  испытывает сдвиг ( $4 \text{ см}^{-1}$ ) в область низких частот.

Различия в спектральных параметрах  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$ , по-видимому, связаны с различием в характере межмолекулярных взаимодействий в этих жидкостях. Среди жидких гидридов элементов VA группы наличие специфических межмолекулярных взаимодействий не вызывает сомнения только для  $\text{NH}_3$  [15]. Согласно представлениям, развитым в [23], наблюдаемые в ИК-спектрах  $\text{NH}_3$  значительный низкочастотный сдвиг ( $\geq 40 \text{ см}^{-1}$ ) полосы  $\nu_{1,3}$  при переходе газ-жидкость, рост величины  $A(\nu_{1,3})$  по мере понижения температуры жидкого  $\text{NH}_3$ , сдвиг максимумов полос  $\nu_2$  и  $\nu_4$  в область высоких частот при практически постоянных  $A(\nu_2)$  и  $A(\nu_4)$ , а также обнаруженный в спектре КР жидкого  $\text{NH}_3$  [24] заметный коротковолновый сдвиг линии  $\nu_2$  ( $24 \text{ см}^{-1}$ ) при изменении температуры от 298 до 202 К характерны для систем с водородной связью. В пользу образования в  $\text{NH}_3$  достаточно прочных ассоциатов с Н-связью свидетельствуют проведенные в [15] оценки энтальпии межмолекулярных взаимодействий ( $\Delta H_{298} = -1.7 \text{ ккал/моль}$ ), а также результаты расчетов ab initio [25].

Переход от  $\text{NH}_3$  к  $\text{AsH}_3$  должен сопровождаться уменьшением склонности молекул к образованию Н-связанных ассоциатов за счет уменьшения электроотрицательности гидридообразующего элемента. В то же время в этом ряду по известным причинам (например, вследствие увеличения поляризуемости [26]) может увеличиваться энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия. Сравнительный анализ данных табл. 1, а также полученных в [23–25] позволяет предполагать, что среди жидких гидридов элементов VA группы наибольшей склонностью к самоассоциации по механизму образования Н-связей обладает  $\text{NH}_3$ . В  $\text{PH}_3$  специфические взаимодействия существенно слабее, чем в аммиаке. В отличие от  $\text{NH}_3$  и  $\text{PH}_3$ , в жидком  $\text{AsH}_3$  при понижении температуры, на наш взгляд, могут доминировать ван-дер-ваальсовы взаимодействия. В рамках этого предположения несколько неожиданным представляется почти двухкратное увеличение высокочастотного сдвига линии  $\nu_2$  в КР-спектре  $\text{AsH}_3$  по сравнению с аналогичной величиной для  $\text{PH}_3$ . Для получения дополнительной информации о характере межчастичных взаимодействий в жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  нами был изучен контур линии  $\nu_2$  в спектре КР этих молекул.

#### *Динамика молекул $\text{PH}_3$ и $\text{AsH}_3$ в жидком состоянии*

В табл. 2 приведены значения времен колебательной ( $\tau_V$ ) и ориентационной ( $\tau_R$ ) релаксаций молекул  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$ , рассчитанные по контуру линии  $\nu_2$  в спектре КР согласно [22]. Анализ временного хода колебательных и вращательных ВКФ, а также данных табл. 2 показал, что величина  $\tau_V$  слабо зависит от температуры жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  и лежит в пределах 1.2–1.5 пс. В то же время понижение температуры жидких гидридов в диапазоне 295–181 К сопровождается заметным увеличением  $\tau_R$ : от 3.1 до 7.4 пс ( $\text{PH}_3$ ) и от 0.4 до 4.8 пс ( $\text{AsH}_3$ ), причем в случае  $\text{AsH}_3$ , в отличие от  $\text{PH}_3$  и большинства других молекул в жидкой фазе [27], основной вклад в формирование контура линии  $\nu_2$  при температурах, близких к комнатной, вносит процесс вращательной релаксации. Эти факты могут быть связаны с несколькими обстоятельствами.

При высоких температурах молекулы  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  вовлечены в обычное для неассоциированных жидких систем поворотное движение и переориентируются как изолированные кинетические частицы, их движение описывается моделью дебаевского типа [22]. С понижением температуры вращательная способность молекул  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  снижается, что может быть следствием уменьшения числа межчастичных столкновений в единицу времени за счет уменьшения угловой

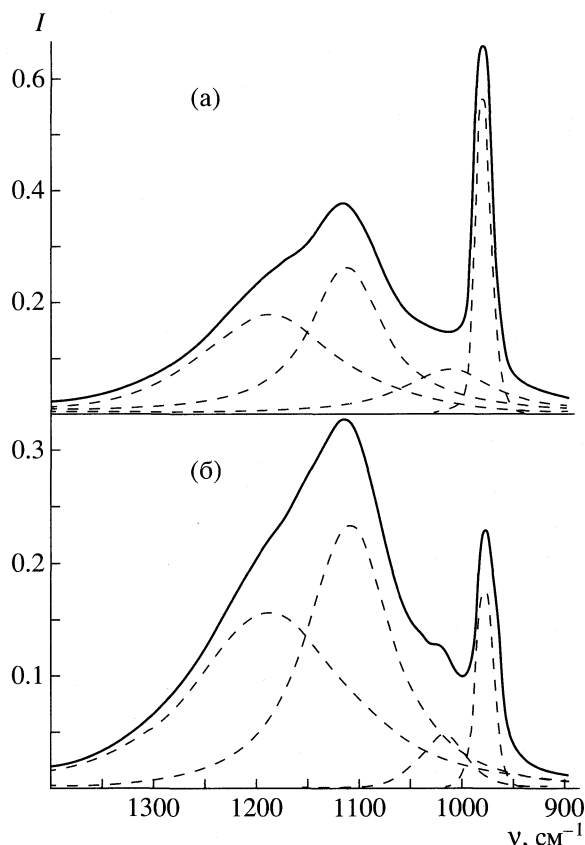
скорости и кинетической энергии молекул, а также усиления межмолекулярных взаимодействий. Одной из наиболее вероятных причин зависимости  $\tau_R$  от температуры гидридов является, на наш взгляд, протекание ассоциативных процессов в этих жидкостях. В жидком  $\text{PH}_3$  наблюдается характерная для систем с водородной связью зависимость  $\tau_R$  от температуры [28], т.е. в этом случае может иметь место образование слабых Н-связанных самоассоциатов с энергией  $\cong -0.1$  ккал/моль. В то же время в жидком  $\text{AsH}_3$  специфические взаимодействия, согласно нашим оценкам, практически отсутствуют, т.е. вероятной причиной аномального изменения  $\tau_R$  в этом случае может быть усиление неспецифического взаимодействия между молекулами арсина. Это предположение представляется нам вполне логичным с учетом увеличения поляризуемости при переходе от фосфина к арсину.

*Эффекты несовпадения  $\nu_{iso}$  и  $\nu_{aniso}$  в спектрах КР жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$*

Для большинства жидкостей величина  $\delta\nu$  не превышает  $1-5 \text{ см}^{-1}$ , хотя известен ряд объектов, в которых она может достигать десятков (вода, метанол [8]), а иногда и сотен (жидкий  $\text{HF}$  [7])  $\text{см}^{-1}$ . Такие аномально большие эффекты несовпадения, как правило, также трактуются в рамках концепции резонансного обмена колебательной энергией [1].

Значения частоты и полуширины линии  $\nu_2$  в изотропном и анизотропном спектрах КР жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  при различных температурах представлены в табл. 2, а контуры линий  $\nu_2$  и  $\nu_4$  в VV- и VH-спектрах  $\text{PH}_3$  приведены на рисунке. Видно, что эти линии имеют сложную структуру, обусловленную самоассоциацией молекул  $\text{PH}_3$ . Такая же ситуация наблюдается в VV- и VH-спектрах  $\text{AsH}_3$ . Из данных табл. 2 следует, что понижение температуры в случае  $\text{PH}_3$  приводит к “нормальному” ( $\nu_{iso} < \nu_{aniso}$ ) эффекту несовпадения с изменением величины  $\delta\nu$  от  $0.3$  до  $1.8 \text{ см}^{-1}$ . В случае  $\text{AsH}_3$ , напротив, наблюдается “аномальный” ( $\nu_{iso} > \nu_{aniso}$ ) эффект несовпадения, при этом изменение температуры арсина практически в том же диапазоне приводит к изменению  $\delta\nu$  от  $0.2$  до  $-4.7 \text{ см}^{-1}$ . В отличие от многих жидких систем, связывать наличие как “нормального”, так и “аномального” эффектов несовпадения в жидких гидридах с проявлением только резонансного обмена колебательной энергией, по-видимому, не совсем правомерно.

Это связано с тем, что несовпадение максимумов линий со сложной структурой в изотропном и анизотропном спектрах кроме резонансного обмена может быть обусловлено различными интенсивностью и степенью деполяризации элемен-



Контурсы линий колебаний  $\nu_2(A_1)$  и  $\nu_4(E)$  в VV- (а) и VH (б) -спектрах  $\text{PH}_3$  ( $T = 290 \text{ K}$ ) и результат их разложения на элементарные составляющие.

тарных составляющих и зависит от концентрации различного типа ассоциатов. При этом, если в большинстве жидкостей резонансный обмен энергией может происходить главным образом между ассоциатами одного типа [8], то в случае жидких гидридов понижение их температуры приводит к смещению равновесия между различными структурными образованиями и, как следствие, к изменению интенсивности и степени деполяризации соответствующих составляющих контура линии  $\nu_2$  в изотропном и анизотропном спектрах КР. Такое утверждение не противоречит представлениям, развитым недавно в [29], и с учетом наличия как “нормального” ( $\text{PH}_3$ ), так и “аномального” ( $\text{AsH}_3$ ) эффектов несовпадения максимумов линии  $\nu_2$  в спектрах КР жидких гидридов свидетельствует в пользу сделанных выше предположений о различном характере межмолекулярных взаимодействий в рассматриваемых жидкостях. Следует отметить, что кроме упомянутых причин, заметный вклад в величину  $\delta\nu$  могут вносить нежесткие внутримолекулярные перегруппировки в ассоциатах типа  $(\text{PH}_3)_2$  и  $(\text{AsH}_3)_2$  [30]. Однако этот вопрос на сегодняшний день остается открытым и требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-34250) и ИНТАС (код проекта № 94-4299).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Linden-Bell R.M.* // *Mol. Phys.* 1977. V. 33. P. 907.
2. *Linden-Bell R.M.* // *Ibid.* 1978. V. 36. P. 1529.
3. *Doge G.* // *Z. Naturforsch.* 1973. B. 28a. S. 919.
4. *Кириллов С.А., Набиев Ш.Ш.* Препринт ИАЭ № 5474/12. М.: ИАЭ, 1992. 11 с.
5. *Yarwood J., James P.L., Doge G., Arudt R.* // *Disc. Farad. Chem. Soc.* 1978. V. 66. P. 252.
6. *Mirone P., Fini G.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 639.
7. *Desbat B., Huong P.V.* // *Ibid.* 1983. V. 78. P. 6377.
8. *Kecki Z.* // *J. Mol. Struct.* 1992. V. 265. № 1–2. P. 1.
9. *James D.V., Frost R.L.* // *Austr. J. Chem.* 1982. V. 35. P. 1793.
10. *Frost R.L., James D.V., Appleby R., Myes R.E.* // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. P. 3840.
11. *Kirillov S.A., Tunega D.* // *Z. Naturforsch.* 1990. B. 45a. S. 145.
12. *Kirillov S.A.* // *J. Mol. Liquids.* 1990. V. 45. P. 7.
13. *Baldassi A., Devy V.M., Rao K.N., Tarrago G.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 81. P. 179.
14. *Di Lonardo G., Fusina L.* // *Ibid.* 1984. V. 104. P. 282.
15. *Сенников П.Г., Ралдугин Д.А., Шкрунин В.А., Тохадзе К.Г.* // *Высокоочищенные вещества.* 1992. № 5–6. С. 107.
16. *Sennikov P.G., Raldugin D.A., Nabiev Sh.Sh. et al.* // *Spectrochim. Acta.* 1996. V. 52A. P. 453.
17. *Воробьев В.Г., Никитин В.А.* // *Опт.-мех. пром-сть.* 1974. № 5. С. 60.
18. *Степанов Б.И.* Основы спектроскопии отрицательных ветровых потоков. Минск: Изд-во АН БССР, 1961. 442 с.
19. *Сеишарди К.С., Джонс Р.Н.* // *Успехи физ. наук.* 1965. Т. 85. С. 87.
20. *Шкрунин В.А., Ефимычев Л.А., Сенников П.Г., Тохадзе К.Г.* // *Высокоочищенные вещества.* 1988. № 6. С. 221.
21. *Девятых Г.Г., Крылов В.А., Осипова Л.А., Янников С.В., Волкова Е.Н.* // Там же. 1991. № 4. С. 7.
22. *Nabiev Sh.Sh., Ostroukhova I.I.* // *Spectrochim. Acta.* 1993. V. 49A. P. 153.
23. *Сенников П.Г.* Дис. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород: Институт химии высокоочищенных веществ РАН, 1994. 358 с.
24. *Lemley A., Roberts J., Plovman K., Lagovski J.* // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 77. P. 2185.
25. *Del Bene J.E.* // *J. Comput. Chem.* 1989. V. 10. P. 603.
26. *Морачевский А.Г., Соколов И.Б.* Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987. 188 с.
27. *Rothschild W.G.* Dynamics of Molecular Liquids. N.Y.: Wiley, 1984. 417 p.
28. Молекулярная криоспектроскопия / Под ред. М.О. Буланина. Санкт-Петербург: Изд-во С.-ПбГУ, 1993. 298 с.
29. *Перелыгин И.С., Краузе А.С.* // *Оптика и спектроскопия.* 1996. Т. 81. С. 929.
30. *Стариков В.И., Тютерев В.Г.* Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Изд-во СО РАН, 1997. 230 с.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

### К ТЕОРИИ ДИССИПАТИВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ХРОМОФОРАМИ В БИХРОМОФОРНОЙ МОЛЕКУЛЕ

© 1999 г. В. А. Морозов

*Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва*

Поступила в редакцию 15.09.98 г.

Приведено квантово-электродинамическое описание радиационного диссипативного взаимодействия между хромофорами бихромофорных молекул, демонстрирующее обоснованность употребления тех молекулярных констант (выводимых из общих выражений для комплексных недиагональных элементов матрицы радиационного затухания возбужденных состояний хромофоров), которые используются при описании наблюдаемых временных зависимостей величин, отражающих динамику заселенности уровней возбуждения хромофоров молекулы в ходе излучения ею фотона флуоресценции. Приведена классическая модель из двух связанных радиационным диссипативным взаимодействием осцилляторов, динамика которой передает особенности упомянутой динамики молекулы, обусловленные таким взаимодействием, и модель классических осцилляторов с иным видом диссипативного взаимодействия, обусловленного, по-видимому, механическим трением осцилляторов. Предложено рассматривать этот вид взаимодействия как классический аналог диссипативного взаимодействия между хромофорами молекулы “через промежуточные химические связи”, в то время как радиационное диссипативное взаимодействие относить к взаимодействию, осуществляющемуся “через пространство” между хромофорами. Сделан вывод, что указанные различные диссипативные взаимодействия между хромофорами молекулы приводят в общем случае к значительно различающимся особенностям динамики заселенности их фотовозбужденных состояний.

Для описания многих физических и химических свойств сложных молекул с успехом используется модель замкнутой системы, состоящей из нескольких динамических электронных подсистем с дискретным энергетическим спектром и нескольких диссипативных подсистем с непрерывным энергетическим спектром. Этой системе приписывают взаимодействия между подсистемами, в результате действия которых происходят различного рода перераспределения энергии их возбуждения, или, на языке квантовой теории, изменения заселенности различных состояний подсистем. Это могут быть обратимые, периодические (“когерентные”) изменения во времени и необратимые, отражающие затухание соответствующих состояний со временем, или, другими словами, диссипацию энергии динамической системы. Обратимый периодический обмен энергией возбуждения между динамическими подсистемами при классическом описании рассматривается как результат действия силы, обусловленной жесткой (“динамической”) связью между ними, а диссипация энергии динамической системы в процессе ее упругих колебаний – как результат действия сил трения, препятствующих силе, приводящей к собственным упругим колебаниям динамической системы. Известны и достаточно хорошо изучены силы трения разного рода, для объяснения механизма действия которых используют различные подходы (см., например, в [1]).

В общей системе, содержащей одну динамическую подсистему и взаимодействующую с ней

диссипативную подсистему (или несколько диссипативных подсистем), трение приводит к плавному затуханию колебаний (уменьшению энергии) первоначально возбужденной динамической подсистемы. Однако, если система содержит несколько динамических подсистем, взаимодействующих с одной и той же диссипативной подсистемой (или несколькими такими подсистемами), в процессе диссипации энергии возбуждения первоначально более возбужденной динамической подсистемы возможна передача части этой энергии первоначально менее возбужденной динамической подсистеме (“импульс возбуждения”, или, на квантовом языке, “импульс заселенности”), возможно и резкое уменьшение энергии первоначально менее возбужденной подсистемы до нуля с последующим нарастанием до некоторого максимума и дальнейшим плавным асимптотическим спаданием до нуля (см. в [2]).

Взаимодействие динамических подсистем в процессе диссипации их энергии возбуждения, приводящее к отмеченным выше необратимым перераспределениям энергии между ними, в [2] предложено называть диссипативным, в отличие от динамического взаимодействия, которое приводит к периодическому, обратимому обмену энергией возбуждения между динамическими подсистемами.

К настоящему времени установлено, что в самых разных системах диссипативное взаимодействие оказывает существенное влияние на различные их свойства. Это, например, система из двух

механических осцилляторов, связанных амортизатором (“общим трением” по [3]), система из мод поля резонатора, взаимодействующих за счет связи с его стенками (“взаимное сопротивление резонатора” по [4]), атомы или молекулы с недиагональным распадом их возбужденных состояний (с недиагональной матрицей затухания – см., например, [5] и приведенную там литературу). Достигнуты определенные успехи в понимании физического смысла происхождения некоторых видов диссипативных взаимодействий в отмеченных системах, особенностей перераспределения их энергии возбуждения и механизма влияния этих взаимодействий, например, на спектральные и спектрально-временные свойства атомов и молекул [2, 6].

Остается, однако, в этой области исследований еще много нерешенных вопросов как технического, так и концептуального характера. Одним из главных можно считать вопрос о выборе и способе учета того или иного вида трения в данной системе. Например, при электродинамическом описании диссипативных взаимодействий хромофоров в молекулах учитывается радиационное трение оптических электронов хромофоров с полем излучения соседних хромофоров (обратная реакция поля излучения электрона на соседний электрон). Таким образом, радиационное диссипативное взаимодействие отражает взаимодействие хромофоров молекулы “через пространство” между ними. Существуют, однако, трения другого вида, которые, вообще говоря, могут приводить к другим диссипативным взаимодействиям. Например, трение, которое обусловлено взаимодействием оптических электронов хромофоров с полем фоонов, образуемым колебаниями атомов молекулы. Этот вид трения может быть причиной диссипативного взаимодействия между хромофорами молекулы, осуществляющегося “через соединяющие их химические связи” и отличающегося по своим характеристикам от радиационного диссипативного взаимодействия “через пространство”. Есть основания полагать, что такого рода диссипативное взаимодействие подобно тому, которое имеет место в механической системе связанных амортизатором осцилляторов, рассмотренной в работе [3].

Один из возможных путей достижения прогресса в теоретическом изучении многих физических явлений – сопоставление их описаний на языке классической и квантовой теорий. Оно развивает физическую интуицию в рассматриваемой области явлений и часто позволяет совершенствовать соответствующий формализм. Например, по совпадению результатов таких описаний представляется возможным выбрать оптимальный формализм для теоретического изучения рассматриваемых процессов. Еще больший интерес с принципиальной точки зрения представляют различия результатов таких сопоставлений. Эти различия стимулируют формирование более глу-

боких, а зачастую и новых представлений о природе рассматриваемых явлений, что может облегчить построение более совершенной теории.

В настоящей работе проведено сравнение двух простейших описаний диссипативного взаимодействия между хромофорами бихромофорной молекулы, осуществляемого за счет радиационного трения оптического электрона хромофора с полем излучения электрона соседнего хромофора. Одно из этих описаний использует формализм квантовой, а другое – классической электродинамики. Данные описания будут также сопоставлены с описанием диссипативного взаимодействия двух связанных амортизатором механических осцилляторов.

Однако для такого сопоставления необходимо иметь более детальное по сравнению с известными из литературы квантово-электродинамическое описание радиационного диссипативного взаимодействия. Необходимость этого обусловлена тем, что в классической теории диссипативные взаимодействия характеризуются феноменологическими или полуфеноменологическими постоянными, имеющими определенный физический смысл коэффициентов “взаимного трения” динамических подсистем, тогда как в квантовой электродинамике учет радиационного диссипативного взаимодействия приводит к появлению недиагональных элементов матрицы затухания возбужденных состояний динамических подсистем. Эти элементы получаются в результате решения соответствующего уравнения Шредингера и (будучи пропорциональными произведениям отличных друг от друга недиагональных матричных элементов оператора дипольного момента молекулы по волновым функциям хромофоров и поля излучения) определяются с точностью до постоянных “фазовых множителей” вследствие того, что волновые функции стационарных состояний системы определены с точностью до “фазовых множителей” вида  $e^{i\varphi}$ , где  $\varphi$  – произвольная, постоянная “начальная фаза” временных эволюций волновой функции. Учет этих множителей, конечно, не влияет на окончательные выражения для определяемых на опыте характеристик молекулы и поля излучения (справедливость данного утверждения для выражений, описывающих спектральные характеристики вторичного излучения молекул и содержащих недиагональные элементы матрицы затухания состояний их хромофоров, отмечается в [7]), поэтому во всех предыдущих работах они не учитывались, т.е. фактически с самого начала расчетов полагались равными единице.

Справедливость такого предположения очевидна, например, когда рассматривают (как в работе [8]) выражение для скорости переноса энергии фотовозбуждени между хромофорами, определяемой как квадрат модуля величины, в точности совпадающей с приводимой ниже вели-

чиной  $\gamma_{m,k}$  (см. ниже формулу (2)). Однако выражения, отражающие внутримолекулярную динамику при диссипативном взаимодействии между хромофорами (например, полученные в [2] выражения для определяемой экспериментально временной зависимости анизотропии флуоресценции рассматриваемых молекул), выглядят так, что утверждение об их независимости от постоянных фазовых множителей волновых функций системы является нетривиальным. Например, эти выражения содержат слагаемые, пропорциональные  $\exp(-\tilde{\gamma}t)$ , где под величиной  $\tilde{\gamma}$  подразумевается недиагональный элемент матрицы затухания возбужденных состояний хромофоров, взятый при нулевых значениях начальных фаз волновых функций системы. На самом же деле указанная величина, которую можно определить из опытных данных, конечно, вообще не зависит от постоянных фазовых множителей волновых функций, однако (что очень важно) она не является модулем комплексного выражения для недиагонального элемента матрицы затухания и может иметь как положительные, так и отрицательные значения (см. ниже). Только учитывая это, величину  $\tilde{\gamma}$  можно сопоставлять с соответствующими характеристиками динамических подсистем, описываемых классической теорией.

Итак, прежде всего получим выражения, характеризующие внутримолекулярную динамику бихромофорной молекулы при радиационном диссипативном взаимодействии ее хромофоров при учете произвольных постоянных фазовых множителей волновых функций, которые обозначим для "первого" и соответственно "второго" хромофоров как  $\exp(i\delta_n)$  и  $\exp(i\chi_n)$ , где  $n = 0, 1$  для волновых функций основного и соответственно возбужденного состояния этих двухуровневых хромофоров; для волновых функций поля без фотонов – как  $\exp(i\eta_0)$ , а поля, содержащего фотон облучения  $\lambda$  или фотон флуоресценции  $\sigma$ , – как  $\exp(i\eta_\lambda)$  и  $\exp(i\eta_\sigma)$ . Будем полагать, что в отношении строения молекулы и условий ее возбуждения выполняются все предположения, принятые в работе [2].

Амплитуда  $b_{10}(t)$  вероятности фотовозбуждения первого хромофора (первый индекс у буквы  $b$  характеризует возбужденное состояние первого хромофора с энергией  $E_e$ , второй – состояние невозбужденного второго хромофора) без учета постоянных фазовых множителей волновых функций, согласно [2, 5], для  $t > 0$  может быть записана в виде

$$b_{10}(t) = \int \frac{(E - E_e + i\hbar\gamma)A_1 - i\hbar\gamma_{10,01}A_2}{(E - E_e + i\hbar\gamma)^2 + \hbar^2\gamma_{10,01}\gamma_{01,10}} \times \exp[i(E_e - E)t/\hbar] dE, \quad (1)$$

где

$$\gamma_{m,k} \equiv i\hbar^{-1} \sum \langle m|V|\sigma 00\rangle \langle \sigma 00|V|k\rangle \zeta(E_e - E_{\sigma 0}); \quad (2)$$

$$m, k = 10, 01; \quad \gamma = \gamma_{m,k} \text{ при } m = k.$$

Аналогичное выражение для  $b_{01}(t)$  получается из (1) заменой  $10 \rightleftharpoons 01$  и  $2 \rightleftharpoons 1$ .

В (2)  $V$  – оператор дипольного взаимодействия молекулы с полем излучения;  $A_1(A_2)$  – см. [2] – пропорциональны матричному элементу  $\langle 10|\mathbf{d}_1|00\rangle$  векторного оператора  $\mathbf{d}_1$  дипольного момента первого (второго) хромофора. Таким образом, при учете принятых выше постоянных фазовых множителей волновых функций системы величина  $A_1$  в (1) имеет множитель  $\exp(i\eta_{\lambda 0} - i\delta_{10})$ , где  $\eta_{\lambda 0} = \eta_\lambda - \eta_0$  и  $\delta_{10} = \delta_1 - \delta_0$ ; величина  $A_2$  имеет множитель  $\exp(i\eta_{\lambda 0} - i\chi_{10})$ ;  $\gamma_{10,01}$  имеет множитель  $\exp(i\chi_{10} - i\delta_{10})$ , а  $\gamma_{01,10}$  – множитель  $\exp(i\delta_{10} - i\chi_{10})$ . Учитывая это и используя обозначения, употреблявшиеся в [2], запишем  $\gamma_{10,01} \equiv (\tilde{\gamma} + iW)\exp(i\chi_{10} - i\delta_{10})$ ; тогда  $\gamma_{01,10} \equiv (\tilde{\gamma} + iW)\exp(-i\chi_{10} + i\delta_{10})$ . Важно отметить, что  $\gamma_{m,k}$  и  $\gamma_{k,m}$  не являются комплексно-сопряженными величинами и не зависят от постоянных фазовых множителей волновых функций системы вещественные величины  $\tilde{\gamma}$  и  $W$  могут иметь как положительное, так и отрицательное значения (см. ниже).

Как уже отмечалось, в предыдущих работах полагалось, что все постоянные фазовые множители волновых функций системы равны единице. При этом условии имеем  $\gamma_{10,01} = \gamma_{01,10}$  (см. (1) в [2]).

С учетом приведенного выше величина  $\gamma_{10,01}$   $\gamma_{01,10}$ , входящая в знаменатель подынтегрального выражения (1), равна  $(\gamma + iW)^2$ , т.е. не зависит от фазовых множителей. Ограничиваясь решением поставленной в настоящей работе задачи, будем полагать, что  $W = 0$  (отсутствие радиационного динамического взаимодействия между хромофорами). Тогда при учете принятых выше обозначений, а также допущений и предположений, принятых в [2], после интегрирования выражения (1) получаем

$$b_{10}(t) = 2^{-1}[(\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2)\exp(-\tilde{\gamma}t) + (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2)\exp(\tilde{\gamma}t)] \exp(-\gamma t + i\eta_{\lambda 0} - i\delta_{10}), \quad (3)$$

$$b_{01}(t) = 2^{-1}[(\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2)\exp(-\tilde{\gamma}t) - (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2)\exp(\tilde{\gamma}t)] \exp(-\gamma t + i\eta_{\lambda 0} - i\chi_{10}), \quad (4)$$

где  $\alpha_1$  – угол между вектором  $\mathbf{d}_1$  диполя перехода первого хромофора из основного электронного состояния в возбужденное и осью  $x$  (точнее, матричным элементом  $\langle 10|\mathbf{d}_1|00\rangle$  векторного оператора  $\mathbf{d}_1$  без учета начальных фаз волновых функций системы);  $\alpha_2$  – угол между вектором диполя



перехода второго хромофора  $\mathbf{d}_2$  и осью  $x$ , так что  $\cos \alpha_1 = \sin \theta_1 \cos \varphi_1$  и  $\cos \alpha_2 = \sin \theta_2 \cos \varphi_2$ , где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – углы, образуемые векторами  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$  с осью  $z$ ;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – углы, образуемые проекциями векторов  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$  на плоскость  $xy$  с осью  $x$ ;  $\hbar \omega_e \equiv E_e$  – энергия учитываемого возбужденного состояния хромофора (напомним, что хромофоры идентичны по строению и поле импульса облучения поляризовано по оси  $x$ ). Здесь используется нормировка, при которой выполняются равенства

$$|b_{10}(t=0)|^2 = \cos^2 \alpha_1 \quad \text{и} \quad |b_{01}(t=0)|^2 = \cos^2 \alpha_2. \quad (5)$$

Динамика, например, заселенности фотовозбужденных уровней рассматриваемой молекулы определяется функцией  $P_1(t) = |b_{10}(t)|^2$  для первого хромофора и  $P_2(t) = |b_{01}(t)|^2$  для второго хромофора. Как следует из полученных выражений (3) и (4), значения этих функций не зависят от постоянных фазовых множителей волновых функций системы. Используя приведенные выше соотношения, нетрудно также показать, что и выражение  $r(t)$  для измеряемой на опыте временной зависимости анизотропии флуоресценции рассматриваемых молекул не зависит от начальных фаз волновых функций системы.

Таким образом, измеряемой на опыте величиной, характеризующей особенности динамики изучаемых систем, обусловленной диссипативным радиационным взаимодействием, является та реальная часть недиагональных элементов матрицы затухания (2), которая не зависит от постоянных произвольных фазовых множителей волновых функций системы. При этом она не является модулем комплексных недиагональных элементов матрицы затухания, полученных с учетом фазовых множителей волновых функций.

Явный вид выражения для  $\tilde{\gamma}$  как функции углов, определяющих ориентацию в пространстве векторов  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$ , и расстояния  $R$  между центрами тяжести хромофоров, в которых расположены начала этих векторов, приведен, например, в [9]:

$$\tilde{\gamma} = 3\gamma \{ a \sin(kR)/kR + b [ \cos(kR)/(kR)^2 - \sin(kR)/(kR)^3 ] \} / 2, \quad (6)$$

где  $\gamma = 2\omega_e^3 d_n^2 / 3\hbar c^3$  – константа, характеризующая скорость радиационного экспоненциального распада возбужденного электронного состояния изолированного хромофора,  $a = \cos \alpha - \cos \theta_1 \cos \theta_2$ ,  $b = \cos \alpha - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2$ ;  $\alpha$  – угол между векторами  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$ ;  $\cos \alpha = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$ ,  $k = 2\pi/\lambda = \omega_e/c$ .

Как следует из выражения (6), в зависимости от взаимного расположения хромофоров величина  $\tilde{\gamma}$  может принимать как положительные, так и отрицательные значения. При этом  $|\tilde{\gamma}(\theta_1, \theta_2, \varphi_1,$

$\varphi_2, kR)| \leq \gamma$  (в пределе  $kR \rightarrow 0$  имеем  $\tilde{\gamma} = \gamma \cos \alpha$ ). Если ограничиться рассмотрением молекул, для которых  $kR < \pi/2$ , то знак  $\tilde{\gamma}$  определится знаком  $\cos \alpha$ . С учетом приведенного выше для таких молекул, как легко заключить, анализируя выражения (3), (4), динамика заселенности их уровней энергии при радиационном возбуждении не зависит от знака  $\tilde{\gamma}$ , т.е. от знаков векторов  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$ , что приводит к независимости анизотропии флуоресценции от знака  $\tilde{\gamma}$  (см. выражение (1) в [6] или выражение (9) в [2]).

Заканчивая квантово-электродинамическое описание радиационного диссипативного взаимодействия хромофоров в бихромофорных молекулах, отметим, что, как нетрудно показать, выражения (3), (4) могут формально рассматриваться как решение системы уравнений

$$\begin{aligned} \dot{b}_{10} + \gamma b_{10} + \gamma_{10,01} b_{01} &= 0, \\ \dot{b}_{01} + \gamma b_{01} + \gamma_{01,10} b_{10} &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

с соответствующими начальными условиями.

В частном случае параллельных векторов  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$  (т.е. при  $\cos \alpha = 1$ ) и нулевых значениях начальных фаз эволюции волновых функций эта система уравнений в [4] рассматривается как следствие квантового кинетического уравнения, описывающего поведение двух динамических двухуровневых подсистем, взаимодействующих с общей динамической подсистемой – полем излучения. При этом в [4] отмечается, что сила связи между динамическими подсистемами (соответствующая диссипативному взаимодействию между ними) определяется силой радиационного трения одной динамической подсистемы в поле соседней.

Классической системой, динамика которой отражает существенные черты рассмотренной выше динамики бихромофорной молекулы, является, как нетрудно убедиться (см. ниже), система связанных одномерных классических заряженных осцилляторов, отклонения от положений равновесия которых  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  как функции времени описываются следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{r}}_1 + 2\gamma \dot{\mathbf{r}}_1 + 2\gamma \dot{\mathbf{r}}_2 + \omega_e^2 \mathbf{r}_1 &= 0, \\ \ddot{\mathbf{r}}_2 + 2\gamma \dot{\mathbf{r}}_2 + 2\gamma \dot{\mathbf{r}}_1 + \omega_e^2 \mathbf{r}_2 &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь для константы радиационного затухания сохранено обозначение  $\gamma$  и подразумевается, что соотношение между этой константой и используемой в (8) константой  $\tilde{\gamma}$  радиационного диссипативного взаимодействия осцилляторов выражается формулой (6).

Рассмотрим поведение  $x$ -компонент векторов  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ , которые обозначим  $x_1, x_2$ . Если при  $t = 0$  смещение первого осциллятора по оси  $x$  было  $x_{10}$ , а второго –  $x_{20}$  и их скорости были равны нулю, тог-



да решение уравнение (8) при  $\omega_e \gg \gamma$ ,  $|\tilde{\gamma}|$  с достаточной для наших целей точностью имеет вид

$$x_{1,2}(t) = 2^{-1} \exp(-\gamma t) [(x_{10} + x_{20}) \times \exp(-\tilde{\gamma} t) \pm (x_{10} - x_{20}) \exp(\tilde{\gamma} t)] \cos \omega_e t. \quad (9)$$

Знак “+” перед вторым слагаемым в квадратной скобке соответствует функции  $x_1(t)$ , а знак “-” – функции  $x_2(t)$ .

Как видно из выражения (9), медленно меняющиеся со временем (по сравнению с функцией  $\cos \omega_e t$ ) амплитуды  $B_{1,2}(t)$  колебаний осцилляторов, определяемые из выражения  $x_{1,2}(t) = 2 \operatorname{Re}[B_{1,2}(t) \exp(-i\omega_e t)]$ , совпадают с полученными квантовыми выражениями (3), (4) без учета фазовых множителей волновых функций, если в (9) положить  $x_{10} = \cos \alpha_1$  и  $x_{20} = \cos \alpha_2$ . Система уравнений для  $B_{1,2}(t)$ , следующая из (8), совпадает с системой уравнений (7), если в ней недиагональные элементы матрицы затухания заменить величиной  $\tilde{\gamma}$ .

Здесь не будут рассматриваться различные следствия, вытекающие из сравнения динамики приведенной классической модели и динамики заселенности уровней фотовозбуждения изучаемых молекул. Имея в виду цель этой работы, остановимся только на одном из них.

Пусть  $x_{10} = x_{20}$ , тогда при  $kR \ll \pi/2$  по (6) имеем  $\tilde{\gamma} \approx \gamma$  и по (9) имеем  $x_1(t) = x_{10} \exp(-2\gamma t) \cos \omega_e t = x_2(t)$ , в то время как для изолированных осцилляторов  $x_1(t) = x_{10} \exp(-\gamma t) \cos \omega_e t = x_2(t)$ . Таким образом, радиационное диссипативное взаимодействие проявляет себя и в том случае, когда положение колеблющихся осцилляторов друг относительно друга не меняется со временем. Отсюда можно заключить, что такое взаимодействие электронов осуществляется “через пространство” между ними и обусловлено трением их с полем излучения, а “механическое” трение непосредственно между ними, которое возникает только при изменении их относительного положения, не учитывается. Известно, однако, что электроны соседних хромофоров во многих молекулах жестко связаны между собой промежуточными химическими связями (см., например, [10]). Для таких молекул есть основание полагать, что взаимодействие оптических электронов хромофоров с полем фононов, образуемых колебаниями атомов молекулы, может приводить к диссипативному взаимодействию такого вида, которое подобно взаимодействию, обусловленному механическим вязким трением. В простейшем случае механических осцилляторов, колеблющихся вдоль оси  $x$ , такое взаимодействие отражается системой уравнений

$$\begin{aligned} \ddot{x}_1 + 2\Gamma(\dot{x}_1 - \dot{x}_2) + \omega_e^2 x_1 &= 0, \\ \ddot{x}_2 + 2\Gamma(\dot{x}_2 - \dot{x}_1) + \omega_e^2 x_2 &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Важно отметить, что введенная здесь феноменологическая константа  $\Gamma > 0$ . Соответствующая (10) система уравнений для  $B_{1,2}(t)$ , которую можно использовать для описания динамики бихромовой молекулы с механическим вязким диссипативным взаимодействием между ее хромофорами, имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{B}_1 + \Gamma(B_1 - B_2) &= 0, \\ \dot{B}_2 + \Gamma(B_2 - B_1) &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Решением системы (10) при нулевых начальных скоростях с достаточной степенью точности будет

$$x_{1,2}(t) = 2^{-1} [x_{10} + x_{20} \pm (x_{10} - x_{20}) \exp(-2\Gamma t)] \cos \omega_e t. \quad (12)$$

Как видно из (10)–(12), диссипативное взаимодействие осцилляторов в такой системе проявляет себя только при изменении со временем расположения осцилляторов друг относительно друга, как и должно быть при их механическом трении. При этом особенности динамики системы, описываемой уравнениями (10), которые обусловлены механическим диссипативным взаимодействием между ее динамическими подсистемами, в общем случае значительно отличаются от особенностей динамики подобной системы с радиационным диссипативным взаимодействием. Рассмотрение иллюстрирующих эти различия конкретных примеров, а также изучение возможности использования уравнений (11) для амплитуд заселенности возбужденных состояний хромофоров и вывод выражения для  $\Gamma$  на основе квантовой теории электрон-фононного взаимодействия предполагается привести в следующих публикациях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33148).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975.
2. Морозов В.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 119.
3. Barker A.S., Hopfield J.J. // Phys. Rev. 1964. V. A135. P. 1732.
4. Файн В.М., Ханин Я.И. Квантовая радиофизика. М.: Советское радио, 1965.
5. Морозов В.А., Гумон Ю.В. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 73. С. 509.
6. Морозов В.А. // Докл. РАН. 1996. Т. 346. С. 60.
7. Морозов В.А. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. С. 1094.
8. Andrews D.L., Sherborn B.S. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 4011.
9. Ficek Z., Tanas R., Kielich S. // Optica Acta. 1986. V. 33. P. 1149.
10. Gudipati M.S. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 9750.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 535.338.41+541.6

**ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ ИНВЕРСИИ  
МОЛЕКУЛ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
В НИЗШИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ**

© 1999 г. И. А. Годунов, А. В. Абраменков, А. В. Кудич

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

Поступила в редакцию 14.10.98 г.

Проведено систематическое определение потенциальных функций инверсии молекул (ПФИ) всех молекул карбонильных соединений, для которых имеются необходимые экспериментальные данные, в низших возбужденных электронных состояниях  $S_1$  и  $T_1$  с использованием различных приближений. В дополнение к использованным ранее модельным потенциалам с барьерами полиномиального и гауссова типов выполнены аналогичные расчеты для барьеров лоренцева типа. На основании анализа полученных результатов выбраны наиболее надежные ПФИ для всех исследованных молекул.

В работе [1] рассмотрен метод определения потенциальных функций инверсии (ПФИ) по экспериментальным данным и возникающие при этом проблемы. Возможности метода проиллюстрированы на отдельных примерах молекул карбонильных соединений в низших возбужденных электронных состояниях. Кроме того, в обзоре [2] были приведены все ПФИ молекул карбонильных соединений в низших возбужденных синглетном ( $S_1$ ) и триплетном ( $T_1$ ) состояниях, найденные к тому времени по экспериментальным данным. Эти ПФИ были определены разными авторами в разных приближениях и их достоверность, а также сравнимость были не очевидны.

В настоящей работе мы предприняли систематическое определение ПФИ для всех молекул карбонильных соединений, для которых имеются необходимые экспериментальные данные (энергии инверсионных уровней и геометрические параметры), в состояниях  $S_1$  и  $T_1$ . С целью сравнения расчеты проводились в различных приближениях, причем особое внимание уделялось устойчивости и согласованности результатов.

В основе процедуры построения ПФИ по экспериментальным уровням энергии лежит численное решение уравнения Шредингера для стандартной одномерной модели инверсии, являющейся частным случаем общей модели колебаний молекулы с большой амплитудой (см., например, [3, 4]). Одномерный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d}{dx} g_{44}(x) \frac{d}{dx} + V(x), \quad (1)$$

где  $x$  – координата инверсии,  $g_{44}$  – диагональный элемент матрицы  $\mathbf{G}$  ( $4 \times 4$ ) в операторе кинетической энергии инверсионного движения и вращения всей молекулы, записанном в импульсном

представлении, а  $V(x)$  – ПФИ. Дальнейшие приближения связаны с различными аппроксимациями функций  $g_{44}(x)$  и  $V(x)$ .

Мы использовали два приближения для  $g_{44}(x)$ : более грубое, пренебрегающее зависимостью от координаты,

$$g_{44}(x) = g_{44}(x_0) = \text{const}, \quad (2)$$

где  $x_0$  отвечает некоторой фиксированной конфигурации молекулы, и более точное, основанное на полиномиальной аппроксимации

$$g_{44}(x) = \sum_{k=0}^n g_{44}^{(k)} x^k. \quad (3)$$

В случае приближения (2) в наших расчетах принято  $x_0 = 0$ , что соответствует плоской конфигурации карбонильной группы. Коэффициенты аппроксимации (3) определялись методом наименьших квадратов по набору значений  $g_{44}(x)$ , рассчитанных при изменении  $x$  в достаточно широком диапазоне. Необходимые для расчета геометрические параметры молекул, имеющиеся в литературе, найдены из эксперимента либо получены путем квантово-механического расчета.

Для представления ПФИ нами были рассмотрены модельные функции общего вида

$$V(x) = \sum_{k=0}^n A_k x^k + F(x), \quad (4)$$

представляющие собой комбинации полиномов с функциями Гаусса  $F(x) = B \exp(-Cx^2)$  или Лоренца  $F(x) = B/(C + x^2)$ , передающими форму потенциального барьера. Возможны также чисто полиномиальные потенциалы ( $F(x) \equiv 0$ ).

Построение ПФИ по экспериментальным данным сводится к варьированию параметров (коэффициентов) функции выбранного типа до достижения наилучшего согласия между результатами расчета с гамильтонианом (1) и экспериментально измеренными уровнями энергии инверсионного колебания. С учетом возможной неоднородности экспериментальных данных в качестве критерия согласия берут взвешенную сумму квадратов отклонений; весовые множители выбирают на основании оценки уровня ошибок эксперимента либо исходя из некоторых априорных соображений.

Вообще говоря, аппроксимации вида (4) при достаточном количестве параметров в состоянии обеспечить необходимую точность для широкого круга потенциалов с одним или двумя минимумами. Однако проблема заключается в том, что объем доступных экспериментальных данных, как правило, весьма ограничен, так что реально можно определить лишь небольшое число параметров. Поэтому особый интерес представляет вопрос о том, какие члены в выражении (4) наиболее физически значимы. Решение этого вопроса тесно связано с дискуссией о форме потенциальных функций, описывающих неплоские молекулярные колебания большой амплитуды, и в частности, о роли кватричных членов (см., например, работы [5–7]). Необходимо также учитывать, что полиномиальные аппроксимации неустойчивы и легко приводят к нефизическому поведению функций (3) и (4) в области больших значений  $x$ . Связанные с этим трудности более подробно рассмотрены в нашей работе [1]; отметим лишь, что наибольшую опасность представляет ситуация, когда коэффициент при старшей степени  $x$  в выражении для кинетической или потенциальной энергии принимает отрицательное значение.

Для практических расчетов были выбраны шесть вариантов модельных потенциалов, содержащих не более трех параметров:

$$V(x) = A_2x^2 + A_4x^4, \quad (5)$$

$$V(x) = A_2x^2 + A_4x^4 + A_6x^6, \quad (6)$$

$$V(x) = A_2x^2 + B \exp(-Cx^2), \quad (7)$$

$$V(x) = A_4x^4 + B \exp(-Cx^2), \quad (8)$$

$$V(x) = A_2x^2 + B/(C + x^2), \quad (9)$$

$$V(x) = A_4x^4 + B/(C + x^2). \quad (10)$$

Во всех этих функциях, за исключением (6), можно выделить две части, одна из которых ответственна за характер поведения внешних ветвей потенциала, а другая – за форму барьера. В наиболее чистом виде такое разделение имеет место в функциях (7)–(10), где внешние ветви имеют ха-

актер гармонического ((7), (9)) или кватричного ((8), (10)) потенциала, а форма барьера является гауссовой ((7), (8)) или лоренцевой ((9), (10)). Поскольку функции Гаусса и Лоренца с ростом  $x$  быстро приближаются к нулю, то их влияние на форму внешних ветвей незначительно. С чисто полиномиальными функциями (5) и (6) ситуация несколько иная, поскольку в них каждый член вносит определенный вклад как в форму барьера, так и в поведение внешних ветвей. Тем не менее, в случае функции (5) можно считать, что барьер описывается преимущественно квадратичным членом ( $A_2 < 0$ ), а внешние ветви – кватричным ( $A_4 > 0$ ), поскольку член с наивысшей степенью  $x$  по мере роста  $x$  становится доминирующим, тогда как при малых значениях  $x$  он, напротив, быстрее приближается к нулю.

Что касается функции (6), то ее поведение в значительной степени зависит от знака коэффициента  $A_6$ . В результате построения ПФИ по экспериментальным данным он чаще всего оказывается отрицательным. Вероятно, это означает, что в реальных инверсионных потенциалах крутизна стенок барьера более высока, чем можно передать с помощью только квадратичного члена, а крутизна на внешних ветвях меньше, чем у кватричного потенциала. Однако отрицательный коэффициент при наивысшей степени  $x$  приводит к тому, что при достаточно больших  $x$  функция становится монотонно убывающей, т.е. на внешних ветвях появляются максимумы, за которыми потенциал уходит к  $-\infty$ . Последствия такого поведения модельного потенциала более подробно рассмотрены в [1]. В тех случаях, когда абсолютная величина  $A_6$  не слишком велика, нефизичный характер потенциальной функции в целом не оказывает большого влияния на рассчитанные вариационным способом нижние уровни энергии, поскольку соответствующие им волновые функции локализованы вблизи равновесных значений  $x$ . В тех же достаточно редких случаях, когда  $A_6 > 0$ , последний член функции (6) играет роль поправки, корректирующей, главным образом, форму внешних ветвей потенциала (увеличивающей их кривизну).

Пока неясно, насколько универсальным является набор функций (5)–(10). В большинстве работ других авторов применялись модельные потенциалы (5) и (7); нам известен единственный пример (молекула  $F_2CO$  в состоянии  $S_1$ ), когда сообщалось об их непригодности [8], причем в этом случае были получены удовлетворительные результаты с функцией (9). Лоренцеву функцию использовали также для описания барьера инверсии в родственной молекуле  $Cl_2CO$  [9], хотя в последнем случае не исключалось применение других типов функций.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Общая схема вычислений изложена в [1]. Инверсионные волновые функции и соответствующие уровни энергии рассчитывались путем диагонализации матрицы гамильтониана (1) в базисе волновых функций гармонического осциллятора. Размер базиса в разных вариантах расчета (в зависимости от высоты барьера и других особенностей потенциала) составлял от 70 до 150 функций. Масса "базисного" осциллятора принималась равной приведенной массе молекулы для рассматриваемого инверсионного колебания; силовая постоянная осциллятора являлась параметром базиса и оптимизировалась в пробных расчетах до достижения наиболее низких собственных значений.

Расчет матричных элементов кинетической энергии и полиномиальной части потенциала проводился по стандартным формулам [10] с учетом замечания в работе [11]. Матричные элементы гауссовой компоненты потенциала рассчитывались по универсальным рекуррентным соотношениям [12], основанным на коммутативности любой функции, зависящей только от координаты, с самой координатой. Однако рекомендованная в [12] схема генерации матрицы по строкам, как оказалось, при больших базисах (если число базисных функций превышает 50) приводит к возникновению численной неустойчивости. Поэтому мы использовали более устойчивую схему с заданием начальных значений на диагонали матрицы. Та же рекуррентная схема была применена и для вычисления матричных элементов лоренцевой компоненты с тем лишь различием, что в случае гауссовой функции для начальных значений существует явная формула, а в случае лоренцевой функции они получались путем численного интегрирования.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При проведении расчетов возникает вопрос о выборе инверсионной координаты. Проблема заключается в том, что рассматриваемая нами одномерная модель базируется на априорном выборе формы инверсионного движения, описываемого изменением единственной переменной  $x$ . В случаях молекул, обладающих достаточно высокой симметрией, таких как  $\text{NH}_3$  или  $\text{H}_2\text{CO}$ , способ определения  $x$  более или менее очевиден. Однако чаще существует несколько принципиально различных вариантов введения координаты, приводящих к разным моделям инверсии и соответственно к существенным различиям в получаемых результатах.

В случае инверсии четырехатомного пирамидального фрагмента обычной практикой является использование координаты

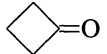
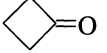
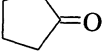
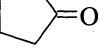
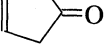
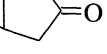
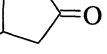
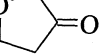
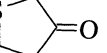
$$x = R\theta, \quad (11)$$

где  $\theta$  – угол выхода одной из связей из плоскости, определяемой двумя остальными связями фрагмента, а  $R$  – длина этой связи. Инверсионное движение рассматривается как поворот связи вокруг перпендикулярной оси, лежащей в плоскости и проходящей через центральный атом фрагмента, причем длины связей и валентный угол между двумя другими связями остаются неизменными. Поскольку реальное движение, безусловно, является коллективным и складывается из перемещений атомов не только данного фрагмента, но и молекулы в целом, то его представление в виде поворота одной связи следует рассматривать лишь как модель, требующую дополнительного обоснования. Вообще говоря, в рамках определения (11) существует принципиальная возможность введения зависимости всех геометрических параметров (длин связей, валентных и двугранных углов) от  $x$ , но для практической реализации этого подхода необходимо иметь точное представление о характере деформации молекулы в процессе инверсии.

Заметим, что в обычной колебательной задаче подобная проблема не возникает: внутренние координаты, используемые при записи исходных уравнений, могут быть выбраны более или менее произвольно, а формы нормальных колебаний, на которые разлагается суммарное колебательное движение, т.е. комбинации отдельных смещений по внутренним координатам, получаются автоматически на основании данных о кинематике и силовом поле молекулы.

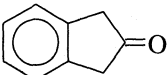
Все расчеты, обсуждаемые в настоящей работе, были выполнены с инверсионной координатой вида (11). Геометрия плоской конфигурации, отвечающей  $x = 0$ , определялась так, чтобы в результате выведения связи из плоскости описанным выше способом получилась известная (экспериментальная или рассчитанная) пирамидальная конфигурация. В зависимости от выбора выводимой связи расхождения в валентных углах соответствующих плоских конфигураций составляли несколько градусов, а различие значений  $g_{44}$  достигало нескольких раз, особенно в случае большого различия в массах перемещаемых атомов. Различия такого порядка существенно отражаются на определении ПФИ. Поскольку в приближении (2) из модельного гамильтониана (1) можно исключить зависимость от массы путем перехода к безразмерной переменной  $Q = \beta g_{44}^{-1/2} x$ , где  $\beta$  – постоянная, связанная с характерной частотой колебаний [1], то изменение  $g_{44}$  в этом случае равносильно изменению масштаба по координате  $x$  при сохранении спектра энергий. Если величины  $g_{44}$  при двух вариантах определения координаты различаются в  $k$  раз, то высота барьера должна получиться одинаковой, но равновесные значения  $x$  будут различаться в  $k^{1/2}$  раз. Переход к более

**Таблица 1.** Величины потенциальных барьеров инверсии  $V_0$  и равновесные значения углов  $\theta_{\min}$  выхода связей C=O или C–H из плоскости для молекул карбонильных соединений в  $S_1$ -состояниях

Молекула	$V_0, \text{см}^{-1}$	$\theta_{\min}, \text{град}$		Модельный потенциал
		C=O	C–H	
$\text{H}_2\text{CO}$ [14, 15]	357	34		(6)–(10)
$\text{HDCO}$ [14, 15]	355	33		(6)–(10)
$\text{D}_2\text{CO}$ [14, 15]	345	34		(6)–(10)
$\text{HFCO}$ [16]	2460–2480	40	43	(8)–(10)
$\text{HCICO}$ [16]	1610–1705	37	41	(8)–(10)
$\text{F}_2\text{CO}$ [17]	5000–6000	30–40		(8)–(10)
$\text{Cl}_2\text{CO}$ [17]	3440	42		(10)
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [18]	800	19		(5)–(10)
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ [18]	670	18		(5)–(10)
$\text{CH}_3\text{CFO}$ [19]	2090	34		(7)
	1990–2020	36		(8)–(10)
$\text{CD}_3\text{CFO}$ [19]	2330	34		(7)
	2130–2160	36		(8)–(10)
$\text{CH}_3\text{CClO}$ [20]	1740	37		(5), (7)–(10)
	1760	40		(6)
$\text{CF}_3\text{CHO}$ [21]	550	9	29	(6)–(10)
$\text{CCl}_3\text{CHO}$ [22]	760	7	28	(7)–(10)
<i>цис</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ [23]	560	13	27	(6)–(10)
 [24]	1930–1990	36		(6)–(10)
$\text{d}_4$ -  [24]	1880–1970	38		(7)–(10)
 [25]	680	21		(5)–(10)
$\text{d}_4$ -  [25]	660	21		(5)–(10)
 [26]	920–950	23		(5)–(10)
 [27]	850	25		(5)–(10)
 [28]	970	19		(5)–(10)
 [29]	1150	23–26		(5)–(10)
 [29]	660	20		(5)–(10)

Примечание. Литература, указанная в первом столбце таблицы, содержит экспериментальные данные (или ссылки на них), по которым определены ПФИ в настоящей работе. Если величины барьеров и равновесных углов для разных вариантов ПФИ различаются не более, чем на  $10 \text{ см}^{-1}$  и 1 град соответственно, то приведены их средние значения; в противном случае указан диапазон значений. Функция  $g_{44}(x)$  в операторе кинетической энергии была задана в виде полинома восьмой степени, аппроксимирующего  $g_{44}(x)$  в диапазоне  $-120^\circ \leq \theta \leq 120^\circ$ .

**Таблица 2.** Величины потенциальных барьеров инверсии  $V_0$  и равновесные значения углов  $\theta_{\min}$  выхода связей C=O или C–H из плоскости для молекул карбонильных соединений в  $T_1$ -состояниях

Молекула	$V_0, \text{см}^{-1}$	$\theta_{\min}, \text{град}$		Модельный потенциал
		C=O	C–H	
H <sub>2</sub> CO [14, 15]	780	41		(7) и (9)
HD <sub>2</sub> CO [14, 15]	760	38		(7) и (9)
D <sub>2</sub> CO [14, 15]	780	45		(6)–(10)
CH <sub>3</sub> CHO [30]	1090–1110	25	45	(7)–(10)
CF <sub>3</sub> CHO [31]	1070	10	31	(6)–(10)
 [28]	720	19		(5), (6), (9), (10), (7), (8)
	1510	34		

точному приближению (3) не меняет ситуацию в качественном отношении, хотя постоянство высоты барьера здесь соблюдается лишь приближенно, а смещение равновесного значения  $x$  определяется более сложным выражением. Таким образом, достоверность оценки равновесной геометрии из ПФИ непосредственно зависит от правильного выбора инверсионной координаты.

Среди рассмотренных молекул карбонильных соединений наибольших различий в величине  $g_{44}$  можно ожидать в случае альдегидов, если представлять процесс инверсии как выход связи C–H из плоскости R–C=O или связи C=O из плоскости R–C–H. Поэтому для альдегидов мы выполнили параллельные расчеты при обоих вариантах определения координаты; исключением явился лишь формальдегид H<sub>2</sub>CO, где выбор C=O диктуется соображениями симметрии. Для других карбонильных соединений рассматривался только вариант с выходом связи C=O, чтобы найденные ПФИ можно было сравнивать между собой.

В табл. 1 и 2 приведены основные результаты определения ПФИ молекул карбонильных соединений в нижних возбужденных синглетных и триплетных состояниях соответственно. Для каждой молекулы были построены модельные потенциалы шести типов (5)–(10) при двух уровнях приближения функции  $g_{44}(x)$  – (2) и (3). При анализе совокупности полученных результатов принимались во внимание количество и точность используемых данных, качество воспроизведения экспериментальных инверсионных частот, устойчивость характеристик потенциала (высоты барьера  $V_0$  и положения минимума  $\theta_{\min}$ ) по отношению к форме модельных функций и уровню приближения кинетической энергии. Значения, включенные в таблицы, представляются нам наиболее надежными в рамках данного метода построения ПФИ.

Все представленные в таблицах результаты получены с использованием приближения (3) для  $g_{44}(x)$ . Более грубое приближение (2) рассматри-

валось лишь для контроля чувствительности результатов к качеству модели. Следует отметить, что в большинстве случаев оба приближения приводят к близким оценкам параметров потенциала и примерно одинаковому уровню согласия рассчитанных и экспериментальных частот, хотя для некоторых молекул функция  $g_{44}$  зависит от  $x$  весьма сильно (меняется в 1.5 раза и более при переходе от плоской к равновесной пирамидальной конфигурации).

Как видно из сопоставления значений  $\theta_{\min}$  для двух разных способов выбора инверсионной координаты в молекулах альдегидов, представление инверсии как выхода связи C=O из плоскости R–C–H приводит к сокращению равновесного значения  $\theta$  в 2–4 раза по сравнению с выходом связи C–H из плоскости R–C=O. Лишь в случае молекул формилгалогенидов HF<sub>2</sub>CO и HCICO оба варианта приводят к практически эквивалентным результатам.

Как было указано выше, главной причиной уменьшения  $\theta_{\min}$  является понижение  $g_{44}$ , обусловленное различием масс атомов O и H. Следует также учесть, что, согласно уравнению (11), угол выхода из плоскости при фиксированном  $x$  обратно пропорционален длине связи, которая для C=O на ~20% больше, чем для C–H.

Однако поведение  $g_{44}(x)$  определяется не только выводимым из плоскости атомом, но зависит и от геометрической структуры молекулы и масс всех ее атомов. В самом грубом приближении (без учета взаимодействия с вращением) приведенную массу можно представить формулой

$$\mu = \sum_{k=1}^N m_k \|\partial \mathbf{r}_k / \partial x\|^2,$$

где  $m_k$  и  $\mathbf{r}_k$  – масса и радиус-вектор  $k$ -го атома, а суммирование проводится по всем атомам молекулы. Поскольку система координат связана с центром масс, то смещение атома O или H сопровождается изменением радиус-векторов всех дру-

гих атомов. При одном и том же приращении  $x$  смещение более тяжелого атома O должно сильнее изменить координаты других атомов, а следовательно, дать большие величины  $||\partial \mathbf{r}_k / \partial x||$ . Увеличение числа атомов в молекуле ведет к росту  $\mu$  за счет большего числа слагаемых в сумме. Этим можно объяснить тот факт, что различие результатов для двух вариантов определения инверсионной координаты наиболее велико у таких молекул, как фтораль  $\text{CF}_3\text{CHO}$ , хлораль  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  или пропаналь  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ , где альдегидная группа связана с протяженным фрагментом, содержащим тяжелые атомы. С другой стороны, в случае более простых молекул формилгалогенидов влияние массы перемещаемого атома выражено слабее, и более заметны эффекты различия плоских конфигураций при выводе из плоскости C=O и C–H. При  $x = 0$  значение  $g_{44}$  у обеих молекул в случае вывода C=O оказывается даже несколько выше, чем в случае C–H, но  $g_{44}$  для C=O быстрее убывает с ростом  $x$ , так что в равновесной конфигурации обе величины становятся примерно одинаковыми.

Вероятно, не существует единого ответа на вопрос, какой из двух рассмотренных вариантов определения координаты  $x$  дает более правильную картину реального инверсионного движения, и необходимо рассматривать каждую молекулу в отдельности. Как следует из полученных результатов, для  $\text{HFCO}$  и  $\text{HClCO}$  оба варианта примерно равноценны. Можно также более или менее обоснованно ответить на этот вопрос для молекулы ацетальдегида, где имеются достаточно надежные данные по равновесной геометрии, полученные независимыми методами – из анализа вращательной структуры и квантово-механического расчета [13]. Согласно этим данным, альдегидная связь C–H образует с плоскостью C–C=O угол  $32^\circ \pm 7^\circ$ ; угол между C=O и плоскостью C–C–H на  $\sim 1^\circ$  меньше. При сопоставлении указанных величин с результатами, приведенными в табл. 3, видно, что вариант с выводом из плоскости связи C–H дает оценку равновесного угла  $33^\circ$  (в хорошем согласии с данными [13]), тогда как при выводе C=O угол получается сильно заниженным. Вероятно, это обстоятельство является аргументом в пользу описания инверсии как неплоского колебания C–H с большой амплитудой.

Из табл. 1 и 2 видно, что не все модельные потенциалы одинаково применимы к рассмотренным молекулам карбонильных соединений, хотя трудно сформулировать четкие критерии, которые в каждом конкретном случае позволили бы заранее указать наиболее подходящий тип функции. Вероятно, можно утверждать, что наиболее универсальны, во-первых, потенциалы (8) и (10) с кватричным характером внешних ветвей (единственное исключение – молекулы формальдегида  $\text{H}_2\text{CO}$  и  $\text{HDCO}$  в состоянии  $T_1$ , где наилучшими

**Таблица 3.** Величины потенциального барьера инверсии  $V_0$  и равновесные значения углов  $\theta_{\min}$  выхода связей C=O или C–H из плоскости для ряда молекул карбонильных соединений в  $S_1$ -состоянии, найденные с помощью модельной функции (5) по минимальному количеству экспериментальных частот

Молекула	$V_0, \text{см}^{-1}$	$\theta_{\min}, \text{град}$	
		C=O	C–H
$\text{H}_2\text{CO}$ [14, 15]	350	36	
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [18]	800	19	
$\text{CH}_3\text{CHO}$ [32]	675	18	33
<i>цис</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ [23]	550	13	29
<i>гош</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ [33]	540	11	30
<i>гош</i> -( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{CHCHO}$ [34]	550	10	29
<i>транс</i> -( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{CHCHO}$ [34]	550	10	29

Примечания см. табл. 1.

оказались потенциалы квадратичного типа (7) и (9)). Во-вторых, форму барьера во всех случаях удалось удовлетворительно описать с помощью функции Лоренца (модельные потенциалы (9) и (10)), хотя функция Гаусса почти так же эффективна. Лоренцева функция успешно работает в случае высоких барьеров (молекулы  $\text{F}_2\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{CO}$  и  $\text{HFCO}$ ), где другие типы потенциалов менее устойчивы. Чаще всего неудовлетворительные результаты дает потенциал (5), который отличается от наилучших функций (8) и (10) тем, что форма барьера передается квадратичным членом. Основной недостаток (5) – слишком большая погрешность воспроизведения уровней энергии, хотя для молекул ацетона и циклических кетонов получаются достаточно хорошие результаты. Что касается функции (6), то, как уже отмечалось выше, ее применение едва ли может быть рекомендовано вследствие трудностей, почти всегда возникающих благодаря отрицательному коэффициенту  $A_6$ . Наконец, необходимо отметить, что данные для триплетного состояния молекулы инданона не удалось удовлетворительно воспроизвести ни с одним из модельных потенциалов, причем получены два варианта ПФИ, характеристики которых ( $V_0$  и  $\theta_{\min}$ ) различаются в  $\sim 2$  раза (среднеквадратичная погрешность составляет  $55\text{--}75 \text{см}^{-1}$ , см. табл. 2). Возможно, здесь имеются ошибки в экспериментальном определении инверсионных частот.

Как отмечалось выше, из-за недостатка экспериментальных данных не всегда можно применять ПФИ с большим числом параметров. В частности, среди рассмотренных карбонильных соединений для молекул ацетальдегида  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , *гош*-пропаналя  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  и обоих конформеров 2-метилпропаналя  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$  в состоянии  $S_1$  известны лишь по две частоты инверсионных



колебаний, что заставляет ограничиться построением двухпараметрических модельных потенциалов (5). При этом достигается буквальное воспроизведение экспериментальных данных, так что все ошибки непосредственно переходят в параметры ПФИ. Чтобы получить представление о том, насколько надежны результаты, получаемые в подобных случаях, мы для сравнения провели аналогичное определение потенциалов (5) по двум частотам для родственных молекул формальдегида  $H_2CO$ , ацетона  $(CH_3)_2CO$  и *цис*-пропаналя  $CH_3CH_2CHO$ , для которых ранее были найдены ПФИ с использованием большего объема экспериментальных данных. Результаты представлены в табл. 3. Сопоставляя их с приведенными в табл. 1 для трех последних молекул, можно сделать вывод, что в данном случае ПФИ определяются вполне устойчиво. Таким образом, есть основания надеяться, что для ацетальдегида, *гош*-пропаналя и конформеров 2-метилпропаналя полученные результаты также достаточно надежны.

В заключение рассмотрим ПФИ для изотопозамещенных молекул. В табл. 1 представлены данные для дейтероаналогов формальдегида, ацетона, ацетилфторида, циклобутанона и циклопентанона в синглетном состоянии  $S_1$ . В табл. 2 имеются аналогичные данные для дейтерированных формальдегидов в триплетном состоянии  $T_1$ . Можно заметить, что различия характеристик найденных ПФИ выходят за пределы вариаций, связанных с применением модельных функций разных типов. В одних случаях наблюдаются значительные расхождения в высотах барьеров (например, для изотопомеров ацетона и ацетилфторида); в других – в значениях равновесных углов (изотопомеры формальдегида в состоянии  $T_1$ ). Проверка переносимости ПФИ этих молекул, т.е. расчет частот одной изотопной разновидности с потенциалом, определенным для другой разновидности, как правило, приводит к значительным расхождениям с экспериментом – до  $100\text{ см}^{-1}$ . Столь большие расхождения должны быть в значительной степени связаны с плохим отделением инверсии от других колебаний (а возможно, и от вращения молекулы), т.е. с недостаточностью одномерного приближения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-33233а и 96-15-97469).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годунов И.А., Абраменков А.В., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 962.
2. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Там же. 1995. Т. 36. № 2. С. 269.
3. Meyer R., Günthard Hs.H. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 4. P. 1510.
4. Hartcock M.A., Laane J. // J. Mol. Spectr. 1982. V. 91. № 2. P. 300.
5. Bell R.P. // Proc. Roy. Soc. (L.). Ser. A. 1945. V. 183. P. 328.
6. Chan S.I., Stelman D., Thompson L.E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 9. P. 2828.
7. Laane J. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 23. P. 9246.
8. Judge R.H., Moule D.C. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 8. P. 4806.
9. Moule D.C., Foo P.D. // Ibid. 1971. V. 55. № 3. P. 1262.
10. Heilbronner E., Günthard Hs.H., Gerdil R. // Helv. Chim. Acta. 1956. V. 39. № 4. P. 1171.
11. Ueda T., Shimanouchi T. // J. Chem. Phys. 1968. V. 47. № 10. P. 4042.
12. Chan S.I., Stelman D. // Ibid. 1963. V. 39. № 3. P. 545.
13. Price J.M., Mack J.A., v. Helden G. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 7. P. 1791.
14. Clouthier D.J., Ramsay D.A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. № 1. P. 31.
15. Moule D.C., Walsh A.D. // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 1. P. 67.
16. Яковлев Н.Н., Абраменков А.В., Белозерский И.С. и др. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 316.
17. Годунов И.А., Абраменков А.В., Батаев В.А., Путьшиев В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. В печати.
18. Яковлев Н.Н., Дюмаева И.В., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 698.
19. Яковлев Н.Н., Белозерский И.С., Годунов И.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 11. С. 1957.
20. Яковлев Н.Н., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 480.
21. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Аверина Е.Б. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 294.
22. Яковлев Н.Н., Михайлов М.Н., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 507.
23. Алексеев В.Н., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 99.
24. Zhang J., Chiang W.-Y., Laane J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 5. P. 3455.
25. Zhang J., Chiang W.-Y., Laane J. // Ibid. 1993. V. 98. № 8. P. 6129.
26. Sagar P., Laane J. // Ibid. 1995. V. 102. № 20. P. 7789.
27. Chiang W.-Y., Laane J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 30. P. 11640.
28. Baba M. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 7. P. 3318.
29. Sagar P.A., Lee S.N., Laane J. // Ibid. 1997. V. 106. № 10. P. 3876.
30. Yakovlev N.N., Godunov I.A. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. № 3. P. 931.
31. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1087.
32. Noble M., Lee E.K.C. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 4. P. 1632.
33. Алексеев В.Н., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 498.
34. Бадави М., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 490.



## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.184

### УЧЕТ АНГАРМОНИЗМА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ ПРИ РАСЧЕТЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ГАЗА

© 1999 г. А. В. Тулуб, Д. С. Яковлев

*Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета*  
Поступила в редакцию 25.12.98 г.

Показано, что потенциальная энергия модельного оператора колебательной энергии молекулы включает аналитические функции типа потенциала Морзе, для крутильных колебаний – периодический по углу поворота потенциал (последний получается в результате рассмотрения квазидвумерного среза поверхности потенциальной энергии). Предложена методика вычисления поправок к термодинамическим функциям с учетом эффектов ангармонизма, в том числе – на основе аппроксимантов Падэ. Продемонстрирована возможность изменения магнитных и других характеристик вещества с ростом температуры в газовой фазе из условия термодинамической устойчивости.

Расчет термодинамических функций молекулярного комплекса представляет интерес как в традиционных задачах молекулярной спектроскопии, так и в случае относительно новых задач химической кинетики. Константы скоростей термических химических реакций помимо энергии активации определяются статистическими суммами начального и конечного состояний реагирующей системы. В большинстве квантово-химических программ после решения электронной задачи предусматривается вычисление термодинамических функций, как правило – в приближении гармонического осциллятора и жесткого ротатора. Известна ограниченность этих моделей. Структура адиабатических поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) в той области, которая и представляет наибольший интерес для кинетики, осложнена наличием областей псевдопересечения.

При переходе к адиабатическому приближению ППЭ принимают более сглаженный характер, что позволяет рассматривать их простые аналитические аппроксимации. Приближение параболической потенциальной ямы является, как правило, весьма упрощенным. В традиционном изложении задача вычисления поправок на ангармонизм колебательного спектра решается путем разложения потенциальной энергии в ряд Тейлора вблизи точки минимума потенциальной кривой с учетом третьей (возможно, и четвертой) степени разложения. Последние слагаемые затем учитываются по теории возмущений, энергия осциллятора  $E_v$  оказывается представленной в виде ряда [1]

$$E_v = \hbar\omega(v + 1/2) - \hbar\omega x_e(v + 1/2)^2 + \hbar\omega y_e(v + 1/2)^3 + \dots, \quad (1)$$

где величины  $x_e$  и  $y_e$  могут вычисляться, а могут рассматриваться и как параметры, определяемые по спектру молекулы. При расчете статистичес-

кой суммы обычно и используется формула (1). Определение полного набора параметров  $\{x_e, y_e\}$  затруднительно, если число колебательных степеней свободы в молекуле достаточно велико.

В теории колебательных спектров наметился в последние годы повышенный интерес к построению модельных операторов энергии, включающих в себя операторы потенциальной энергии Морзе

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + D(1 - e^{-\alpha x})^2, \quad (2)$$

в котором параметры  $D$  и  $\alpha$  могут быть связаны условием совпадения энергии перехода из основного состояния в первое возбужденное состояние для ангармонического и гармонического осцилляторов. В качестве частот колебаний в гармоническом приближении могут быть использованы их экспериментальные значения (полуэмпирический подход) или величины, полученные в результате квантово-химического расчета.

Описание колебательного спектра оказывается весьма экономным с точки зрения числа вводимых параметров, что и является причиной успеха подобного подхода. Удалось достигнуть весьма точного воспроизведения колебательного спектра высокосимметричных молекул [2–4]. Распространение этой методики на системы, содержащие выделенные по симметрии атомы, позволило определить с высокой точностью энергию их связи по экспериментальным молекулярным спектрам [5, 6]. Этот подход допускает обобщения на случай более сложных молекулярных структур с привлечением концепции модельного атома [7]. Потенциалы Морзе были с успехом использованы для описания колебательного спектра и таких многократно изученных молекул, как молекула воды [8]. Подобная методика находит применение и для более сложных структур [9]. В этой свя-

зи возникает задача вычисления термодинамических функций без использования разложения (1), а непосредственно с модельным оператором колебательной энергии, включающим в себя потенциалы Морзе. Методика расчета будет вначале иллюстрирована на простом примере оператора энергии (2), а затем применена для относительно сложной молекулярной системы, в которой возможно изменение магнитных характеристик с ростом температуры, что вытекает из условия минимума свободной энергии.

При вычислении термодинамических функций на основе модельного оператора энергии (2) возникает особенность, обусловленная тем, что оператор (2) характеризуется как дискретным, так и непрерывным спектром, вычисление статистической суммы должно выполняться по формуле

$$Z = \sum_n^{N_m} g(E_n) e^{-E_n/kT} + \int g(E) e^{-E/kT} dE, \quad (3)$$

где  $E_n$  – энергия дискретных состояний

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2) - (\hbar^2\omega^2/D)(n + 1/2)^2, \quad (4)$$

$$n \leq N_{\max}.$$

Функция  $g(E)$  в (3) определяет кратность вырождения и равняется единице в рассматриваемом случае. Существенным препятствием в отношении реализации этой идеи является интеграл в (3) по сплошному спектру. Эта проблема известна для атома водорода (см., например, ее обсуждение в [10]), где существование бесконечного числа дискретных уровней приводит к расходимости соответствующей парциальной статистической суммы.

Задача вычисления статистической суммы для атома водорода и для осциллятора Морзе имеет ряд общих черт. Первая из них связана с тем, что решение уравнения Шредингера для произвольной энергии выражается и в том, и в другом случае через функции Уиттекера  $M_{k,s}$  и  $W_{k,s}$  (для атома водорода  $s = 1/2$ , для потенциала Морзе – параметр  $s$  произволен). Вторая причина имеет более наглядный физический смысл и связана с проблемой фактического расчета статистической суммы при заданных условиях в газовой фазе и при заданных температуре и давлении. Согласно Ферми [11], необходимо в этом случае задать некоторый предельный объем атома в газовой фазе, в иной формулировке этой же процедуры – поместить атом в конечный объем, что приводит к возникновению лишь дискретного спектра. Этот прием часто применяется в современных расчетах радиационных поправок в теории атомных спектров и был впервые описан для атома водорода в [12]. Расчет спектров атомов в конечном объеме известен и в теории Хартри–Фока (см., например, [13]).

Возвращаясь к вопросу вычисления статистической суммы, заметим, что общая формула для

этой величины может быть, как известно, представлена в виде

$$\text{Spur}[\exp(-H/kT)] = Z, \quad (5)$$

где  $H$  – оператор энергии,  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – постоянная Больцмана. Если выбрать в качестве базисной системы функций такую систему, которая характеризуется достаточно быстрым (экспоненциально быстрым) убыванием на бесконечности, то этим достигается в известном смысле упомянутое выше условие конечности объема. Эти функции известны из теории атома водорода и будут использованы ниже для вычисления матричных элементов оператора Морзе. Сплошной спектр при этом заменяется на дискретный псевдоспектр, что существенно упрощает вычисления. В данной работе первоначально в качестве иллюстрации вычисляется статистическая сумма для модельной системы (осциллятор Морзе), затем рассмотрено высокотемпературное разложение статистической суммы и прием суммирования возникающих при этом рядов. В заключение приведен пример более сложной системы, представляющей интерес с той точки зрения, что вопрос об устойчивости этой системы в различных спиновых состояниях требует обращения к выражению для свободной энергии и, следовательно, с необходимостью связывается с термодинамическими характеристиками вещества.

Обратимся к преобразованию уравнения Шредингера для осциллятора Морзе

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dr^2} + D(1 - e^{-\alpha(r-r_e)})^2 \psi = E\psi, \quad (6)$$

где  $\mu$  – приведенная масса, параметр  $r_e$  определяет равновесное расстояние. В результате подстановки

$$z = \frac{2(2\mu D)^{1/2}}{\alpha\hbar} e^{-\alpha(r-r_e)}, \quad \lambda = \frac{(2\mu D)^{1/2}}{\alpha\hbar} \quad (7)$$

уравнение (6) преобразуется к виду

$$\frac{D}{\lambda^2} \left\{ z^2 \frac{d^2}{dz^2} + z \frac{d}{dz} - \lambda^2 + \lambda z - \frac{1}{4} z^2 \right\} \psi = E\psi, \quad (8)$$

которое, в свою очередь, переходит в уравнение Уиттекера для функции  $u$ , если положить  $\psi(z) = z^{-1/2}u(z)$ . Как было упомянуто, параметры  $\alpha$  и  $D$  оператора потенциальной энергии можно связать путем задания частоты колебания  $\omega$  в гармоническом приближении  $\omega^2 = 2D\alpha^2/\mu$ .

Расчет термодинамических функций с учетом эффекта ангармонизма будет выполнен ниже по отношению к соответствующим величинам для гармонического осциллятора. Переменная  $z$  изменяется в пределах  $z \in [0, 2\lambda e^{\alpha r_e}]$ . При реалистических значениях параметров потенциала Морзе,

которые подбираются из условия воспроизведения колебательного спектра молекул, матричные элементы слабо зависят от верхнего предела. Для примера при значениях параметров  $\alpha = 2.2241 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$ ,  $D = 8.53045 \times 10^{-19} \text{ Дж}$ , которые воспроизводят частоту колебания воды  $3886.92 \text{ см}^{-1}$  [8], величина погрешности матричного элемента для нормировочного интеграла  $\langle \chi_{20} | \chi_{20} \rangle$  для двадцатого колебательного состояния составила величину порядка  $10^{-60}$  при замене верхнего предела интегрирования по переменной  $z$  на бесконечность. По этой причине и в соответствии со сложившейся традицией при переходе от переменной  $r$  к переменной  $z$  последнюю будем полагать изменяющейся в пределах  $z \in [0, \infty)$ .

Обратимся к базисным функциям. Присоединенные полиномы Лагерра, определенные, согласно [14], соотношением

$$\begin{aligned} L_n^s(x) &= \frac{1}{n!} e^x x^{-s} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+s}) = \\ &= \binom{n+s}{n} F(-n, s+1; x), \end{aligned} \quad (9)$$

$F(a, b; x)$  – вырожденная гипергеометрическая функция, обладают свойством ортонормированности с весовой функцией  $\exp(-x)x^s$

$$\int_0^\infty e^{-x} x^s L_n^s(x) L_m^s(x) dx = \delta_{nm} \frac{\Gamma(n+s+1)}{n!}, \quad (10)$$

$\text{Res} > -1.$

Соотношению (10) можно придать вид

$$\int_0^\infty \varphi_n(x) \varphi_m(x) dx = \delta_{nm}, \quad (11)$$

где функции  $\varphi_n(x)$  определены как ( $s = 2\gamma$ )

$$\varphi_n(x) = \left[ \frac{n!}{\Gamma(n+2\gamma+1)} \right]^{1/2} x^\gamma e^{-x/2} L_n^{2\gamma}(x). \quad (12)$$

Функции (12) обладают в промежутке  $[0, +\infty)$  свойством полноты. В случае атома водорода радиальная переменная  $r$  выражается через  $x$  согласно условию  $x = 2\alpha r$ , а число  $\gamma$  – через азимутальное квантовое число  $l$  как  $2\gamma = 2l + 1$ , причем число  $n$  имеет смысл радиального квантового числа  $n_r = n - l - 1$ , где  $n$  – главное квантовое число. В итоге функции Штурма для радиальной переменной в теории атома водорода принимают вид

$$\begin{aligned} \varphi_n(r) &= (2\alpha)^{l+1} \left[ \frac{\Gamma(n-l)}{\Gamma(m+l+1)} \right]^{1/2} e^{-\alpha r} r^{l+1/2} \times \\ &\times L_{n-l-1}^{2l+1}(2\alpha r), \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (13)$$

Параметр  $\alpha$  определяется из дополнительных соображений. Условие нормировки функций (8) записывается как

$$\int_0^\infty \varphi_n^2(r) dr = 1. \quad (14)$$

В случае осциллятора Морзе при переходе от переменной  $r$  к переменной  $z$  при учете  $dr = -dz/\alpha z$  матричные элементы оператора энергии преобразуются согласно

$$\begin{aligned} H_{nm} &= \int_0^\infty \chi_n(r) H(r) \chi_m(r) dr = \\ &= \int_0^\infty \chi_n(z) H(z) \chi_m(z) \frac{1}{\alpha z} dz. \end{aligned} \quad (15)$$

Если базисные функции  $\chi(z) \equiv \chi(\alpha, \gamma, z)$  определены как

$$\chi_n(z) = \left[ \frac{\alpha n!}{\Gamma(n+2\gamma+1)} \right] z^{\gamma+1/2} e^{-z/2} L_n^{2\gamma}(z), \quad (16)$$

то они будут удовлетворять следующему условию ортонормированности:

$$\int_0^\infty \frac{\chi_n(z) \chi_m(z)}{\alpha z} dz = \delta_{nm}. \quad (17)$$

Экспоненциально-быстрое убывание функций (16) на бесконечности позволяет считать их в практическом отношении равными нулю на поверхности сферы конечного радиуса, что в известной мере отвечает упомянутой выше идее задания конечного атомного объема.

Из известных рекуррентных соотношений для полиномов Лагерра [14]

$$\begin{aligned} (n+1)L_{n+1}^\alpha(x) - (2n+1+\alpha-x)L_n^\alpha(x) + \\ + (n+\alpha)L_{n-1}^\alpha(x) = 0, \end{aligned} \quad (18a)$$

$$\frac{d}{dx} L_n^\alpha(x) = -L_{n-1}^{\alpha+1}(x), \quad (18b)$$

находим следующие рекуррентные соотношения для функций (16)

$$\begin{aligned} (2n+1+2\gamma-z)\chi_n(z) = \\ = [(n+1)(n+2\gamma+1)]^{1/2} \chi_{n+1}(z) + \\ + [n(n+2\gamma)]^{1/2} \chi_{n-1}(z) \end{aligned} \quad (19)$$

**Таблица 1.** Вклады в термодинамические функции, рассчитанные в рамках модели гармонического осциллятора (индекс h) и осциллятора Морзе (индекс m)

$\Theta_E/T$	$Z^m$	$Z_p^m$	$Z^h$	$Z^m/Z^h$	$S^m$	$S^h$	$C_V^m$	$C_V^h$
1.30	0.748	0.732	0.718	1.042	7.373	6.695	8.087	7.235
1.10	0.908	0.892	0.865	1.050	8.770	7.929	8.642	7.524
0.90	1.143	1.126	1.074	1.063	10.579	9.466	9.411	7.775
0.80	1.307	1.290	1.217	1.074	11.718	10.388	9.944	7.885
0.70	1.523	1.506	1.400	1.088	13.089	11.448	10.595	7.983
0.60	1.823	1.805	1.642	1.110	14.778	12.685	11.288	8.069
0.55	2.021	2.002	1.795	1.125	15.773	13.389	11.573	8.108
0.50	2.266	2.247	1.979	1.145	16.885	14.164	11.732	8.143
0.45	2.578	2.558	2.204	1.170	18.120	15.023	11.673	8.175
0.40	2.984	2.963	2.483	1.201	19.476	15.988	11.289	8.203
0.35	3.528	3.506	2.843	1.241	20.933	17.085	10.482	8.222
0.30	4.280	4.256	3.321	1.289	22.454	18.353	9.208	8.220
0.28	4.662	4.638	3.560	1.310	23.068	18.919	8.578	8.205
0.26	5.106	5.082	3.835	1.332	23.678	19.526	7.890	8.174
0.24	5.623	5.599	4.155	1.353	24.280	20.178	7.158	8.116
0.22	6.230	6.206	4.534	1.374	24.870	20.881	6.397	8.018
0.20	6.947	6.924	4.986	1.393	25.442	21.638	5.626	7.858
0.19	7.354	7.331	5.247	1.402	25.721	22.038	5.241	8.745
0.18	7.798	7.777	5.536	1.409	25.994	22.453	4.860	7.604
0.17	8.285	8.264	5.857	1.414	26.260	22.883	4.485	7.431
0.16	8.818	8.799	6.216	1.418	26.521	23.327	4.117	7.220
0.15	9.403	9.387	6.620	1.420	26.775	23.785	3.758	6.964
0.14	10.048	10.034	7.076	1.420	27.022	24.255	3.410	6.659
0.13	10.759	10.747	7.594	1.417	27.262	24.735	3.072	6.300
0.12	11.546	11.537	8.188	1.410	27.495	25.223	2.745	5.883
0.11	12.418	12.413	8.870	1.400	27.719	25.715	2.430	5.407
0.10	13.390	13.388	9.662	1.386	27.936	26.205	2.132	4.878

Обозначения:  $\Theta_E = hc\omega/k$  – температура Эйнштейна;  $T$  – абсолютная температура;  $Z$  – колебательная статистическая сумма;  $Z_p$  – статистическая сумма, вычисленная с помощью аппроксиманта Паде  $[N - 1/N]$  при  $N = 14$ ;  $S$  – энтропия;  $C_V$  – теплоемкость при постоянном объеме,  $S$  и  $C_V$  выражены в Дж/(моль К).

и далее

$$\frac{d}{dz}\chi_n(z) = \frac{1}{2\alpha} \{ [(n+1)(n+2\gamma+1)]^{1/2} \chi_{n+1}(z) - [n(n+2\gamma)]^{1/2} \chi_{n-1}(z) \}. \quad (20)$$

При использовании этих соотношений легко вычисляются матричные элементы операторов  $z^2 d^2/dz^2$  и  $z d/dz$  в выражении для оператора энергии в указанном базисе. Основное преимущество базиса функций Штурма заключается в том, что матрица оператора энергии преобразуется к

трехдиагональному виду, а именно после простых преобразований

$$H_{nn} = (D/\lambda^2)[2(n+\gamma)(n+\gamma+1-\lambda) + \lambda(\lambda-1) - \gamma^2 + 3/4], \quad (21)$$

$$H_{n,n+1} = H_{n+1,n} = (D/\lambda^2)(n+\gamma+1-\lambda) \times [(n+1)(n+2\gamma+1)]^{1/2}.$$

Численные расчеты колебательного спектра, подобно работе [8], целесообразно выполнять при таком значении параметра  $\alpha$  базисных функций (16),

при котором состояния дискретного спектра были бы воспроизведены с максимальной точностью.

Перейдем к вычислению статистической суммы. В табл. 1 приведены значения статистической суммы  $Z_m$  для осциллятора Морзе, далее – для гармонического осциллятора  $Z_h$  (с тем же числом дискретных состояний, что и для осциллятора Морзе) и отношение этих статистических сумм.

При расчете термодинамических функций может быть использована процедура разложения этой суммы в области высоких температур в ряды с последующим их суммированием. Рассмотрим подробнее методику этих вычислений. Если оператор энергии аппроксимирован матрицей  $\mathcal{H}$  ранга  $N \times N$ , то статистическая сумма (5) может быть записана формально в виде ряда

$$\text{Spur}[\exp(-\beta\mathcal{H})] = \text{Spur}\left[1 - \beta\mathcal{H} + \frac{1}{2!}\beta^2\mathcal{H}^2 - \frac{1}{3!}\beta^3\mathcal{H}^3 + \dots\right], \quad (22)$$

который в пределе  $N \rightarrow \infty$  будет представлен как сумма расходящихся слагаемых. При конечных же числах  $N$  ряд (22) может быть аппроксимирован по методу Падэ [15], согласно которому функция  $f(x)$ , представленная рядом

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n, \quad (23)$$

аппроксимируется отношением двух полиномов

$$f(x) \approx \frac{P^{[L,M]}(x)}{Q^{[L,M]}(x)} + 0(x^{L+M+1}),$$

коэффициенты которых определяются первыми членами разложения (23).

Практическая реализация этого метода имеет то неоспоримое преимущество, что след  $n$ -ой степени матрицы энергии вычисляется относительно элементарно, а аппроксиманты Падэ вида  $[L-1/L]$  и  $[L/L]$ , согласно общей теории [15], определяют точность задания искомой величины. Основным интерес представляет отношение термодинамических функций гармонического и ангармонического осцилляторов в заданном приближении, т.е. при заданном значении ранга матрицы энергии и соответствующих им аппроксимантов Падэ. При  $L = 14$  для безразмерного параметра  $\Theta/T = 0.8$  аппроксиманты  $[L-1/L]$  и  $[L/L]$  для гармонического осциллятора совпадают между собой и точным значением до десятой доли процента и при меньших значениях этого параметра становятся практически неразличимыми. В табл. 1 сопоставлены термодинамические функции в гармоническом и ангармоническом приближениях, точное значе-

ние статистической суммы для осциллятора Морзе сопоставлено с величиной, полученной по методу Падэ. Согласие достаточно полное при надлежащем выборе числа  $L$ .

При расчете колебательных спектров в особую группу принято выделять крутильные колебания. Последние характеризуются относительно малыми частотами и поэтому представляют особый интерес при расчетах термодинамических характеристик вещества. Известно также, что молекулярная структура, имея при этом вид и геометрию молекулы, может зависеть от величины полного электронного спина. Если в двух спиновых состояниях (например, синглетном и триплетном) полные электронные энергии, в какой-то степени случайно, оказались близкими, то термодинамические характеристики молекулы могут оказаться решающими в вопросе определения молекулярной структуры и магнитных характеристик вещества при заданной температуре, что связано и с разницей в статистических весах синглетных и триплетных состояний. Рассмотрим в этой связи иллюстративный пример – катион  $[\text{H}_2\text{O}-\text{C}-\text{OH}_2]^{2+}$ , электронная структура которого была недавно исследована в работе [16], в которой приведены геометрические параметры в различных спиновых состояниях, а также частоты колебаний. Основное состояние катиона оказалось синглетным.

В методе RHF+MP4 (базис 6-31G) разности энергий  $\Delta E$  для триплетного и синглетного состояний при оптимизированной геометрии составили величину  $\Delta E = 0.025105$  а.е., а в методе CASSCF несколько большую:  $\Delta E = 0.040995$  а.е. Абсолютные величины, разумеется, зависят от базиса, однако относительные энергии оказываются достаточно стабильными. Так, при включении поляризующих  $d$ -функций на атомах кислорода и углерода (базис 6-311G\*) величина  $\Delta E$  увеличилась на 0.018 а.е. в приближении RHF+MP2. Примем, что синглетное состояние на величину порядка 1 эВ ниже по энергии, чем триплетное.

Наиболее существенный вклад в статистическую сумму внесут колебательные моды с наименьшими частотами, которые, как правило, обусловлены крутильными колебаниями. Для нахождения термодинамических функций с поправкой на эффект ангармонизма было определено изменение полной энергии (при полной оптимизации геометрии), которое связано с возбуждением крутильных колебаний. В результате была получена картина квазиоднородного движения, для которого потенциальная энергия как функция угла поворота может быть представлена в виде

$$V(\varphi) = \sum_{k=0}^n a_k \cos 2k\varphi.$$

**Таблица 2.** Коэффициенты разложения полной энергии для синглетного (S) и триплетного (T) состояний

$a_i$	S	T
$a_0$	$6.041111 \times 10^{-3}$	$4.772814 \times 10^{-3}$
$a_1$	$-5.710768 \times 10^{-3}$	$-5.107360 \times 10^{-3}$
$a_2$	$-5.271417 \times 10^{-4}$	$2.890666 \times 10^{-4}$
$a_3$	$1.777778 \times 10^{-4}$	$1.042147 \times 10^{-5}$
$a_4$	$6.045638 \times 10^{-5}$	$1.204841 \times 10^{-5}$
$a_5$	$-5.518935 \times 10^{-5}$	$6.576271 \times 10^{-6}$
$a_6$	$-4.444445 \times 10^{-6}$	$5.085955 \times 10^{-6}$
$a_7$	$2.595686 \times 10^{-5}$	$4.410871 \times 10^{-6}$
$a_8$	$1.863761 \times 10^{-8}$	$3.104135 \times 10^{-6}$
$a_9$	$-7.777778 \times 10^{-6}$	$3.832626 \times 10^{-6}$

**Таблица 3.** Свободная энергия (кДж/моль) и энтропия (Дж/(моль К)) для синглетного (S) и триплетного (T) состояний при различных температурах

T, K	F(S)	F(T)	S(S)	S(T)*
800	-26.727	-27.280	41.805	42.491
850	-28.830	-29.417	42.304	42.991
900	-30.957	-31.579	42.776	43.462
950	-33.107	-33.763	43.222	43.909
1000	-35.279	-35.969	43.646	44.333
1050	-37.471	-38.196	44.049	44.736
1100	-39.684	-40.443	44.434	45.121
1150	-41.915	-42.708	44.802	45.489
1200	-44.163	-44.991	45.154	45.842
1250	-46.430	-47.292	45.492	46.180
1300	-48.712	-49.609	45.817	46.505

\* Конечное значение энтропии получается умножением на статистический вес 3.

Коэффициенты  $a_k$  (метод RHF+MP4, базис 6-31G) приведены в табл. 2.

При вычислении матрицы энергии удобно выбрать систему базисных функций в виде  $[1, \cos 2k\phi, \sin 2k\phi]_{k=1}^N$ , число  $N$  полагалось равным  $N=100$ . В этом базисе матрица кинетической энергии является диагональной, а потенциальной энергии – блочно-диагональной со следующими отличными от нуля матричными элементами:

$$\begin{aligned} & \langle \cos 2k\phi | V | \cos 2l\phi \rangle = \\ & = (\pi/2)[a_{k-l} + a_{l-k} + a_{k+l} + a_{-k-l}], \\ & \langle \sin 2k\phi | V | \sin 2l\phi \rangle = \\ & = (\pi/2)[a_{k-l} + a_{l-k} - a_{k+l} - a_{-k-l}], \end{aligned}$$

где положено  $a_{-k} = 0$  для  $k = 1, 2, \dots, 2N$ . После построения матрицы энергии были вычислены статистические суммы и термодинамические функции для различных температур для синглетных и триплетных состояний с учетом их спинового статистического веса. В качестве аппроксимантов Паде были использованы [29/30] и [30/30]. В рассматриваемом примере крутильных колебаний поправки на ангармонизм оказались относительно незначительными.

Приведенные в [16] частоты 15 колебаний в гармоническом приближении для синглетных и триплетных состояний были использованы для вычисления свободной энергии  $F = U - TS$  с целью нахождения той температуры, при которой свободная энергия в триплетном состоянии окажется меньше, чем в синглетном. Эта температура  $T = T_c$  определяет область, в которой в термодинамическом смысле система окажется более устойчивой в триплетном состоянии при  $T > T_c$ .

В табл. 3 приведены значения свободной энергии и энтропии для синглетного и триплетного состояний катиона  $[\text{H}_2\text{O}-\text{C}-\text{OH}_2]^{2+}$ . Температура магнитного перехода  $T = T_c$  оценивается величиной  $T_c = 1200$  К. Этот молекулярный ион может служить в качестве модельной системы в теории подобного рода магнитных превращений. Последние в общем случае могут иметь место в условиях близости энергий синглетных и триплетных состояний, геометрические параметры в этих двух состояниях могут существенно отличаться.

Авторы выражают признательность А.И. Панину и М.В. Паку за обсуждение особенностей структуры рассмотренного катиона. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-32444а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герцберг Г. // Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. 772 с.
2. Halonen L., Child M.S. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 559.
3. Iachello F., Oss S. // Phys/Rev. Lett. 1991. V. 66. № 23. P. 2976.
4. Iachello F., Oss S. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 10. P. 7337.
5. Апостолова Е.С., Тулуб А.В. // Оптика и спектроскопия. 1994. V. 76. № 4. С. 584.
6. Апостолова Е.С., Тулуб А.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1644.
7. Апостолова Е.С., Тулуб А.В. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 263.

8. *Wei H., Carrington T.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 5. P. 3029.
9. *Poulin M., Bramley M.J., Carrington T., Jr.* // Ibid. 1996. V. 104. P. 7807.
10. *Бриллюэн Л.* // Квантовая статистика. Харьков; Киев: ОНТИ-ГНТИУ, 1934.
11. *Fermi E.* // Z. Phys. 1924. B. 26. S. 54.
12. *Herzfeld K.* // Ann. Phys. 1916. B. 51. S. 261.
13. *Тулуб А.В., Братцев В.Ф., Пак М.В.* // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 74. С. 464.
14. *Градиштейн И.С., Рыжик И.М.* // Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1963. 1100 с.
15. *Baker G., Graves-Morris P.* // Pade approximants. Encyclopedia of mathematics and its applications. Cambridge, 1996.
16. *Тулуб А.В., Панин А.И.* // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 85. № 5. С. 755.

---

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**


---

УДК 537.226

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ  
ПОЛЯРНОЙ ФАЗЫ ТЕЛЛУРИТА ВИСМУТА**

© 1999 г. К. В. Доморацкий\*, Е. Ф. Дудник\*, В. В. Журов\*\*, С. А. Иванов\*\*,  
В. Ф. Катков\*, Л. Я. Садовская\*, С. Ю. Стефанович\*\*, В. А. Долгих\*\*\*

\* Днепропетровский государственный университет

\*\* Государственный научный центр Российской Федерации

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

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

Поступила в редакцию 04.03.99 г.

Порошки и кристаллы в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2$  вблизи состава  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  изучены в субсолидусной области при 600–900°C методами термоанализа, генерации второй оптической гармоники и кондуктометрии. Рентгенографически подтверждено существование обратимого превращения “полярная фаза–центросимметричная фаза”, протекающего в интервале 780–820°C и сопровождающегося размытым эндотермическим эффектом. С учетом особенностей кристаллического строения  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  заключено, что перераспределение анионов кислорода по вакантным позициям кислород-дефицитной флюоритоподобной кристаллической решетки в этом интервале температур является причиной интенсивной диэлектрической релаксации и высокой электропроводности. Подчеркнуто отличие структурного механизма превращения от обычного сегнетоэлектрического. Предложен альтернативный физико-химический механизм, предполагающий высокую анионную проводимость в разупорядоченной по кислороду центросимметричной фазе  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  и допускающий перемещение в процессе фазового превращения атомов кислорода на расстояния порядка межатомного.

Теллурид висмута  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  и композиции на его основе  $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}x\text{TeO}_2$  при  $0.5 < x < 0.61$  обладают при комнатной температуре свойствами полярного диэлектрика и характеризуются высокой оптической нелинейностью, пьезо- и пирозэффектами [1–6]. Эти свойства согласуются со структурными данными [1], по которым кристалл  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  отнесен к полярной группе  $A_{bm}2$  с параметрами ромбической элементарной ячейки  $a = 11.602$ ,  $b = 16.46$  и  $c = 5.523$  Å. Имеются сведения о фазовом переходе в  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ , которые, однако, дают ограниченную и неоднозначную информацию. Так, в работе [3] отмечался максимум диэлектрической проницаемости при температуре 340°C. Некоторые изменения электропроводности и ДТА обнаружены при температуре 400°C в [5]. Температурное исследование генерации второй оптической гармоники (ГВГ) в измельченном монокристалле  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  выявило превращение низкотемпературной полярной фазы в центросимметричную вблизи 780°C [4, 6]. Постепенное исчезновение с температурой эффекта ГВГ было принято за признак перехода II рода, а сам переход рассматривался как сегнетоэлектрический. Однако до настоящего времени типичные черты сегнетоэлектрического состояния в теллуриде висмута  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  не установлены. Нет информации о петлях диэлектрического гистерезиса. Не наблюдалась доменная структура в поляризованном

свете. В [7] упоминается о том, что химическое травление поверхности кристаллов различной кристаллографической ориентации не обнаруживает доменных стенок, характерных для полидоменного состояния сегнетоэлектрика.

При обсуждении наличия фазового перехода нельзя не учитывать химические особенности теллуридов: относительно высокую упругость паров  $\text{TeO}_2$  [8] и склонность  $\text{Te(IV)}$  к окислению до  $\text{Te(VI)}$  в определенном интервале температур при нагревании теллуридов на воздухе. Последний эффект обычно проявляется при 500–700°C [9, 10], а уже при 730°C идет обратный процесс диспропорционирования теллурида до исходного  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  [10]. Хотя добиться полного окисления обсуждаемого соединения до  $\text{Bi}_2\text{TeO}_6$  можно лишь длительным отжигом теллурида на воздухе при 700°C с обязательным использованием нескольких промежуточных перетираний продукта, наличие указанной тенденции может осложнить понимание высокотемпературной перестройки структуры  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ . Что касается возможности изменения состава теллурида висмута за счет испарения  $\text{TeO}_2$  при повышенных температурах, то оценка этого процесса в [11, 12] позволяет полностью исключить его влияние на изменение физических свойств материала при использованных нами условиях проведения измерений.



В данной работе поставлена задача исследования строения и физических свойств  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  и близких к нему составов системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2$  в области температур, при которых наблюдается процесс структурной перестройки этих веществ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное исследование указанных выше фаз в настоящей работе выполнено в основном на монокристаллах, а также в ряде опытов на поликристаллических образцах  $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Te}_x\text{O}_{3-x}$  с  $x = 0.50, 0.52$  и  $0.55$ . Последние получали путем длительного (280 ч) твердофазного отжига при  $650^\circ\text{C}$  смесей  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{TeO}_2$  (50, 52, 55 мол. %  $\text{TeO}_2$ ) в вакуумированных ампулах с платиновыми вкладышами. Идентификацию полученных веществ проводили с помощью РФА (камера-монокроматор типа Гинье FR-552 фирмы “Eupaf Nonius Delft” на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с использованием германия в качестве внутреннего стандарта). Рентгенограммы образцов полностью проиндексировали в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки, близкими к приведенным в [13, 14] для соответствующих составов твердого раствора  $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Te}_x\text{O}_{3-x}$  (в установке *Abm2*):  $a = 11.598(6), b = 16.45(1), c = 5.522(5)$  Å для  $x = 0.5$ ;  $a = 11.581(6), b = 16.47(1), c = 5.524(5)$  Å для  $x = 0.52$  и  $a = 11.598(6), b = 16.45(1), c = 5.522(5)$  Å для  $x = 0.55$ .

Монокристаллы теллурифта висмута выращивали по методу Чохральского на затравку из расплава, температура которого поддерживалась равной  $950^\circ\text{C}$ . В качестве исходной шихты использовали смеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2$  с содержанием оксида теллура до 57 мол. %, благодаря чему температура плавления шихты снижалась с  $905^\circ\text{C}$  (при 50 мол. %  $\text{TeO}_2$ ) до  $825^\circ\text{C}$  (при 57 мол. %  $\text{TeO}_2$ ) [15]. Нами были получены кристаллические булы в виде параллелепипеда с развитыми плоскостями спайности по (100).

Следовало ожидать, что смещение состава шихты из точки конгруэнтного плавления должно привести к изменению состава кристалла вдоль оси его вытягивания из расплава. Реально, однако, такого движения состава вдоль кристаллов длиной до 10 мм не происходит [11] вследствие пологости ликвидуса на фазовой диаграмме вблизи состава  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  [15]. Это наблюдение подтверждено нашими данными РФА для измельченных участков кристалла, взятых из начала и конца булы. Рентгенограммы были полностью проиндексированы в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 11.581, b = 16.47, c = 5.524$  Å, что позволило нам отнести выращенный кристалл к полярной фазе  $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Te}_x\text{O}_{3-x}$  с  $x = 0.52$  (далее этот кристалл мы будем обозначать ВТО). Согласно фазовой диаграмме систе-

мы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2$  [15], составу ВТО отвечает  $t_{\text{пл}} = 890^\circ\text{C}$ . Полярный характер структуры ВТО подтвержден наличием интенсивного сигнала второй оптической гармоники, изучение которой проводили в интервале температур  $20\text{--}850^\circ\text{C}$  по схеме “на отражение” [16] от порошкообразных препаратов, полученных как твердофазным синтезом, так и измельчением монокристалла.

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ДТГ) анализ проводили на дериватографе системы “Паулик, Паулик, Эрдей” на воздухе. Дериватограммы записывали для измельченных в порошок кристаллов ВТО массой ~3 г в серии циклов нагрев–охлаждение при скорости изменения температуры 10 К/мин. Термоциклирование осуществляли от  $20^\circ\text{C}$  до предшествующей плавлению температуры  $860\text{--}870^\circ\text{C}$  для достижения воспроизводимого при нагреве и охлаждении вида кривых изменения массы и теплового содержания. В последнем цикле температура была поднята выше точки солидуса для наблюдения характерного теплового эндотермического эффекта, отвечающего плавлению образца. Снижению температуры в этом цикле отвечает кристаллизация вещества, свойства которого существенно отличаются от свойств исследуемого нами теллурифта висмута.

Прецизионные рентгенодифрактометрические исследования на *c*-срезе монокристалла ВТО осуществляли в интервале температур  $700\text{--}825^\circ\text{C}$  методом поточечного сканирования с шагом  $0.02\text{--}0.05$  угл. град. с помощью специально переоборудованного, управляемого компьютером дифрактометра на основе ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

Для диэлектрических измерений был отобран монокристаллический образец ВТО в виде пластины с естественными гранями (100). На эти грани путем вжигания содержащей платину пасты наносили электроды. Электропроводность и диэлектрическую проницаемость кристалла измеряли на частоте 1 МГц с помощью моста переменного тока Е7-12.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После первого же цикла нагрев–охлаждение, проведенного для свежеприготовленного образца ВТО, его термограммы приобретают вид, сохраняющийся в последующих циклах. Наблюдающаяся при первом нагреве небольшая потеря массы образца при  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  в дальнейшем не воспроизводится и может быть приписана незначительному дефициту кислорода в монокристалле ВТО. Зафиксированную в последнем из проведенных циклов интенсивному эндотермическому пику на кривой ДТА при  $890^\circ\text{C}$ , относящемуся к плавлению фазы, во всех случаях предшествует

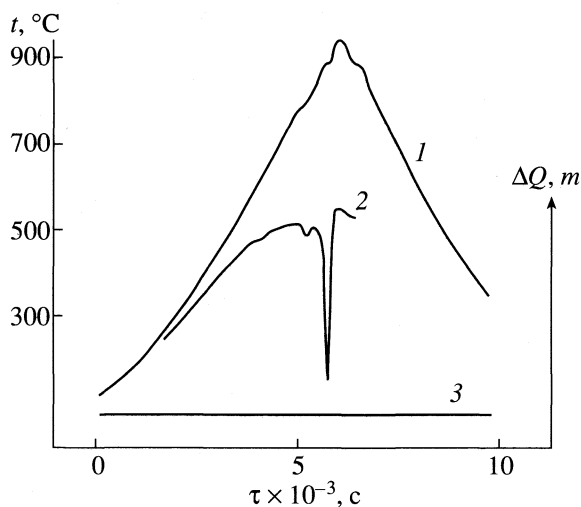


Рис. 1. Термограмма измельченного кристалла теллурида висмута: 1 – температура образца ( $t$ ), 2 – изменение теплосодержания ( $\Delta Q$ ), 3 – изменение массы ( $m$ ).

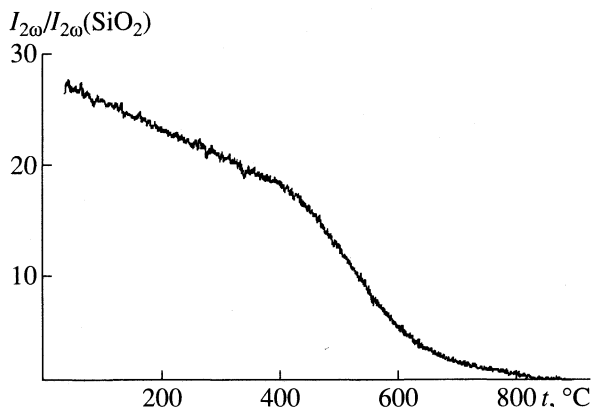


Рис. 2. Величина второй оптической гармоники относительно кварцевого эталона для измельченного кристалла теллурида висмута в функции температуры в режиме охлаждения.

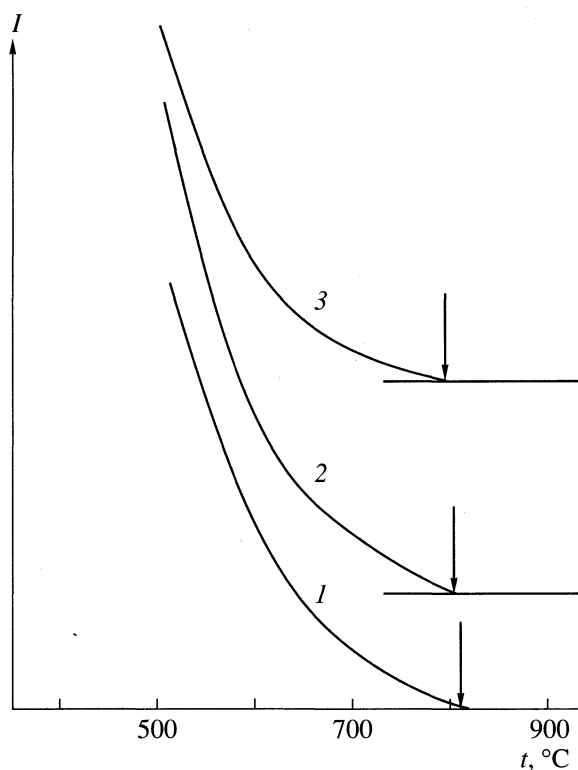
размытый при 700–850°C пьедестал, который может быть воспринят как еще один эндоэффект с небольшим пиком при 815°C (рис. 1). Близость этого дополнительного эффекта к мощному эффекту плавления не позволила провести его количественную оценку, однако сам факт его существования заставляет пересмотреть сделанное в [6] предположение о фазовом переходе II рода при 780°C в пользу перехода I рода, размытого в предшествующем плавлению интервале температур.

Для раскрытия природы выявленного в субсолидусной области эндотермического эффекта нами проведено дополнительное тестирование полярности ВТО на измельченном кристалле и синтезированных твердофазным методом порошков  $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Te}_x\text{O}_{3-x}$ . Отвечающее ослаблению полярных свойств ВТО уменьшение сигнала ГВГ на-

блюдается в широком диапазоне температур, начиная от комнатной, имеет максимальную крутизну при 500–600°C, а температурный “хвост” сигнала простирается до ~820°C. Последующее исчезновение сигнала ГВГ свидетельствует, что выше этой температуры стабилизируется центросимметричная фаза. При охлаждении ВТО эффект ГВГ полностью восстанавливается без заметного температурного гистерезиса (рис. 2). Такое же поведение эффект ГВГ демонстрирует в случае порошков  $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Te}_x\text{O}_{(3-x)}$  с  $x = 0.50, 0.52$  и  $0.55$  (рис. 3). Характерно, что температура исчезновения эффекта ГВГ здесь слабо снижается с ростом содержания теллура в образце, составляя около 830°C для  $x = 0.50$  и 780°C для  $x = 0.55$ . Такое поведение лучше соответствует предложенной в [2] модели взаимного прорастания фаз  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{TeO}_7$ , чем первоначально сформулированному в [13, 15] представлению о существовании твердого раствора на основе  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  при  $0.50 < x < 61$ .

Суперпозиция двух механизмов изменения строения ВТО в области 700–820°C, связанных либо с перераспределением ионов из кристаллографических позиций нецентросимметричной структуры в позиции центросимметричной, либо с возможным изменением степени окисления теллура, затрудняет интерпретацию результатов высокотемпературных рентгеновских измерений на поликристаллах. В связи с этим нами проведено прецизионное измерение одного рентгеновского рефлекса от монокристалла ВТО с целью надежного установления факта изменения метрики кристаллической решетки в результате фазового превращения. При этом существенно, что пленка второй фазы на поверхности монокристалла, образующаяся в результате частичного окисления ВТО в ходе проведения высокотемпературного рентгенодифракционного эксперимента, не искажает положения и формы рефлекса, а в силу своего поликристаллического строения приводит только к незначительному повышению диффузного фона рентгенограммы.

На рис. 4 показан трехмерный профиль рефлекса (00.12) кристалла ВТО (пространственная группа  $Abm2$ ) в процессе нагревания. Дублет соответствует расщеплению линий  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Начиная с 760°C интенсивность линий при  $2\theta = 67.7$  угл. град. падает, но вблизи  $2\theta = 66$  угл. град. возникает новый дублет, интенсивность которого с увеличением температуры растет. Данные рис. 3 в интервале 760–820°C дают картину, типичную для фазового превращения первого рода: наблюдается температурная область сосуществования фаз и заметное (~2.3%) скачкообразное изменение параметра решетки. Температурный интервал структурной перестройки согласуется с положением эндотермичес-

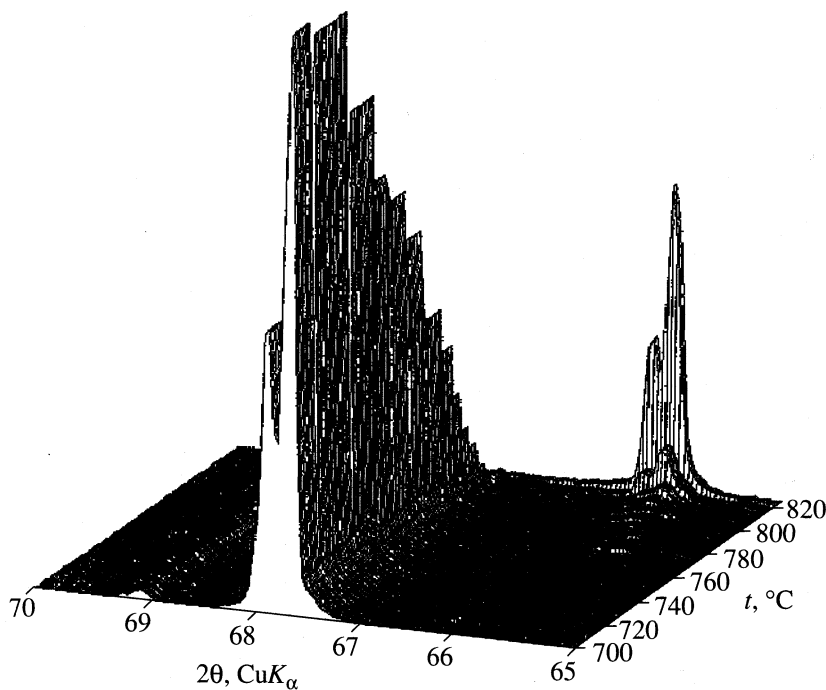


**Рис. 3.** Эффект ГВГ ( $I$  – интенсивность второй оптической гармоники) в области фазового превращения при охлаждении порошков  $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Te}_x\text{O}_{3-x}$  с  $x = 0.50$  (1), 0.52 (2) и 0.55 (3). Стрелками обозначены верхние границы существования эффекта.

кого эффекта на термограмме ВТО и температурной областью исчезновения эффекта ГВГ.

Полученный результат свидетельствует о разрушении полярной и появлении новой (центросимметричной по данным ГВГ) кристаллической фазы. Существование фаз наблюдается в ограниченной, хотя и довольно широкой (60–70°C), области температур. Поэтому можно полагать, что в кристаллах  $\text{Ve}_{2(1-x)}\text{Te}_x\text{O}_{3-x}$  с  $x = 0.52$  (ВТО) имеет место размытый фазовый переход I рода, именно в силу своей непрерывности воспринимаемый в ряде работ как превращение II рода [6]. Непрерывный характер этого превращения проявился, в частности, в наших поляризационно-оптических исследованиях срезов различной кристаллографической ориентации, где зафиксировано отсутствие различного поворота оптической индикатрисы вплоть до температуры плавления. Все это, а также факт выращивания из расплава монокристалла с уплощенным габитусом позволяет полагать, что переход из полярного состояния в центросимметричное осуществляется в рамках ромбического структурного типа  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ .

Имеющиеся данные о строении  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  [1, 2] позволяют в качестве основного строительного блока кристаллической решетки рассматривать флюоритоподобный фрагмент  $\text{MeO}_{2-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Bi}, \text{Te}$  в соотношении 2 : 1,  $\delta = 1/6$ . При этом размер элементарной ячейки  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  примерно равен размеру кубической ячейки флюорита  $\text{CaF}_2$ .



**Рис. 4.** Дифракционный профиль рентгеновского рефлекса (00.12) от кристалла  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  в температурном интервале 700–830°C.

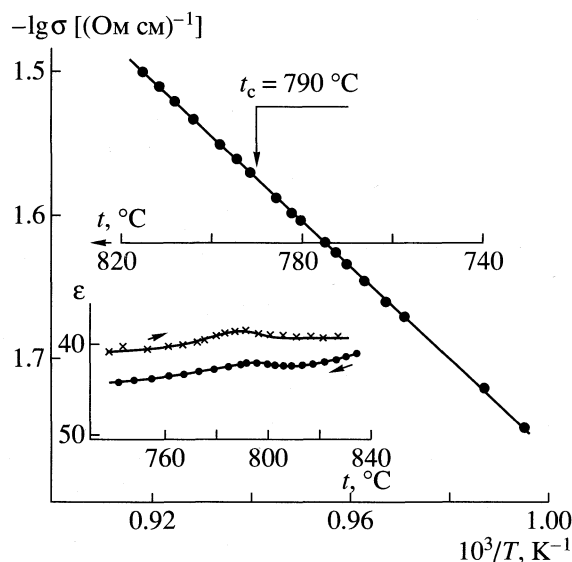


Рис. 5. Электропроводность  $a$ -среза кристалла  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  и его диэлектрическая проницаемость в цикле нагрев–охлаждение (вставка) на частоте 1 МГц в температурной области перехода полярная фаза–центросимметричная фаза.

только в направлении ромбической оси  $c$ , а вдоль осей  $a$  и  $b$  этот размер соответственно удваивается и утраивается. Такая сверхструктура ячейки связана с особым типом упорядочения катионов висмута и теллура в плоскостях, перпендикулярных главным осям кристалла. Совокупность полученных нами данных позволяет предположить, что эта сверхструктура низкотемпературной фазы  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  сохраняется и при ее переходе в высокотемпературное центросимметричное состояние. Потере полярности низкотемпературной фазы при этом будет отвечать разупорядочение в подрешетке атомов кислорода, которые в низкотемпературной фазе оставляют вакантной каждую шестую позицию, а в высокотемпературной равномерно распределяются по всем возможным позициям.

В рассмотренной выше модели фазовое превращение предполагает высокую диффузионную подвижность ионов кислорода, что должно найти отражение в электропроводящих характеристиках кристалла. Действительно, в работах [3, 17, 18], посвященных изучению диэлектрических свойств  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ , отмечалось наличие интенсивных низкочастотных релаксационных процессов выше  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ , которые могут быть поняты как отвечающие прыжковому механизму перемещения ионов кислорода по вакансиям. Наши данные свидетельствуют о высокой электропроводности кристалла ВТО, температурная зависимость которой подчиняется закону Аррениуса (рис. 5). Выполнение закона Аррениуса и типичная для ионных проводников по кислороду вели-

чина энергии активации проводимости ( $\sim 0.6$  эВ) согласуются с представлением о высокой подвижности кислородной подрешетки ВТО в интервале  $600\text{--}850^\circ\text{C}$ . В более узкой температурной области, в которой, по нашим структурным и термографическим данным, происходит разрушение полярной фазы, наблюдается небольшой размытый максимум диэлектрической проницаемости (вставка на рис. 5), совершенно не характерный для сегнетоэлектрического перехода, но естественный для диффузионного механизма превращения.

Таким образом, структурное превращение из полярного состояния в центросимметричное как в моно-, так и в поликристаллах  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  является полностью обратимым и протекает в широком интервале температур в субсолидусной области. Хотя изменение кристаллической симметрии и незначительный температурный гистерезис при превращении удовлетворяют симметричному и термодинамическому признакам сегнетоэлектрического фазового перехода I рода, близкого ко II [19], температурное поведение диэлектрических и нелинейно-оптических свойств резко отличается от обычного сегнетоэлектрического. Более того, сопровождающее фазовое превращение в  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  значительное изменение рентгеновской метрики не согласуется с представлением о сегнетоэлектрическом переходе как превращении дисторсионном, обусловленном лишь небольшими взаимными смещениями катионов и анионов. На наш взгляд, это обстоятельство является решающим при обсуждении механизма превращения, так как выдвигает в качестве альтернативного перемещение атомов кислорода на межатомные расстояния. Последний кристаллохимический механизм в структуре теллуриата висмута отвечает превращению типа “порядок–беспорядок”, который может быть реализован лишь при высокой анионной подвижности в центросимметричной, разупорядоченной по кислороду фазе. Окончательную ясность в предложенный структурный механизм фазового превращения в  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  внесет высокотемпературный нейтронодифракционный эксперимент, проведение которого входит в ближайшие планы авторов настоящего исследования.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантом ИНТАС № 96-1324.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mercurio D., Farissi M.El., Frit B., Goursat P. // Materials Chemistry and Physics. 1983. V. 9. № 5. P. 467.
2. Farissi M.El., Mercurio D., Frit B. // Ibid. 1987. V. 16. № 2. P. 133.
3. Simon A., Raves J., Hagenmuller P., Frit B. // Solid State Commun. 1979. V. 29. № 12. P. 815.
4. Демина Л.А., Долгих В.А., Стефанович С.Ю., Поповкин Б.А. // Тез. докл. 9-й Всесоюз. конф. по сег-

- нетоэлектричеству. Ростов-на-Дону, 24–26 сентября 1979 г. Ч. 1. С. 152.
5. *Foldvari I., Liu H., Powell R.C., Peter A.* // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71. № 11. P. 5465.
  6. *Стефанович С.Ю., Садовская Л.Я., Антоненко А.М.* // *ФТТ.* 1991. Т. 33. № 7. С. 2215.
  7. Структура и физико-химические свойства неорганических стекол / Под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. Л.: Химия, 1974. 360 с.
  8. *Казенас Е.К., Чижигов Д.М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976.
  9. *Frit B., Jaymes M.* // *Bull. Soc. Chim. France.* 1974. № 3–4. Part 1. P. 402.
  10. *Kikuchi T., Kitami Y., Yokooyama M., Sakai H.* // *J. Mater. Sci.* 1989. V. 24. P. 4275.
  11. *Астафьев С.А., Абдуллаев А.А., Воробьева О.И. и др.* // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1991. Т. 37. № 1. С. 60.
  12. *Пашилкин А.С., Долгих В.А.* // *Журн. неорган. химии.* 1997. Т. 42. № 2. С. 190.
  13. *Frit B., Jaymes M., Perez G., Hagemuller P.* // *Rev. Chim. Minerale.* 1971. V. 8. № 5. P. 453.
  14. *Демина Л.А., Долгих В.А.* // *Журн. неорган. химии.* 1984. Т. 29. № 4. С. 949.
  15. *Демина Л.А., Долгих В.А., Поповкин Б.А., Новоселова А.В.* // *Докл. АН СССР.* 1979. Т. 244. № 1. С. 94.
  16. *Стефанович С.Ю.* // Тр. 2-й Междунар. конф. “Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов”. Александров: ВНИСИМС, 1995. С. 48–65.
  17. *Avramenko V.A., Kudzin A.Yu., Reprntcheva S.P. et al.* // *Ferroelectrics.* 1988. V. 82. P. 173.
  18. *Авраменко В.А., Садовская Л.Я., Соколянский Г.Х., Агафонов О.В.* // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1990. Т. 54. № 4. С. 791.
  19. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995. 301 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
 ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:543.226

СВОЙСТВА ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМОВ  
 И ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ

© 1999 г. В. Н. Пак, И. Ю. Тихомирова, Т. М. Буркат, Б. И. Лобов

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

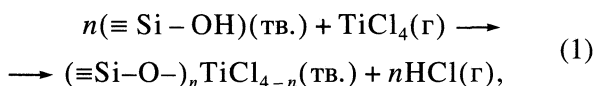
Поступила в редакцию 17.04.98 г.

Для ряда титаносодержащих кремнеземов, полученных методом молекулярного наслаивания, приведены данные гетерогенного рН-метрического титрования водных суспензий, измерений ионного обмена и макроскопических характеристик смачивания. Показано согласованное изменение совокупности исследованных свойств от толщины титаноксидного слоя.

В серии работ были исследованы детали строения титаноксидных слоев, синтезированных на поверхности разновидностей аморфного кремнезема [1, 2], показана возможность их равномерно наращивания и контроля толщины [3, 4], изучены особенности восстановления [5], кислотные свойства поверхности [6], характер адсорбции паров воды [7] и ее электропроводность [8, 9]. Полученные в настоящей работе новые результаты дополняют комплекс данных [1–9], что составляет в целом достаточно подробное и непротиворечивое описание поведения титанкремнеземов, характерной особенностью которого является изменение свойств поверхности по мере увеличения толщины титаноксидного слоя.

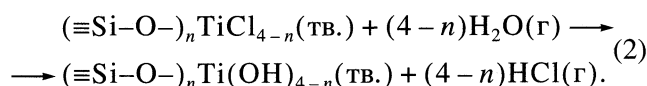
СИНТЕЗ ТИТАНОКСИДНЫХ СЛОЕВ  
 НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМОВ

Синтез методом молекулярного наслаивания основан на использовании поверхностных гидроксильных групп SiO<sub>2</sub> в реакции с парами TiCl<sub>4</sub> [1–4] и может быть реализован как в вакуумных условиях, так и в токе инертного газа. После тщательного удаления с поверхности кремнезема адсорбированной воды при 180–200°C в реактор подавали пары хлорида. Взаимодействие, протекающее по схеме



приводило к образованию мономолекулярного слоя<sup>1</sup> привитых оксихлоридных групп Ti(IV). Сорбированный в молекулярной форме избыточный TiCl<sub>4</sub> и выделившийся хлористый водород

удаляли током сухого азота; после этого проводили обработку парами воды



В результате на поверхности кремнезема вновь оказывались OH-группы, связанные, однако, теперь с атомами титана. Эти гидроксилы могли быть использованы для дальнейшего наслаивания. При циклическом повторении процессов (1) и (2) на поверхности носителя-кремнезема образуются титаноксидные слои возрастающей толщины, пропорциональной числу (*n*) проведенных циклов. Равномерность осуществляемого таким образом наращивания и постепенная экранировка исходной поверхности SiO<sub>2</sub> синтезируемым оксидом TiO<sub>2</sub> были подтверждены ранее [3, 5] методами оптической и рентгеноэлектронной спектроскопии.

Таким образом, на основе промышленного крупнопористого силикагеля КСК-2.5 был получен ряд титансиликагелей ТСГ<sub>*n*</sub>, где *n* = 1–4 соответствует числу нанесенных монослоев. Из данных [7], сведенных в табл. 1, следует, что увеличение *n* вызывает ожидаемое плавное снижение удельной поверхности *s*<sub>уд</sub>, объема пор *V*<sub>п</sub> и их среднего радиуса *r*<sub>п</sub> (относительно исходного силикагеля). Тем более существенным следует считать заметное увеличение адсорбционной активности титансиликагелей [7], характеризующее повышенными значениями емкости монослоя по воде *a*<sub>м</sub> и дифференциальных теплот сорбции *Q*<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (табл. 1). Достижение отчетливо максимальных величин *a*<sub>м</sub> и *Q*<sub>H<sub>2</sub>O</sub> в случае ТСГ<sub>1</sub> обсуждалось нами ранее [6, 7] как проявление сильного поляризующего действия кремнезема на первый, непосредственно связанный с ним монослой титаноксидных групп, определяющего существенную протонизацию поверхностных гидроксидов.

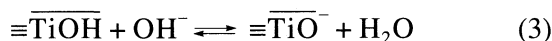
<sup>1</sup> Имеется в виду, что возможность присоединения TiCl<sub>4</sub> за счет гидроксидов поверхности использована целиком, т.е. на поверхности реализуется максимально возможное количество оксихлоридных групп, хотя они и не образуют монослоя по механизму физической адсорбции.

Увеличение толщины слоя в дальнейшем ( $n = 2, 3, 4$ ) сопровождалось быстрым снижением и стабилизацией адсорбционной активности титансиликагелей по отношению к воде (табл. 1).

**ГЕТЕРОГЕННОЕ рН-МЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ТИТАНСИЛИКАГЕЛЕЙ**

В соответствии с методикой [10], навески исследуемых образцов (0.5 г) диспергировали в 10 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 30 мин до постоянства значения рН, измеряемого милливольтметром М-673 со стеклянным электродом. После установления равновесия при постоянном перемешивании магнитной мешалкой проводили титрование суспензии водным раствором NaOH (0.05 моль/л). Стабильные значения рН в ходе титрования устанавливались в течение 4–5 мин. Следовательно, в результате быстро протекающей ионообменной реакции твердых кислот – титансиликагелей – со щелочью достигалось устойчивое равновесие на внешней, доступной поверхности, не осложняемое диффузией в глубь (в поры) частиц, что в первую очередь обусловлено весьма малыми количеством и концентрацией добавляемого титранта, “удерживаемого” таким образом на кислотных центрах. В указанных условиях исключено растворение поверхностного слоя, так как процесс титрования проводится в кислой области. Кроме того, важно отметить, что получаемые результаты надежно воспроизводятся в ходе обратного титрования кислотой. В табл. 2 в качестве примера приведены экспериментальные данные в случае титансиликагеля ТСГ<sub>1</sub>.

Обработку кривой титрования  $pH = f(V_{NaOH})$  можно осуществить с использованием следующей процедуры. Обозначая надстрочной чертой поверхностные состояния и опуская катионы Na<sup>+</sup>, охарактеризуем быстроустанавливающееся равновесие



константой

$$\bar{K} = [\equiv \overline{\text{TiO}^-}] / [\equiv \overline{\text{TiOH}}][\text{OH}^-]. \quad (4)$$

В выражении (4) присутствуют необычные концентрации обменных центров. Договоримся условно относить их к объему жидкой фазы, выражая в единицах моль/л [10]. С учетом такой феноменологии концентрация образующихся по реакции (3) групп  $\equiv \overline{\text{TiO}^-}$  равна доле концентрации щелочи  $\Delta c_{\text{OH}^-}$ , расходуемой на их образование, т.е.

$$[\equiv \overline{\text{TiO}^-}] = \Delta c_{\text{OH}^-} = c_{\text{NaOH}} - [\text{OH}^-]_p, \quad (5)$$

**Таблица 1.** Характеристики поверхности титансодержащих силикагелей ТСГ<sub>n</sub>

Характеристика	СГ	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$s_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	270	250	245	230	220
$V_{\text{п}}, \text{ см}^3/\text{г}$	0.95	0.86	0.79	0.73	0.68
$r_{\text{п}}, \text{ нм}$	6.0	5.7	5.6	5.4	5.3
$a_{\text{м}}, \text{ ммоль/г}$	1.75	2.54	2.24	2.18	2.16
$Q_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ кДж/моль}$	50.6	58.4	55.0	52.5	51.5
$pH_{\text{исх}}$	4.20	3.60	3.85	4.05	4.15
$\lg \bar{K}$	8.86	9.48	9.12	8.94	8.87
$-\lg \bar{K}_\alpha$	5.14	4.52	4.88	5.06	5.13
$\bar{q}_{\text{Co}^{2+}} \times 10^2, \text{ мкмоль/м}^2$	2.69	9.70	5.00	4.10	2.70
$\bar{q}_{\text{Ni}^{2+}} \times 10^2, \text{ мкмоль/м}^2$	3.40	5.85	3.66	3.31	3.16
$D_{\text{Co}^{2+}}, \text{ мл/г}$	0.07	0.24	0.12	0.09	0.06
$D_{\text{Ni}^{2+}}, \text{ мл/г}$	0.06	0.29	0.23	0.21	0.21

Примечание. Дифференциальные теплоты  $Q_{\text{H}_2\text{O}}$  приведены для величины адсорбции 3 мкмоль/м<sup>2</sup> [7].

**Таблица 2.** Результаты титрования водной суспензии титансиликагеля ТСГ<sub>1</sub> раствором (0.05 моль/л) NaOH

pH	$[\text{OH}^-] \times 10^{10}, \text{ моль/л}$	$\Delta \bar{c}_{\text{OH}^-} \times 10^4, \text{ моль/л}$	$\frac{[\text{OH}^-]_p}{\Delta \bar{c}_{\text{OH}^-}} \times 10^7$
3.60	–	–	–
4.00	1.00	1.26	7.95
4.25	1.78	2.00	8.89
4.40	2.51	2.51	10.00
4.55	3.55	3.00	11.80
4.80	6.31	3.76	16.78
4.90	7.94	4.00	19.85

где  $c_{\text{NaOH}}$  – общая концентрация добавленной щелочи, а  $[\text{OH}^-]_p$  – равновесная концентрация гидроксил-ионов в растворе. Обозначим теперь общую концентрацию кислотных группировок  $\equiv \overline{\text{TiOH}}$  на исходной внешней поверхности ТСГ как  $\bar{c}_{\text{Ti}}$ ; тогда равновесная их концентрация равна разности

$$\bar{c}_{\text{Ti}} - [\equiv \overline{\text{TiO}^-}] = \bar{c}_{\text{Ti}} - \Delta \bar{c}_{\text{OH}^-}. \quad (6)$$

Таким образом получаем следующее выражение:

$$\bar{K} = \bar{\Delta}c_{\text{OH}^-} / (\bar{c}_{\text{Ti}} - \bar{\Delta}c_{\text{OH}^-}) [\text{OH}^-]_{\text{p}}. \quad (7)$$

Переписав (7) в форме

$$\bar{K}(\bar{c}_{\text{Ti}} - \bar{\Delta}c_{\text{OH}^-}) [\text{OH}^-]_{\text{p}} = \bar{\Delta}c_{\text{OH}^-}, \quad (8)$$

разделим обе его части на  $(\bar{K} \bar{c}_{\text{Ti}} - \bar{\Delta}c_{\text{OH}^-})$  и преобразуем к виду

$$\frac{[\text{OH}^-]_{\text{p}}}{\bar{\Delta}c_{\text{OH}^-}} = \frac{1}{\bar{K} \bar{c}_{\text{Ti}}} + \frac{1}{\bar{c}_{\text{Ti}}} [\text{OH}^-]_{\text{p}}, \quad (9)$$

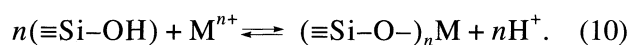
представляющему собой уравнение прямой в координатах  $[\text{OH}^-]_{\text{p}} / \bar{\Delta}c_{\text{OH}^-}$  –  $[\text{OH}^-]_{\text{p}}$ . Графическое (по данным табл. 2) решение уравнения (9) – определение  $1/\bar{K}\bar{c}_{\text{Ti}}$  и  $1/\bar{c}_{\text{Ti}}$  – состоит в нахождении тангенса угла наклона прямой и отрезка, отсекаемого на оси ординат (при экстраполяции на  $[\text{OH}^-]_{\text{p}} = 0$ ). Полученная таким образом константа гетерогенного равновесия  $\bar{K}$  может быть пересчитана в константу кислотной диссоциации:  $\lg \bar{K}_{\alpha} = \lg \bar{K} - 14$ .

По результатам, представленным в сводной табл. 1, можно с определенностью заключить, что максимальной брэнстедовской кислотностью обладает титансиликагель ТСГ<sub>1</sub>. Об этом свидетельствует и минимальная исходная величина рН его суспензии, и наибольшее значение  $\bar{K}_{\alpha}$ . Таким образом, синтез монослоя гидрокситанановых группировок на поверхности силикагеля приводит к резкому увеличению кислотности. По мере увеличения числа синтезируемых слоев, удаления фронта поверхности от активирующего кремнеземного носителя кислотность заметно снижается.

Оценка концентрации поверхностных центров  $\bar{c}_{\text{Ti}}$  дает величины от 0.011 до 0.013 ммоль/г ТСГ, что составляет чуть более 1% от мольного содержания титана в образцах. Смысл этого результата согласуется с быстротой установления устойчивого равновесия реакции взаимодействия внешней поверхности оксидов со щелочью.

### ИОНООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ $\text{Co}^{2+}$ И $\text{Ni}^{2+}$ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Известно [11], что поверхность силикагеля проявляет активность в процессах катионного обмена даже в кислой области, указывая на достаточно высокую подвижность водорода в составе силанольных групп



С целью сопоставления ионообменных свойств силикагеля и полученных на его основе титансиликагелей исследовали сорбцию катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  из водных растворов (0.1 моль/л) их нитратов при комнатной температуре, рН 6.6 и соотношении твердое/жидкость, равном 1 г/50 мл. Равновесие в системе достигалось по истечении 6–8 ч постоянного перемешивания. Затем после тщательного удаления раствора  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  из пространства пор многократной отмывкой водой до отрицательной реакции на катионы проводили количественный смыв обменных катионов кипячением в растворе (3 моль/л) соляной кислоты с последующим фотоколориметрическим определением  $\text{Co}^{2+}$  с нитрозо-Р-солью, а  $\text{Ni}^{2+}$  – с диметилглиоксимом [12].

Равновесные величины сорбции  $\bar{q}_{\text{M}^{2+}}$  представлены в табл. 1; в ней также сведены коэффициенты распределения  $D$ , объективно характеризующие обменный процесс [13]:

$$D = \bar{q}_{\text{M}^{2+}} V_{\text{p}} / q_{\text{M}^{2+}} m_{\text{c}}, \quad (11)$$

где  $\bar{q}_{\text{M}^{2+}}$  и  $q_{\text{M}^{2+}}$  – полные равновесные содержания (г) металлов в фазе сорбента и растворе соответственно,  $V_{\text{p}}$  – объем раствора (мл),  $m_{\text{c}}$  – масса сорбента (г). Как и следовало ожидать, в соответствии с полученными ранее данными о кислотности поверхностных ОН-групп отчетливо повышенные величины  $\bar{q}_{\text{M}^{2+}}$  и  $D$  получены в случае сорбции катионов на титансиликагеле ТСГ<sub>1</sub>; по мере увеличения толщины титаноксидного слоя (ТСГ<sub>1</sub>–ТСГ<sub>4</sub>) ионообменная активность поверхности снижается.

### ОСОБЕННОСТИ СМАЧИВАНИЯ ВОДОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ

Анализ результатов, полученных при изучении системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (табл. 1), позволяет предположить возможность характерного изменения макроскопических параметров смачивания в ряду титанкремнеземов. Для исследований на полированной поверхности высокоочищенного оптического парасинтетического кварцевого стекла (КС) были синтезированы методом молекулярного наслаивания титаноксидные слои возрастающей толщины [3]. Монослойное распределение титаноксидных группировок, получаемых при осуществлении реакций (1), (2), и равномерность наращивания слоя на поверхности КС подтверждены ранее [3–5]. Определение краевых углов  $\theta$  смачивания поверхностей водой проводили при 20°C с помощью горизонтального микроскопа.



При этом усредняли результаты измерений, осуществленных в 5–6 точках поверхности. Кроме того, на установке с пружинным динамометром была определена сила  $F$  отрыва дисков диаметром 1 см исходного и модифицированных стекол от поверхности воды. Полученные результаты для КС и серии образцов ТКС<sub>1</sub>–ТКС<sub>4</sub>, различающихся числом нанесенных на стекло титаноксидных слоев, представлены в сводной табл. 3.

Прежде всего обращает на себя внимание резкое увеличение краевого угла, определяемое присутствием на поверхности стекла монослоя титаноксидных групп. Наблюдаем таким образом “ухудшение смачивания” неожиданно, поскольку адсорбционно-калориметрические данные (табл. 1) убедительно свидетельствуют о повышении сродства титанкремнеземов к воде. Кроме того, измеренная величина силы отрыва диска ТКС<sub>1</sub> от поверхности воды также превышает значение  $F$  в случае чистого кварцевого стекла (табл. 3), указывая на увеличение работы адгезии  $W_a$  в результате модифицирования кремнеземной поверхности. Следует добавить, что капля воды, несмотря на резкое повышение угла смачивания, удерживается на поверхности ТКС<sub>1</sub> прочнее, чем на исходном стекле, не скатываясь при значительном наклоне пластины. Указанные экспериментальные характеристики системы Н<sub>2</sub>О–ТКС<sub>1</sub>, кажущиеся противоречивыми на первый взгляд, обусловлены, по нашему мнению, сильным структурирующим действием поверхности на примыкающий к ней слой жидкости. В результате снижения тепловой подвижности, “локального отвердевания” [13] воды на линии контакта трех фаз может резко возрасти поверхностное натяжение жидкость–газ ( $\sigma_{ж-г}$ ). На это прямо указывает анализ уравнения Дюпре–Юнга

$$W_a = \sigma_{ж-г}(1 + \cos\theta) \quad (12)$$

для случаев Н<sub>2</sub>О–КС и Н<sub>2</sub>О–ТКС<sub>1</sub>. В самом деле, по результатам измерений (табл. 3)  $\cos\theta(\text{ТКС}_1) \ll \ll \cos\theta(\text{КС})$ . Кроме того, поскольку работа адгезии  $W_a$  пропорциональна силе отрыва  $F$ , имеем  $W_a(\text{ТКС}_1) > W_a(\text{КС})$ , а следовательно, из уравнения (12) вытекает, что  $\sigma_{ж-г}(\text{ТКС}_1) \gg \sigma_{ж-г}(\text{КС})$ . Возможно, конечно, и количественная оценка увеличения поверхностной энергии границы раздела жидкость–газ вблизи линии смачивания на основе уравнения (12) и данных табл. 3:

$$\begin{aligned} \frac{W_a(\text{ТКС}_1)}{W_a(\text{КС})} &= \frac{F(\text{ТКС}_1)}{F(\text{КС})} = 1.138 = \\ &= \frac{\sigma_{ж-г}(\text{ТКС}_1)(1 + \cos 85^\circ 08')}{\sigma_{ж-г}(\text{КС})(1 + \cos 27^\circ 45')} \end{aligned} \quad (13)$$

откуда  $\sigma_{ж-г}(\text{ТКС}_1) = 1.98\sigma_{ж-г}(\text{КС})$ .

**Таблица 3.** Характеристики поверхности титаносодержащих кварцевых стекол ТКС<sub>n</sub>

Характеристика	КС	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$\theta$	27°45'	85°08'	80°54'	77°44'	71°13'
$F$ , мН	1.30	1.48	1.36	1.35	1.35
$\sigma_{ж-г}$ , Дж/м <sup>2</sup>	0.073	0.144	0.124	0.117	0.107
$W_a$ , Дж/м <sup>2</sup>	0.137	0.156	0.143	0.142	0.141

Таким образом, принимая в случае воды на кварцевом стекле энергию  $\sigma_{ж-г}(\text{КС}) = 0.073$  Дж/м<sup>2</sup> [14], для фронта смачивания модифицированной поверхности получаем значительную величину  $\sigma_{ж-г}(\text{ТКС}_1) = 0.144$  Дж/м<sup>2</sup>. В ряду образцов ТКС<sub>n</sub> ( $n = 1-4$ ) по мере увеличения эффективной толщины титаноксидного слоя значение  $\sigma_{ж-г}$  заметно снижается, оставаясь, однако, существенно выше, чем в случае исходного кварцевого стекла (табл. 3).

Следует отметить, что в результате химического модифицирования кварцевого стекла изменение поверхностной энергии Гиббса происходит прежде всего на границе твердое–газ и твердое–жидкость. Соответствующие величины в виде разности ( $\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}$ ), называемой адгезионным натяжением, входят в уравнения, описывающие трехфазную границу, и в значительной степени регламентируют угол смачивания [14]. Именно спецификой адгезионного взаимодействия определяется увеличение значений “локального” натяжения  $\sigma_{ж-г}$  на титаноксидных поверхностях. Характерный ход изменения работы адгезии, рассчитанной по уравнению (12) для ряда КС–ТКС<sub>n</sub> (табл. 3), находится в качественном согласии с зависимостями брэнстедовской кислотности, дифференциальных теплот адсорбции воды от толщины титаноксидных слоев, синтезированных на поверхности кремнезема.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пак В.Н., Костиков Ю.П., Кольцов С.И. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 5. С. 1358.
2. Пак В.Н. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1266.
3. Пак В.Н., Вентов Н.Г., Кольцов С.И. // Теор. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. № 5. С. 711.
4. Пак В.Н., Костиков Ю.П. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 2. С. 434.
5. Пак В.Н., Костиков Ю.П. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 475.

6. *Постнова А.М., Пак В.Н., Кольцов С.И.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 8. С. 2140.
7. *Тихомирова И.Ю., Николаев Ю.С., Буркат Т.М., Пак В.Н.* // Там же. 1989. Т. 63. № 2. С. 517.
8. *Пак В.Н., Малков А.А., Вентов Н.Г.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 2. С. 288.
9. *Пак В.Н., Вентов Н.Г.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 10. С. 2573.
10. *Лобов Б.И., Рубина Л.А., Маврин И.Ф. и др.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2499.
11. *Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А. и др.* Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия, 1986. С. 247.
12. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. М.: Госхимиздат, 1959. С. 1056.
13. *Сумм Б.Д., Урьев Н.Б.* // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 1. С. 92.
14. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. С. 232.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 543.544.45

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАГЕЛЯ,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ХЕЛАТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ,  
НИКЕЛЯ И ЕВРОПИЯ**

© 1999 г. Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко, А. А. Борболин

*Томский государственный университет*

Поступила в редакцию 29.04.98 г.

Изучены физико-химические и хроматографические свойства сорбентов, проведена оценка полярности, термической устойчивости и структурных характеристик. Определены оптимальные условия газохроматографического разделения и концентрации хелатов металлов, обеспечивающие максимальные эффективность и разделяющую способность колонок по отношению к различным типам органических веществ.

Комплексные соединения нередко используются для модифицирования хроматографических сорбентов с целью повышения их разделяющей способности [1–3]. Особый интерес представляют внутрикомплексные соединения (хелаты металлов), применение которых в газовой хроматографии позволяет не только повысить селективность колонок по отношению к определенным типам веществ, но и добиться улучшения ряда других важных хроматографических характеристик [4, 5].

В настоящей работе представлены результаты изучения физико-химических и хроматографических свойств силикагеля (марки силипор 075), импрегнированного такими внутрикомплексными соединениями, как диметилглиоксимат никеля ( $\text{Ni}(\text{ДМГЛ})_2$ ), ацетилацетонат европия ( $\text{Eu}(\text{АА})_3$ ), оксихинолилат меди ( $\text{Cu}(\text{ОКХ})_2$ ). Их выбор обусловлен, во-первых, возможностью наносить данные комплексы на силипор в виде тонкого и равномерного слоя; во-вторых, достаточно высокой термической устойчивостью, что делает возможным их применение при более высоких рабочих температурах колонки по сравнению с обычными комплексными соединениями типа азотнокислого серебра и др. [6]. Следует отметить также невысокую стоимость и доступность использованных веществ, что позволяет расширить возможность практического их использования при целенаправленном создании хроматографических материалов с заданными свойствами.

Исследования выполняли на газовом хроматографе “Chrom 5” с пламенно-ионизационным детектором. В работе использовали стальные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм. Синтез хелатов проводили по методикам, описанным в работе [7], чистоту полученных продуктов контролировали по ИК-спектрам в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  на приборе “Specord”. Хелаты наносили на поверх-

ность силикагеля марки силипор 075 с размерами зерен  $0.20\text{--}0.25\text{ мкм}$  в количестве 5% от массы носителя путем испарения растворителя (бутилацетат) в чашке Петри. Хроматографические насадки перед заполнением колонок предварительно сушили при  $35\text{--}40^\circ\text{C}$  в токе гелия в течение 2 ч. Время удерживания определяли с помощью секундомера и интегратора С1-100 А. Объем вводимой в хроматографическую колонку пробы не превышал  $0.2\text{ мкл}$ .

Изучение физико-химических свойств сорбентов, полученных модифицированием силипора 075 комплексами металлов, направлено на определение термической устойчивости этих материалов, а также их удельной поверхности и пористости. Термогравиметрические исследования образцов проводили на дериватографе Q-1500 “Паулик, Паулик, Эрдеи” при начальной массе 50 мг в диапазоне температур от  $20$  до  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10\text{ К/мин}$  с образцом сравнения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Некоторые из полученных кривых представлены на рис. 1.

Отмечено, что термическое разложение сорбентов с модифицирующим покрытием прошло с потерей массы в две стадии. На первом этапе потеря массы связана с извлечением воды, входящей в поверхностную структуру сорбента. Максимум потерь наблюдали в интервале  $100\text{--}115^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о незначительной степени связывания и вероятной локализации воды в слоях, близких к поверхности сорбента, либо непосредственно в самой неподвижной фазе, поскольку при данных температурах выход воды, находящейся во внутреннем объеме сорбента, практически невозможен вследствие большой скорости нагрева. Второй этап потери массы можно связать с разложением модифицирующего хелата металла, причем степень его разложения установить не представляется возможным ввиду сложной струк-

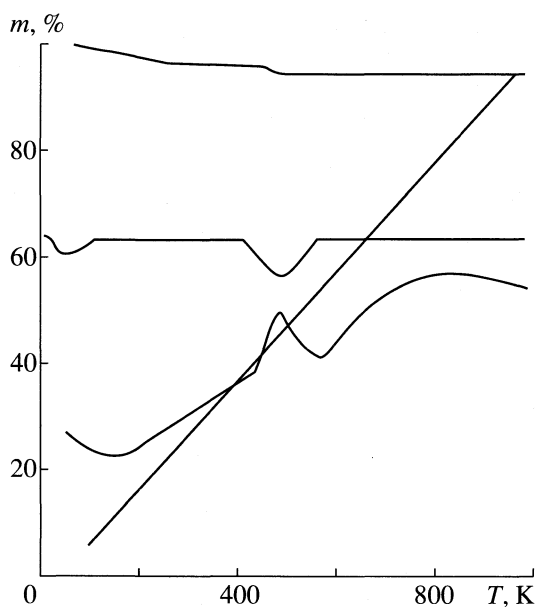


Рис. 1. Термогравиметрические зависимости для силипора 075, модифицированного 5 мас. %  $\text{Cu}(\text{OKX})_2$ .

туры поверхности, обуславливающей хроматографические свойства сорбента. Так, для  $\text{Cu}(\text{OKX})_2$  наиболее интенсивное разложение наблюдается при 370–400°C, а для  $\text{Ni}(\text{ДМГЛ})_2$  и  $\text{Eu}(\text{AA})_3$  – при 225–350 и 220–370°C соответственно. Отмечаемый широкий температурный интервал потери массы связан с природой данных внутрикомплексных соединений и возможными взаимодействиями с поверхностью силикагеля. Из результатов анализа видно, что хелатные соединения, использованные для модифицирования силипора 075, обладая сравнительно высокой термостабильностью, разрушаются с экзотермическими эффектами. Это позволяет достаточно надежно определить максимально допустимые рабочие температуры, которые оказались равными 350°C для  $\text{Cu}(\text{OKX})_2$  и 200°C для  $\text{Eu}(\text{AA})_3$  и  $\text{Ni}(\text{ДМГЛ})_2$ .

Распределение пор по размерам определяли по методу Далметора–Хилла [8], удельную поверхность и пористость сорбентов – методом низкотемпературной адсорбции азота на лабораторном

Таблица 1. Удельная поверхность ( $s_{\text{уд}}$ ) и средний диаметр пор ( $\bar{d}$ ) модифицированных сорбентов

Сорбент	$s_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$\bar{d}$ , нм
Силипор 075	73.5	13.9
5% $\text{Cu}(\text{OKX})_2$	67.6	10.2
5% $\text{Ni}(\text{ДМГЛ})_2$	59.9	9.2
5% $\text{Eu}(\text{AA})_3$	42.3	7.5

сорбционном анализаторе (УСА-5), предназначенном для изучения характеристик дисперсных материалов. Согласно полученным экспериментальным данным, модифицирование силипора приводит к сужению диаметра пор, вносящих наибольший вклад в распределение по поверхности и объему. Результаты представлены в табл. 1.

Оценку полярности проводили по методу Роршайндера, используя вместо неполярной жидкой фазы (сквалана) неполярный сорбент карбопак В [9]. Для учета различия энергетических эквивалентов единицы индекса удерживания на различных неподвижных фазах применена система оценок, предложенная в [10].

Полученные экспериментальные данные по удерживанию тестовых соединений позволяют сделать вывод, что модифицирование силипора 075 внутрикомплексными соединениями в целом приводит к повышению полярности сорбента. Наибольшую полярность приобретает силикагель с 5%  $\text{Eu}(\text{AA})_3$ , подвергшийся дополнительной температурной обработке, что объясняется, по-видимому, процессом частичной полимеризации  $\beta$ -дикетоната [11]. Термически модифицированный ацетилацетонат европия обладает способностью к образованию более сильной, чем обычно, водородной связи за счет делокализации двойных связей [12] в сочетании с координационной ненасыщенностью иона металла, что приводит к способности хелата координировать дополнительные лиганды во внешнюю сферу и образовывать более прочные комплексы с кислородсодержащими нуклеофильными соединениями.

Для хелатсодержащих сорбентов проявляется уменьшение способности к  $\pi$ -комплексобразованию. В то же время по отношению к кетонам полярность возрастает у всех модифицированных сорбентов, что позволяет сделать заключение об увеличении вклада донорно-акцепторного взаимодействия в удерживание сорбатов, содержащих карбонильную группу.

Зависимость хроматографических свойств сорбента от количества нанесенной стационарной фазы исследовали на примере диметилглиоксимата никеля. Установлено, что увеличение количества нанесенной фазы не приводит к значимым изменениям полярности сорбента. Измеренные величины близки друг к другу и не коррелируют с количеством внесенного хелата. Основными факторами, влияющими на физико-химические свойства сорбента, видимо, следует считать природу модифицирующего соединения и присутствующего в нем металла. Так, значения полярности и индексов удерживания тестовых соединений (табл. 2) близки для всех сорбентов с  $\text{Ni}(\text{ДМГЛ})_2$ , нанесенных в различных концентрациях. В то же время параметры для сорбентов с 5% различных непо-

**Таблица 2.** Индексы удерживания Ковача ( $I$ ), коэффициенты полярности Роршайдера и значения дифференциальных мольных энергий удерживания ( $-\Delta G$ , кДж/моль) при 150°C

Сорбент	-CH <sub>2</sub> -	Бензол			Этанол			Бутанон-2			Нитрометан		
	$-\Delta G$	$I$	$X$	$-\Delta G$	$I$	$Y$	$-\Delta G$	$I$	$Z$	$-\Delta G$	$I$	$U$	$-\Delta G$
Силипор 075	2.23	775	2.14	8.44	1157	8.61	15.26	875	3.49	8.44	1023	6.65	12.13
5% Cu(OКX) <sub>2</sub>	1.92	629	1.68	6.82	815	5.19	9.96	867	3.91	12.23	738	3.80	8.9
2.5% Ni(ДМГЛ) <sub>2</sub>	-	724	1.63	-	1054	7.58	-	1165	6.89	-	940	5.82	-
5% Ni(ДМГЛ) <sub>2</sub>	2.15	728	1.67	6.38	1042	7.46	12.81	1158	6.82	15.54	925	5.87	10.26
10% Ni(ДМГЛ) <sub>2</sub>	-	729	1.68	-	1008	7.12	-	1111	6.35	-	900	5.42	-
5% Eu(AA) <sub>3</sub>	2.43	709	1.48	5.72	1126	8.30	13.5	1165	6.89	14.96	1020	6.62	11.61
5% Eu(AA) <sub>3</sub> *	-	614	1.58	-	1274	9.78	-	1200	7.24	-	930	5.72	-

\* Выдержан в течение 10 ч при 220°C в токе He.

**Таблица 3.** Относительные времена удерживания ( $t_r$ ) и селективность ( $\sigma_r$ ) разделения соединений при 150°C ( $n$ -гексан) на немодифицированном силипоре 075 (I) и модифицированном 5% Ni(ДМГЛ)<sub>2</sub> (II), Eu(AA)<sub>3</sub> (III) и Cu(OКX)<sub>2</sub> (IV)

Соединение	$t_r$	$\sigma_r$	$t_r$	$\sigma_r$	$t_r$	$\sigma_r$	$t_r$	$\sigma_r$
	I		II		III		IV	
$n$ -Гептан	2.0	2.00	1.33	1.33	1.42	1.00	1.4	1.40
$n$ -Октан	3.0	1.50	2.0	1.54	2.1	1.50	2.0	1.42
$n$ -Нонан	4.7	1.57	3.4	1.70	3.2	1.52	3.3	1.65
$n$ -Декал	6.9	1.47	5.1	1.50	4.8	1.51	5.4	1.64
Гексен-1	1.1	1.0	1.1	1.00	0.6	1.00	0.6	1.00
Гептен-1	1.5	1.36	1.7	1.55	0.9	1.50	0.9	1.50
Октен-1	2.0	1.33	2.4	1.41	1.3	1.44	1.2	1.33
Бензол	1.6	1.0	1.8	1.00	1.0	1.00	0.4	1.00
Толуол	2.6	1.63	3.2	1.78	1.4	1.40	0.7	1.75
$m$ -Ксилол	4.3	1.65	5.5	1.72	2.1	1.50	1.3	1.86
Метанол	3.3	1.00	3.5	1.00	1.8	1.00	0.8	1.00
Этанол	6.6	2.00	7.3	2.09	3.2	1.78	1.1	1.38
Пропанол-1	12.3	1.86	13.4	1.84	5.8	1.81	1.7	1.55
Бутанол-1	21.3	1.73	22.4	1.67	9.8	1.69	3.2	1.88

движных жидких фаз значительно различаются, что особенно заметно при сравнении Cu(OКX)<sub>2</sub> и Ni(ДМГЛ)<sub>2</sub>.

Результаты, полученные при определении полярности сорбентов по отношению к тестовым соединениям, дополнительно сопоставлены с величинами дифференциальных мольных энергий Гиббса растворения сорбата в неподвижной жидкой фазе (табл. 2), рассчитанными по методу [13]. Подтверждено, что модифицирование силипора 075 хелатами металлов приводит к усилению взаимодействия сорбента с донорами электронов. Остальные типы взаимодействия сорбент-сорбат ослаблены, за исключением дисперсионного у 5% Eu(AA)<sub>3</sub>. Таким образом, термодинамические

данные в пределах 3% относительной погрешности определения, согласуются с оценкой полярности сорбентов по модифицированному методу Роршайдера.

Значения относительного времени удерживания и селективности разделения углеводородов и алифатических спиртов, представленные в табл. 3, свидетельствуют о достаточно высокой разделяющей способности предлагаемых сорбентов по отношению к данным классам соединений. Так, силипор, модифицированный Ni(ДМГЛ)<sub>2</sub>, позволяет селективно разделить алкены и ароматические углеводороды, а сорбенты, содержащие ацетилацетонат европия и оксихинолилат меди, могут быть рекомендованы для достаточно быстрого и эф-

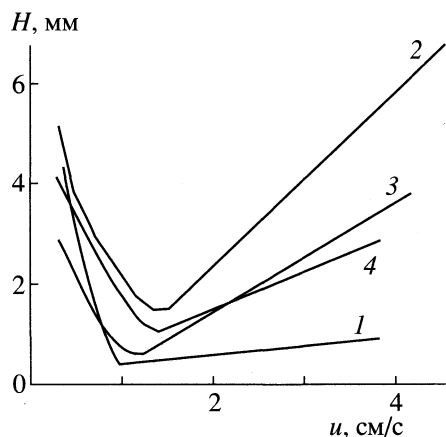


Рис. 2. Зависимости ВЭТТ (*n*-октан) от скорости газа при 150°C для немодифицированного силипора 075 (1) и модифицированного 5 мас. %  $\text{Cu}(\text{ОКХ})_2$  (2),  $\text{Ni}(\text{ДМГЛ})_2$  (3) и  $\text{Eu}(\text{АА})_3$  (4).

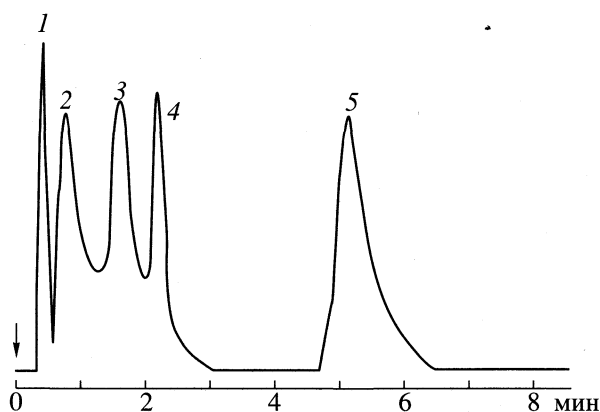


Рис. 3. Хроматограмма смеси ароматических углеводородов на силипоре 075 с 5%  $\text{Eu}(\text{АА})_3$  при 200°C: 1 – хлороформ, 2 – нафталин, 3 – аценафтен, 4 – флуорен, 5 – фенантрен.

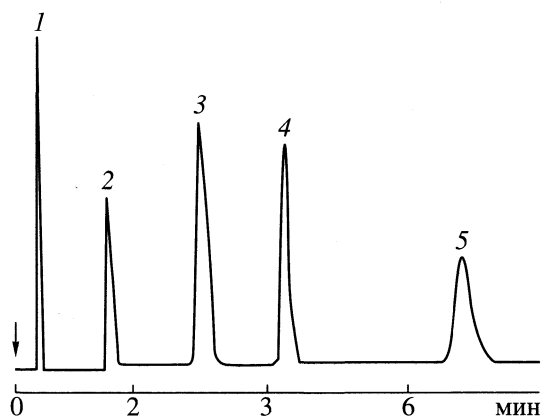


Рис. 4. Хроматограмма смеси альдегидов  $\text{C}_3\text{--C}_7$  на силипоре 075 с 5%  $\text{Ni}(\text{ДМГЛ})_2$  при 150°C: 1 – пропаналь, 2 – бутаналь, 3 – пентаналь, 4 – гексаналь, 5 – гептаналь.

фективного разделения спиртов. При этом, в отличие от исходного силипора, не происходит значительного размывания хроматографических зон и хроматографические пики спиртов имеют более симметричную форму.

Коэффициент  $\sigma_r$ , характеризующий селективность неподвижной фазы по отношению к компонентам одного гомологического ряда, сохраняет свое значение в пределах случайной погрешности для любых двух соседних гомологов, что является показателем высокой селективности разделения. Следует отметить, что величина  $\sigma_r$  для алкилбензолов также является константой, в отличие от полученных для большинства сорбентов [14].

Исследована зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от скорости газа-носителя с целью оценки диффузионных процессов и определения оптимальных условий работы колонки. Анализ полученных графических зависимостей (рис. 2) свидетельствует о том, что наряду с большей эффективностью модифицированного сорбента по сравнению с исходным силипором для колонок с ацетилацетонатом европия и диметилглиоксиматом никеля кривая Ван-Деемтера более пологая. Это указывает на меньшую эффективность массообмена за счет диффузии в области больших скоростей при сохранении достаточной эффективности колонки, что является несомненным преимуществом, поскольку позволяет повысить экспрессность анализа.

С целью изучения применимости полученных сорбентов в хроматографии и проверки расчетных данных проведено разделение модельных смесей *n*-алканов  $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ , алкенов  $\text{C}_6\text{--C}_8$ , *n*-спиртов  $\text{C}_1\text{--C}_4$ , карбонильных соединений, ароматических углеводородов. При скорости газа-носителя, соответствующей минимальной ВЭТТ, достигнуто разделение модельных смесей. Приведенные в качестве примера на рис. 3, 4 хроматограммы демонстрируют эффективное применение европий- и никельсодержащих силикагелей для селективного разделения конденсированных ароматических углеводородов и альдегидов.

Таким образом, нами получены хроматографические сорбенты на основе силипора 075, модифицированного внутрикомплексными соединениями металлов (оксихинолином меди, диметилглиоксиматом никеля, ацетилацетонатом европия), и показано, что данные сорбенты можно успешно использовать для селективного разделения алифатических спиртов, алкилбензолов и карбонильных соединений за счет специфического донорно-акцепторного взаимодействия в системе сорбат-сорбент.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Waziak W., Szczepaniek W.* // *Chromatographia*. 1984. V. 18. № 4. P. 205.
2. *Maslowska I., Bazylak G.* // *Zesz nauk Techol Chem. spoz. plodz.* 1990. № 43. P. 37.
3. *Waziak W., Szczepaniek W.* // *J. Chromatogr.* 1986. V. 364. P. 259.
4. *Kavalski W.J.* // *Ibid.* 1985. V. 349. P. 457.
5. *Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г.* Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1978. 229 с.
6. *Комаров В.А.* // *Журн. аналит. химии.* 1976. Т. 36. № 2. С. 366.
7. *Стары И.* Экстракция хелатов. М.: Мир, 1966. 392 с.
8. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 233 с.
9. *Вяхирев А.А., Шушунова А.Ф.* Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. школа, 1987. 335 с.
10. *Головня Р.В., Мишарина Т.А.* // *Успехи химии.* 1980. Т. 49. № 1. С. 171.
11. *Давыдова С.Л.* Полимерные  $\beta$ -дикарбонильные соединения как лиганды // Сб. научн. трудов "β-дикетонаты металлов". Владивосток: Изд-во Дальневосточного ун-та, 1990. 220 с.
12. *Льюис Дж., Уилкинс Р.* Современная химия координационных соединений / Под ред. Я.В. Сыркина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 445 с.
13. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии / Пер. с болг. М.: Мир, 1987. 260 с.
14. *Анваер Б.И., Вигдергауз М.С., Семкин В.И.* // Новые сорбенты для хроматографии. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1972. Вып. 18. С. 38.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ  
ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ  
ПРИ ТРАНСФОРМАЦИИ  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  В  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

© 1999 г. В. И. Лыгин

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

Поступила в редакцию 05.08.98 г.

Изучены ИК-спектры поверхностных гидридных групп и молекул СО и пиридина, адсорбированных при 25°C на поверхности  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что прокаливание образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в области температур 900–1100°C приводит к резкому росту размеров кристаллитов фазы  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и к изменению соотношения поверхностных электроноакцепторных центров различной структуры; новая фаза  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  зарождается в образцах, прокаленных при 1100°C, в местах дефектов структуры поверхности (предположительно на ребрах и углах) кристаллитов  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Наиболее подробная информация о структуре и свойствах поверхности оксида алюминия получена к настоящему времени методом инфракрасной спектроскопии. Начиная с первых работ [1] значительное внимание уделяется исследованию инфракрасных спектров поверхностных гидроксильных групп [2]. Интерпретация спектра обычно основывается на данных работы [3], в которой считается, что положение полос поглощения (п.п.) валентных колебаний свободных поверхностных гидроксильных групп определяется числом и координацией связанных с ОН атомов алюминия. Однако значительное перекрытие п.п. групп ОН, особенно в случае полностью гидроксильрованного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , существенно ограничивает возможности метода в анализе структуры поверхности.

Наибольший интерес для понимания адсорбционных и каталитических свойств  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет изучение льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), определяющих электроноакцепторные свойства дегидроксилированной поверхности. Основная информация о свойствах и строении ЛКЦ поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получена в последнее время путем исследования колебательного спектра адсорбированных молекул СО [4–7] и пиридина [8–10].

В наших работах исследован колебательный спектр поверхностных гидроксильных [11, 12] и гидридных [13] групп высокотемпературных шпинельных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и спектр адсорбированных ими молекул СО [14]. В настоящей работе путем исследования колебательных спектров адсорбированных при 25°C молекул СО и пиридина и спектров поверхностных гидридных групп изучено изменение электроноакцепторных центров поверхности и кристаллической структуры объема при трансформации  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Формирование фазы  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при прокаливании в интервале 900–1100°C сопровождается резким ростом размеров кристаллитов с последующим изменением типа кристаллической решетки при переходе в фазу  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  после прокалывания образцов выше 1100°C [15]. Имеющиеся представления о механизме происходящего при этом изменения структуры объема и поверхности противоречивы [15].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления исследованных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  описана в [11]. Высокотемпературные шпинельные модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получались путем прокалывания исходной  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в течение 6 ч через каждые 100°C. По данным рентгенофазового анализа, образцы, полученные прокалыванием на воздухе при 900°C, содержали  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , прокаленные при 1000°C содержали в основном  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и прокаленные при 1100°C содержали  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  со следами  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Образцы, прокаленные при 1200 и 1300°C, содержали только  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исследовался также  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный плазменным способом ( $A_{\text{пл}}$ ) и содержащий, по данным рентгенофазового анализа,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Удельная поверхность образцов, полученных прокалыванием при 900, 1000, 1100, 1200 и 1300°C, составляла соответственно 142, 67, 4, 4 и 3 м<sup>2</sup>/г. Образец  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный плазменным способом, имел поверхность 8.8 м<sup>2</sup>/г. В дальнейшем в тексте исследованные образцы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обозначены как  $A_{T_2}^{T_1}$ , где  $T_1$  – температура обработки образца в вакууме перед адсорбцией, а  $T_2$  – температура получения.



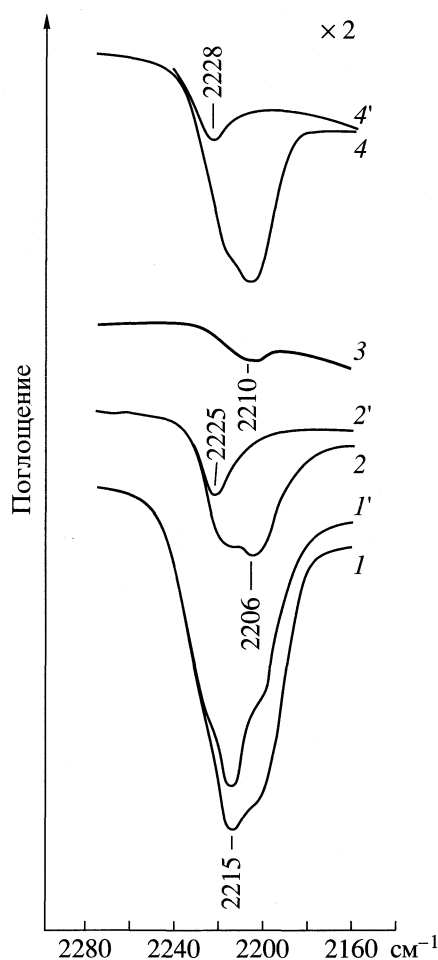
ИК-спектры диффузного рассеяния [16] порошкообразных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  исследовались на спектрофотометре "Perkin-Elmer 580 B". Изучаемые образцы подвергали перед адсорбцией термовакуумной обработке при давлении  $10^{-4}$  Торр и температуре 500 и 750°C в течение 2 ч. Молекулы CO и пиридина адсорбировались при 25°C, гидридные группы образовывались на поверхности после выдерживания образцов в течение суток в атмосфере  $\text{H}_2$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Адсорбция молекул CO и пиридина.** На рис. 1 представлены спектры молекул CO, адсорбированных на образцах  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и откачанных при 750°C. В спектре CO, адсорбированного на образце  $\text{A}_{1000}^{750}$  (рис. 1, кривая 1), наблюдаются перекрывающиеся п.п. около 2230, 2215 и 2206  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре образца  $\text{A}_{1100}^{750}$  наблюдается уменьшение и изменение соотношения интенсивности этих п.п. (кривая 2). В спектре CO, адсорбированного образцом  $\text{A}_{1200}^{750}$ , наблюдается только слабая п.п. 2210  $\text{cm}^{-1}$  (кривая 3). Имеется значительная аналогия спектра CO, адсорбированного образцами с близким фазовым составом, —  $\text{A}_{1100}^{750}$  (кривая 2) и  $\text{A}_{\text{пл}}^{750}$  (кривая 4). При последующей откачке CO при 25°C удаляется сначала п.п. 2210  $\text{cm}^{-1}$ , а затем п.п. 2215  $\text{cm}^{-1}$ . Наиболее прочно адсорбированным молекулам CO соответствует п.п. около 2225  $\text{cm}^{-1}$  (кривые 1', 2' и 4').

Считается [5, 7, 9], что наблюдаемые п.п. молекул CO, адсорбированных при 25°C, принадлежат молекулам, взаимодействующим с тремя типами центров поверхности, обусловленными координационно ненасыщенными ионами  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрической координации ( $\text{Al}_{\text{кн}}^{\text{IV}}$ ). Отмеченная последовательность удаления адсорбированных молекул CO свидетельствует о различии электроноакцепторной способности центров  $\text{Al}_{\text{кн}}^{\text{IV}}$ , определяемой степенью ненасыщенности и искаженностью тетраэдрической конфигурации ионов. В свою очередь, отмеченное изменение интенсивности этих п.п. указывает на изменение соотношения числа этих центров на поверхности образцов  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученных в интервале температур 1000–1100°C.

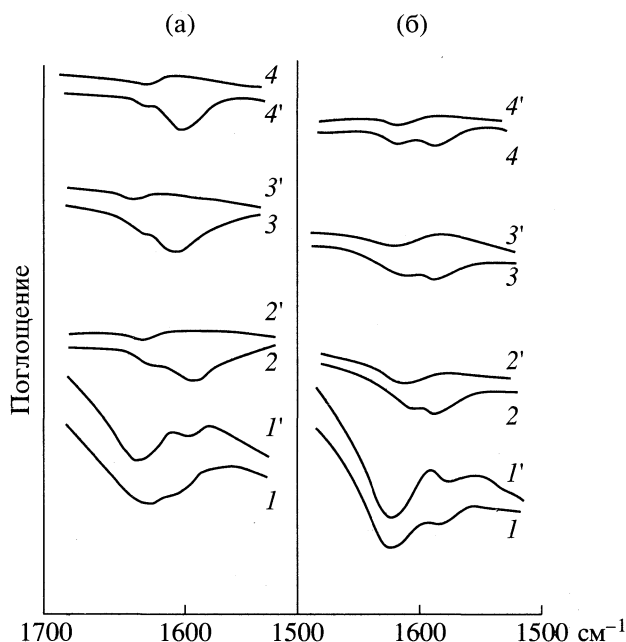
На рис. 2 представлены спектры молекул более сильного основания — пиридина, адсорбированных при 25°C на образцах  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , откачанных в вакууме при 500°C (а) и 750°C (б). П.п. в области 1615–1620  $\text{cm}^{-1}$  в соответствии с [8–10] могут быть приписаны комплексам молекул пириди-



**Рис. 1.** Спектры CO, адсорбированного при давлении 30 Торр и 25°C на  $\text{A}_{1000}^{750}$  (1),  $\text{A}_{1100}^{750}$  (2),  $\text{A}_{1200}^{750}$  (3) и  $\text{A}_{\text{пл}}^{750}$  (4). Спектры 1', 2', 4' соответствуют спектрам 1, 2, 4 после откачки CO при 25°C.

на с сильными ЛКЦ ( $\text{Al}_{\text{кн}}^{\text{IV}}$ ), а п.п. 1585–1590  $\text{cm}^{-1}$  — комплексам молекул пиридина с более слабыми ЛКЦ ( $\text{Al}_{\text{кн}}^{\text{VI}}$ ), обусловленными ионами  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрической координации или образующими водородную связь с поверхностными гидроксильными группами.

Как следует из рис. 2а и 2б (кривые 1'–4'), откачка при 100°C удаляет прежде всего эти слабо связанные с поверхностью молекулы. Большее значение частоты п.п. комплекса пиридина с ЛКЦ  $\text{Al}_{\text{кн}}^{\text{IV}}$  (1620  $\text{cm}^{-1}$ ) на поверхности образцов  $\text{A}_{900}^{750}$ ,  $\text{A}_{1000}^{750}$ ,  $\text{A}_{1100}^{750}$  по сравнению с частотой п.п. аналогичного комплекса (1615  $\text{cm}^{-1}$ ) на поверхности образцов  $\text{A}_{900}^{500}$ ,  $\text{A}_{1000}^{500}$ ,  $\text{A}_{1100}^{500}$  указывает на большую электроноакцепторную способность ЛКЦ  $\text{Al}_{\text{кн}}^{\text{IV}}$  образцов, откачанных в вакууме при



**Рис. 2.** Спектры пиридина, адсорбированного при давлении насыщенного пара при 25°C: а – на  $A_{900}^{500}$  (1),  $A_{1000}^{500}$  (2),  $A_{1100}^{500}$  (3),  $A_{1200}^{500}$  (4); б – на  $A_{900}^{750}$  (1),  $A_{1000}^{750}$  (2),  $A_{1100}^{750}$  (3),  $A_{1200}^{750}$  (4). Спектры 1'–4' после откачки пиридина при 100°C.

750°C. Об этом же свидетельствует и большая стойкость этих комплексов к откачке при 100°C (рис. 2б, кривые 1'–3').

В свою очередь наблюдаемое при трансформации  $\theta$ - $Al_2O_3$  в  $\alpha$ - $Al_2O_3$  увеличение интенсивности п.п. молекул пиридина, взаимодействующих с  $Al_{\text{кн}}^{\text{VI}}$  (рис. 2), может объясняться ростом числа ионов  $Al^{3+}$  в октаэдрической координации [15].

**Поверхностные гидридные группы.** Для характеристики структуры поверхности  $Al_2O_3$  можно использовать спектры поверхностных гидридных групп. В [17] установлено, что при длительном выдерживании в атмосфере  $H_2$  образцов шпинельной модификации ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $\eta$ - $Al_2O_3$ ), дегидроксилированных при температуре выше 400°C, образуются гидридные группы с п.п. 1895 и 1865  $cm^{-1}$ . Существенно, что в спектре поверхностных гидридных групп другой кристаллической модификации  $\alpha$ - $Al_2O_3$  появляется новая п.п. – 1930  $cm^{-1}$  [13].

В спектре валентных колебаний гидридных групп исследованных образцов  $A_{900}^{750}$ ,  $A_{1000}^{750}$ ,  $A_{1100}^{750}$  и  $A_{\text{пл}}^{750}$ , образующихся после выдерживания  $Al_2O_3$  в течение суток в атмосфере  $H_2$  при 25°C, наблюдаются п.п. 1895 и 1865  $cm^{-1}$  (рис. 3). Как следует из рис. 3, по мере уменьшения удельной поверх-

ности  $\theta$ - $Al_2O_3$  и превращения  $\theta$ - $Al_2O_3$  в  $\alpha$ - $Al_2O_3$  уменьшается интенсивность п.п. 1895 и 1865  $cm^{-1}$  и в спектре образцов  $A_{1100}^{750}$  и  $A_{\text{пл}}^{750}$  появляется новая п.п. 1930  $cm^{-1}$ , свидетельствующая о возникновении фазы  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Таким образом, спектр поверхностных гидридных групп является чувствительным индикатором наличия фазы  $\alpha$ - $Al_2O_3$  в образцах  $Al_2O_3$  смешанного фазового состава.

**Механизм формирования структуры поверхности и объема кристаллитов при трансформации  $\theta$ - $Al_2O_3$  в  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .** Полученные данные об изменении свойств ЛКЦ в процессе перехода фазы  $\theta$ - $Al_2O_3$  в  $\alpha$ - $Al_2O_3$  позволяют характеризовать происходящие при этом преобразования структуры связанных с этими центрами дефектов поверхности. Наблюдаемым в спектре (рис. 1) сильным ЛКЦ на поверхности  $\theta$ - $Al_2O_3$ , которым в модификациях  $\gamma$ - $Al_2O_3$  и  $\eta$ - $Al_2O_3$  соответствуют ЛКЦ с п.п. адсорбированных молекул CO при 2238, 2217  $cm^{-1}$  в [4, 5, 7] и 2243, 2215  $cm^{-1}$  в [14], могут быть приписаны наименее координационно-насыщенные катионы  $Al_{\text{кн}}^{\text{IV}}$  в структурных дефектах на ребрах и углах кристаллов. Более слабые ЛКЦ, которым соответствуют, согласно [7, 14], п.п. адсорбированной CO в области 2205–2210  $cm^{-1}$ , могут быть обусловлены  $Al_{\text{кн}}^{\text{IV}}$  в более упорядоченных дефектах на поверхности низкоиндексных плоскостей кристаллитов.

Таким образом, установленное (рис. 1) изменение соотношения этих ЛКЦ при резком росте размера кристаллитов после прокаливания образцов  $\theta$ - $Al_2O_3$  в интервале температур 900–1100°C свидетельствует об уменьшении числа центров на участках поверхности с наиболее сильной деформацией структуры.

Установление по спектрам молекул CO, адсорбированных при комнатной температуре, полной трансформации  $\theta$ - $Al_2O_3$  в  $\alpha$ - $Al_2O_3$  затруднено, поскольку п.п. 2170 молекул CO, взаимодействующих с ионами  $Al^{3+}$  в октаэдрической координации, характерными для фазы  $\alpha$ - $Al_2O_3$  [15], проявляется в спектре только после адсорбции при 77 К [4, 7].

Наблюдение п.п. 2210  $cm^{-1}$  в спектре образца  $Al_2O_3$ , полученного после прокаливания 1200°C (рис. 1, кривая 3), свидетельствует о сохранении структурных дефектов, включающих  $Al_{\text{кн}}^{\text{IV}}$  фазы  $\theta$ - $Al_2O_3$  на поверхности граней кристаллитов  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Сохранение на поверхности образцов  $Al_2O_3$ , полученных при 1200°C, центров, включающих  $Al^{\text{IV}}$ , фиксируется также по спектрам адсорбированных молекул пиридина (рис. 2а и 2б, кривые 4 и 4'). Наличие на поверхности образцов  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , полученных после прокаливания при температурах выше 1100°C, небольшого количе-

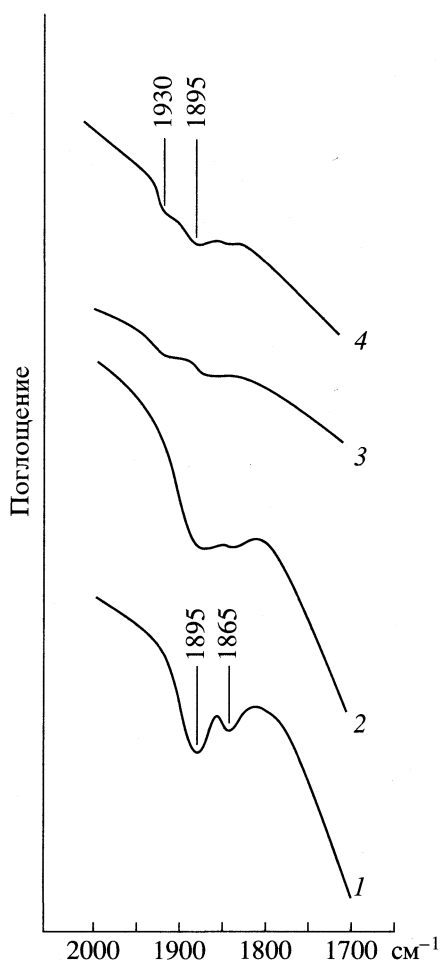


Рис. 3. Спектры поверхностных гидридных групп  $A_{900}^{750}$  (1),  $A_{1000}^{750}$  (2),  $A_{1100}^{750}$  (3) и  $A_{пл}^{750}$  (4).

ства дефектов, характерных для фазы  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , обнаружено также по спектрам ЭПР адсорбированных парамагнитных молекул [18]. В свою очередь зарождение фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в образцах  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученных прокаливанием при  $1100^\circ\text{C}$ , фиксируется по появлению новой п.п. гидридных групп  $1930\text{ см}^{-1}$  (рис. 3).

Сопоставляя эти факты возникновения следов фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в образцах  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , можно сделать вывод о начале процесса формирования фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в первую очередь на более дефектных структурах (предположительно углах и ребрах кристаллитов) фазы  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Эти выводы подтверждают предлагаемый в [15] механизм по-

следовательного изменения при прокаливании в интервале температур  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$  сначала размера и формы кристаллитов  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а затем зарождения новой  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в местах с наибольшей дефектностью структуры с последующим диффузионным распространением этой фазы на весь объем кристаллитов.

Таким образом, полученные результаты по спектрам адсорбированных молекул индикаторов кислотности и спектрам поверхностных гидридов позволяют проследить изменение электроноакцепторных свойств ЛКЦ на различных стадиях формирования фазы  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и возникновения в ее структуре фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
2. Tsyganenko A.A., Mardilovich P.P. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 4843.
3. Knozinger H., Ratnasamy P. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1978. V. 17. P. 31.
4. Zecchina A., Escalona Platero E., Otero Arean C. // J. Catal. 1987. V. 107. P. 244.
5. Marchese L., Bordiga S., Coluccia S. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 3483.
6. Morterra C., Magnacca G., Del Favero N. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 642.
7. Morterra C., Bolis V., Magnacca G. // Ibid. 1994. V. 10. P. 1812.
8. Nortier P., Fourre P., Mohammed Saad A.B. et al. // J. Catal. 1990. V. 61. P. 141.
9. Morterra C., Magnacca G., Cerrato G. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1993. V. 89. № 1. P. 135.
10. Morterra C., Magnacca G. // Ibid. 1996. V. 92. P. 5111.
11. Лыгин В.И., Музыка И.С., Жукова А.А. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 1246.
12. Лыгин В.И., Музыка И.С. // Там же. 1995. Т. 69. С. 2009.
13. Лыгин В.И. // Там же. 1996. Т. 70. С. 382.
14. Лунина Е.В., Лыгин В.И., Музыка И.С., Фионов А.В. // Там же. 1993. Т. 67. С. 561.
15. Winnycyki J.R., Morris C.G. // Metall. Trans. 1985. V. 16B. P. 346.
16. Kustov L.M. // Topics in Catal. 1997. V. 4. P. 131.
17. Боровков В.Ю., Музыка И.С., Казанский В.Б. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. С. 109.
18. Lunina E.V., Zacharova M.N., Markaryan G.L., Fionov A.V. // Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1996. V. 115. P. 195.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**АДСОРБЦИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ CO<sub>2</sub> И C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> НА ЦЕОЛИТЕ NaX**

© 1999 г. Е. А. Устинов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Поступила в редакцию 01.09.98 г.

Статистический анализ равновесной адсорбции бинарной смеси CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> на цеолите NaX осуществлен с использованием экспериментальных данных по адсорбционному равновесию и калориметрическим теплотам сорбции одновременно. Найдены зависимости термодинамических функций, относящихся к отдельным полостям цеолита, от соотношения числа молекул CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, а также общего числа молекул в полости. Показано, что отрицательные избыточные значения термодинамических функций связаны с неоднородностью адсорбционного поля и различием во взаимодействии с ним квадрупольных молекул CO<sub>2</sub> и неполярных молекул C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Установлено, что короткодействующее ион-квадрупольное взаимодействие вызывает отклонение от равномерного случайного распределения молекул в объеме полости, характеризующегося максимальным значением энтропии. Уменьшение внутренней энергии и появление упорядоченности во взаимном расположении молекул адсорбированных компонентов, проявляющееся в уменьшении энтропии, объяснено преимущественным нахождением молекул CO<sub>2</sub> вблизи катионов Na<sup>+</sup>.

Статистическая термодинамика адсорбции чистых компонентов и их бинарных смесей в теоретическом плане рассмотрена нами в работе [1]. Предложенный подход позволил создать алгоритм поиска термодинамических функций (энергии Гельмгольца, внутренней энергии и энтропии) для совокупности молекул в отдельной полости на основе одновременной обработки экспериментальных данных по изотермам и теплотам адсорбции. В сообщении [2] проанализированы результаты использования этого подхода применительно к адсорбции чистых диоксида углерода и этана на цеолите NaX по данным авторов публикаций [3, 4]. В частности, было найдено, что под влиянием взаимодействия молекул CO<sub>2</sub>, обладающих квадрупольным моментом, с катионами Na<sup>+</sup> совокупность адсорбированных в одной полости молекул образует пространственно упорядоченную структуру, что проявляется в относительно низком значении удельной энтропии и незначительном ее уменьшении по мере роста числа молекул в полости.

Удельная энтропия совокупности неполярных молекул C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> существенно выше и резко уменьшается с ростом числа молекул, указывая на постепенное возникновение пространственно упорядоченной структуры по мере увеличения плотности. В изменении с заполнением внутренней энергии конкурируют две тенденции: уменьшение за счет возрастающего по абсолютной величине взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом и увеличение вследствие ослабления взаимодействия последующих молекул с неоднородным адсорбционным полем. Для диоксида углерода вторая тенденция преобладает. Поэтому дифференциальная теплота сорбции по мере заполнения уменьшается. Между тем, для этана эта

величина возрастает. Существенное различие характера адсорбции CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в полостях цеолита NaX должно проявляться и в поведении смеси этих веществ в адсорбционной фазе, что представляет большой теоретический интерес.

Настоящее сообщение посвящено анализу совместной адсорбции CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> на цеолите NaX по данным публикации [5]. Особая ценность экспериментальных результатов, приведенных в данной работе, состоит в одновременном измерении точек изотерм бинарной адсорбции и парциальных калориметрических теплот адсорбции. Обработка всей этой информации с помощью разработанной методики дает довольно редкую возможность очень надежного определения термодинамических функций. Анализ неидеальности адсорбционной фазы применительно к отдельной полости основан на критерии идеальности, полученном в [1], и реализующем в гипотетическом случае равномерно распределенного адсорбционного поля в объеме полости.

Приведем систему уравнений для термодинамических функций в случае бинарной адсорбции, полученную в [1], которая была использована при обработке экспериментальных данных [5]:

$$\Delta \bar{F}_{i,j} = \frac{1}{i+j} [i \Delta \bar{F}_{i+j,0} + j \Delta \bar{F}_{0,i+j} - RT \ln \frac{(i+j)!}{i!j!}] + \bar{F}_{i,j}^E, \quad (1)$$

$$\Delta \bar{U}_{i,j} = \frac{i}{i+j} \Delta \bar{U}_{i+j,0} + \frac{j}{i+j} \Delta \bar{U}_{0,i+j} + \bar{U}_{i,j}^E, \quad (2)$$

$$T \Delta \bar{S}_{i,j} = \Delta \bar{U}_{i,j} - \Delta \bar{F}_{i,j}, \quad T \bar{S}_{i,j}^E = \bar{U}_{i,j}^E - \bar{F}_{i,j}^E. \quad (3)$$

Здесь  $\Delta\bar{F}_{i,j}$ ,  $\Delta\bar{U}_{i,j}$  – изменение удельной энергии Гельмгольца и внутренней энергии смеси  $i + j$  молекул, кДж/моль;  $\Delta\bar{S}_{i,j}$  – изменение энтропии смеси  $i + j$  молекул, кДж/(моль К);  $T$  – температура, К;  $R$  – газовая постоянная. В качестве стандартного значения энергии Гельмгольца принято значение стандартного химического потенциала  $\mu^\circ(T)$ , а для удельной внутренней энергии – значение энергии моля газовой смеси в объемной фазе. Верхний индекс “ $E$ ” означает, что функция является избыточной величиной.

Термодинамическая функция, у которой второй индекс равен нулю, относится к чистому первому компоненту, а функция, у которой равен нулю первый индекс, относится к чистому второму компоненту. Эти величины можно заранее вычислить из анализа индивидуальной адсорбции.

Температурная зависимость избыточных удельных термодинамических функций описана в следующей форме:

$$\begin{aligned} \bar{U}_{i,j}^E &= \alpha_{i,j} - (i + j)\beta_{i,j}/RT, \\ T\bar{S}_{i,j}^E &= -(i + j)\beta_{i,j}/2RT, \\ \bar{F}_{i,j}^E &= \alpha_{i,j} - (i + j)\beta_{i,j}/2RT. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\alpha_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$  – функции только  $i, j$ . Физическая интерпретация этих величин состоит в следующем. Смесь  $i + j$  молекул в полости (при фиксированных  $i$  и  $j$ ) может находиться в различных энергетических состояниях в результате случайных пространственных перегруппировок молекул в неоднородном поле, с которым молекулы компонентов взаимодействуют по-разному. Функция распределения числа состояний по потенциальной энергии аппроксимирована нормальным законом. Дисперсия такой функции равна

$$\delta_{i,j}^2 = (i + j)^2 \beta_{i,j} N_A^{-2},$$

где  $N_A$  – число Авогадро. Если бы адсорбционное поле было совершенно однородным по объему полости, то  $\beta_{i,j} = 0$ . Однако необходимо иметь в виду, что и в неоднородном поле функция  $\beta_{i,j}$  может быть равной нулю в том случае, когда в любой точке объема полости потенциалы взаимодействия разных молекул с этим полем различаются на постоянную величину. В любом случае величина  $\beta_{i,j}$  связана с энергетической неоднородностью адсорбционного пространства. Что касается  $\alpha_{i,j}$ , то этот параметр пропорционален избыточной величине потенциала парного взаимодействия

$$\epsilon = u_{12} - (u_{11} + u_{22})/2.$$

Здесь  $u_{11}$ ,  $u_{22}$  – потенциалы парного взаимодействия однородных молекул первого и второго компонентов;  $u_{12}$  – потенциал парного взаимодейст-

вия разнородных молекул. Так, если  $\epsilon < 0$  (потенциал взаимодействия разнородных молекул по абсолютной величине больше потенциала взаимодействия однородных молекул), то даже в однородном адсорбционном поле избыточные значения энергии Гельмгольца и внутренней энергии окажутся отрицательными (отрицательное отклонение от идеального поведения). В общем случае при  $\epsilon < 0$  избыточная энергия Гельмгольца меньше произведения температуры и избыточной энтропии, и наоборот. Признаком того, что молекулы компонентов сами по себе (без влияния неоднородности адсорбционного поля) образуют идеальный адсорбционный раствор, является равенство удвоенной избыточной энергии Гельмгольца и избыточной внутренней энергии для любых значений  $i$  и  $j$ . Важно подчеркнуть, что это утверждение справедливо только в случае строго нормального закона функции распределения числа состояний по потенциальной энергии. Поскольку дисперсия этой функции распределения всегда положительна, то, как видно из выражений (4), неоднородность адсорбционного поля, при прочих равных условиях, всегда приводит к появлению отрицательных отклонений от идеального поведения адсорбционного раствора.

Численное решение поставленной задачи сводится к определению зависимости  $\alpha_{i,j}$  и  $\beta_{i,j}$  от чисел  $i$  и  $j$  молекул компонентов в полости цеолита. Для этой цели нами использована аппроксимация уравнениями регрессии вида

$$\begin{aligned} (i + j)\alpha_{i,j} &= \sum_{k=1}^s \sum_{l=1}^{s-k+1} A_{k,l} i^k j^l, \\ (i + j)^2 \beta_{i,j} &= \sum_{k=1}^g \sum_{l=1}^{g-k+1} B_{k,l} i^k j^l. \end{aligned} \quad (5)$$

Для нахождения коэффициентов  $A_{k,l}$  и  $B_{k,l}$  методом наименьших квадратов был выбран функционал, включающий суммы квадратов отклонений сразу четырех величин: логарифмов парциальных давлений первого и второго компонентов и относительных отклонений парциальных значений изостерических дифференциальных теплот адсорбции. Значения  $s$  и  $g$  для верхних пределов суммирования в выражениях (5) были заданы соответственно равными 3 и 2. Следовательно, общее число искомых коэффициентов регрессии было равно 9 (6 коэффициентов  $A_{k,l}$  и 3 коэффициента  $B_{k,l}$ ).

Равновесная адсорбция смеси CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> изучена авторами [5] в условиях, когда содержание этана поддерживалось постоянным. В одной серии опыты проведены при температуре 29.4°C при содержании этана 1.43 моль/кг. Во второй серии содержание этана поддерживалось на более высоком уровне 2.57 моль/кг при температуре

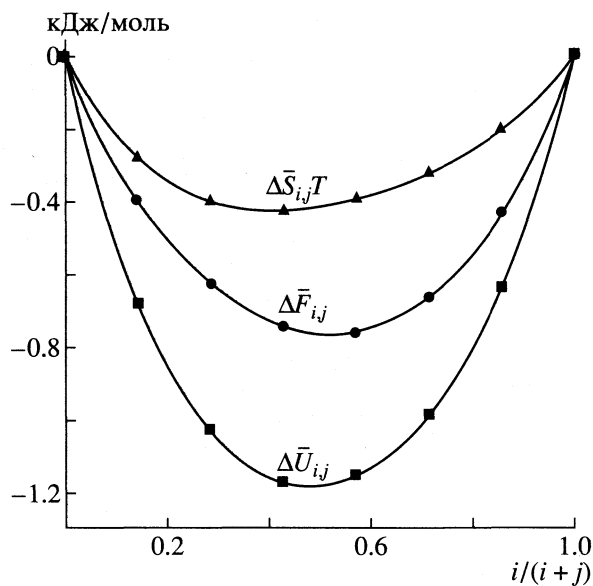


Рис. 1. Зависимости избыточных термодинамических функций (в пересчете на 1 моль) смеси молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  в полости цеолита от молекулярной доли  $\text{CO}_2$  при  $29.4^\circ\text{C}$ .

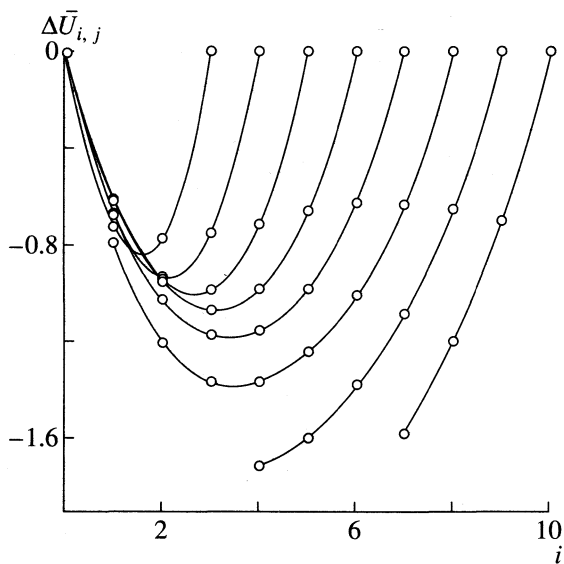


Рис. 2. Изменение удельной величины избыточной внутренней энергии смеси молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  (кДж/моль) от числа молекул  $\text{CO}_2$  в полости цеолита NaX на линиях постоянного общего числа молекул (пояснения в тексте).

$28.94^\circ\text{C}$ . Измерены парциальные давления компонентов при различном содержании  $\text{CO}_2$  и дифференциальные теплоты адсорбции. В результате обработки всего массива данных были найдены 9 коэффициентов уравнений регрессии (5), а затем с помощью уравнений (4) вычислены удельные термодинамические функции.

На рис. 1 приведены результаты расчета избыточных термодинамических функций, приведенных к одному моль при температуре  $29.4^\circ\text{C}$  для общего числа молекул в полости, равного 7. По оси абсцисс отложено отношение числа молекул диоксида углерода к общему числу молекул, т.е. его молекулярная доля. Все избыточные функции отрицательны. Причиной отрицательного отклонения от идеальной смеси является неоднородность адсорбционного поля в объеме отдельной полости и различие в энергии взаимодействия этого поля с молекулами адсорбированной смеси. Под влиянием этого фактора молекулы диоксида углерода, обладающие сильным квадрупольным моментом, вытесняют молекулы этана вблизи катионов. В результате суммарная энергия молекул уменьшается (по абсолютной величине возрастает) по сравнению с ситуацией, когда распределение молекул по объему полости равномерно.

С другой стороны, возникновение некоторой упорядоченности во взаимном расположении молекул неизбежно ведет к уменьшению энтропии по сравнению с идеальной смесью. Это проявляется в отрицательной величине избыточной энтропии, что хорошо видно из рисунка. Энтропия и внутренняя энергия входят в свободную энергию Гельмгольца с противоположными знаками. Поэтому избыточная энергия Гельмгольца, вообще говоря, может быть как положительной, так и отрицательной. В данном случае эта избыточная энергия отрицательна. Из рисунка видно, что произведение температуры и избыточной энтропии больше избыточной энергии Гельмгольца. Эта особенность сохраняется для всех значений общего числа молекул в полости и указывает на то, что потенциал взаимодействия  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$  по абсолютной величине выше потенциалов взаимодействия типа  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_6$ . Это, впрочем, не означает, что в соответствующем растворе должны наблюдаться отрицательные отклонения от закона Рауля. Различия в состоянии макроскопической фазы и нескольких молекул в полости цеолита слишком велики для подобных аналогий.

Характер приведенных кривых меняется в зависимости от общего числа молекул в полости. На рис. 2 показаны зависимости избыточной внутренней энергии от числа молекул  $\text{CO}_2$  на линиях постоянного общего числа молекул в полости цеолита (от 3 до 10). Общее число молекул в полости для каждой кривой равно абсциссе ее конечной точки. В частности, последняя кривая соответствует общему числу молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  в полости цеолита, равному 10. Меньше 7 молекул  $\text{CO}_2$  в этом случае в полости быть не может, поскольку молекула этана существенно больше, и общий объем смеси при этом превысил бы объем полости. Поэтому абсцисса начала кривой равна 7, а

абсцисса ее конца равна 10 для чистого диоксида углерода. Предпоследняя кривая начинается с четырех молекул CO<sub>2</sub>. Это предельное соотношение, когда 9 молекул еще может поместиться в полости. При замене одной молекулы CO<sub>2</sub> на молекулу C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> объем смеси превысит объем полости. Подобным образом могут быть проанализированы и другие кривые. Аналогичный характер имеют кривые для избыточной удельной энтропии. Во всех случаях значения избыточной энтропии и внутренней энергии отрицательны.

Для моделирования процессов адсорбционной очистки или разделения смесей важной характеристикой является селективность (коэффициент разделения)

$$S = (x_1/y_1)/(x_2/y_2) = a_1p_2/(a_2p_1)$$

Здесь  $x_1, x_2$  – молярные доли адсорбированных компонентов, усредненные по всей адсорбционной фазе;  $y_1, y_2$  – молярные доли компонентов в газовой фазе. Селективность безразмерна и почти всегда оказывается наиболее чувствительной как к погрешностям эксперимента, так и к несовершенству применяемой модели. Поэтому соотношение экспериментальных значений селективности и значений, предсказанных какой-либо моделью, является надежным критерием ее правдоподобности. На рис. 3 приведены экспериментальные данные для зависимости селективности от молярной доли CO<sub>2</sub> в адсорбционной фазе при постоянном содержании этана равном 1.43 моль/кг. Сплошная кривая 1, рассчитанная по предложенной модели для найденных методом наименьших квадратов коэффициентов, очень хорошо передает экспериментальную зависимость, хотя, разумеется, это нельзя считать априорным расчетом, поскольку такой задачи не ставилось.

Основной целью в данной работе было выявление особенностей адсорбционной фазы, а не предсказание ее поведения. В то же время такой анализ может служить основой для создания в дальнейшем более совершенной методики априорных расчетов. То, что такая задача актуальна, следует из сопоставления экспериментальных данных с расчетом по модели идеального адсорбционного раствора (IAS [6]) (пунктирная кривая 3). Еще более значительны расхождения экспериментальных данных с предсказанием по модели IAS для случая, когда значение величины сорбции этана поддерживалось на более высоком уровне – 2.57 моль/кг (рис. 4). Кривые 2 на рис. 3, 4 рассчитаны для идеального поведения адсорбционного раствора по обсуждаемой статистической модели, но в предположении, что избыточные термодинамические функции равны нулю. Действительные значения селективности (особенно при малых значениях величины сорбции CO<sub>2</sub>) значительно выше, чем это предсказывается мо-

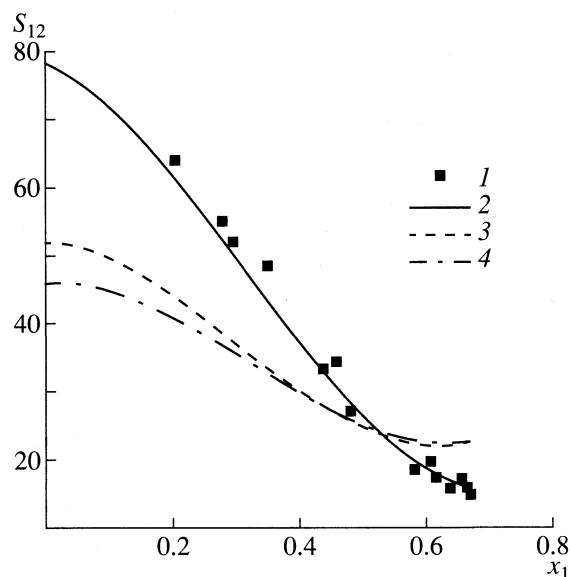


Рис. 3. Зависимости селективности ( $S_{12} = x_1y_2/x_2y_1$ ) от молярной доли CO<sub>2</sub> в адсорбционной фазе при постоянном содержании этана (1.43 моль/кг) при 29.4°C: 1 – эксперимент; 2 – расчет по предложенной модели; 3 – расчет для идеального поведения адсорбционной фазы (избыточная энергия Гельмгольца равна 0); 4 – расчет по модели IAS.

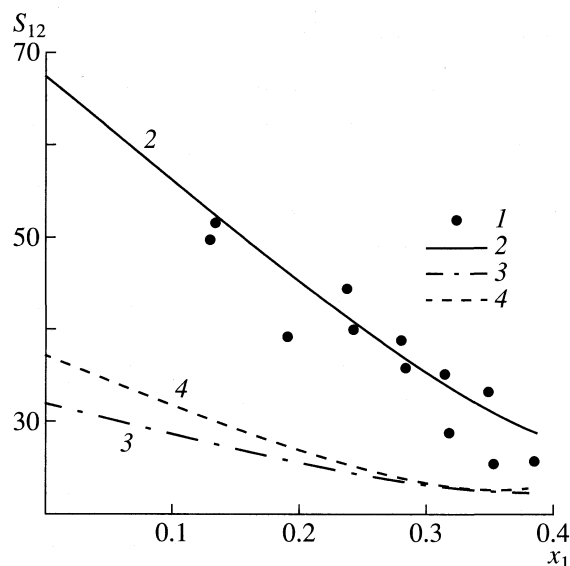
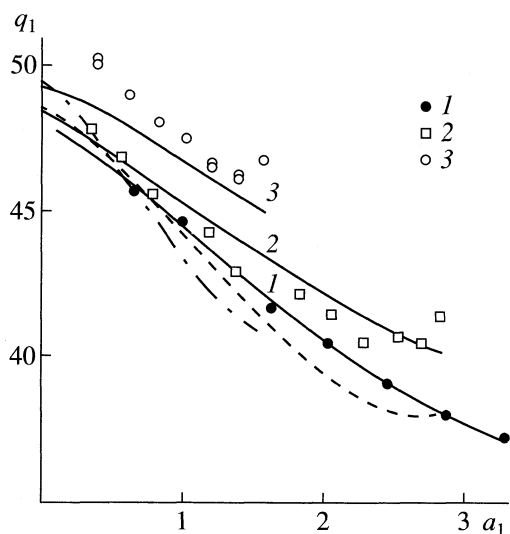


Рис. 4. Зависимости селективности от молярной доли CO<sub>2</sub> в адсорбционной фазе при постоянном содержании этана (2.57 моль/кг) при 28.94°C: 1 – эксперимент; 2 – расчет по предложенной модели; 3 – расчет для идеального поведения адсорбционной фазы (избыточная энергия Гельмгольца равна 0); 4 – расчет по модели IAS.

делью идеальной адсорбционной фазы. Объяснение этого довольно очевидно и связано с сильным ион-квadrupольным взаимодействием CO<sub>2</sub> с катионами. В результате молекулы CO<sub>2</sub> занимают по-



**Рис. 5.** Парциальные изостерические теплоты сорбции диоксида углерода (кДж/моль) в зависимости от величины сорбции  $\text{CO}_2$  (моль/кг) при постоянном содержании этана  $a_2$ , равном 0 (1), 1.43 (2), 2.57 моль/кг (3). Пунктирная и штрихпунктирная кривые – расчет по модели IAS для  $a_2 = 1.43$  и  $a_2 = 2.57$  моль/кг соответственно.

ложения вблизи катионов, вытесняя молекулы этана, и оказываются более прочно связанными, чем это предсказывается на основании усредненных потенциалов. Последующие молекулы  $\text{CO}_2$  размещаются в оставшемся объеме каждой полости, поскольку места вблизи катионов  $\text{Na}^+$  уже заняты предыдущими молекулами  $\text{CO}_2$ . Поэтому селективность уменьшается и постепенно приближается к расчету по модели идеальной адсорбционной фазы.

Интересно, что кривые 2, рассчитанные для идеального поведения адсорбционной фазы, не совпадают с расчетом по IAS. Причина заключается в том, что постулат Майерса и Праусница о выполнении закона Рауля на линиях постоянного значения интеграла Гиббса (или пропорциональной ему величины с размерностью давления – spreading pressure) вступает в противоречие с уравнениями статистической термодинамики во всех случаях, когда селективность не является постоянной.

Особый интерес представляют теплоты адсорбции для бинарных систем. Авторы [5] использовали экспериментальную методику, позволяющую с довольно высокой точностью определять калориметрические дифференциальные теплоты адсорбции как частные производные от интегральной теплоты по величинам сорбции. На рис. 5 приведены зависимости дифференциальных теплот адсорбции  $\text{CO}_2$  от величины сорбции  $\text{CO}_2$  при нулевом, низком (1.43 моль/кг) и относительно высоком (2.57 моль/кг) содержании этана.

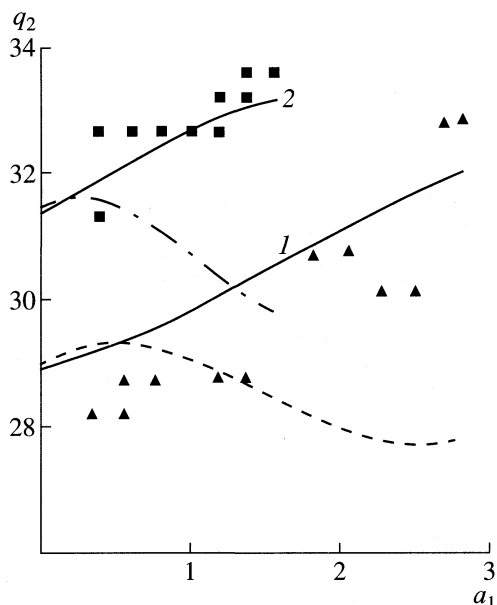
Экспериментальные точки отмечены значками, а сплошные линии являются результатом расчета по предложенной статистической модели для найденных коэффициентов регрессии. Кривая 1 – это зависимость изостерической теплоты сорбции чистого диоксида углерода от заполнения. Из сопоставления трех представленных кривых видно, что при прочих равных условиях добавление в адсорбционную фазу этана приводит к возрастанию теплоты сорбции диоксида углерода. Эта тенденция вполне естественна, поскольку адсорбируемые молекулы  $\text{CO}_2$  взаимодействуют не только с адсорбентом, но и с ранее адсорбированными молекулами  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

На этом же рисунке пунктиром показано изменение парциальной теплоты сорбции  $\text{CO}_2$  от величины сорбции  $\text{CO}_2$ , рассчитанное по модели идеального адсорбционного раствора Майерса и Праусница для постоянной величины адсорбции этана 1.43 моль/кг. Аналогичная кривая для более высокой величины преадсорбции этана (2.57 моль/кг) показана на рисунке штрихпунктирной линией. Из характера приведенных зависимостей следует, что модель IAS вступает в принципиальное противоречие с действительным механизмом адсорбции, поскольку увеличение преадсорбции этана вызывает снижение теплоты сорбции  $\text{CO}_2$  (за исключением области малых величин сорбции  $\text{CO}_2$  – приблизительно до 0.6 моль/кг).

На рис. 6 показана зависимость парциальной изостерической теплоты сорбции этана от величины сорбции диоксида углерода для двух уровней постоянной величины сорбции этана: 1.43 моль/кг (кривая 1) и 2.57 моль/кг (кривая 2). Рост величины сорбции  $\text{CO}_2$  при постоянном содержании этана, как и следовало ожидать, приводит к возрастанию теплоты сорбции этана, поскольку при этом молекулы  $\text{C}_2\text{H}_6$  при прочих равных условиях все больше начинают взаимодействовать с молекулами  $\text{CO}_2$ . Модель идеального адсорбционного раствора (пунктирная и штрихпунктирная линии) и в этом случае приводит к противоположной тенденции.

Таким образом, разработанный на основе статистической термодинамики подход позволяет обрабатывать экспериментальные данные по адсорбционному равновесию в бинарных системах и теплотам сорбции одновременно. Такая методика приводит к существенному повышению надежности результатов определения термодинамических функций для совокупности небольшого числа молекул смеси обоих компонентов в единичной полости. Анализ избыточных значений удельной энтропии, внутренней энергии и энергии Гельмгольца для бинарной адсорбции смеси диоксида углерода и этана на цеолите NaX показал, что в полостях цеолита происходит перегруппировка и пространственное упорядочивание мо-





**Рис. 6.** Парциальная изостерическая теплота сорбции этана (кДж/моль) в зависимости от величины сорбции  $\text{CO}_2$  при постоянном содержании этана  $a_2$ , равном 1.43 (1) 2.57 моль/кг (2). Пунктирная и штрихпунктирная кривые – расчет по модели IAS для  $a_2 = 1.43$  и  $a_2 = 2.57$  моль/кг соответственно.

лекул благодаря характерному для молекул  $\text{CO}_2$  взаимодействию их квадрупольного момента с катионами. Полученная информация об избыточных термодинамических функциях позволит в дальнейшем более детально охарактеризовать

распределение адсорбционного поля по объему полости и его влияние на взаимное расположение молекул. Как было показано нами ранее ([2]), роль неоднородности адсорбционного поля весьма существенна даже в случае адсорбции неполярного этана. Поэтому возможности моделей, основанных на представлении об идеальном поведении адсорбционного раствора, видимо, значительно уже, чем в термодинамике фазового равновесия. С другой стороны, неоднородность адсорбционного поля в количественном отношении поддается анализу, исходя из экспериментальных данных по адсорбции чистых компонентов. Это создает принципиальную возможность создания алгоритма существенно более точного предсказания адсорбционного равновесия в случае бинарных систем на основе информации исключительно об адсорбции чистых компонентов. В ближайшей перспективе это можно считать одной из наиболее актуальных проблем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устинов Е.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1078.
2. Устинов Е.А. // Там же. 1999. Т. 73. № 7.
3. Dunne J.A., Mariwala R., Rao M. et al. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 5888.
4. Dunne J.A., Rao M., Sircar S. et al. // Ibid. 1996. V. 12. P. 5896.
5. Dunne J.A., Rao M., Sircar S. et al. // Ibid. 1997. V. 13. P. 4333.
6. Myers A.L., Prausnitz J.M. // AIChE J. 1965. V. 11. P. 121.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 543.544:536.7

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДсорбЦИИ  
НЕКОТОРЫХ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ  
НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ**

© 1999 г. В. И. Назарова, К. Д. Щербакова

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

Поступила в редакцию 15.10.98 г.

Получены термодинамические характеристики адсорбции некоторых спиросоединений – триангуланов, содержащих в своей структуре от трех до шести циклопропановых колец. Установлено, что разделение изомеров углеводов происходит в зависимости от структуры молекул.

Графитированная термическая сажа (ГТС) отличается высокой структурной селективностью при разделении органических соединений [1, 2]. Адсорбция молекул на плоской однородной и инертной поверхности такого адсорбента как ГТС, в основном, зависит от геометрии молекул и их поляризуемости, что позволяет предсказывать последовательность выхода изомеров [1, 3]. Уникальные свойства этого адсорбента могут быть использованы как для аналитических целей, когда разделяемая смесь состоит из структурных изомеров, так и для определения термодинамических характеристик адсорбции (ТХА). А.В. Киселевым был предложен метод определения параметров структуры молекул из экспериментальных значений констант Генри с помощью молекулярно-статистического расчета [4]. В работах [4, 5] приводятся примеры такого расчета. К настоящему времени имеется большой экспериментальный материал для веществ с квазижесткой структурой молекул [1–3, 6, 7]. Соединения с внутренним вращением исследованы в [8–10]. В работах [11, 12] изучена адсорбция на ГТС напряженных циклических углеводов различного строения методами газовой хроматографии и молекулярно-статистического расчета. В них разработана методика уточнений параметров атом-атомных потенциалов для этих соединений с учетом поправки на угловое напряжение.

Во всех упомянутых выше работах результаты по уточнению структурных параметров сопоставлены с полученными другими экспериментальными методами.

Цель данной работы – газохроматографическое исследование спирановых углеводов, содержащих в своей структуре только циклопропановые (ЦП) кольца. Циклопропановые соединения обладают уникальными свойствами и привлекают внимание химиков различного на-

правления, как органиков-синтетиков, так и фармакологов [13–15]. Во-первых, насыщенный трехчленный цикл проявляет олефиноподобные свойства, обнаруживая легкость разрыва связей напряженной структуры, что объясняется неравноценностью связей С–С в цикле и высокой подвижностью углеродного скелета [4]. Во-вторых, циклопропановые соединения являются напряженными структурами с повышенной энтальпией образования, а, следовательно, перспективными энергоемкими соединениями [15]. В обзорах [13, 14] отмечается, что эти особенности в еще большей мере проявляются в спиросоединенных структурах, содержащих трехчленный цикл. Наличие спироцентра может приводить к увеличению внутреннего напряжения молекулы. Отмечено также, что в структурах такого типа возможны сопряжение ЦП-фрагментов и оптическое вращение вокруг асимметрических центров спироатомов. Эти соединения, состоящие из спиросоединенных трехчленных циклов выделены исследователями в особый класс циклопропановых углеводов – триангуланов.

С точки зрения структурной теории триангуланы подразделяются на несколько классов: цепные, разветвленные, циклозамещенные и циклические [14]. Цепные и разветвленные триангуланы хорошо изучены спектральными, термодинамическими и рентгеноструктурными методами [13]; определены энергии образования, напряжения, валентные углы и длины связей этих соединений. В [14–16] отмечается, что с возрастанием числа ЦП-колец в соединениях возрастает количество хиральных центров в молекулах, однако, только математический расчет позволяет судить о количестве возможных рацемических пар и соответственно энантиомеров. Возникает проблема хроматографического разделения всех реально существующих стерео- и энантиомеров.

Разделение геометрических стереоизомеров может быть осуществлено с применением ГТС в качестве адсорбента, а для разделения энантиомеров потребуется использование оптически активной фазы. В данной работе проведено разделение геометрических изомеров и измерены термодинамические характеристики их адсорбции на ГТС.

Для газохроматографического исследования нам были любезно предоставлены синтезированные в лаборатории академика Н.С. Зефирова (МГУ) [3]-, [4]-, [5]- и [6]-триангуланы. (В скобках указано число ЦП-колец ( $n$ ) в соединении, иногда для краткости их обозначают  $\Delta_n$ .) В табл. 1 по данным [15] приведены физико-химические и термодинамические свойства исследуемых углеводов. Степень чистоты углеводов составляла 99.5%. При обсуждении стереохимии этих соединений используем терминологию [14]. Молекула  $\Delta_3$  (диспиро [2, 0, 2, 1] спирогептан или [3]-триангулан) является ахиральной, но имеет два энантиотропных положения  $a$  и  $b$  (рис. 1, табл. 1). Это дает возможность присоединения следующего цикла или в положение  $a$ , или  $b$ , что теоретически приводит к существованию двух энантиомеров. А в соединении  $\Delta_{4c}$  (табл. 1, рис. 1) присоединение нового цикла осуществляется не с удлинением цепи, а с ее разветвлением. Это простейший разветвленный [4]-триангулан-ротан, имеющий более равновеснобалансированную систему, чем цепные триангуланы, о чем свидетельствует и более высокая температура кипения. Данная молекула имеет одну стереоизомерную форму. Соединение  $\Delta_5$ , как предполагают авторы [15] ([5]-триангулан) может иметь диастереоизомеры *мезо*-( $\Delta_{5a}$ ) и (+,-)-рацемической ( $\Delta_{5b}$  и  $\Delta_{5c}$ ) формы. Для [6]-триангулана ( $\Delta_6$ ) возможны три рацемические пары, т.е. три стереоизомера.

В газохроматографическом эксперименте в качестве адсорбента использовали ГТС с удельной поверхностью 7.6 м<sup>2</sup>/г марки "Sterling MT 3100D4". Измерения проводили на аналитическом хроматографе "Хром-5", переоборудованном нами для физико-химических исследований. В работе использовали пламенно-ионизационный детектор, микронабивную колонку длиной 51 см с внутренним диаметром 1 мм, навеской адсорбента 0.67 г, с размером фракции зерен сажи 0.16–0.18 мм, газ-носитель – азот. Ошибка в измерении констант Генри составляла 4–5%. Ввод пробы осуществляли шприцем на 10 мкл из паров или растворов в *n*-пентане. В соответствии с температурами кипения исследуемых соединений (табл. 1) хроматографические измерения проводили в изотермическом режиме, в диапазоне от 60 до 150°C.

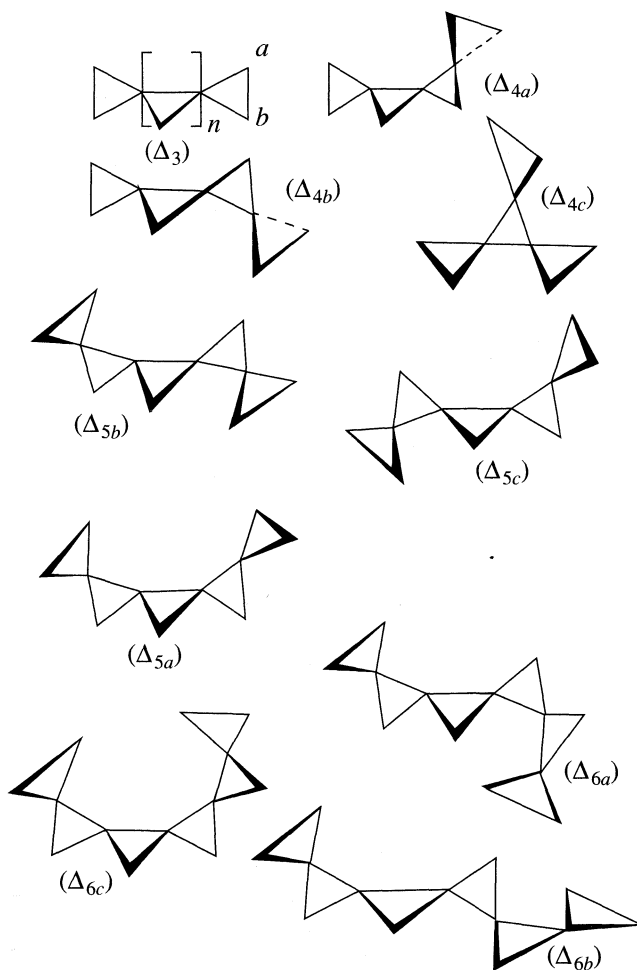
На рис. 2а–2в представлены хроматограммы соединений, имеющих одну стереоизомерную форму. Для [5]-триангулана также был получен один симметричный пик; можно предположить,

**Таблица 1.** Физико-химические и термодинамические свойства исследуемых соединений [15] (кДж/моль)

Вещество	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{cr}}(\text{ж})$	$\Delta H_{\text{cr}}(\text{г})$	$E$
$\Delta_3$	100	265.75	305.08	417.24
$\Delta_{4c}$	122	388.37	427.29	569.99
$\Delta_5$	70	451.98	526.89	711.45
$\Delta_6$	85	–	–	–

Обозначения:  $\Delta H_{\text{cr}}(\text{ж})$  и  $\Delta H_{\text{cr}}(\text{г})$  – теплота сгорания вещества в жидком и газовом состоянии соответственно,  $E$  – энергия напряжения.

что в смеси присутствовала одна форма вещества: либо рацемическая пара ( $\Delta_{5b}$ ,  $\Delta_{5c}$ ), либо *мезо*-форма ( $\Delta_{5a}$ ), так как различие в структурах (см. рис. 1) позволило бы им легко разделиться на поверхности ГТС. Можно предположить, что более плоская молекула мезоформы вышла бы из колонки вторым пиком. Проблему идентификации изомера мог бы решить теоретический расчет константы Генри каждого из изомеров в сравнении с экспери-



**Рис. 1.** Схематическое изображение молекул исследуемых триангуланов.

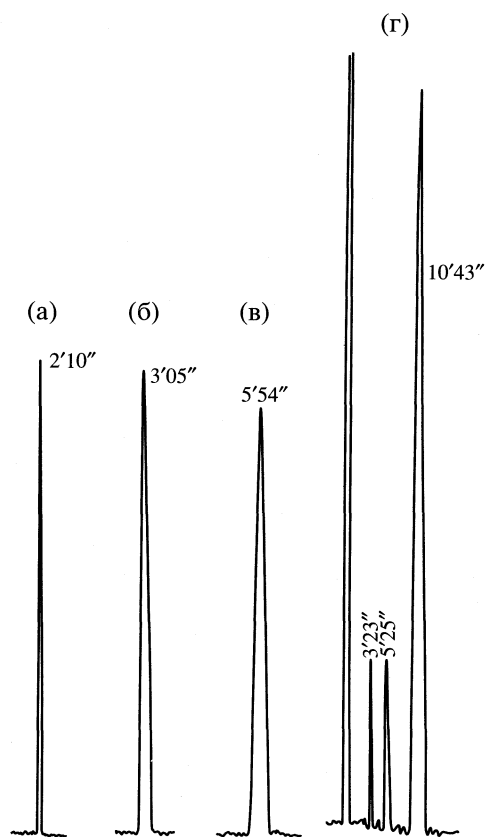


Рис. 2. Хроматограммы исследуемых веществ при давлении газа-носителя (азота) от 0.4 до 0.6 атм и скорости газа-носителя 5–7 мл/мин; а –  $\Delta_3$ , б –  $\Delta_{4c}$ , в –  $\Delta_{5a}$ , г –  $\Delta_6$ ,  $t_{\text{кол}} = 82, 109, 120$  и  $126^\circ\text{C}$  соответственно.

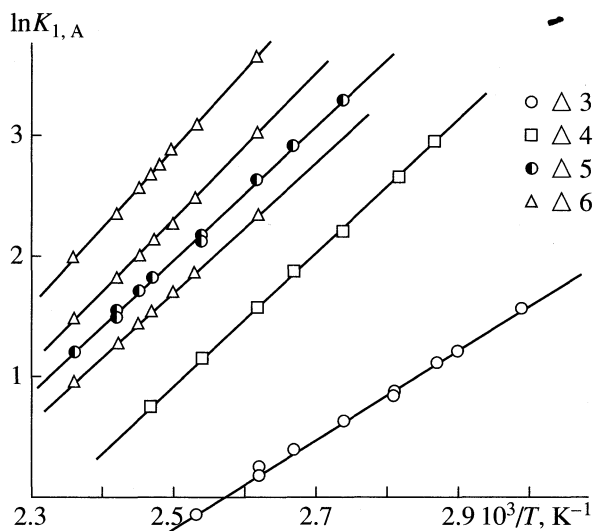


Рис. 3. Зависимости констант Генри от обратной температуры.

ветствии с изогнутостью и количеством возможных контактов молекул с поверхностью ГТС. Первыми выходят молекулы наиболее изогнутых стереоизомеров, последними – более уплощенные структуры. Предварительно, по модельным представлениям, это могут быть соответственно  $\Delta_{6a}$ ,  $\Delta_{6b}$  и  $\Delta_{6c}$  (рис. 1). Их количественное соотношение (по площадям пиков): 0.4, 0.86 и 98%. Термодинамически наиболее устойчивому изомеру с уплощенной структурой соответствует наибольшая концентрация в смеси.

Термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) исследуемых соединений были получены из зависимости

$$\ln K_{1,A} = A + B/T$$

$$(A = \Delta \bar{S}^\circ/R + 1, \quad B = \Delta \bar{U}^\circ/RT),$$

где  $K_{1,A}$  – константа Генри,  $\Delta \bar{S}^\circ$  – изменение энтропии,  $\Delta \bar{U}^\circ$  – изменение внутренней энергии,  $T$  – абсолютная температура. Коэффициенты уравнения находились методом наименьших квадратов. На рис. 3 представлены зависимости  $\ln K_{1,A}$  для адсорбционного равновесия триангуланов на ГТС от обратной температуры. Видно, что в этом интервале температур зависимости линейны.

В табл. 2 представлены ТХА триангуланов. Из табл. 2 и рис. 3 видно, что константа Генри  $K_{1,A}$  с увеличением числа циклопропановых колец в соединениях от трех до шести возрастает более чем в 35 раз. В соединении  $\Delta_6$  константа Генри самого изогнутого изомера отличается от таковой для наиболее плоского в 4 раза. Циклопропановые кольца в изомерах  $a, b, c$ , находясь в различных положениях (см. рис. 1), обеспечивают такое количество контактов с плоской поверхностью ГТС, которое наглядно проявляется в величинах удерживания. В ряду  $\Delta_3$ – $\Delta_{6c}$  дифференциальное изменение внутренней энергии адсорбции отличается на 23 кДж/моль, а в рамках одного семейства  $\Delta_6$  ( $C_{13}H_{16}$ ) – на 13 кДж/моль. Для квазижестких структур из пяти изомеров пергидрофлуорена ( $C_{13}H_{22}$ ) на ГТС это изменение составляет всего 6–7 кДж/моль. Для энтропийной составляющей адсорбции изменение в этом ряду для исследуемых триангуланов составляет 32 э.е., а в рамках семейства изомеров  $\Delta_6$  24 э.е. (для квазижесткой структуры пергидрофлуорена с тем же числом атомов углерода ( $C_{13}H_{22}$ ) получено 6 э.е.).

Величина изменения внутренней энергии адсорбции зависит от изменений потенциалов межмолекулярного взаимодействия адсорбент–адсорбат. Следовательно, для триангуланов с их подвижной циклопропановой спиросистемой изменения потенциалов различаются более значительно, чем для квазижестких структур на плоской поверхности ГТС. Большое различие в изменениях энтропии адсорбции для трех изомеров  $\Delta_6$ , чем

ментальными величинами удерживания. На рис. 2 представлена хроматограмма [6]-триангулана, где обнаружены три пика – три рацемических пары, которые элюируют из колонки с ГТС в соот-

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики адсорбции исследуемых соединений

Вещество	$K_{1,A}^{374K}$ , см <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	$-\Delta\bar{U}^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta\bar{S}^\circ$ , кДж/моль	<i>I</i>
$\Delta_3$	1.49	30.63	70.32	548
$\Delta_4$	6.59	42.98	90.86	638
$\Delta_5$	18.65	49.74	99.09	722
$\Delta_{6a}$	13.09	40.30	77.99	702
$\Delta_{6b}$	23.85	46.48	89.12	727
$\Delta_{6c}$	53.08	53.88	102.41	773

у пяти изомеров пергидрофлуорена (в 4 раза) также обусловлено строением этих соединений, вращением ЦП-колец вокруг спироатомов. Больше изменение энтропийного члена у триангуланов вызвано большим уменьшением подвижности адсорбированных молекул, так как вращение молекул становится заторможенным; заторможенным становится и внутреннее вращение, возрастают барьеры внутреннего вращения. У квазижестких структур последнее отсутствует. Таким образом, константы Генри адсорбции молекул триангуланов зависят не только от структуры, но и от внутреннего вращения циклопропановых фрагментов в молекулах.

В табл. 2 приводятся индексы удерживания (*I*) триангуланов, измеренные при 394 К (121°C) на ГТС. Их значения в относительной шкале углеводородов укладываются в диапазоне от *n*-C<sub>5</sub> до *n*-C<sub>8</sub>.

Таким образом, на основании ТХА, полученных в данной работе, можно сделать вывод о том, что они отражают особенности структуры изучаемых соединений и могут служить для сравнения как опорные величины в молекулярно-статистическом расчете. Молекулярно-статистический расчет ТХА соединений с использованием геометрической параметризации молекулярных структур и учетом внутреннего вращения молекул позволил бы решить как прямую (идентификация

изомерных форм), так и обратную (уточнение неизвестных параметров молекул из хроматографических данных) задачи.

Авторы выражают благодарность Н.С. Зефирову, Т.С. Кузнецовой и О.В. Кокорева за вещества, любезно предоставленные для исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kiselev A.V., Nasarova V.I., Sherbakova K.D. et al. // Chromatographia. 1983. V. 17. № 10. P. 533.
2. Kiselev A.V., Nasarova V.I., Sherbakova K.D. // J. Chromatogr. 1984. V. 292. P. 97.
3. Kiselev A.V., Nasarova V.I., Sherbakova K.D. // Chromatographia. 1984. V. 18. P. 183.
4. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986.
5. Dimitrov L.D., Kiselev A.V., Petrova R.S. // Chromatographia. 1981. V. 14. P. 107.
6. Киселев А.В., Назарова В.И., Шербакова К.Д. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 4.
7. Назарова В.И., Петрова Р.С., Шербакова К.Д. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 325.
8. Grumadas A.J., Poshkus D.P., Kiselev A.V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1982. V. 78. P. 2013.
9. Dimitrov L.D., Kiselev A.V., Petrova R.S. // Chromatographia. 1982. V. 15. P. 245.
10. Киселев А.В., Петрова Р.С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. С. 1415.
11. Архинова Е.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
12. Архинова Е.Ю., Петрова Р.С. Деп. в ВИНТИ. М., 1987. № 4131-87.
13. Иоффе А.И., Святкин В.А., Нефедов А.М. Строение производных циклопропана. М.: Наука, 1986.
14. Зефиров Н.С., Кузнецова Т.С., Зефиров А.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 9. С. 1613.
15. Кузнецова Т.С. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1991.
16. Sefirov N.S., Kozhushkov S., Kuznetsova T.S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 7702.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ  
АМИНОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

© 1999 г. О. В. Афанасьева\*, Н. П. Платонова\*, А. В. Шарапов\*, И. Градил\*\*

\* Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

\*\* Академия наук Чехии, Институт макромолекулярной химии, Прага

Поступила в редакцию 24.09.98 г.

Изучены газохроматографические свойства метакрилатных полимеров, содержащих разные концентрации аминогрупп различной основности. Методами Роршнайдера и линейного разложения газохроматографических параметров оценена их полярность. Показано, что полярность полимеров и преобладающий тип межмолекулярных взаимодействий при сорбции определяется основностью и доступностью аминогрупп: на полимерах, содержащих третичные аминогруппы, преобладает ориентационное взаимодействие; полимеры, содержащие первичные аминогруппы, проявляют акцепторную способность.

Развитие газоадсорбционного варианта хроматографии связано с разработкой новых высокоэффективных адсорбентов. В последнее время внимание исследователей привлечено к макропористым полимерным сорбентам, легкость варьирования химии поверхности которых позволяет получать широкий набор сорбентов, селективных к определенным классам веществ. Кроме того, широкий спектр полярности таких полимеров делает их удобными объектами для изучения межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат–сорбент. С этой точки зрения, представляет интерес изучение газохроматографических свойств пористых аминоксодержащих метакрилатных полимеров.

В данной работе определены термодинамические характеристики взаимодействия органических веществ различных классов с метакрилатными полимерами, модифицированными различными аминами и аминоксодержащими; рассмотрено влияние природы аминогруппы на полярность сорбентов и их

способность к проявлению различных типов межмолекулярных взаимодействий.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Исследовали пористые полимерные сорбенты, синтезированные в ИМХ ЧСАН [1]. Полимеры получали сополимеризацией 2,3-эпоксипропилметакрилата (2,3-ЭПМА) с этилендиметакрилатом (ЭДМА) в присутствии растворителя и осадителя полимеров (циклогексанол + додеканол) с последующим аминированием. Модифицирование сополимеров 2,3-эпоксипропилметакрилата с этилендиметакрилатом проводили различными аминами и аминоксодержащими: аммиаком (am), диэтилентриамином (deta), диэтилентриамином с последующим алкилированием (deta alk), триэтилентетраамином (teta), этаноламином (ea) и диэтаноламином (dea). Полученные полимеры содержали в боковых цепях гидроксильные группы и аминогруппы различной основности в различных сочетаниях. В табл. 1

Таблица 1. Характеристика исследованных полимеров

Образец	Функциональные группы	N, %	$s_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
g40deta (I)	-[NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> , -OH	5.8	117
g60 (II)	-O-	-	51
g60deta (III)	-[NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> , -OH	7.4	52
g60deta alk (IV)	-[N(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , -OH	6.0	43
g60teta (V)	-[NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub> , -OH	8.3	55
g60ea (VI)	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH, -OH	3.8	49
g60dea (VII)	-N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH] <sub>2</sub> , -OH	3.5	41
g60am (VIII)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , -OH	2.7	81
g80am (IX)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , -OH	3.3	47
g90deta (X)	-[NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> , -OH	12.0	9

приведены обозначения исследованных полимеров, функциональные группы, содержание азота и удельная поверхность ( $s_{уд}$ ), измеренная методом низкотемпературной адсорбции азота.

Газохроматографические свойства полимеров изучали на хроматографе "Цвет-530" с пламенно-ионизационным детектором; газ-носитель – азот. Все измерения проводили при 150°C на стеклянных колонках длиной 0.6 м с внутренним диаметром 1 мм. Образцы предварительно прогревали в токе азота при 180°C в течение 4 ч.

Для сорбатов различной природы (алканы, спирты, кетоны, ацетаты, хлоропроизводные метана, ароматические соединения, нитросоединения, нитрилы, циклогексан) получены симметричные пики и из них рассчитаны удерживаемые объемы ( $V_g$ ), индексы Ковача ( $R_I$ ) и изменения энергии Гельмгольца сорбции ( $-\Delta F$ ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На изученных полимерах зависимости дифференциальной энергии Гельмгольца сорбции веществ разных классов от поляризуемости их молекул ( $\alpha$ ) имели разный вид. На исходном сополимере и образце VIII эти зависимости линейны и имеют одинаковый наклон. На остальных образцах в случае спиртов наблюдается нелинейность зависимости  $\Delta F$  от поляризуемости молекул, наклоны прямых для разных классов веществ различны (рис. 1, табл. 2). Отклонение от линейности зависимости  $\Delta F(\alpha)$  и изменение наклона прямых для гомологических рядов молекул сорбатов, особенно для кетонов, тем больше, чем больше количество аминогрупп.

Сравнивая образцы VIII, IX и I, III, X, можно заметить, что для образцов, полученных модифицированием более сшитых сополимеров, инкременты  $\Delta F(CH_2)$  (тангенс угла наклона зависимости  $\Delta F$  от  $\alpha$ ) несколько выше. Это свидетельствует о большей энергии дисперсионных взаимодействий с полимерами, имеющими более развитую удельную поверхность и большую пористость, но значительно меньшую концентрацию аминогрупп.

Для оценки энергии специфических взаимодействий с поверхностью сорбента можно использовать разность дифференциальных свободных энергий Гельмгольца сорбции полярной молекулы и гипотетической молекулы алкана, имеющей ту же поляризуемость. Оцененная таким образом энергия водородной связи молекул спиртов с поверхностью рассматриваемых полимеров составляет 13–14 кДж/моль.

На рис. 2 приведены зависимости индексов Ковача ( $R_I$ ), вычисленных для нескольких тестовых органических веществ (этанол, ацетона, пиридина), от количества азота в адсорбентах, содержащих этиленаминные группировки. Индексы Ко-

Таблица 2. Тангенс угла наклона зависимости энергии Гельмгольца от поляризуемости молекул сорбатов

Образец	Алканы	Ацетаты	Кетоны	Спирты
I	1.2	0.8	1.1	1.0
III	1.0	0.8	0.5	0.9
IV	1.1	0.9	0.3	0.5
V	1.2	0.8	0.3	1.0
VI	1.1	0.8	0.7	1.0
VII	1.1	0.9	0.7	0.8
VIII	1.5	1.5	1.5	1.7
IX	1.3	0.8	0	1.6
X	1.0	0.6	0.4	0.5

вача увеличиваются при переходе от образца VIII к образцу III и уменьшаются при переходе к V. Причина такой зависимости, вероятно, состоит в следующем. Размер пор исходного сополимера достаточно велик, чтобы при аминировании амиаком и диэтилентриамином функциональные группы были доступны для сорбирующихся молекул, а при аминировании триэтилентетраамином, молекула которого заметно больше, чем *meta*, размер пор оказывается недостаточным для развернутого расположения боковых (триэтилентетрааминных) цепей, что приводит к образованию дополнительных внутримолекулярных связей и уменьшению доступности функциональных групп (аминогрупп).

Наиболее распространенным методом оценки полярности сорбентов является метод Роршайдера [2]. Для всех исследуемых полимеров были вычислены константы Роршайдера и поляр-

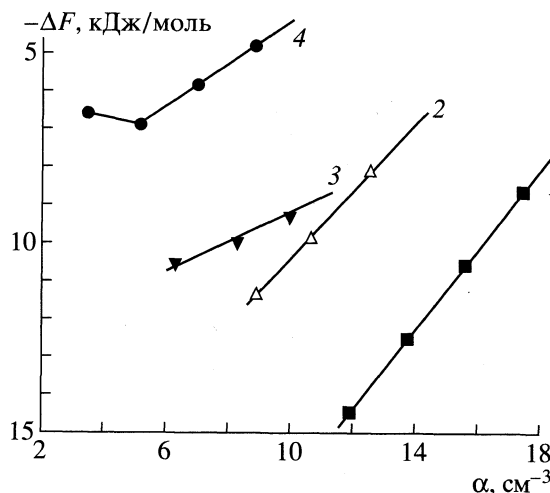


Рис. 1. Зависимости дифференциальной энергии Гельмгольца сорбции от поляризуемости молекул на образце V: 1 – алканы, 2 – ацетаты, 3 – кетоны, 4 – спирты.

Таблица 3. Полярность полимеров по Роршнайдеру

Образец	Бензол	Этанол	Метилэтилкетон	Нитрометан	Пиридин	<i>P</i>
I	2.48	5.66	4.11	5.98	5.45	23.58
III	1.59	6.46	4.25	6.99	6.03	25.32
IV	1.87	6.92	3.44	7.24	5.31	24.78
V	2.57	6.01	4.07	6.48	5.37	24.5
VI	3.01	6.19	4.49	6.48	5.27	26.44
VII	2.4	5.9	3.84	6.53	5.88	24.52
VIII	2.8	4.79	3.69	4.69	4.73	20.7
IX	3.29	7.90	7.25	8.16	8.72	35.32
X	4.13	8.49	5.14	8.93	7.46	34.15

Примечание. Неполярная фаза – Карбопак В ( $s_{уд} = 87 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d = 11.3 \text{ нм}$ ), значения *I* для бензола, этанола, метилэтилкетона, нитрометана и пиридина соответственно равны 561, 296, 476, 358 и 547.

ность сорбента с использованием в качестве фазы сравнения Карбопака В [3] (табл. 3). Сравнивая константы Роршнайдера, можно отметить, что для всех рассматриваемых полимеров наиболее существенны вклады ориентационного взаимодействия с молекулой нитрометана и водородной связи с молекулой этанола. Взаимодействие полимеров с пиридином слабее, несмотря на то, что молекула пиридина имеет большой дипольный момент. Изменение полярности сорбентов определяется изменением химии поверхности: увеличивается с ростом количества аминогрупп при уменьшении степени сшивки полимера и уменьшается при ухудшении доступности аминогрупп.

Для оценки полярности сорбента и его способности к различным типам межмолекулярных вза-

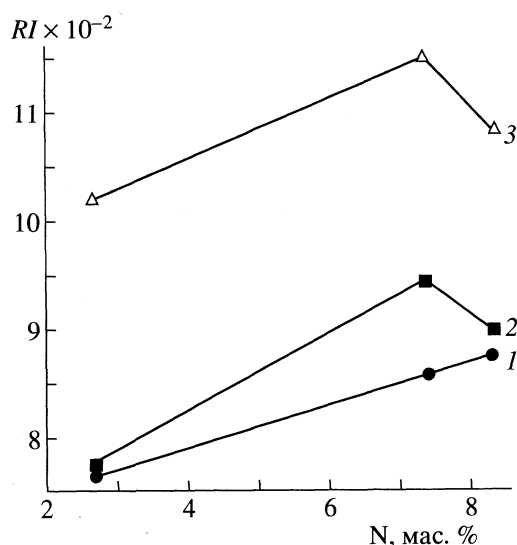


Рис. 2. Зависимости индексов Ковача от количества азота в образцах III, V и VIII: 1 – этанол, 2 – ацетон, 3 – пиридин.

имодействий (ММВ) было предложено уравнение линейного разложения газохроматографических параметров (ЛРГП) [4–6]. Однако оно оказалось неприменимым в случае аминированных полимеров, для которых наблюдалась нелинейность зависимости параметров удерживания молекул от их поляризуемости. Одна из причин неприменимости этого уравнения, возможно, состоит в том, что предложенный ранее набор тестовых веществ был непредставителен. Поэтому была предпринята попытка расширить этот набор. Группу тестовых веществ с более представительным набором функциональных групп и имеющих наиболее различающиеся физико-химические параметры молекул (поляризуемость, дипольный момент, донорные и акцепторные константы) составили: нонан, метанол, бутанол, диэтиловый эфир, ацетон этилацетат, нитрометан и ацетонитрил. В этом случае для всех изучаемых аминированных полимеров были вычислены коэффициенты уравнения ЛРГП, характеризующие способность сорбентов к определенным типам межмолекулярных взаимодействий и полярность сорбентов (табл. 4).

Сравнение коэффициентов  $K_1$  и полярности полимеров подтверждает сделанный ранее вывод, что для полимеров, модифицированных одним и тем же амином, с увеличением степени сшивки увеличивается способность к дисперсионным взаимодействиям, и пропорционально уменьшению количества функциональных групп уменьшается полярность. Сопоставляя “специфические” коэффициенты  $K_2$ – $K_4$ , можно видеть, что уменьшение полярности обусловлено уменьшением в большей степени донорной способности поверхности полимера и в меньшей степени ориентационной и акцепторной способности. Для полимеров с одинаковой степенью сшивки, модифицированных разными аминами, не наблюдается корреляции между полярностью и количеством аминогрупп, что объ-



**Таблица 4.** Коэффициенты уравнения ЛРГП и полярность аминированных полимеров

Образец	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$P$
I	133	53	87	41	157
II	141	48	51	34	121
III	98	61	123	9	169
IV	100	71	143	1	189
V	132	63	97	40	176
VI	130	57	86	46	165
VII	107	59	104	15	158
VIII	230	47	14	116	154
IX	164	50	34	140	188
X	90	76	150	15	211

ясняется, вероятно, их различной основностью и доступностью.

Помимо общей оценки полярности важно рассмотреть соотношение вкладов различных типов взаимодействия при сорбции тестовых веществ

(табл. 5). Для полимеров с различной степенью сшивки, модифицированных одним и тем же аминированием агентом, при сорбции всех тестовых молекул вклад дисперсионного взаимодействия уменьшается вместе с уменьшением удельной поверхности, а вклад специфического взаимодействия увеличивается в результате увеличения количества аминогрупп. При адсорбции метанола на исходном полимере вклады дисперсионного, донорного и акцепторного взаимодействий одинаковы. Образцы, модифицированные аммиаком, проявляют сильную акцепторную способность, на остальных образцах преобладает вклад донорного взаимодействия с молекулой метанола. При адсорбции бутанола на образцах, модифицированных аммиаком, преобладающим остается вклад акцепторного взаимодействия, на всех остальных образцах преобладает дисперсионное взаимодействие. На образцах, модифицированных диэтилен-триамином (I, III и X), наиболее значительный вклад вносит ориентационное взаимодействие при сорбции нитрометана, ацетона и особенно ацетонитрила. Вклад этого взаимодействия превосхо-

**Таблица 5.** Вклады в удерживание тестовых веществ на метакрилатных полимерах (в%)

MeOH	BuOH	Pr <sub>2</sub> O	MeNO <sub>2</sub>	MeCN	(CH <sub>3</sub> )CO	Etacet	MeOH	BuOH	Pr <sub>2</sub> O	MeNO <sub>2</sub>	MeCN	(CH <sub>3</sub> )CO	Etacet
Образец I							Образец VI						
25	47	82	47	35	49	70	22	43	79	40	29	42	65
10	7	4	31	45	27	10	11	7	5	35	50	30	11
38	26	0	0	0	0	0	37	27	0	0	0	0	0
27	20	14	22	20	24	20	30	23	16	25	21	28	24
Образец II							Образец VII						
29	53	77	44	33	48	71	24	46	88	49	34	52	77
12	8	6	34	48	28	10	13	9	6	41	58	37	14
29	19	0	0	0	0	0	52	37	0	0	0	0	0
30	20	17	22	19	24	19	11	8	6	10	8	11	9
Образец III							Образец VIII						
24	45	90	54	37	56	80	19	43	68	16	16	24	48
12	9	6	41	58	37	14	8	5	3	26	36	20	7
57	41	0	0	0	0	0	5	4	0	0	0	0	0
7	5	4	5	5	7	6	68	48	29	58	48	56	45
Образец IV							Образец IX						
23	44	92	53	36	56	82	14	34	60	20	17	23	42
13	10	8	46	64	43	17	7	5	3	23	33	18	7
62	46	0	0	0	0	0	11	8	0	0	0	0	0
1	0	0	1	0	1	1	68	53	37	57	50	59	51
Образец V							Образец X						
21	43	80	39	28	43	67	20	39	86	47	32	49	74
12	8	6	39	54	33	13	13	9	8	45	61	41	17
41	30	0	0	0	0	0	58	45	0	0	0	0	0
26	19	14	22	18	24	20	9	7	6	8	7	10	9

дит вклад донорного взаимодействия при адсорбции спиртов, увеличивается с ростом количества функциональных групп (аминогрупп) и, по-видимому, определяет полярность образцов.

Увеличение основности аминогрупп при их алкилировании (образцы III и IV) приводит к увеличению вкладов донорного и ориентационного взаимодействий, несмотря на уменьшение количества аминогрупп. В этом случае полярность образца определяется основностью аминогрупп, а не их количеством. Сравнивая образцы VI, VII и VIII, можно видеть, что при изменении основности аминогруппы меняется тип преобладающего взаимодействия: при сорбции на образце VIII, содержащем первичные аминогруппы, наибольший вклад вносит акцепторное взаимодействие, в случае образца VII, содержащего третичные аминогруппы, преобладает донорное взаимодействие при сорбции метанола и ориентационное взаимодействие при сорбции нитрометана, ацетона и ацетонитрила.

Таким образом, на полимерах, содержащих высокоосновные третичные аминогруппы, преобладают ориентационное и донорное взаимодействия

с сорбирующейся молекулой; полимеры, содержащие первичные и вторичные аминогруппы меньшей основности, проявляют акцепторные свойства поверхности. Полученные результаты позволяют предположить, что при аминировании полимеров диэтилентриамином и триэтилентетраамином в результате дополнительной сшивки с участием аминогрупп на поверхности полимера образуется значительное количество третичных аминогрупп, которые определяют полярность полимера и преобладающий тип межмолекулярных взаимодействий при сорбции органических веществ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Svec F., Hradil J., Coupek J., Kalal J. // *Angew. Makromol.* 1975. В. 48. С. 135.
2. Rohrschneider L. // *J. Chromatogr.* 1966. V. 22. P. 6.
3. Lukas J., Svec F., Kalal J. // *Ibid.* 1978. V. 153. P. 15.
4. Larionov O.G., Petrenko V.V., Platonova N.P. // *Ibid.* 1991. V. 537. P. 295.
5. Larionov O.G., Petrenko V.V., Platonova N.P. // *Ibid.* 1991. V. 552. P. 31.
6. Ларионов О.Г., Петренко В.В., Платонова Н.П. и др. // *Журн. физ. химии.* 1991. Т. 65. С. 1671.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КПД ОСНОВНОГО МЕТОДА  
ЭКСТРАКЦИИ ПО КРЭГУ И ПРОЦЕССА  
ИДЕАЛЬНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 1999 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

*Российская академия наук. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва*

Поступила в редакцию 25.09.98 г.

Получены и интерпретированы уравнения, определяющие термодинамический КПД основного метода экстракции по Крэгу и процесса идеальной неравновесной хроматографии.

Жидкостная экстракция и хроматография служат основой для создания препаративных систем и высокоэффективных технологических процессов разделения [1–4]. Все реальные процессы экстракции и хроматографии являются необратимыми, поэтому с точки зрения затраты работы они менее выгодны по сравнению с идеализированными равновесными процессами [5, 6]. В [7] предложены и распространены на распределительные системы фракционирования модель ступени равновесного разделения эквимолярной бинарной смеси и схема симметричного идеального каскада, состоящая из ряда ступеней равновесного разделения. С использованием предложенной схемы термодинамически обоснованы уравнения теоретической работы разделения компонентов совершенного раствора и идеальной газовой смеси. В связи с этим представляет интерес обоснование и физико-химическая интерпретация термодинамического КПД [5, 6, 8] процессов жидкостной экстракции и хроматографии.

С учетом результатов исследований, обобщенных в [7, 9, 10], наибольший интерес при определении КПД указанных процессов представляет разработанный Крэгом способ “противоточного распределения” [1]. Этот метод применяется для разделения определенного количества какой-либо смеси с помощью многократных операций экстракции, проводимых в экстракторе Крэга. Результаты разделения в процессе Крэга аналогичны получаемым в идеализированном хроматографическом процессе [1, 11].

Каждая из трубок экстрактора Крэга может служить примером теоретической ступени (ячейки) разделения. Под теоретической мы будем подразумевать, как это принято [1], ступень, на которой продолжительность взаимодействия между фазами достаточна для достижения равновесия, характеризуемого равновесным коэффициентом разделения  $\alpha$ . Таким образом, экстракт и рафинат,

покидающие ступень, представляют собой растворы, находящиеся в равновесии друг с другом.

Рассмотрим случай взаимонерастворимых экстрагентов и экстракции с независимым распределением компонентов (что часто наблюдается для разбавленных растворов, особенно если распределяемыми компонентами являются недиссоциированные или не реагирующие ни с одним из компонентов экстрагента вещества [1]).

Схема основного метода экстракции по Крэгу имитирует процесс разделения одной порции исходной смеси в противоточном многоступенчатом жидкостно-экстракционном каскаде [7]. На каждой ступени экстрактора Крэга или противоточного каскада из исходного количества разделяемых веществ

$$A_0 + B_0 = (A_{0,1} + A_{0,2}) + (B_{0,1} + B_{0,2})$$

можно получить две фракции, различающиеся содержанием компонентов ( $A_1, B_1$  – для одной фракции и  $A_2, B_2$  – для другой). Элементарный процесс характеризуют обычно [8, 12] параметром  $\alpha$  и эффективным коэффициентом разделения  $\beta$ , которые в изучаемом случае определяются из уравнений

$$\alpha = \left( \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} \right) / \left( \frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0} \right) = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2}, \quad \beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}.$$

Показано [1], что наилучшие результаты при разделении компонентов эквимолярного бинарного раствора жидкостной экстракцией достигаются при соотношении объемов фаз, соответствующем симметричному разделению

$$V_s/V_m = 1/(K_B K_A)^{1/2}.$$

Здесь индексы “s” и “m” относятся к экстрагентам, а  $K_B$  и  $K_A$  – константы распределения [1]. При тонком разделении [8], когда  $\alpha - 1 \ll 1$ , среднюю

геометрическую величину заменяют [9, 10] средней арифметической

$$V_s/V_m \cong 2/(K_B + K_A).$$

Приведенные соотношения, определяющие оптимальные условия разделения жидкостной экстракцией [1], согласуются с представлениями об оптимальном (рациональном [13, 14]) каскаде [8, 9]. Указанному соотношению объемов фаз соответствует уравнение

$$k_B k_A = 1,$$

где коэффициенты емкости (факторы экстракции [1])

$$k_B = B_1/B_2, \quad k_A = A_1/A_2$$

или

$$k_B = 1/k_A = B_1/B_2 = A_2/A_1 = \alpha^{1/2},$$

так как

$$\alpha = K_B/K_A = k_B/k_A.$$

С учетом записанных уравнений получим

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(1 + \alpha^{1/2}) = 1/(1 + k_B),$$

$$A_2/A_0 = B_1/B_0 = \alpha^{1/2}/(1 + \alpha^{1/2}) = 1/(1 + k_A)$$

и

$$\beta = \alpha^{1/2} = (1 + k_B)/(1 + k_A).$$

Последнее уравнение является основным условием построения рационального каскада [8, 13, 14], описанного в [14] на примере многоступенчатого кристаллизационного каскада.

Рациональным считают [13, 14] реальный каскад, в котором концентрации составляющих питание ступеней равны [9]

$$\begin{aligned} A_{0,1}/(A_{0,1} + B_{0,1}) &= A_{0,2}/(A_{0,2} + B_{0,2}) = \\ &= A_0/(A_0 + B_0), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_{0,1}/(A_{0,1} + B_{0,1}) &= B_{0,2}/(A_{0,2} + B_{0,2}) = \\ &= B_0/(A_0 + B_0), \end{aligned}$$

и при смешении фракций не происходит возрастания энтропии [8, 13, 14]. Особенность предложенной в [7] схемы термодинамически идеального каскада в том, что она содержит ряд ступеней, также работающих при  $\beta = \alpha^{1/2} = A_2/A_1 = B_1/B_2$ , но по принципу модифицированной в [7] модели равновесного разделения (смешения) газов с полупроницаемыми перегородками.

Принимаем в дальнейшем, что процесс жидкостной экстракции при разделении компонентов бинарной эквимольной смеси осуществляется при постоянных температуре  $T$  и давлении  $p$  в условиях бесконечного разбавления. Тогда, в соответствии с данными [7, 8], после осуществления элементарного процесса разделения, разность энтропии смешения исходной смеси и выделенных

фракций следует из уравнений

$$\begin{aligned} \Delta S_{см, \alpha} &= -R \left[ A_0 \ln \frac{A_0}{A_0 + B_0} + B_0 \ln \frac{B_0}{A_0 + B_0} - \right. \\ &- B_1 \ln \frac{B_1}{A_1 + B_1} - A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 + B_1} - B_2 \ln \frac{B_2}{A_2 + B_2} - \\ &- \left. A_2 \ln \frac{A_2}{A_2 + B_2} \right] = R \left\{ B_0 \left[ \frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{\theta} + \right. \right. \\ &+ \left. \left. \left( 1 - \frac{B_1}{B_0} \right) \ln \frac{1 - B_1/B_0}{1 - \theta} \right] + A_0 \left[ \frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{\theta} + \right. \right. \\ &+ \left. \left. \left( 1 - \frac{A_1}{A_0} \right) \ln \frac{1 - A_1/A_0}{1 - \theta} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Здесь  $\theta$  — степень деления фракций [8, 12]. При  $\alpha - 1 \ll 1$  и  $\beta - 1 \cong (\alpha - 1)/2$  имеем

$$1 - \theta \cong \theta = \frac{A_1 + B_1}{A_0 + B_0} \cong \frac{A_1/A_0 + B_1/B_0}{2} = 0.5.$$

Для симметричного разделения (ступень питания каскада), когда точно выполняются равенства  $\theta = 1 - \theta = 0.5$ ,  $A_0 = B_0$ ,  $A_{0,1} = A_{0,2} = B_{0,1} = B_{0,2}$ ,  $A_1 = B_2$  и  $B_1 = A_2$ , получим

$$B_2/B_{0,2} = A_1/A_{0,1} = 2/(1 + \alpha^{1/2}),$$

$$A_2/A_{0,2} = B_1/B_{0,1} = 2\alpha^{1/2}/(1 + \alpha^{1/2})$$

и уравнение [7]

$$\begin{aligned} \Delta S_{см, \alpha} &= (A_0 + B_0)R \left[ \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right], \end{aligned}$$

которое справедливо для любых значений  $\alpha$  ( $1 \leq \alpha \leq \infty$ ). В соответствии с первым и вторым законами термодинамики при  $\alpha - 1 \ll 1$  и  $\Delta n_A = A_2 - A_{0,2} = A_{0,1} - A_1 = \Delta n_B = B_1 - B_{0,1} = B_{0,2} - B_2 = 1$  моль теоретическая работа следует из уравнений

$$\begin{aligned} A_{т,п} &= RT \frac{A_0 + B_0 \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = \\ &= \frac{RT}{4} \left[ A_0 \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - A_0 \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} + B_0 \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - \right. \\ &- \left. B_0 \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \right] \ln \alpha^{1/2} = \\ &= \frac{RT}{4} [A_2 - A_1 + B_1 - B_2] \ln \alpha^{1/2} = \\ &= \frac{RT}{4} (\Delta n_A + \Delta n_B) \ln \alpha = RT \ln \alpha^{1/2} = T \Delta S_{см, \alpha} = \\ &= q = -\Delta(\Delta G)/2 \cong \Delta Q/2. \end{aligned}$$

Здесь  $q$  – количество теплоты, выделяемой в термостат при равновесном разделении идеальной газовой смеси в модифицированной модели с полупроницаемыми перегородками [7] или при обратимом разделении совершенного раствора [5, 7];  $\Delta(\Delta G)$  – разность изменения энергии Гиббса при фазовом переходе [15] и  $\Delta Q$  – соответствующая разность тепловых эффектов при фазовом переходе.

Теоретическая работа разделения на любой ступени каскада при равновесном осуществлении элементарного процесса тонкого разделения определяется из уравнений [7]

$$A_{\tau} = T\Delta S_{\text{см}, \alpha} = RT \frac{A_0 + B_0 \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= RT \frac{A_0 + B_0}{2} \left[ \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \right]^2 = RT \frac{A_0 + B_0 (\alpha - 1)^2}{2 \cdot 16}.$$

Показано [7], что в идеальном каскаде тонкого разделения теоретическая работа разделения компонентов эквимольной бинарной смеси определяется из уравнения

$$A_{\tau, \kappa} = \frac{N + 1}{2} A_{\tau, \text{п}},$$

где  $N$  – число ступеней в многоступенчатом каскаде [7]. Следовательно, с учетом установленного соотношения между  $A_{\tau, \text{п}}$  и  $\Delta(\Delta G)$ , наивысший КПД основного метода экстракции по Крэгу равен

$$\eta_{\tau, \kappa} = \eta_{\tau, \text{п}} = \frac{A_{\tau, \text{п}}}{-\Delta(\Delta G)} = 0.5.$$

Перейдем теперь к определению и физико-химической интерпретации термодинамического КПД идеальной неравновесной хроматографии [16]. Имеющиеся физические предпосылки для существования в хроматографической колонке сопротивления массообмену на границе раздела фаз [17–22] позволяют рассматривать двухфазные хроматографические процессы с позиций общей теории разделения [7, 8]. Показано [16], что в хроматографической колонке реализуется процесс идеальной неравновесной хроматографии, если выполняются условия, записанные в виде следующих уравнений

$$k_C = (k_B k_A)^{1/2} = 1,$$

$$D_B = D_A,$$

где

$$D_B = D_{\text{эф}, B} / (1 + k_B),$$

$$D_A = D_{\text{эф}, A} / (1 + k_A).$$

Здесь  $D_{\text{эф}}$  – эффективный коэффициент диффузии, индексы  $A$  и  $B$  относятся к компонентам раз-

деляемой эквимольной бинарной смеси, а индекс  $C$  – к некоторому воображаемому третьему компоненту, максимум зоны которого расположен между максимумами зон компонентов  $A$  и  $B$  [10].

Уточним, когда эти условия могут быть выполнены (по крайней мере, теоретически). Первое условие реализуется, если

$$V_s / V_m = 1 / (k_B k_A)^{1/2}.$$

С учетом равенства

$$k_B = 1 / k_A = \alpha^{1/2}$$

и уравнений

$$\text{ВЭТТ}_B / \text{ВЭТТ}_A = D_{\text{эф}, B} / D_{\text{эф}, A} = \frac{D_B (1 + k_B)}{D_A (1 + k_A)}$$

получим

$$D_B / D_A = \frac{\text{ВЭТТ}_B}{\text{ВЭТТ}_A} \frac{1}{\alpha^{1/2}}.$$

Следовательно,  $D_B = D_A$ , если

$$\text{ВЭТТ}_B / \text{ВЭТТ}_A = \alpha^{1/2}.$$

Здесь ВЭТТ – широко применяемое в хроматографии понятие “высоты, эквивалентной теоретической тарелке”.

Рассматривая подвижную фазу (жидкость или газ) как идеальную жидкость [23], исключая влияние продольной диффузии и принимая во внимание сопротивление массопередаче лишь на границе раздела фаз, на основе анализа литературных данных [17–21, 24, 25] получим следующие уравнения ВЭТТ:

$$\text{ВЭТТ}_A / u_0 = \frac{2k_A^2}{(1 + k_A)^2} t_{m, A} = \frac{2k_A}{(1 + k_A)^2} t_{s, A},$$

$$\text{ВЭТТ}_B / u_0 = \frac{2k_B^2}{(1 + k_B)^2} t_{m, B} = \frac{2k_B}{(1 + k_B)^2} t_{s, B}.$$

Здесь  $u_0$  – линейная скорость подвижной фазы в системе координат, связанной с колонкой,

$$t_{s, B} = s_s / k_{d, B} S, \quad t_{m, B} = s_m / k_{a, B} S,$$

$$t_{s, A} = s_s / k_{d, A} S, \quad t_{m, A} = s_m / k_{a, A} S,$$

где  $k_a$  и  $k_d$  – соответственно константы скорости адсорбции и десорбции растворенного вещества, отношение которых равно константе распределения  $K$ ;  $s_s$  и  $s_m$  – площади сечения колонки, занятые фазами  $s$  и  $m$ ,  $s$  – поверхность на единицу длины колонки [20, 21].

Нетрудно показать, что при выполнении равенств

$$k_C = (k_A k_B)^{1/2} = \left( \frac{t_{s, A} t_{s, B}}{t_{m, A} t_{m, B}} \right) = 1$$

и уравнений гипотетической “идеально симметричной системы” [26]

$$k_{a,B}/k_{a,A} = k_{d,A}/k_{d,B} = (K_B/K_A)^{1/2} = \alpha^{1/2}$$

получим  $VЭТТ_B/VЭТТ_A = \alpha^{1/2}$ ,  $D_A = D_B$ ,  $t_{s,A} = t_{m,B}$  и  $t_{s,B} = t_{m,A}$ .

Отметим, что при равновесиях вида [15]

$$B(s) \xrightleftharpoons[k_{d,B}]{k_{a,B}} B(m),$$

$$C(s) \xrightleftharpoons[k_{d,C}]{k_{a,C}} C(m),$$

$$A(s) \xrightleftharpoons[k_{d,A}]{k_{a,A}} A(m),$$

из простых кинетических рассуждений [20, 27, 28] получим

$$K_B = k_{a,B}/k_{d,B}, \quad K_C = k_{a,C}/k_{d,C}, \quad K_A = k_{a,A}/k_{d,A}.$$

Если  $k_C = 1$ , то (с учетом данных [28] и уравнений “идеально симметричной системы” [26])

$$\begin{aligned} B_2/B_0 &= A_1/A_0 = k_{a,A}/(k_{a,A} + k_{d,A}) = \\ &= k_{d,A}/(k_{a,B} + k_{d,B}) = k_{a,A}/(k_{a,A} + k_{a,B}) = \\ &= k_{d,B}/(k_{d,A} + k_{d,B}) = 1/(1 + \alpha^{1/2}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_2/A_0 &= B_1/B_0 = k_{d,A}/(k_{a,A} + k_{d,A}) = \\ &= k_{a,B}/(k_{a,B} + k_{d,B}) = k_{d,A}/(k_{d,B} + k_{d,A}) = \\ &= k_{a,B}/(k_{a,B} + k_{a,A}) = \alpha^{1/2}/(1 + \alpha^{1/2}), \end{aligned}$$

$$k_{a,B} = k_{d,A}, \quad k_{a,A} = k_{d,B}.$$

Теперь, по аналогии с зоной Спеддинга [3, 9] и вводя понятие высоты, эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС) каскада [9, 10], полюсу эквивалентной бинарной смеси, отдельные зоны которой описываются функцией нормального распределения, можно представить в виде движущегося многоступенчатого каскада [7, 9, 10]. Уравнение, связывающее ВЭТС с ВЭТТ<sub>C</sub> (когда  $\alpha - 1 \ll 1$ , а зависимость ВЭТС от  $\alpha$  можно пренебречь [7]), получено в [9, 10] и имеет вид

$$ВЭТС = ВЭТТ_C \frac{1 + k_C}{2k_C}.$$

При  $k_C = 1$  справедливы равенства [10]

$$ВЭТС = ВЭТТ_C = t_{m,C}u = t_{s,C}v,$$

где  $u$  и  $v$  – скорости движения фаз в системе координат, связанной с максимумом зоны компонента  $C$  ( $u = v$  [10]).

Таким образом, с учетом изложенного выше и результатов исследований, обобщенных в [7],

термодинамический КПД идеальной неравновесной хроматографии определяется из уравнений

$$\eta_{ид} = \eta_{т,к} = \eta_{т,п} = \frac{A_{т,п}}{-\Delta(\Delta G)} = 0.5,$$

где

$$\begin{aligned} -\Delta(\Delta G) &= RT \ln \alpha^{1/2} + RT \ln \alpha^{1/2} = \\ &= RT \ln (K_B/K_C) + RT \ln (K_C/K_A) = \\ &= RT \ln (k_{a,B}/k_{a,A}) + RT \ln (k_{d,A}/k_{d,B}). \end{aligned}$$

В реальных системах препаративной жидкостной хроматографии КПД  $< 0.5$ , и эксплуатационные расходы связаны в основном с работой насоса [7].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 223, 224, 318–320, 339, 419, 423–429.
2. *Препаративная жидкостная хроматография / Под ред. Б. Бидлингмейера. Пер. О.Г. Ларионова.* М.: Мир, 1990. С. 258.
3. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г.* Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 146–151.
4. *Ран Ф., Адамантиадес А., Кентон Дж., Браун Ч.* Справочник по ядерной энерготехнологии. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 153–154.
5. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э.* Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1989. С. 225–228.
6. *Хейвуд Р.* Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир, 1983. С. 11, 427.
7. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
8. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 176, 235–245.
9. *Чижков В.П.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 161.
10. *Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.
11. *Руководство по газовой хроматографии. Ч. 1 // Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе.* М.: Мир, 1988. С. 10–13.
12. *Шамля М., Перье Ж.* Разделение изотопов. М.: Атомиздат, 1980. С. 48–49.
13. *Давтян О.К.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. С. 283.
14. *Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. С. 264–267.
15. *Эверет Д.* Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 94–99.
16. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Литвин Е.Ф.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 2944.
17. *Khan M.A.* // Nature. 1960. V. 186. P. 810.

18. Кан М.А. // Газовая хроматография / Тр. III Международ. симп. по газовой хроматографии в Эдинбурге. М.: Мир, 1964. С. 214.
19. Petho A. Handbuch der Gas Chromatographie. Leipzig: Akad. Verlag, 1970. S. 72.
20. Рогинский С.З., Яновский М.И., Берман А.Д. Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука, 1972. С. 87–96.
21. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978. С. 35, 39.
22. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. Т. 1. М.: ГНТИХЛ, 1963. С. 575, 681–682.
23. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. С. 24.
24. Ногаре С.Д., Джувет Р.С. Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966. С. 116, 119.
25. Перри С., Амос Р., Брюер П. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Мир, 1974. С. 36–38.
26. Dimroth O. // Angew. Chem. 1933. В. 46. S. 571.
27. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1968. С. 85, 357.
28. Даниэль Р., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978. С. 292–293.

ФОТОХИМИЯ  
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ФOTOBOЛЬТАИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ  
ПЛЕНOK ЭКСТРАКООРДИНИРОВАННЫХ  
ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 1999 г. В. А. Илатовский, Г. П. Шапошников,  
И. Б. Дмитриев, В. М. Рудаков, Г. Г. Комиссаров

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

Поступила в редакцию 07.10.98 г.

Измерены фототоки и фотопотенциалы тонких пленок (50 нм,  $\alpha$ -форма) 36 тетрапиррольных соединений с экстралигандами (ЭТПС), нанесенных на платиновые подложки термической возгонкой в вакууме ( $10^{-6}$  Торр). Показано, что по сравнению с комплексами двухвалентных металлов фотоактивность ЭТПС значительно выше вследствие изменения места координации акцепторов электронов при заполнении координационной сферы металлов и усиления межмолекулярного взаимодействия благодаря перекрыванию электронных облаков выходящих из плоскости молекул пигментов экстралигандов. Установлено, что эффект уменьшается при образовании димеров со связью по экстралиганду, фотоактивность падает до нуля у дифталоцианинов лантаноидов, которые можно рассматривать как предельную форму экстраординации с экстралигандом в виде второго макрокольца фталоцианина. Наибольшая фотоактивность обнаружена у ЭТПС со следующими характеристиками: высокая степень ионности связи металла с лигандом; наличие одного экстралиганда с большим сродством к электрону, исключающего образование аксиальных димеров; высокая плотность  $\pi$ -электронного заряда и наличие заместителей с ярко выраженными донорно-акцепторными свойствами на периферии молекул.

При исследовании эффекта Беккереля и других фотовольтаических явлений в пленках тетрапиррольных соединений (ТПС) [1–3] неоднократно отмечалась повышенная фотоактивность экстраординированных пигментов в реакции восстановления кислорода. Поскольку введение дополнительных лигандов в комплексах трех-четырёхвалентных металлов позволяет оказывать сильное воздействие на электронную структуру всей молекулы ТПС [4], появляется возможность целенаправленного изменения каталитических и полупроводниковых свойств пигментных пленок за счет варьирования силы межмолекулярного взаимодействия, координационного пространства центрального атома и мест координации первичных акцепторов электронов в фотоэлектрохимических процессах. В связи с этим были проведены измерения фототоков и фотопотенциалов 36 различных экстраординированных ТПС – порфиринов (П – порфирин, ЭП – этиопорфирин, ТФП – тетрафенилпорфирин) и фталоцианинов (Pc), позволившие определить некоторые общие закономерности воздействия экстралигандов на характеристики пигментных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные пигменты синтезировали и очищали по методикам [5–8]. Концентрация при-

месей не более  $10^{-3}$  мас. %. Дополнительную очистку двойной сублимацией в вакууме ( $10^{-6}$  Торр) проводили непосредственно перед напылением пигментов на отожженные при  $1000^\circ\text{C}$  платиновые подложки диаметром 11 мм. Пигментные пленки ( $\alpha$ -формы) толщиной 50 нм наносили на платиновые подложки методом взрывного термического испарения в вакууме ( $10^{-6}$  Торр). Температура подложек в момент напыления  $180^\circ\text{C}$ , скорость осаждения пигмента  $1000 \text{ нм/с}$ , диаграмма направленности испарителя  $2\pi$  радиан. Подробное описание методики изготовления электродов приведено в [9, 10]. Для каждого типа пигмента изготавливали 20 одинаковых электродов с разбросом параметров не более 15%.

Измерения фототоков ( $I_{\text{ph}}$ ), фотопотенциалов ( $U_{\text{ph}}$ ) и темновых значений  $U_{\text{d}}$ ,  $I_{\text{d}}$  проводили относительно насыщенного Ag/AgCl-электрода в термостатированной кювете с креплением электродов, исключающим контакт электролита с подложкой. Варьирование pH электролита (1 М азрированный раствор KCl) в пределах от 1 до 12 проводили ступенчатым титрованием растворами HCl или KOH. Периодическое изменение режима свет–темнота с экспозицией не менее 5 мин обеспечивало выход сигналов на стационарные значения. Стабилизированная оптическая система давала световой поток в плоскости электрода  $100 \text{ мВт/см}^2$  со спектром, близким к АМО-1. По-



сле статистической обработки результатов измерений по зависимостям  $U_{ph}$ ,  $I_{ph}$ ,  $U_d$  и  $I_d$  от pH определяли максимальные значения параметров электродов и значения pH, при которых они достигаются. Полученные данные (среднеквадратичное отклонение  $\sigma = 3.2\%$ ) приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку все измерения параметров пигментированных электродов проведены в 1 М КСl азрированном электролите без каких-либо донорно-акцепторных добавок, основной катодной реакцией является восстановление кислорода, а анодной – окисление Ag. При адсорбции кислорода на пленке Pс возможна его координация как по центральному атому, так и на пиррольных кольцах молекул пигмента [4]. В случае полного или частичного перекрытия орбиталей кислорода с орбиталями атома металла Pс (например, при координации на Fe-комплексах) и переходе электрона на разрыхляющую  $\pi$ -орбиталь O энергия связи уменьшается от 5.0 до 3.4 эВ, что приводит к диссоциации  $O_2^- \rightarrow O^- + O$  и образованию значительной доли заряженной формы адсорбции уже в темноте. Вследствие этого резко возрастают темновые токи и понижается фотоактивность пигментной пленки (таблица). Введение экстралиганда в эти соединения заполняет координационную сферу центрального атома и приводит к изменению механизма восстановления кислорода – координации  $O_2$  на макрокольце. При этом сравнительно слабое поляризационное взаимодействие сохраняет высокий уровень незаряженной формы адсорбции, что значительно повышает фотоактивность FeCl–Pс и отношение фототока к темновому ( $I_{ph}/I_d$ ). Этому способствует также понижение потенциала ионизации, что, однако, приводит и к уменьшению устойчивости пигмента и смещению максимума активности по шкале pH.

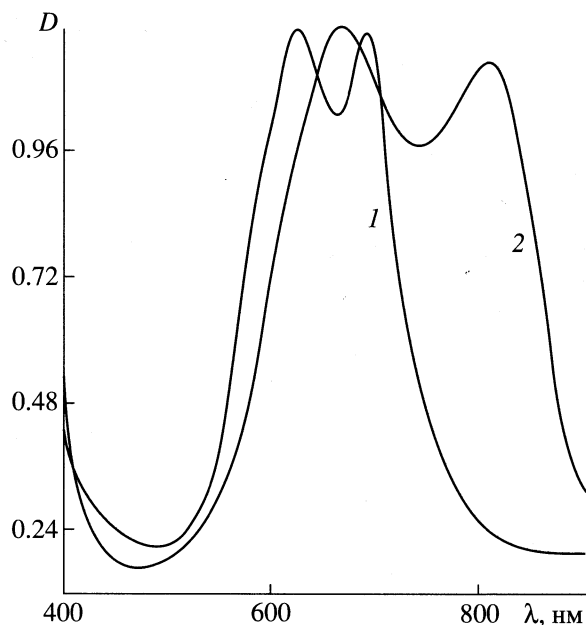
Данный эффект одинаково хорошо проявляется как в порфиринах, так и во фталоцианинах, и по всей видимости, не зависит от структуры макролиганда. Для других пигментов такое прямое наблюдение влияния экстралиганда невозможно, но сопоставляя их значения  $U_{ph}$ ,  $I_{ph}$  с аналогичными параметрами для комплексов двухвалентных металлов [11, 12], можно отметить, что по совокупности фотоактивности ТПС с экстралигандами (ЭТПС), значительно выше. Изменение места координации акцепторов электронов при заполнении координационной сферы металлов косвенно подтверждают и приведенные в таблице данные для GaCl–Pс, InCl–Pс с заместителями в положениях 3 и 4 бензольных колец: введение уже одного заместителя заметно увеличивает  $U_{ph}$ ,  $I_{ph}$  пигментированных электродов, а для тетрапроизводных эффект достигает десятков процентов.

Максимальные значения фотопотенциалов ( $U_{ph}$ ) и фототоков ( $I_{ph}$ ) экстракоординированных тетрапиррольных соединений (ТПС)

ТПС	$U_{ph}$ , мВ	pH	$I_{ph}$ , мкА	pH	$I_{ph}/I_d$
InCl–Pс	560	4	62.0	2	80
GaCl–Pс	450	3	38.0	2	76
(4-Cl) <sub>4</sub> [InCl–Pс]	620	5	75.0	4	90
(3-Cl) <sub>4</sub> [InCl–Pс]	650	5	80.0	4	98
(4-Cl) <sub>4</sub> [GaCl–Pс]	510	4	45.0	3	85
(4-Cl) <sub>4</sub> [AlOH–Pс]	480	4	22.0	3	76
AlCl–Pс	450	2	40.0	2	70
AlOH–Pс	200	3	2.8	1	30
Mn–Pс	230	1	6.5	1	28
MnCl <sub>2</sub> –Pс	290	2	8.8	1	40
SiCl <sub>2</sub> –Pс	380	2	20.0	1	50
Si(OH) <sub>2</sub> –Pс	160	2	3.2	1	20
SnCl <sub>2</sub> –Pс	350	2	9.0	2	60
Sn(OH) <sub>2</sub> –Pс	210	3	1.8	3	38
Fe–Pс	180	0	1.4	0	18
FeCl–Pс	250	1	5.4	1	26
VO–Pс	350	1	28.0	0	75
SnCl <sub>2</sub> –ЭП	300	2	5.0	1	42
VO–ЭП	400	2	6.0	1	40
AlCl–ЭП	400	3	10.0	2	50
AlBr–П	410	3	12.0	2	54
AlOH–ЭП	180	2	1.5	1	43
SnCl <sub>2</sub> –ТФП	350	1	7.0	1	60
SiCl <sub>2</sub> –ТФП	360	1	7.5	1	65
Fe–ТФП	170	1	1.0	1	12
FeCl–ТФП	210	1	2.0	1	30
VO–ТФП	410	1	14.0	1	46
AlCl–ТФП	480	2	26.0	1	65
GaCl–ТФП	490	2	32.0	1	68
InCl–ТФП	590	3	45.0	2	78
Yb–[Pс] <sub>2</sub>	0	–	0	–	–
Lu–[Pс] <sub>2</sub>	0	–	0	–	–
AlOH–Pс*	140	2	0.8	1	10
Si(OH) <sub>2</sub> –Pс*	35	1	0.4	1	8
Sn(OH) <sub>2</sub> –Pс*	16	2	1.0	2	16
AlOH–ЭП*	45	2	0.3	1	11

\* Медленное напыление пигментов с образованием димеров.

При координации акцепторов на макрокольце увеличение фотоактивности можно связать с повышением электронной плотности на пиррольных кольцах за счет введения акцепторных заместителей, что подтверждается квантово-химическими расчетами [13, 14]. Аналогичные выводы



Спектры поглощения наиболее фотоактивных двух- и трехвалентных фталоцианинов Zn-Pc (1) и InCl-Pc (2).

можно сделать и по увеличению фотосигнала при повышении степени ионности связи центрального атома с макролигандом в ряду исследованных комплексов.

Однако основной причиной, вызывающей повышенную фотоактивность ЭТПС, вероятно, является нарушение планарности молекул за счет выхода экстралиганда из плоскости макрокольца. Благодаря высокой электронной плотности на таких "мостиках" между слоями молекул обеспечивается более сильное перекрывание электронных облаков, облегчается перенос заряда между молекулами и понижаются рекомбинационные потери в пленке. В работе [15] методами рентгенографии и электронной микроскопии показано, что ЭТПС трех-четырёхвалентных металлов образуют пластинчатые кристаллы и блоки, в отличие от игольчатых кристаллов комплексов двухвалентных металлов. Меньшие размеры элементарных ячеек молекулярного кристалла соответствуют более сильному межмолекулярному взаимодействию, что отмечается и при записи спектров действия этих пигментов (рисунок), имеющих значительно более широкие полосы поглощения, чем ТПС двухвалентных металлов и батохромное смещение до ближней ИК-области. В то же время следует отметить, что аксиальносимметричные ЭТПС четырехвалентных металлов менее фотоактивны, возможно, вследствие сильно выраженной анизотропии проводимости, подобно комплексам металлов с большими атомами (Pb-Pc) [16].

Влияние структуры ЭТПС на фотопараметры особенно заметно при сравнении соединений с Cl- и OH-экстралигандами. Сравнительно низкую фотоактивность ЭТПС с OH-группой можно объяснить образованием мостиковых связей по экстралиганду: при термической возгонке такие соединения образуют некоторую долю димеров типа  $Pc-Me-O-Me-Pc$ , а в некоторых случаях и короткие цепи  $Pc-Me-O-(Me-Pc)-O-Me-Pc$ , слабо связанные с соседними молекулами. Однако благодаря неполному переходу в димерную форму фотоактивность все же проявляется достаточно заметно. При длительном напылении при минимальной разности температур подложки и испарителя пигмента фотоактивность соединений с OH-экстралигандами значительно уменьшается, что подтверждает возможность влияния димеризации пигментов. Для дифталоцианинов лантаноидов, которые можно рассматривать как предельную форму экстракоординации с экстралигандом в виде макрокольца Pc, система приобретает полностью замкнутую форму и значения  $U_{ph}$ ,  $I_{ph}$  убывают до нуля.

В целом рассмотренные результаты показывают, что структурная сенсibilизация пленок ТПС путем отбора наиболее фотоактивных пигментов может значительно повысить эффективность преобразования световой энергии в электрическую или химическую, причем наибольшая фотоактивность должна быть у ТПС со следующими характеристиками: высокая степень ионности связи атома металла с лигандом; пониженная электронная плотность на центральном атоме; возможность присоединения одного экстралиганда (в качестве экстралигандов пригодны элементы и соединения, исключаящие образование аксиальных димеров, образующие компактную группировку с небольшим выходом из плоскости макрокольца и большим сродством к электрону); высокая плотность  $p$ -электронного заряда на периферии молекул и пиррольных кольцах; наличие заместителей с ярко выраженными донорно-акцепторными свойствами на бензольных кольцах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32061а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Илатовский В.А., Комиссаров Г.Г. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1352.
- Илатовский В.А., Шапошников Г.П., Осипов Ю.М. // Там же. 1989. Т. 63. № 8. С. 2237.
- Илатовский В.А., Рудаков В.М., Дмитриев И.Б. и др. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 2. С. 371.
- The porphyrins / Ed. by D. Dolphin. N.Y.: Acad. Press, 1978.

5. Moser F.H., Thomas A.L. Phthalocyanines / A.C.S. / Monograph. (157). N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1963.
6. Шапошников Г.П., Бородкин В.Ф., Альянов М.И. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. № 2. С. 184.
7. Шапошников Г.П., Бородкин В.Ф., Альянов М.И. // Органические полупроводники. Киев: Наук. думка, 1976. С. 44.
8. Альянов М.И., Бородкин В.Ф., Бендерский В.А. и др. // А. с. 311937 СССР. // Б. И. 1976. № 25. С. 103.
9. Илатовский В.А., Овчаров Л.Ф., Шляхой В.В. и др. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1351.
10. Илатовский В.А., Апресян Э.С., Комиссаров Г.Г. // Там же. 1988. Т. 62. № 6. С. 1612.
11. Апресян Э.С., Илатовский В.А., Комиссаров Г.Г. // Там же. 1989. Т. 63. № 8. С. 2239.
12. Рудаков В.М., Илатовский В.А., Комиссаров Г.Г. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 4. С. 552.
13. Shelmutt J.A., Ortiz V. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4733.
14. Vanquickenborne L., Cenlemans A. // Coord. Chem. Rev. 1983. V. 48. P. 157.
15. Klofta T.J., Picke P.C., Jinkous C.A. et al. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. № 9. P. 2134.
16. Симон Ж., Андре Ж. // Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. С. 344.

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ**

УДК 541.64

**МОРФОЛОГИЯ КОМПЛЕКСОВ ДНК–ПАВ, ПЕРЕШЕДШИХ  
ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА–ХЛОРОФОРМ,  
ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

© 1999 г. А. С. Андреева\*, М. О. Галлямов\*\*,  
О. А. Пышкина\*, В. Г. Сергеев\*, И. В. Яминский\*\*

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

\*\*Центр перспективных технологий, Москва

Поступила в редакцию 05.10.98 г.

Проведен статистический анализ АСМ-изображений комплексов ДНК–ПАВ, перешедших в хлороформ из водной фазы. Разработана универсальная методика математического анализа, позволяющая восстановить истинную трехмерную геометрию объекта по его АСМ-изображению. С применением разработанного алгоритма определено число молекул ДНК, образующих комплексы. Построены гистограммы распределения числа молекул и определено, что в 80% случаев в состав комплекса с ПАВ входит от 2 до 15 молекул ДНК.

Известно, что различные мультивалентные катионы способны вызвать конденсацию макромолекулы ДНК, находящейся в водных растворах [1]. Ранее нами было показано [2], что в результате взаимодействия молекул ДНК с молекулами катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водной фазе происходит образование компактных комплексов, имеющих тороидальную морфологию. Вывод о тороидальной структуре комплексов был сделан нами на основании данных сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

В силу того, что комплексы ДНК–ПАВ не растворимы в водной фазе, но растворимы в органических растворителях (хлороформе, гептане, циклогексане) [3], представлялось интересным провести исследование процесса переноса комплексов ДНК–ПАВ через границу раздела фаз в органический растворитель и исследовать морфологию перешедших комплексов. Подобная система может служить модельной при изучении механизма трансмембранного переноса ДНК [4].

В качестве метода исследования морфологии комплексов ДНК–ПАВ мы выбрали атомно-силовую микроскопию (АСМ) [5]. АСМ позволяет исследовать органические и биологические комплексы [6], адсорбированные на поверхность различных подложек, с субнанометровым пространственным разрешением. При этом для визуализации исследуемых структур не требуется использования проводящих подложек, как в случае СТМ. Кроме того, на формирование изображения не влияют электронные особенности исследуемой поверхности, в силу чего АСМ в большей степени, чем СТМ, отображает именно топографические свойства объекта исследования.

Основными преимуществами метода АСМ по сравнению с методом электронной микроскопии являются: во-первых, отсутствие ограничений на среду проведения исследований, во-вторых, существенно более простая методика приготовления образцов (нет необходимости в приготовлении реплик и пр.). Это особенно важно в силу сложности исследуемой системы, поскольку требуется экспериментальное определение адекватной методики иммобилизации и распределения (по возможности без образования агрегатов) исследуемых структур на подложке.

Знание геометрии компактизованных комплексов является весьма важным, например, для определения состава комплекса (количества образующих его молекул). Точность определения геометрии органического объекта по результатам исследований электронной микроскопии ограничена в силу необходимости процедуры приготовления реплик, имеющих зернистую структуру.

Определение геометрии такого объекта как комплекс ДНК–ПАВ по результатам относительных методов исследования (рентгеноструктурный анализ, вискозиметрия) осложнено в силу следующего обстоятельства. В основе относительных методов исследования лежит анализ отклика, полученного не от отдельного объекта, а от ансамбля объектов. По полученному отклику решается обратная задача восстановления того или иного параметра, характеризующего структуру объекта (с привлечением, как правило, ряда априорных представлений). Если объекты ансамбля характеризуются некоторым распределением по выбранному параметру (его значение варьируется от объекта к объекту), то точность реше-

ния обратной задачи в значительной степени ограничена шириной этого распределения.

Метод АСМ позволяет определять ряд структурных свойств и характеристик отдельного нано- или субнаноразмерного объекта (в том числе, его трехмерную геометрию) при условии жесткой фиксации объекта на подложке. В то же время и этот метод не свободен от артефактов. Один из основных – эффект уширения – связан с тем, что зондирующее острие микроскопа имеет конечный радиус кривизны кончика. Описываемый эффект проявляется в том, что на изображениях, полученных с помощью АСМ (АСМ-изображениях), завышены латеральные размеры исследуемых объектов. Эту аппаратную погрешность трудно преодолеть, поскольку уменьшение радиуса кривизны кончика зонда (использование более острых зондов) приводит к увеличению давления в области контакта (при той же величине контактных сил). Большее давление приводит к большим контактным деформациям зонда и образца, что влияет на увеличение как латеральных размеров области контакта (ограничение достижимого пространственного разрешения), так и радиусов кривизны контактирующих поверхностей [7].

Уменьшить контактные деформации можно при наблюдении поверхности образцов в жидкостях, поскольку в этом случае можно поддерживать контактные силы на существенно более низком уровне [8]. Однако при исследованиях в жидкостях могут возникать новые проблемы, например, фиксации образца на твердой подложке. В нашем случае комплексы ДНК–ПАВ не фиксировались на традиционных подложках АСМ (слюда, стекло), что не позволяло проводить их исследования в жидкости. По этой причине анализ геометрии комплексов ДНК–ПАВ осуществлялся по результатам АСМ-исследований, проводимых на воздухе после процедуры высушивания образцов. Для сравнения и анализа применимости разрабатываемой ниже методики мы приводим результаты АСМ-исследования в водно-спиртовой среде отдельных молекул ДНК, адсорбированных на слюду.

Искажающее влияние эффекта уширения и контактных деформаций приводит к тому, что для восстановления реальной геометрической формы объекта исследования по его АСМ-изображению необходим дополнительный математический анализ с использованием определенных модельных представлений о геометрии зонда (конус со сферическим кончиком, параболоид и пр.) и априорных представлений о форме объекта исследования. Мы разработали методику, позволяющую решить данную задачу в общем случае, и применили ее для количественного анализа формы комплексов ДНК–ПАВ. Проведенный анализ

позволил нам сделать выводы о количестве молекул ДНК, входящих в комплекс.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс переноса комплексов осуществляли из водной среды в хлороформ. В качестве ПАВ мы выбрали дистеарилдиметиламмоний хлорид фирмы “Cogyo Kazei Co.” (Япония). В работе использовали ДНК из спермы лосося (“ГОСНИИОХТ” (Россия), 300–500 пар оснований).

Контроль процесса переноса комплексов ДНК–ПАВ через границу раздела фаз проводили методом УФ-спектрофотометрии на спектрофотометре “Specord M40” (Германия). Было показано, что при добавлении 1.5-кратного избытка ПАВ к двухфазной системе, состоящей из водного раствора ДНК и фазы хлороформа, наблюдается практически 100%-ный перенос молекул ДНК в органическую фазу [9].

Исследования морфологии комплексов проводили на атомно-силовом микроскопе “Nanoscope-III” (Digital Instruments, США) в контактной моде на воздухе. При исследованиях использовали кантилеверы “Nanoprobe” (Digital Instruments, США) с заостренным зондом из нитрида кремния и жесткостью 0.06 Н/м. Данные кантилеверы имеют иглу в форме пирамиды и характеризуются, согласно данным фирмы-производителя, номинальным радиусом кривизны кончика иглы в 5–40 нм.

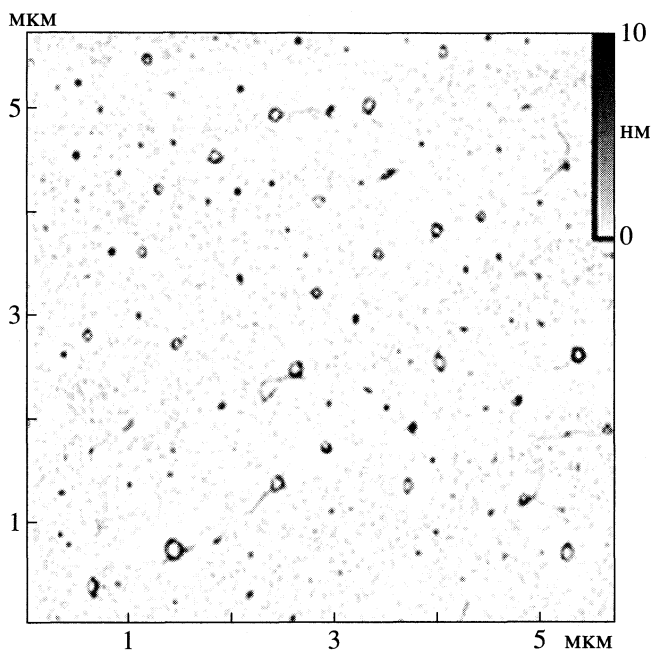
Адсорбцию образцов на подложку осуществляли следующим образом. Каплю препарата объемом 3 мкл помещали на свежий скол слюды, выдерживали в течение 3–5 мин, промывали бидистиллированной водой и высушивали на воздухе, после чего осуществляли сканирование.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Атомно-силовая микроскопия комплексов ДНК–ПАВ*

С помощью АСМ было обнаружено, что в водной фазе после проведения неполного переноса присутствуют агрегаты молекул ДНК в виде нитей (длина 250–2000 нм). Образование длинных цепочек происходит, по всей видимости, вследствие межмолекулярной агрегации отдельных молекул ДНК, характерной для водных растворов ДНК. Измеренные значения высоты и ширины на полувысоте АСМ-изображений данных структур составляют 0.3–0.9 и 13–25 нм соответственно.

На рис. 1 приведены результаты АСМ-исследования комплексов ДНК–ПАВ, перешедших в хлороформ, адсорбированных затем на слюду и исследованных на воздухе. С целью анализа морфологии комплексов была проведена статистическая обработка параметров полученных АСМ-изображений тороподобных структур. В качестве ана-



**Рис. 1.** Тороидальные комплексы ДНК–ПАВ, перешедшие в хлороформ и адсорбированные на слюду (АСМ-исследование).

лизуемых параметров выбирались:  $D$  – диаметр тора,  $d$  – диаметр сечения тора и  $h$  – высота тороидальной структуры над подложкой. Гистограммы распределения параметров тороидальных комплексов представлены на рис. 2. Сплошной линией указана аппроксимация полученных распределений по закону распределения Гаусса, статистика набрана в результате анализа 180 различных комплексов. Средние значения параметров тора, определенные по аппроксимации распределением Гаусса, составляют  $D = 100 \pm 30$  нм,  $d = 25 \pm 9$  нм и  $h = 5 \pm 2$  нм.

#### *Определение числа молекул ДНК, образующих комплекс*

В силу того, что длина молекул лежит в диапазоне 100–170 нм, а средняя длина окружности тороидальной частицы  $\pi D$  составляет 300 нм, очевидно, что в образовании комплекса принимают участие, по крайней мере, две-три молекулы ДНК. Более подробный анализ требует восстановления реальной геометрии комплекса.

Как уже отмечалось, метод АСМ не свободен от артефактов. Так, АСМ-изображения отдельных молекул ДНК (радиус молекулы по данным рентгеноструктурного анализа 1 нм), как правило, имеют завышенные значения ширины (10–15 нм) и заниженные значения высоты (0.3–1 нм) [10]. Отслеживание механизма возникновения данных артефактов способствует адекватной интерпретации получаемых результатов.

Занижение вертикальных размеров исследуемых структур обусловлено контактными деформациями под действием зонда и особенно существенно при исследовании объектов, радиус кривизны которых меньше радиуса кривизны кончика иглы. Это объясняется тем, что в данном случае область контакта мала, и, следовательно, давление, оказываемое зондом на образец, значительно. Предполагая, что деформация объекта не сопровождается изменением его объема, мы делаем вывод о том, что уменьшение высоты АСМ-изображения (занижение параметра  $h = 2b$ ) будет скомпенсировано соответствующим увеличением его ширины (параметра  $d$ ). Таким образом, мы априори предполагаем, что тороидальные комплексы ДНК–ПАВ имеют “сплюснутую” форму.

Завышение ширины АСМ-изображений в основном обусловлено тем, что кончик зондирующего острья имеет конечный радиус кривизны. Учесть вклад в уширение можно на основании анализа геометрии контакта исследуемой структуры и кончика зонда.

В [11] достаточно широко исследован механизм уширения АСМ-изображений исследуемых структур для модели, в которой игла (моделируемая сферой или параболой) прописывает профиль частицы, имеющей сферическую геометрию. Однако данная модель представляется в значительной степени упрощенной, поскольку не учитывает влияния контактных деформаций. Более общей является модель, основанная на анализе геометрии контакта иглы с частицей, имеющей форму сплюснутого эллипсоида. К сожалению, в литературе отсутствуют работы, посвященные применению данной модели для анализа экспериментальных АСМ-изображений, что, по-видимому, обусловлено алгебраическими сложностями, возникающими при нахождении аналитического решения этой задачи.

#### *Восстановление реальной геометрии объектов по измеренному АСМ-профилю*

Мы применили для учета эффекта уширения геометрическую модель (рис. 3), учитывающую взаимодействие объекта только с кончиком зонда (предполагается, что нет контакта со стенками пирамиды). Это оправданно в нашем случае, поскольку высота исследуемых структур над подложкой не превышает радиуса кривизны кончика иглы. Кончик зонда аппроксимировали либо полусферой радиуса  $R$ , либо параболоидом вращения (сечение иглы – парабола:  $y = kx^2$ , где  $k$  – коэффициент аппроксимации). При этом было показано, что результаты применения двух методик фактически тождественны. Количественное расхождение в ответах не превышает 3–9%. В силу того, что аппроксимация иглы с помощью полусферы более наглядна и более широко использу-

ется в литературе, ниже мы приводим результаты, полученные именно для этой модели.

Исследуемая частица описывалась моделью тора, диаметр тора  $D$ , в сечении тора – эллипс с полуосями  $a$  и  $b$ . Ставилась задача по заданным значениям  $b$  ( $b = h/2$ ),  $R$  (или  $k$  для параболической аппроксимации) и  $d$  (где  $d$  – измеренная ширина профиля АСМ-изображения частицы на ее высоте) найти значение  $a$ .

Запишем систему уравнений для эллипса (сечение профиля исследуемой частицы) и окружности (сечение профиля иглы):

$$\begin{cases} y_e = b(1 - x^2/a^2)^{1/2}, \\ y_c = R - [R^2 - (x - d/2)^2]^{1/2}. \end{cases}$$

(В модели параболической иглы второе уравнение системы примет вид:  $y_p = k(x - d/2)^2$ .)

Для решения задачи ставились условия для точки контакта с координатами  $(x_0, y_0)$ : равенство касательных к эллипсу и к окружности (параболы) и удовлетворение координат точки контакта уравнениям эллипса и окружности (параболы):

$$\begin{cases} b(1 - x_0^2/a^2)^{1/2} = R - [R^2 - (x_0 - d/2)^2]^{1/2}, \\ dy_e/dx|_{x_0, y_0} = dy_c/dx|_{x_0, y_0}. \end{cases} \quad (1)$$

(Для модели параболической иглы в системе (1) вместо уравнения окружности используется уравнение параболы.)

Данная система аналитически сводилась к одному уравнению с одним неизвестным ( $a$ ), решение которого искали численно при разных значениях  $R$  (или  $k$  для модели параболической иглы) для каждой пары значений  $b$  ( $b = h/2$ ) и  $d$  из набранной статистики. Аналитически было показано, что полученное уравнение для сферической иглы не имеет единственного решения (на соответствующем промежутке) только в том случае, когда выполняется система неравенств:

$$\begin{cases} R > d/2, \\ b > R - (R^2 - d^2/4)^{1/2}, \end{cases} \quad (2)$$

аналогично уравнение для параболической иглы не имеет единственного решения (на интересующем нас интервале) в случае  $b > kd^2$ . Смысл данного ограничения очевиден: “тупой” иглой нельзя прописать “острый” профиль. Мы анализировали процент пар  $d$  и  $b$  ( $b = h/2$ ) из набранной статистики, удовлетворяющих условию (2) при различных значениях  $R$  (т.е. количество случаев, когда система (1) не имеет решения). Зависимость количества случаев отсутствия решения (в процентах) от радиуса кривизны иглы  $R$  приведена на рис. 4. Сходный график был получен в модели парабо-

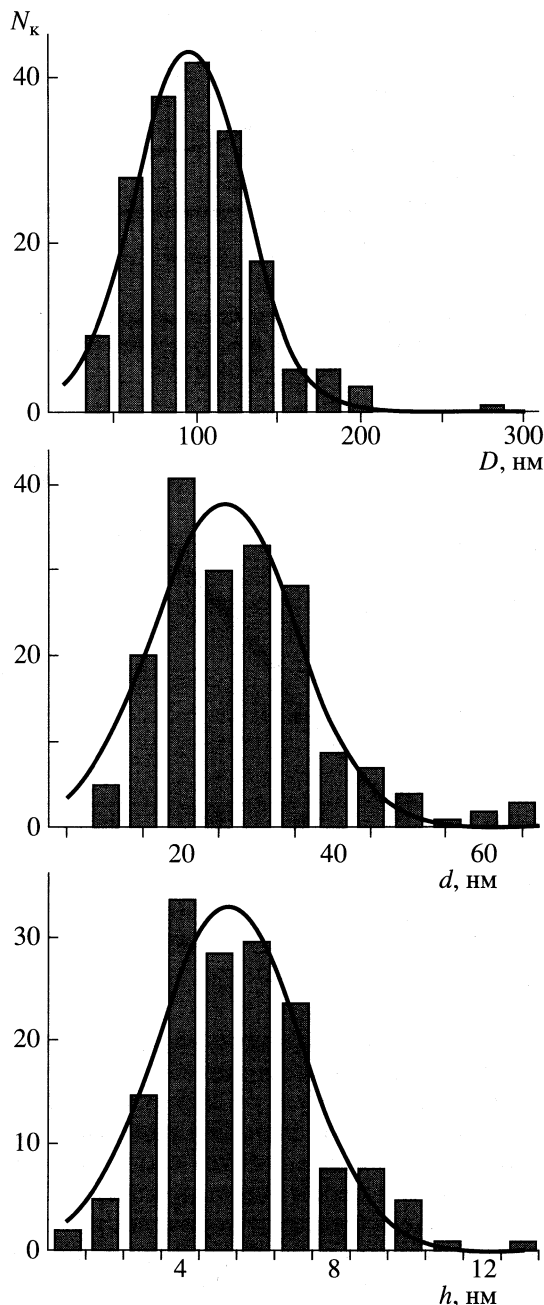


Рис. 2. Гистограммы распределения параметров тороидальных комплексов ДНК-ПАВ: диаметра тора  $D$ , диаметра сечения тора  $d$  и высоты над подложкой  $h$ ;  $N_k$  – число комплексов; сплошная линия – аппроксимация по закону распределения Гаусса.

лической иглы (зависимость того же параметра от  $k$ ).

Согласно результатам исследования тест-объектов (например, вируса табачной мозаики – удобного природного “наноразмерного” объекта с жестко фиксированными геометрическими параметрами [12]) радиус кривизны кончика иглы кантилеверов используемого типа составляет от

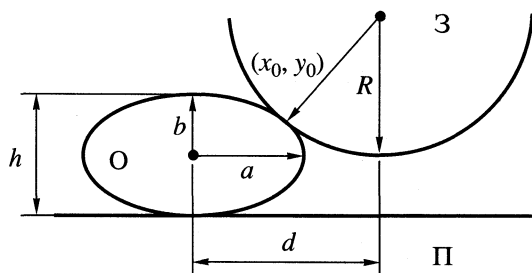


Рис. 3. К анализу эффекта уширения: контакт зонда (З, в сечении – окружность) и исследуемой структуры (О, в сечении – эллипс); П – подложка.

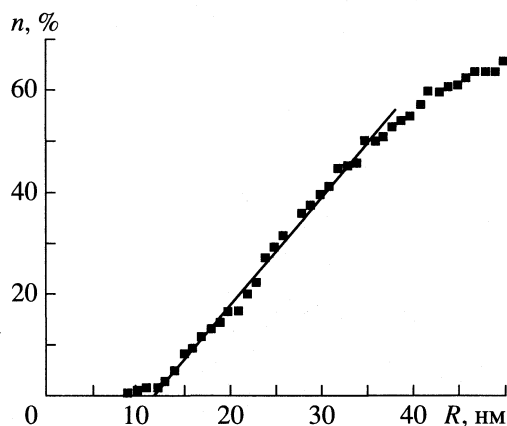


Рис. 4. Зависимость процентного количества случаев ( $n$ ) отсутствия решения системы (1) (для набранной статистики пар значений  $d$  и  $h$ ) от радиуса кривизны кончика иглы  $R$ .

5 до 20 нм (по данным фирмы-производителя до 40 нм). Для модели параболической иглы это соответствует параметру  $k = (21.5-3.9) \times 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$ . Определение точного значения радиуса  $R$  (или  $k$ ) для конкретного зонда требует его тестирования непосредственно перед использованием. Однако и в этом случае существует вероятность того, что в процессе сканирования форма иглы претерпит изменения в результате взаимодействия с объектом. В этой связи чрезвычайно полезно получение информации о форме зонда непосредственно из АСМ-изображений объекта исследования. Так, в нашем случае, на основании рис. 4 можно сделать вывод, что верхняя граница значения  $R$ , характеризующего используемый зонд, составляет 12 нм (соответствует  $k = 5.5 \times 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$ ) – выше этого значения наблюдается линейный рост числа случаев отсутствия решения. Нижняя граница для радиуса кривизны зонда определяется контактными деформациями.

Мы подсчитали количество молекул ДНК, входящих на каждую тороидальную структуру, используя два различных значения  $R = 6$  и  $12$  нм (соответствует  $k = 13.2 \times 10^{-2}$  и  $5.5 \times 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$ ).

Среднее значение параметра  $a$  (найденное численно) для этих случаев составляет 11 и 10 нм соответственно (относительное отклонение  $\epsilon = 0.5$ ). Результаты применения параболической модели иглы дают, как правило, значения  $a$  на 3–9% выше. В рассматриваемом случае соответствующие численные решения составляют 12 и 11 нм. Таким образом, действительно, формой комплекса ДНК–ПАВ является сплюснутый тор.

Мы подсчитали также количество молекул ДНК, входящих в состав протяженных нитей, обнаруженных в водной фазе после проведения процесса переноса (см. выше). Как отмечалось, измеренные высота ( $h = 2b$ ) и ширина на полувысоте ( $d$ ) АСМ-профилей данных структур составляют 0.3–0.9 и 13–25 нм соответственно. По разработанной методике мы восстановили истинную ширину нити  $a = 5-11$  нм для  $R = 6$  нм и  $a = 6-12$  нм для  $R = 12$  нм и обнаружили, что в сечении нити в среднем укладывается от 1 до 5 молекул ДНК. Таким образом, разработанная методика дает согласие с ожидаемыми значениями ширины как одиночных молекул ДНК, так и их агрегатов.

Следует подчеркнуть, что разработанная методика не учитывает возможного дополнительного вклада в уширение, связанного с частичным увлечением образца зондом при сканировании. Эффект увлечения обусловлен латеральными силами взаимодействия зонда и образца, которые достаточно существенны в описываемых экспериментальных условиях – при проведении исследований в контактном режиме на воздухе. По нашим оценкам данный эффект, в основном, может проявляться при исследовании объектов, имеющих небольшую величину площади сечения (например, одиночных молекул ДНК), и приводит к завышению ширины объекта  $d$  в 1.5–2.5 раза и, как следствие, восстанавливаемого значения  $a$ .

Уменьшить влияние эффекта увлечения образца зондом можно путем ослабления силового взаимодействия зонда и образца. Это достигается при применении режима прерывистого контакта, особенно в случае проведения исследований в жидких средах (см. [6]). Так, при исследовании одиночных молекул ДНК (также адсорбированных на слюду) в режиме прерывистого контакта в жидкостной ячейке, заполненной водно-спиртовой средой ( $\geq 40\%$  изопропанола), мы получили следующие значения высоты и ширины профиля на полувысоте АСМ-изображения макромолекул:  $h = 2b = 1.4-1.8$  нм,  $d = 5-8$  нм. Это позволило восстановить значение  $a = 1.2-1.8$  нм, удовлетворяющее условию деформации с сохранением объема:  $\pi ab = \pi r^2$ , где  $r = 1$  нм – модельный радиус ДНК. Подробнее эти результаты исследования молекул ДНК в жидких средах будут опубликованы позднее.



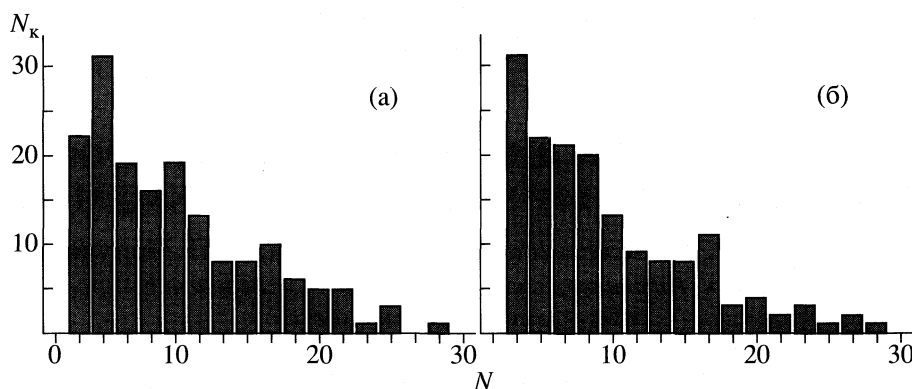


Рис. 5. Гистограммы распределения значений найденных численно решений для числа молекул ДНК в комплексе с ПАВ ( $N$ ) при различных аппроксимациях радиуса кривизны иглы:  $R = 6$  (а) и  $12$  нм (б);  $N_k$  – число комплексов.

Мы предполагали, что молекулы ДНК упакованы гексагонально, тогда объем, приходящийся на одну молекулу в составе комплекса, составляет

$$4r^2L\sin 60^\circ,$$

где  $r$  – радиус молекулы ДНК, а  $L$  – ее длина. Объем тороидального комплекса будет определяться формулой:  $\pi^2 abD$ , где  $a$  – найденное численное решение,  $b = h/2$ ,  $D$  – диаметр тора. С учетом наличия слоя ПАВ толщиной  $l$  получим формулу для числа молекул:

$$N = \pi^2 abD/2\sqrt{3}(r+l)^2L.$$

На рис. 5 приведены гистограммы распределения найденных значений числа молекул при двух радиусах кривизны иглы – 6 и 12 нм. (Модель параболической иглы дает фактически идентичные распределения.) Анализ гистограмм показывает, что, согласно полученному решению, 80% комплексов имеет в своем составе менее 16 молекул ДНК (при использовании аппроксимации  $R = 6$  нм) или 15 молекул (при  $R = 12$  нм).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 96-03-33522а, № 97-03-32778а и программой “Университеты России” (код проекта № 5060).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bloomfield V.A. // Biopolymers. 1991. V. 31. P. 1471.
2. Sergeev V.G., Pyshkina O.A., Gallyamov M.O. et al. // Prog. Col. Pol. Sci. 1997. V. 106. P. 198.
3. Пышкина О.А., Сергеев В.Г., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1996. Т. 348. № 4. С. 496.
4. Пышкина О.А. Комплексы ДНК-ПАВ в малополярных органических растворителях: Автореф. дис... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1997. 16 с.
5. Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 930.
6. Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров / Под ред. И.В. Яминского. М.: Научный мир, 1997. С. 25–40.
7. Галлямов М.О., Дрыгин Ю.Ф., Яминский И.В. // Поверхность. В печати.
8. Hansma H.G., Vesenka J., Siegerist C. et al. // Sci. 1992. V. 256. P. 1180.
9. Сергеев В.Г., Пышкина О.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1997. Т. 39А. № 1. С. 17.
10. Murray M.N., Hansma H.G., Bezanilla M. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1993. V. 90. P. 3811.
11. Garcia V.J., Martinez L., Briceno-Valero J.M., Schilling C.H. // Probe Microscopy. 1998. V. 1. № 2. P. 117.
12. Drygin Yu.F., Bordunova O.A., Gallyamov M.O., Yaminsky I.V. // FEBS Lett. 1998. V. 425. P. 217.

## БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.2

### СОРБЦИЯ БЕЛКОВ ЛИЗОЦИМА И ЦИТОХРОМА *c* НА КАРБОКСИЛЬНОМ КАТИОНИТЕ КМДМ-6-5

© 1999 г. А. Т. Меленевский, Е. Б. Чижова, К. П. Папукова

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 06.10.98 г.

Исследованы процессы ионообменной сорбции смеси белков лизоцима и цитохрома *c*. Продемонстрирована зависимость величины связывания белка катионитом от доли белка в смеси.

Вопросы, возникающие при разработке ионообменных хроматографических методов выделения биологически активных веществ (БАВ), требуют изучения влияния многокомпонентности системы на закономерности сорбции целевого компонента. Задача взаимовлияния компонентов при сорбции была сформулирована в строгой математической форме Гельферихом и Клейном еще в 70-е годы [1]. Ими были предложены две модели сорбции в многокомпонентных системах: конкурентная и синергическая. В более поздних работах, описывающих конкурентную сорбцию [2–5], полное соответствие модели обычно выявлено в системах, включающих неорганические ионы или ионы сравнительно простых органических молекул небольшой молекулярной массы. При многокомпонентной сорбции белков наблюдалась как конкурентная [6–9], так и синергическая сорбция, т.е. процесс, при котором происходит увеличение концентрации одного из компонентов в фазе сорбента при добавлении другого компонента раствора [10–12]. В этих работах исследование проводилось в условиях максимального связывания и подчеркивалось, что эффекты синергизма могут быть объяснены многоочечностью связывания белка с сорбентом. В данной работе приведены результаты изучения сорбции модельной смеси щелочных белков лизоцима и цитохрома *c* на катионите КМДМ-6 в условиях, далеких от максимального связывания.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали лизоцим, выделяемый из белков куриных яиц, производства ФАО “Феррейн”, со степенью чистоты 97%. Лизоцим – щелочной белок, с молекулярной массой 14600, рН изоточки 10.7–11.2, сохраняющий ферментативную активность в нейтральной области рН [13]. Также использовали цитохром *c* производства С.-Петербургского завода медицинских препаратов. Цитохром *c* – щелочной белок с молекуляр-

ной массой 12300 и с изоточкой 10.05 [14–16]. Карбоксильный сетчатый полиэлектролит (катионит) КМДМ-6-5 синтезировали авторы в ИВС РАН. КМДМ-6-5 – сополимер метакриловой кислоты и NN'-гексаметилендиметакриламида, его полная обменная емкость по иону Na составляет 9.5 мг-экв/г сухого сорбента, удельный объем 10.5 мл/г сухого сорбента, 1 г влажного сорбента занимает объем 1.02 мл, кажущаяся константа ионизации  $pK = 6.7$ . Влажность набухшего сорбента 90%; диаметр зерен набухшего сорбента в интервале 315–500 мкм.

Концентрации цитохрома *c* определяли спектрофотометрически (длина волны 550 нм) по поглощению света восстановленной формой цитохрома *c*, которую получали путем добавления небольшого количества кристаллического дитионита Na в кювету непосредственно перед измерением. Молярный коэффициент экстинкции принимали равным 28.0 [16]. Концентрации лизоцима определяли спектрофотометрически (длина волны 274 нм). Молярный коэффициент экстинкции для лизоцима принимали равным 38.9 [17]. Концентрации белков в их смесях определяли с помощью разработанной авторами методики.

Очевидно, что величина поглощения есть аддитивная функция, тогда

$$D^{\Sigma} = D^u + D^r.$$

Основываясь на этом утверждении, проводим следующие действия:

- 1) измеряем величину  $D_{274}^{\Sigma}$  (поглощение смесью белков на длине волны 274 нм);
- 2) измеряем величину  $D_{550}^u$  (поглощение восстановленной формой цитохрома *c* на длине волны 550 нм);
- 3) рассчитываем концентрацию цитохрома *c* в смеси  $c = k_{\text{ц}} D_{550}^u$  ( $k_{\text{ц}}$  и  $k_{\text{л}}$  – тангенсы углов наклона соответствующих градуировочных зависимостей);

4) по предварительно построенной градуировочной зависимости определяем величину  $D_{274}^A$  (поглощение цитохромом *c* полученной концентрации на длине волны 274 нм);

5) рассчитываем величину  $D_{274}^n = D_{274}^\Sigma - D_{274}^A$  (поглощение лизоцима на длине волны 274 нм);

6) рассчитываем концентрацию лизоцима в смеси  $c_n = k_n D_{274}^n$ .

Относительная погрешность измерений по такой методике составляет 10–15%. Проверку проводили с помощью хроматографа “Миличром”. При изучении равновесных характеристик сорбции использовали статический вариант сорбции (сорбция из ограниченного объема раствора) [18]. Сорбцию вели из растворов белков и их смесей, как при совместной, так и при последовательной сорбции, в 0.05 М натрий-фосфатном буферном растворе при pH 7.5, т.е. в условиях ослабленного связывания, максимального при pH 6. Выбор величины pH сорбции определяли как по отсутствию димеризации в растворах [13–16], так и по индивидуальной сорбции исследуемых белков при данном значении pH [18].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Статическим методом были получены изотермы сорбции каждого из белков в отдельности. Оказалось, что максимальная сорбционная емкость катионита КМДМ-6-5 по лизоциму составляет  $(7-8) \times 10^{-3}$  моль/л, а по цитохрому *c* –  $(5-6) \times 10^{-3}$  моль/л. При этом изменения в поглощающей способности сорбента имеют место до равновесных концентраций индивидуальных белков в растворе, превышающих  $1.50 \times 10^{-4}$  моль/л. Слабое понижение сорбции цитохрома *c* при высоких равновесных концентрациях ( $>4 \times 10^{-5}$  моль/л) в растворе может быть объяснено некоторой димеризацией белка [15, 18].

На рис. 1 и 2 приведены изотермы совместной сорбции белков из их смесей при различных соотношениях мольных концентраций лизоцима и цитохрома *c* на катионите КМДМ-6-5. Из рис. 1 видно, что при соотношении мольных концентраций лизоцима и цитохрома *c*, равном 4/1, сорбция цитохрома *c* сильно подавлена, в основном идет сорбция лизоцима, причем суммарное количество сорбированного белка на превышает  $(7-8) \times 10^{-3}$  моль/л. Это означает, что, по-видимому, увеличение поглощения белков при их совместной сорбции не имеет места. При соотношении мольных концентраций лизоцима и цитохрома *c*, равном 1/1 (рис. 2), картина сорбции принципиально меняется: подавляется сорбция лизоцима. Изотерма сорбции лизоцима приобретает колоколообразную форму, а цитохром *c* сорбируется с

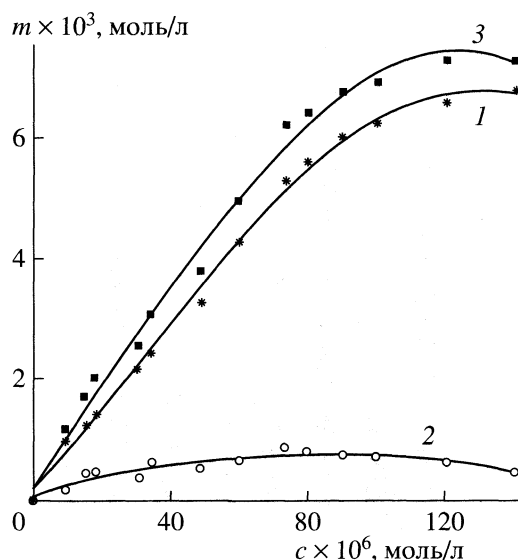


Рис. 1. Изотермы сорбции смеси белков при соотношении их исходных мольных концентраций лизоцим/цитохром *c* = 4/1; 1 – лизоцим, 2 – цитохром *c*, 3 – суммарная концентрация белков в сорбенте; *m* – концентрация белка (белков) в сорбенте, *c* – равновесная концентрация смеси белков в растворе.

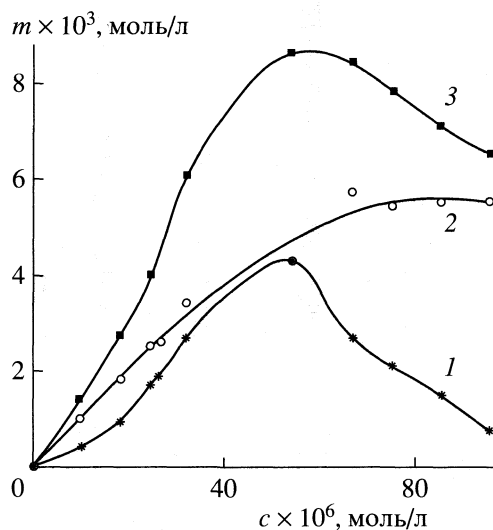


Рис. 2. Изотермы сорбции смеси белков при соотношении их исходных концентраций лизоцим/цитохром *c* = 1/1; обозначения см. рис. 1.

большой избирательностью при всех равновесных концентрациях в растворе. При больших равновесных концентрациях белков в смеси достигается сорбционная емкость по цитохрому *c*, практически равная емкости сорбента при индивидуальной сорбции цитохрома *c* (рис. 2). Следует отметить, что суммарная сорбционная кривая в этом случае (при соотношении мольных концентраций 1/1) имеет максимум при тех равновесных концентрациях в растворе, при которых соотношение моль-

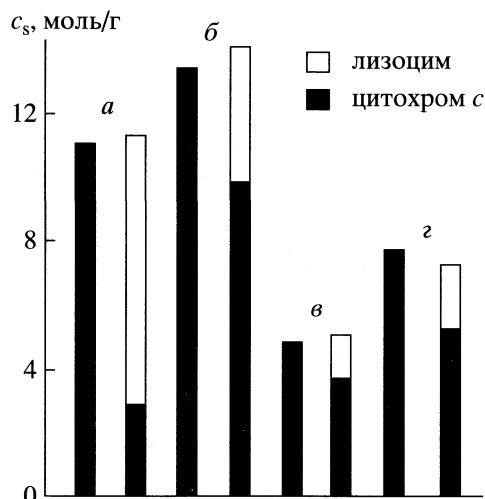


Рис. 3. Сорбция лизоцима на сорбенте КМДМ-6-5, на котором предварительно сорбирован цитохром *c*. Досыпался сухой лизоцим;  $c_s$  – концентрация белка в сорбенте, моль/г влажного.

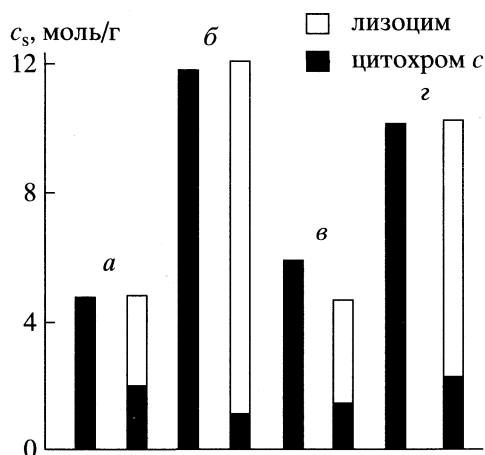


Рис. 4. Сорбция лизоцима на сорбенте КМДМ-6-5, на котором предварительно сорбирован цитохром *c*. К заполненному цитохромом *c* сорбенту добавлялся раствор лизоцима.

ных концентраций белков в сорбенте близко к исходному (1/1).

Также было показано, что при соотношениях мольных концентраций 2/1 и 1/2 поведение системы аналогично в первом случае ситуации, отраженной на рис. 1, во втором – на рис. 2. Следует особо отметить, что при больших равновесных концентрациях ( $1.40 \times 10^{-4}$  моль/л), общее количество молей сорбированных белков одинаково для указанных соотношений. На основании этих данных можно прийти к заключению, что в пределах погрешности определения концентраций белков в смеси (10–15%) предельная сорбционная емкость не была превышена в интервале исследованных соотношений белков в случае их совмест-

ной сорбции. Кроме того, из данных рис. 1 и 2 следует зависимость поглощения белка сорбентом от доли белка в исходной смеси.

На рис. 3–5 приведены данные по последовательной сорбции белков на сорбенте КМДМ-6-5. Представленные гистограммы следует рассматривать попарно. На всех рисунках первая гистограмма – результат сорбции первого белка, вторая – результат сорбции второго белка на этот же образец сорбента, на котором уже проведена сорбция первого белка. На рис. 3 приведены гистограммы следующих экспериментов:

1) сорбция цитохрома *c* в статическом режиме; первые две пары гистограмм – исходные концентрации цитохрома *c* ( $a - 13 \times 10^{-5}$ ,  $б - 15 \times 10^{-5}$  моль/л) обеспечивают сорбцию белка, близкую к полной сорбционной емкости сорбента; две последующие пары гистограмм – исходные концентрации цитохрома *c* ( $в - 6 \times 10^{-5}$ ,  $г - 7 \times 10^{-5}$  моль/л) обеспечивают сорбцию белка на уровне 1/2 от полной сорбционной емкости сорбента.

2) сорбция лизоцима на образцы, на которых сорбирован цитохром *c*, также в статическом режиме; сорбция лизоцима проводится путем добавления порошка (сухого лизоцима) во флаконы, содержащие равновесную систему сорбент КМДМ-6-5–цитохром *c* (моль  $\times 10^5$ ):  $a - 75$ ,  $б - 20$ ,  $в - 3.3$ ,  $г - 4.1$ .

На второй из каждой пары гистограмм мы видим распределение белков в сорбенте при описанном способе сорбции. Легко видеть, что во всех случаях лизоцим вытесняет цитохром *c* из сорбента и занимает его место. В пределах точности эксперимента мы можем сделать вывод о неизменности общего количества сорбированных белков.

На рис. 4 приведены данные, полученные в эксперименте, поставленном несколько иным образом. Сорбция лизоцима проводилась на образцах, представляющих собой равновесные системы катионит КМДМ-6-5–цитохром *c*, полученные при различных исходных концентрациях цитохрома *c* ( $\times 10^5$  моль/л):  $a - 6$ ,  $б - 12$ ,  $в - 6.5$ ,  $г - 11$ . Из флакона, содержащего сорбент и равновесный раствор цитохрома *c* известной концентрации, сливали всю жидкую фазу и добавляли раствор лизоцима известной концентрации ( $\times 10^5$  моль/л):  $a - 1$ ,  $б - 11$ ,  $в - 2$ ,  $г - 5$  в количестве, равном объему удаленного раствора цитохрома *c*. Легко видеть, что полученные данные и в этом случае свидетельствуют о конкурентном механизме сорбции.

На рис. 5 приведены данные по сорбции цитохрома *c* на сорбент, в разной степени заполненный лизоцимом. Эксперимент проводился как и в случае рис. 4. Исходные концентрации лизоцима ( $\times 10^5$  моль/л):  $a$ ,  $в - 5$ ,  $б$ ,  $г - 10$ . Концентрации добавленного раствора цитохрома *c* ( $\times 10^5$  моль/л):

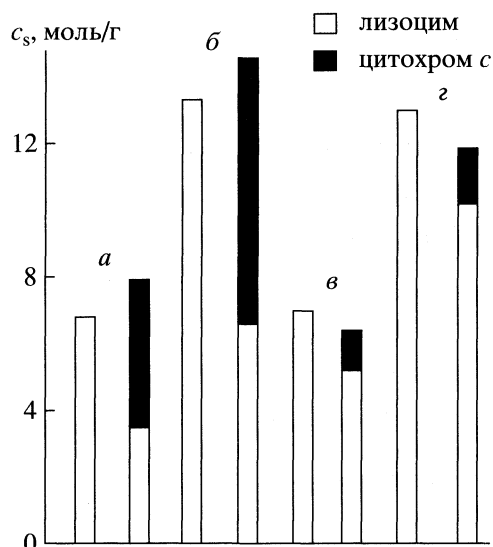


Рис. 5. Сорбция цитохрома *c* на сорбенте КМДМ-6-5, на котором предварительно сорбирован лизоцим. К заполненному лизоцимом сорбенту добавлялся раствор цитохрома *c*.

*a* – 6.5, *b* – 12, *v* – 1.2, *г* – 3. Как и в предыдущем случае синергических эффектов не обнаружено.

Таким образом, проведенные исследования показали, что как при совместной, так и при последовательной сорбции белков лизоцима и цитохрома *c* на карбоксильном катионите КМДМ-6-5 при pH 7.5 в 0.05 М фосфатном буферном растворе процесс идет в соответствии с конкурентной моделью многокомпонентной сорбции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32435а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Helfferich F., Klein G. Multicomponent chromatography. N.Y., 1970.
2. Golsan-Shirazi S., Guiochon G. // Proc. of 9th intern. Symp. on preparative and industrial chromatography. N.Y., 1992. P. 1–48.
3. Gu T., Gow-Jen Tsai, Tsao G. // AIChE J. 1991. V. 37. № 9. P. 1330.
4. Jacolcon S., Golsan-Shirazi S., Guiochon G. // Ibid. 1991. V. 37. № 9. P. 836.
5. Katti A.M., Guiochon G. // J. Chromatogr. 1990. V. 21. P. 499.
6. Arnebrant T., Nylander T. // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 111. № 2. P. 529.
7. Wojciechowski P., Hove P., Brash J.L. // Ibid. 1986. V. 111. № 2. P. 455.
8. Pitt W.G., Park K., Cooper S.L. // Ibid. 1986. V. 111. № 2. P. 343.
9. Arai T., Norde W. // Colloids and Surfaces. 1990. V. 51. № 1. P. 17.
10. Демин А.А., Дынкина И.М. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 718.
11. Демин А.А., Могилевская А.Д., Самсонов Г.В. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 1. С. 31.
12. Демин А.А., Могилевская А.Д., Самсонов Г.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2059.
13. Бухарин О.В., Васильев И.В. Лизоцим и его роль в биологии и медицине. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1974. 186 с.
14. Чайт А., Хендлер Э. Основы биохимии. М.: Мир, 1981. 321 с.
15. Margoliash E., Schejter A. // Adv. in Protein Chem. 1966. V. 58. P. 593.
16. Handbook of Biochemistry. N.Y.: The Chemical Rubber Co., 1968. P. 151–161.
17. Фармакопейная статья ФС-42-2585-88. М.: ФАО “Феррейн”, 1993. 8 с.
18. Меленевский А.Т., Гринькова Е.Б., Чижова Е.Б. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 5. С. 766.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.122.6–145:516

**ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ  
НА ПРЕДЕЛЬНУЮ СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ РЕАГЕНТА  
В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ**

© 1999 г. В. С. Смородинов

Алтайский государственный университет, Барнаул

Поступила в редакцию 15.01.98 г.

На основе математического анализа и проведенных расчетов по экспериментальным данным и на модельных системах установлены три случая влияния стехиометрии реакций на предельные степени равновесного химического превращения исходных веществ в двойных системах в интервале от единицы до нуля.

Все жидкие системы с химическим равновесием являются неидеальными, и при изменении их состава постоянной величиной остается лишь термодинамическая константа равновесия  $K_a$ , выраженная через активности

$$K_a = K_N \Pi_\gamma,$$

где  $K_N$  – концентрационная часть константы равновесия, выраженная через мольные доли  $N_i$ ;  $\Pi_\gamma$  – произведение коэффициентов активности  $\gamma_i$  с учетом стехиометрических коэффициентов. Всякое смещение химического равновесия (например, при изменении температуры) определяется изменением именно численного значения  $K_N$ .

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Согласно закону смещения химического равновесия или принципу Ле Шателье–Брауна, добавление в равновесную систему дополнительного количества исходного реагента способствует протеканию прямой реакции. При этом иногда постулируется, что при большом избытке одного реагента второе исходное вещество реагирует практически полностью [1, 2]. Например, при определении константы равновесия  $K_N$  реакции присоединения  $A + B \rightleftharpoons AB$  в двухкомпонентной (двойной) жидкой системе по полосе поглощения продукта реакции  $AB$  молярный коэффициент поглощения  $AB$  вычисляется в предположении, что в избытке одного какого-либо реагента ( $j$ ) концентрация комплекса  $AB$  практически равна концентрации другого реагента ( $i$ ) [2]. Математически это предположение соответствует пределу

$$\xi_i^\circ = \lim_{x_i \rightarrow 0} \xi_i = \lim_{n_i^\circ \ll n_j^\circ} \Delta n_i / n_i^\circ = 1, \quad (1)$$

где  $x_i$  – аналитический состав двойной системы  $A-B$  (мольная доля  $i$ -го компонента);  $n_i^\circ$  и  $\Delta n_i$  –

число молей  $i$ -го компонента в исходной двойной системе  $A-B$  и его убыль к моменту достижения химического равновесия;  $\xi_i$  и  $\xi_i^\circ$  – степень равновесного химического превращения  $i$ -го реагента (или степень полноты реакции) и ее предельное значение при  $x_i \rightarrow 0$ .

Справедливость предела (1) для реакций различной стехиометрии подверглась сомнению при разработке абстрактной математической модели химического равновесия в двойных жидких системах [3], в частности для реакций, протекающих с изменением числа молекул.

Цель данной работы – определение предельной степени равновесного химического превращения исходного вещества  $\xi_i^\circ$  в реакциях различной стехиометрии на основе математического анализа выражений для  $\xi_i^\circ$ , а также расчетов на модельных двойных жидких системах ( $K_N = \text{const}$ ) и по экспериментальным данным ( $K_N \neq \text{const}$ ). Полагаем, что исследуемые системы образованы двумя жидкими компонентами и область существования гомогенных растворов охватывает всю концентрационную шкалу мольных долей компонентов от  $x_i \rightarrow 0$  до  $x_i \rightarrow 1$ . Образование новых химических соединений в таких системах не приводит по Гиббсу к увеличению числа независимых компонентов.

Рассмотренные в данной работе химические равновесия в модельных и реальных двойных системах приведены в таблице. Число таких равновесий взято достаточно большим для того, чтобы выявить общие закономерности в поставленной задаче. Основные типы реакций, которые могут протекать в двойных жидких системах, следующие [2]: реакции обменного взаимодействия (1, 3–7, 10); реакции присоединения (9, 11); реакции соединения (2, 8). Большинство из перечисленных реакций соответствует общему уравнению

$A + \nu B \rightleftharpoons C + \rho D$ , в котором стехиометрические коэффициенты  $\nu_A = 1$ ,  $\nu_B \equiv \nu$ ,  $\rho_C = 1$  и  $\rho_D \equiv \rho$ ; в реакциях присоединения и соединения  $\rho_C = 0$ .

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

Для решения поставленной задачи выразим величину  $K_N$  через аналитический состав  $x$  (мольная доля компонента А в исходной двойной системе А–В) и выход реакции  $N$  (мольная доля продукта реакции С или D в равновесной смеси) с учетом стехиометрических коэффициентов:  $K_N = f(x, N)$ . Чтобы получить 1 моль химически равновесной смеси, необходимо исходить из  $(1 - \Delta\nu N)$  молей исходной смеси А–В. С учетом принятых обозначений получим

$$K_N = \rho^\rho N^{1+\rho} / [x(1 - \Delta\nu N) - N] \times \times [(1 - x)(1 - \Delta\nu N) - \nu N]^\nu, \quad (2)$$

где  $\Delta\nu = (\rho - \nu)$  – приращение числа молей по уравнению реакции. Отсюда

$$\xi_A^\circ = \lim_{x \rightarrow 0, N \rightarrow 0} \{N/x[1 - (\rho - \nu)N]\}, \quad (3)$$

$$\xi_B^\circ = \lim_{x \rightarrow 1, N \rightarrow 0} \{\nu N/(1 - x)[1 - (\rho - \nu)N]\}. \quad (4)$$

Последовательность математического анализа пределов  $\xi_A^\circ$  и  $\xi_B^\circ$  состоит в следующем.

1. Из (2) для  $K_N$  получаем в явном виде выражение для выхода реакции конкретной стехиометрии  $N = f(x, K_N)$ . Это возможно лишь в случаях, если  $\nu \leq 2$  или  $(1 + \rho) \leq 2$ , иначе получается уравнение третьей или большей степени относительно  $N$ .

2. Выражения для выхода реакции  $N$  подставляем в (3), (4) и определяем пределы  $\xi_A^\circ$  и  $\xi_B^\circ$ .

3. Рассчитываем изотермы  $\xi_A$  – состав и  $\xi_B$  – состав по экспериментальным данным (неидеальные системы) и для модельных систем при заданном постоянном значении  $K_N$ , в том числе для случаев  $\nu > 2$  и  $(1 + \rho) > 2$ ; в последних случаях выход реакции  $N$  определяется из (2) итерационным методом. При построении изотерм  $\xi_i$  в случаях  $\nu \geq 2$  состав двойных систем выражаем в эквивалентных долях  $X_A$ , когда  $\nu$  молекул компонента В рассматриваются как одна частица [4]:

$$X_A = (x_A/\nu_A) / \sum_{i=1}^2 (x_i/\nu_i) = \nu x / [1 + (\nu - 1)x] \equiv X.$$

Отметим, что при  $\nu = 1$  получим  $X \equiv x$ . Стехиометрическому составу двойных систем всегда соответствует значение  $X = 0.5$ .

Как показывает анализ (2), аналитическое выражение для предельной степени превращения  $\xi_i^\circ$  в общем виде удастся получить только для того компонента, у которого выполняется условие

Предельные степени равновесного химического превращения компонентов в двойных жидких системах А–В

№	Равновесие	$\xi_A^\circ$	$\xi_B^\circ$
I. $\nu < \sum \rho_i$			
1	$A + B \rightleftharpoons C + D$	1	1
2	$A + B \rightleftharpoons 2D$	1	1
3	$A + B \rightleftharpoons C + 2D$	1*	1*
4	$A + 2B \rightleftharpoons C + 2D$	1*	1*
II. $\nu = \sum \rho_i$			
5	$A + \nu B \rightleftharpoons C + \rho D$	1	$1/[1 + (1/\nu)(\rho^\rho/K_A)^{1/\nu}]$
6	$A + 2B \rightleftharpoons C + D$	1	$1/[1 + (1/2)(1/K_A)^{1/2}]$
7	$A + 3B \rightleftharpoons C + 2D$	1	$1/[1 + (1/3)(4/K_A)^{1/3}]$
$\nu = \rho \geq 2$			
8	$A + \nu B \rightleftharpoons \rho D$	1	$1/[1 + (1/K_A)^{1/\nu}]$
9	$A + B \rightleftharpoons AB$	$1/[1 + (1/K)]$	$1/[1 + (1/K)]$
III. $\nu > \sum \rho_i$			
10	$A + 3B \rightleftharpoons C + D$	1	0*
11	$A + \nu B \rightleftharpoons AB_\nu$	$1/[1 + (1/K)]$	0

\* Случай, в которых выход реакции  $N$  для расчетов  $\xi_i$  определяется итерационным методом при заданных составах смесей и постоянном значении  $K_N$ .

$\nu_i = \sum \rho_i$  (таблица, реакции 1, 2, 5–9), в частности для реакций обменного взаимодействия при  $\nu = 1 + \rho$ . Так, из (2) при избытке компонента А имеем

$$(\rho^\rho/K_A)^{1/\nu} = \lim_{x \rightarrow 1, N \rightarrow 0} [(1 - x)/N - \nu], \quad (5)$$

где  $K_A = \lim_{x \rightarrow 1} K_N$  – предельная константа равновесия для неидеальных двойных систем, когда  $K_N = f(x)$  (аналогично существует величина  $K_B = \lim_{x \rightarrow 0} K_N$ ). Далее из (5) получаем выражение для выхода реакции  $N$ , подставляем его в (4) и после преобразований имеем

$$\xi_B^\circ = 1/[1 + (1/\nu)(\rho^\rho/K_A)^{1/\nu}] < 1. \quad (6)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

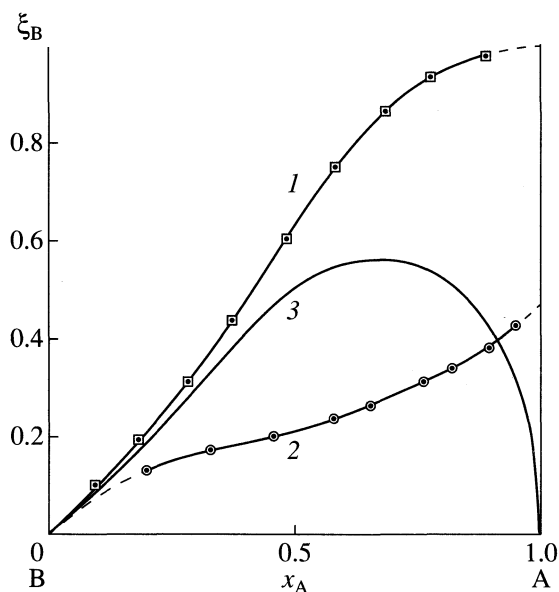
На основе полученных результатов (таблица) установлены три случая предельной степени равновесного химического превращения исходного вещества В:

I.  $\nu < \sum \rho_i$ ,  $\xi_B^\circ = 1$ ,

II.  $\nu = \sum \rho_i$ ,  $\xi_B^\circ = f(K_A) < 1$ ,

III.  $\nu > \sum \rho_i$ ,  $\xi_B^\circ = 0$ .

Наиболее изученными реакциями I группы являются реакции этерификации и переэтерификации сложных эфиров карбоновыми кислотами [5, 6], для которых изотермы  $K_N$  – состав имеют S-образный вид (однако для реакций переэтерификации сложных эфиров спиртами было пока-



Зависимости степени превращения реагента В от состава двойных систем в реакциях: 1 –  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , этерификация; 2 –  $A + 2B \rightleftharpoons C + D$ , образование ацетала; 3 –  $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$ , образование комплекса,  $K_N = 4$  (подробности в тексте).

зано [7], что  $K_N = K_a \neq f(x)$ , хотя такие системы также являются неидеальными и  $\gamma_i \neq 1$ ; эти системы относят к “квазиидеальным”). Изотерма  $\xi_B$  – состав для реакции этерификации в системе капроновая кислота (А) – этиловый спирт (В), рассчитанная по экспериментальным данным при 298 К [5], приведена на рисунке (кривая 1).

Пример реакции II группы – реакции образования ацеталей в системах альдегиды (А) – алифатические спирты (В) (таблица, реакция 6), для которых изотермы  $K_N$  – состав имеют минимум вблизи смесей стехиометрического состава [8]. Рассчитанная по этим экспериментальным данным при 298 К изотерма  $\xi_B$  – состав системы бензальдегид (А) – изоамиловый спирт (В) приведена на рисунке (кривая 2). Математическое описание изотермы  $K_A$  – состав таких систем с целью определения предельных констант равновесия  $K_A$  и  $K_B$  предложено ранее автором [4] на основе квазихимических реакций, в которых смесь стехиометрического состава рассматривается как независимый компонент S с константой равновесия  $K_S$ . Расчетные параметры для указанной выше системы следующие:  $K_A = 0.197$ ,  $K_B = 0.100$ ,  $K_S = 0.061$ . Отсюда по (6) имеем  $\xi_B^0 = 0.470$ .

В реакции  $A + B \rightleftharpoons AB$  (таблица, реакция 9) предельная степень превращения компонентов стремится к единице лишь при  $K_N \rightarrow \infty$ , когда реакция проходит практически до конца [9].

Предел  $\xi_B^0 = 0$  в III группе реакций является хотя и неожиданным, но объяснимым. Математиче-

ский смысл этого предела следует из анализа бесконечно малых величин, входящих в выражение для  $K_N$  (2). Так, для реакции  $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$  (реакция 11 в таблице) при конечном значении константы равновесия  $K_N = N_{AB_2} / (N_A N_B^2)$  и  $N_A \rightarrow 1$  множители  $N_{AB_2}$  и  $N_B^2$  являются бесконечно малыми величинами одного порядка, что возможно только при условии  $N_{AB_2} \ll N_B$ , т.е. две последние величины являются бесконечно малыми разных порядков.

С учетом того, что  $N \equiv N_{AB_2} \ll N_B < (1-x)(1+2N)$ , имеем

$$\xi_B^0 = \lim_{x \rightarrow 1, N \rightarrow 0} [2N / (1-x)(1+2N)] = 0.$$

Расчетные изотермы  $\xi_B$  – состав для реакции образования  $AB_2$  при  $K_N = \text{const}$ , как подтверждающие неожиданный предел  $\xi_B^0$ , приведены на рисунке (кривая 3).

Отметим, что существование трех случаев предельной степени превращения компонента не зависит от того, является ли двойная система идеальной или неидеальной, а также от наличия растворителя и способа выражения состава смесей. Полученные результаты могут быть использованы при изучении химического равновесия в жидких системах, в частности при разработке математического описания изотерм  $K_N$  – состав без использования коэффициентов активности, а также учтены при извлечении растворенных веществ из разбавленных растворов химическими методами в условиях, близких к равновесным.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. 4-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1976. С. 20.
2. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. С. 120, 164.
3. Смородинов В.С. // Изв. Алтайск. гос. ун-та. Барнаул, 1998. № 1. С. 93.
4. Смородинов В.С. // Физико-химические методы исследования химических процессов: Межвуз. сб. научных статей / Под ред. Л.А. Першиной. Барнаул: Изд-во Алтайск. гос. ун-та, 1988. С. 100.
5. Фиалков Ю.Я., Фенерли Г.Н. // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. № 6. С. 967.
6. Фиалков Ю.Я., Фенерли Г.Н. // Там же. 1964. Т. 34. № 10. С. 3146.
7. Панов М.Ю., Матукова Т.Б. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. Физика, химия. 1989. Вып. 1 (№ 4). С. 47.
8. Фиалков Ю.Я., Фенерли Г.Н. // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. № 6. С. 973.
9. Фиалков Ю.Я. Двойные жидкие системы. Киев: Наук. думка, 1969. 217 с.



**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 539.199;541.64;547.421

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ЭПОКСИАМИННОЙ  
МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ПО ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ**

© 1999 г. Г. Ф. Новиков, А. В. Чукалин

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская обл., Черноголовка

Поступила в редакцию 12.10.98 г.

Изучены изменения диэлектрических свойств и проводимости в процессе отверждения полимерных смесей на основе диглицидилового эфира бис-фенола А с различными концентрациями аминов 4,4'-диаминодициклогексилметана и циклогексилamina при 50°C. На основании анализа зависимостей действительной и мнимой частей комплексного электрического модуля потерь от времени и частоты электрического поля выделена ионная часть проводимости и рассчитаны моменты гелеобразования для разных концентраций аминов. Показано, что результаты расчета согласуются с литературными данными по вискозиметрии.

В последнее десятилетие резко возрос интерес исследователей к методу диэлектрической спектроскопии в связи с заманчивой перспективой использования его в качестве независимого (не требующий калибровки, например, химическими методами) для прогнозирования релаксационных переходов (гелеобразование, стеклование), через которые проходит полимер в ходе своего формирования. Большая часть таких попыток основывалась на анализе электрической дипольной релаксации [1]. Но недостаток сведений об особенностях дипольной релаксации в областях, предшествующих релаксационным переходам, все еще не позволяет сформулировать надежные критерии для прогнозирования переходов. В связи с этим интерес представляет подход [2], предполагающий, что к моменту гелеобразования резко падает подвижность ионов. В случае справедливости данного предположения не дипольная релаксация, а поведение ионов (в том числе и специально введенных ионных “меток”) может быть использовано для прогноза. Наиболее простой случай – когда изменение ионной проводимости

$$\sigma = \sum_i n_i z_i \mu_i$$

обусловлено лишь изменением подвижности  $\mu_i$ , а не изменением заряда ионов  $z_i$  или их концентрации  $n_i$  (многие полимерные смеси удовлетворяют этому условию [3]). Для экстраполяции проводимости к нулю можно использовать две теоретические модели: либо степенную функцию [2]

$$\sigma(T, t) = \sigma_0(T, t \rightarrow 0) \left[ \frac{t_g(T) - t(T)}{t_g(T)} \right]^{x(T)}, \quad (1)$$

либо экспоненциальную функцию [4]

$$\sigma(T, t) = \sigma_0(T, t \rightarrow 0) \exp\{-B(T)/[t_0(T) - t]\}. \quad (2)$$

В (1) и (2)  $\sigma_0$  – проводимость при  $t \rightarrow 0$ ,  $T$  – температура отверждения смеси,  $t_g$  и  $t_0$  – критические точки,  $x(T)$  – показатель степени,  $B$  – коэффициент, зависящий от температуры.

В данной работе предпринята попытка проверить возможности прогнозирования гелеобразования по ионной проводимости на примере отверждения модельной эпоксиаминной системы, позволяющей в широких пределах варьировать плотность шивки образующегося полимера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований выбран диглицидиловый эфир бис-фенола А (ДГЭБА) с 4,4'-диаминодициклогексилметаном (ДА) и циклогексиламином (А). Изменение концентраций ДА и А при соблюдении стехиометрического соотношения реагирующих групп позволяло изменять положение релаксационных переходов, через которые проходит полимер в ходе своего формирования. Физико-химические характеристики использованных веществ даны в [5]. Эксперименты проводили в изотермических условиях при 50°C. Перед измерениями смеси обезгаживали в течение 5 мин при 40°C. Начальная конверсия на этапе подготовки не превышала 0.05.

Измерения выполняли в ячейке типа “сэндвич”: зазор между электродами 0.1 мм, диаметр электродов 20 мм. Использовали “автоматический мост переменного тока” P5058 и “автоматический измеритель RLCG” BM591 фирмы “Tesla”.

В зависимости от состава смеси и частоты электрического поля при регистрации в процессе отверждения система могла как переходить из состояния “проводник” ( $\sigma/\omega\epsilon'\epsilon_0 > 1$  [6], здесь  $\epsilon'$  – действительная часть комплексной диэлектрической

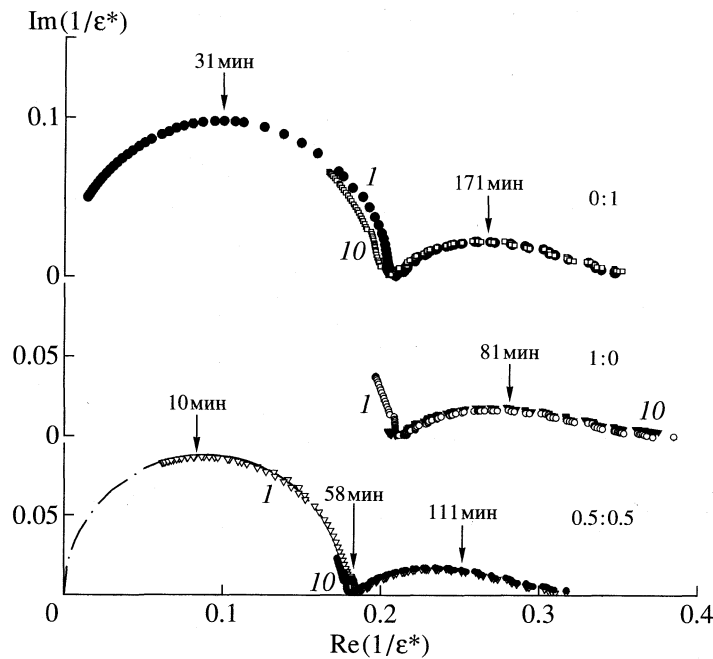


Рис. 1. Зависимости  $\text{Im}(1/\epsilon^*)$  от  $\text{Re}(1/\epsilon^*)$  для трех смесей ДГЭБА с аминами ДА и А в соотношениях 0 : 1, 1 : 0, 0.5 : 0.5; цифры 1 и 10 – частота, кГц. Штрихпунктирная кривая для образца 0.5 : 0.5 – приближающая функция, полуокружность. Времена реакции в характерных точках указаны цифрами со стрелками.

проницаемости  $\epsilon^*$ ,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$  Ф/см – проницаемость вакуума,  $\omega$  – угловая частота электрического поля) в состояние “диэлектрик” ( $\sigma/\omega\epsilon'\epsilon_0 < 1$ ), так и с самого начала быть диэлектриком. Поэтому для разделения ионной и дипольной частей проводимости анализировали зависимости действительной  $M' = \text{Re}(1/\epsilon^*)$  и мнимой  $M'' = \text{Im}(1/\epsilon^*)$  частей комплексного электрического модуля потерь  $M^* = 1/\epsilon^*$  от времени реакции.

Для примера на рис. 1 показаны зависимости  $M''$  от  $M'$  для трех смесей ДГЭБА с аминами ДА и А при соотношениях 0 : 1, 1 : 0 и 0.5 : 0.5. Кривые на рисунке представлены с момента  $t > 10$  мин, когда установился температурный режим реакции. В нижней части рисунка показаны зависимости на частотах 1 и 10 кГц для соотношения аминов 0.5 : 0.5. Видно, что кривая 1 состоит из полуокружности (область ионной проводимости) и искаженной дуги (область дипольной релаксации); штрихпунктирная кривая – подгоночная функция полуокружности. Зависимость в виде полуокружности (независимо от частоты) свидетельствует, что в области ионной проводимости имеет место дебаевская релаксация. В этой области проводимость в переменном электрическом поле равна проводимости в постоянном поле. Максимум полуокружности отвечает соотношению  $\omega\tau = 1$  ( $\tau$  – время релаксации) и соответствует времени реакции  $t_1 \approx 15$  мин, где  $\text{tg} \delta = M''/M' = \epsilon''/\epsilon' \approx 1$ . Началу эффективной дипольной релаксации соот-

ветствуют моменты времени между полуокружностями и дугами. Для смеси 0.5 : 0.5 это момент времени 61 мин для  $f = 1$  кГц и 45 мин – для  $f = 10$  кГц.

При сравнении экспериментальных данных, полученных разными авторами, важно учесть конверсию смеси на этапе установления температурного режима. Поэтому на рис. 1 время реакции отсчитано не от начала эксперимента (комнатная температура), а от “эффективного” момента начала реакции  $t_n$ , соответствующего мгновенному разогреву. Для определения  $t_n$  сравнивали два интеграла в уравнении

$$\int_0^t \sigma(t) dt = \int_{t_n}^t \sigma^*(t) dt. \quad (3)$$

Интеграл в левой части (3) отвечает экспериментальной зависимости проводимости  $\sigma$ , а в правой – экстраполированной зависимости проводимости  $\sigma^*$ , начиная с участка, где  $T = \text{const}$ , к началу измерений (интегрирование  $\sigma^*(t)$  ведется от  $t = t_n$ ). Для экстраполяции использовали экспоненциальную функцию (первый член разложения функции (1)), которой удовлетворяли спады проводимости в диапазоне времен:  $20 \text{ мин} < t \ll t_g, t_0$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены зависимости проводимости от приведенного времени реакции для раз-

ного состава смеси. На том же рисунке показаны результаты приближения спадов проводимости степенной функцией (1) (сплошные кривые) и сингулярной функцией (2) (пунктирные кривые). Приближение делалось в области приведенных времен реакции  $t_{\min} > 10$  мин, верхнее значение времени  $t_{\max}$  ограничивалось областями ионной проводимости, определяемыми диаграммами рис. 1. Контрольными расчетами проверялась независимость результата от  $t_{\min}$  и  $t_{\max}$ . Можно видеть, что обе функции ((1) и (2)) дают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по проводимости, причем в пределах погрешностей эксперимента и расчетов результаты экстраполяции оказались не зависящими от частоты электрического поля.

Зависимости  $t_g$  и  $t_0$  от относительной концентрации аминов показаны на рис. 3. Значения  $t_g$  оказались близкими к результатам экстраполяции данных [5] по вязкости (кривая  $t_\eta$ ). По-видимому, этот факт свидетельствует об одинаковой природе и частотных характеристиках явления, лежащего в основе резкого роста вязкости и “остановки” подвижности ионов в момент  $t_g$ . Однако, как видно из рис. 3, рассчитанные значения  $t_0$  и  $t_g$  не совпадают. В принципе, этот факт не противоречит анализу моделей (1) и (2) в работе [3], где отмечалось, что значения  $t_g$  в меньшей степени зависят от частоты электрического поля, чем  $t_0$ .

Детальный анализ результатов данной работы с привлечением реокинетических данных [5] будет проведен в отдельной публикации. Отметим лишь, что рассчитанные на основании данных [5] величины конверсий, соответствующие значениям  $t_g$ , оказались существенно ниже моментов стеклования и образования химического геля (по золь-гель-анализу). Этот факт позволяет предположить, что значения  $t_g$  для системы ДГЭБА+ДА+А соответствуют переходу “жидкость → физический гель”. Возможность наблюдения этого перехода обусловлена невысокой температурой отверждения (меньшей критической) [5, 7].

Авторы глубоко признательны проф. Б.А. Розенбергу за идею постановки исследований и полезные дискуссии, проф. В.И. Иржаку и проф. Г.В. Королеву за интерес к работе и ценные советы при интерпретации результатов эксперимента, а также Л.М. Богдановой, Э.А. Джавадян и Т.Л. Елизаровой за подготовку образцов и помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (код проекта 358-96).

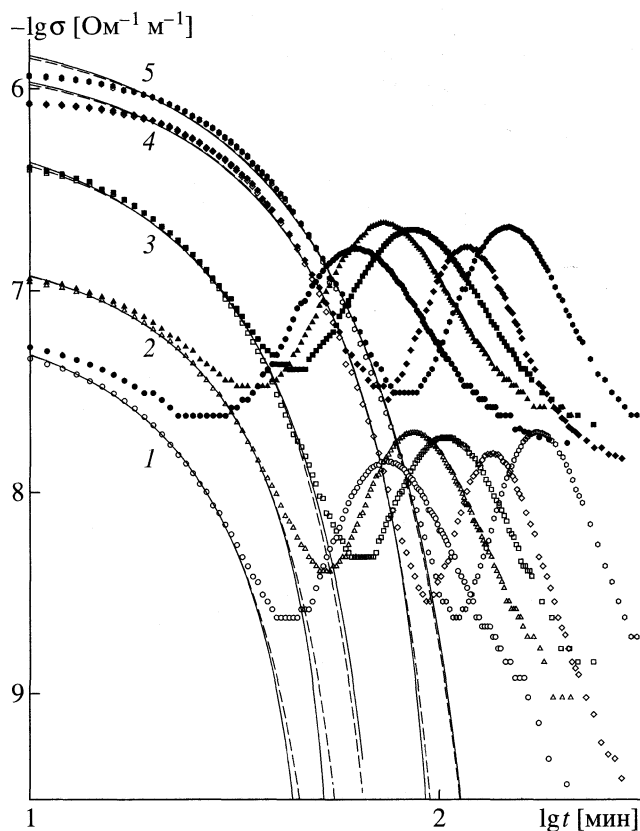


Рис. 2. Зависимости проводимости от приведенного времени реакции. Расчет зависимости от времени по степенному закону (сплошные кривые) и экспоненциальному закону (пунктир). Соотношение концентраций аминов ДА/А: 1 – 1 : 0, 2 – 0,8 : 0,2, 3 – 0,5 : 0,5, 4 – 0,2 : 0,8, 5 – 0 : 1. Заполненные точки – частота электрического поля 10 кГц, незаполненные – 1 кГц.

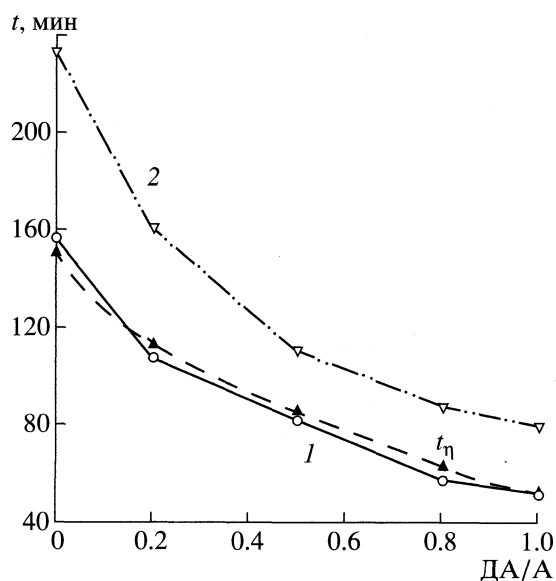


Рис. 3. Зависимости характерных моментов времени отверждения от состава смеси: 1 – экстраполяция данных проводимости в соответствии с законом (1), 2 – то же в соответствии с законом (2);  $t_\eta$  – экстраполированные данные по вязкости из работы [5].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лущейкин Г.А.* Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. С. 160.
2. *Mangion M.B.M., Johari G.P.* // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 1990. V. 28. P. 1621.
3. *Johari G.P.* // Chemistry and Technology of Epoxy Resins / Ed. by B. Ellis. L.: Blackie and Sons, 1993. P.175.
4. *Parthun M.G., Johari G.P.* // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 1992. V. 30. P. 655.
5. *Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокмолекуляр. соединения. В печати.
6. *Никольский В.В.* Электродинамика и распространение радиоволн. М.: Наука, 1978. С. 544.
7. *Alili L, van Turnout J., te Nijenhuis K.* // The Wiley Polymer Networks Group Series. Volume One. Chemical and Physical Networks. Formation and Control of Properties / Ed. by K. te Nijenhuis and W.J. Mijs. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1998. P. 255.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 532.78:541.182.02

**МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ САМОПОДОБИЕ ДИССИПАТИВНЫХ  
СТРУКТУР РАЗНЫХ УРОВНЕЙ В АЭРОЗОЛЯХ**

© 1999 г. И. В. Мелихов\*, Н. Б. Михеев\*, С. А. Кулюхин\*, Э. Д. Козловская\*\*

\*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

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

Поступила в редакцию 18.11.98 г.

При изучении аэрозолей CsI–пар и CsI–NH<sub>4</sub>Cl–пар электронно-микроскопическим методом обнаружено, что при образовании обоих аэрозолей формируется многоуровневая иерархическая структура, включающая нанокристаллы и их агрегаты – первичные, вторичные и т.д. Установлено, что формирование всех уровней структуры происходит в соответствии с единым кинетическим уравнением, т.е. имеет место полное кинетическое подобие уровней. Доказано, что в системе CsI–NH<sub>4</sub>Cl–пар нормированные функции распределения частиц первого и второго уровней по размеру одинаковы, т.е. имеют место морфологическое самоподобие этих уровней. В системе CsI–пар морфологического самоподобия не выявлено. Путем анализа модели образования иерархической структуры найдено объяснение этому факту.

Исследования показали, что в аэрозолях, образующихся при десублимации веществ из сильно пересыщенных паров, происходит следующее. В паре зарождаются и растут кристаллы вещества, создающего пересыщение [1, 2]. Если пар находится в интенсивном движении, то эти кристаллы объединяются в упорядоченные первичные агрегаты, в которых кристаллы ориентированы относительно друг друга и стремятся создать определенную упаковку, зависящую от огранки кристаллов [3, 4]. Первичные агрегаты укрупняются за счет молекулярного роста входящих в них кристаллов и за счет присоединения новых кристаллов, а при встрече друг с другом образуют вторичные агрегаты. Вторичные агрегаты объединяются в третичные агрегаты и т.д. [5]. В агрегатах частично или полностью сохраняются границы между частицами, причем ширина пограничной зоны между кристаллами значительно меньше, чем между первичными агрегатами, а между последними намного меньше, чем между вторичными агрегатами и т.д. В результате этого тотчас после образования аэрозоля крупные его частицы приобретают многоуровневую иерархическую структуру. Данная структура формируется только вдали от равновесия при больших потоках вещества и энергии, а в процессе созревания аэрозоля разрушается с превращением агрегатов в монокристаллы. Поэтому иерархическую структуру следует считать диссипативной.

Цель данной работы – определить, в каких условиях аэрозоль может самоорганизоваться таким образом, чтобы морфологические свойства его иерархических уровней были самоподобными, т.е. аэрозоль стал бы фракталоподобным.

**МОДЕЛЬ САМОПОДОБИЯ УРОВНЕЙ  
ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ**

Представим аэрозоль как совокупность молекул пара ( $k = 0$ ), изолированных кристаллов ( $k = 1$ ), первичных агрегатов ( $k = 2$ ), вторичных агрегатов ( $k = 3$ ) и т.д., находящихся в инертном газе. Состояние каждой частицы  $k$ -го вида определяется  $n_k$  параметрами, среди которых  $n_{k-1}$  размеров и параметров структуры входящих в нее частиц ( $k - 1$ -го вида) и  $n_{sk}$  дополнительных параметров, характеризующих взаимное расположение частиц и состояние границ между ними. Частицы каждого вида распределены по состояниям в соответствии с функцией распределения

$$\varphi_k(\Phi_j, t) \equiv \frac{\partial^{n_k} N_k}{\partial \Phi_1 \dots \partial \Phi_{n_{sk}}}, \quad (1)$$

где  $N_k$  – число частиц, у которых параметры состояния меньше  $\Phi_j$ , в единице объема аэрозоля в момент  $t$ .

Иерархические уровни аэрозоля считаются самоподобными, если

$$\varphi_{k-1}(\Phi_j, t) = \frac{M_{k-1}}{M_k} \int_0^\infty \varphi_k(\Phi_j, t) d\Phi_{n_{sk}}, \quad (2)$$

где  $M_k$  – число частиц  $k$ -го уровня в единице объема аэрозоля, а интегрирование ведется только по дополнительным параметрам состояния частиц.

Чтобы выявить условия самоподобия, предположим, что присоединение мелких частиц к крупным можно рассматривать как непрерывный

процесс, аддитивный с дискретным объединением частиц соизмеримого размера. В этом случае, как следует из работы [6], изменение  $\varphi_k(\Phi_j, t)$  описывается уравнениями

$$-\frac{\partial \varphi_k}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n_k} \frac{\partial}{\partial \Phi_j} \left[ G_{kj} \varphi_k - \sum_{i=1}^{n_k} \frac{\partial}{\partial \Phi} (G_{kji} \varphi_k - \dots) \right] + \beta_k - \alpha_k \varphi_k, \quad (3)$$

$$\left[ G_{kj} \varphi_k - \sum_{i=1}^{n_k} \frac{\partial}{\partial \Phi_i} (G_{kji} \varphi_k - \dots) \right]_{\Phi_j \rightarrow 0} = J_k, \quad (4)$$

где  $G_{kj}$  и  $G_{kji}$  – скорость направленного изменения  $\Phi_j$  и коэффициент ее флуктуации вследствие присоединения или отрыва значительно более мелких частиц от крупных,  $\beta_k$  и  $\alpha_k$  – интенсивность образования частиц в данном состоянии и их перехода в другие состояния вследствие взаимодействия частиц соизмеримого размера,  $J_k$  – скорость зарождения частиц  $k$ -го вида.

Величины  $G_{kj}$  и  $G_{kji}$ , согласно [7], могут быть представлены в виде

$$G_{kj} = \sum_{L=1}^{k-1} (\omega_L - \gamma_L) h_{Lj}, \quad (5)$$

$$G_{kji} = (1/2) \sum_{L=1}^{k-1} (\omega_L + \nu_L) h_{Lj}^2,$$

при

$$\omega_L = \int_0^{\Phi_j^0} (\gamma_L / A_L) \varphi_L(\Phi_j, t) d\Phi_j, \quad (6)$$

где  $\omega_L$  и  $\nu_L$  – частоты присоединения и отрыва частиц  $L$ -го вида от частиц  $k$ -го вида,  $h_{Lj}$  – среднее изменение  $\Phi_j$  в результате присоединения или отрыва одной частицы  $L$ -го вида,  $\gamma_L$  – частота присоединения частиц вида  $L$ , находящихся в среде в концентрации  $A_L$ , к частице  $k$ -го вида,  $\Phi_j^0$  – верхний предел значений  $\Phi_j$ , не противоречащих условию непрерывности укрупнения частиц. Зарождение частиц вида  $k$  является результатом парных столкновений частиц вида  $(k-1)$  и влияния примесей, т.е.

$$J_k = A_{k-1}^{-2} \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \gamma_{k-1} \varphi_{k-1}(\Phi_j, t) \times \varphi_{k-1}(\Phi_i, t) d\Phi_i d\Phi_j + M_k^0 \delta(t), \quad (7)$$

где  $M_k^0$  – концентрация примесных частиц, выступающих в качестве зародышей,  $\delta(t)$  – функция Дирака.

В формуле (7) первое слагаемое характеризует спонтанное, а второе – принудительное зарождение. Согласно соотношениям (5)–(7), для подобия уровней необходимо, чтобы были подобны функции  $\gamma_k(\Phi_j, \Phi_i)$ . Однако у кристаллов, имеющих полиэдрическую форму с молекулярным рельефом на гранях, частоты присоединения иначе зависят от  $\Phi_j$ , чем у агрегатов, имеющих макроскопический рельеф. Поэтому допустить подобие функций  $\gamma_1(\Phi_j, \Phi_i)$  и  $\gamma_2(\Phi_j, \Phi_i)$  можно лишь в грубом приближении. Подобие же функции  $\gamma_2(\Phi_j, \Phi_i)$  и  $\gamma_3(\Phi_j, \Phi_i)$  более вероятно. Функции  $G_{kj}(\Phi_j, \Phi_i)$  и  $G_{kji}(\Phi_j, \Phi_i)$  могут быть подобны, если укрупнение частиц вида  $k$  происходит в основном за счет присоединения частиц вида  $(k-1)$ . В противном случае в суммы (5) при различных  $k$  будет входить разное число соизмеримых членов, что исключит подобие. Анализ системы уравнений (3)–(7) показал, что преобладание одного члена в суммах (5) возможно при выполнении условия

$$G_{k-1,j}^3 J_{k-1} \gg G_{kj} J_k. \quad (8)$$

При условии (8) процесс протекает стадийно. На первой стадии доминируют зарождение и рост кристаллов, а агрегация не проявляется в заметной степени вследствие малой вероятности столкновений и соединения кристаллов при столкновениях. К концу первой стадии снимается основная часть пересыщения пара, и скорость  $G_{1j}$  снижается настолько, что размер и форма кристаллов на второй и третьей стадиях практически не меняются. На второй стадии в системе преобладают образование и рост первичных агрегатов. Вследствие условия (8) на этой стадии в системе практически нет вторичных или более сложных агрегатов. На третьей стадии в системе формируются третичные агрегаты и т.д. В течение основного времени каждой из этих стадий выполняется соотношение

$$\sum_{j=1}^{n_k} \frac{\partial}{\partial \Phi_j} \left[ G_{kj} \varphi_k - \sum_{i=1}^{n_k} \frac{\partial}{\partial \Phi_i} (G_{kji} \varphi_k \dots) \right] \gg \beta_k - \alpha_k \varphi_k. \quad (9)$$

Лишь в конце стадии условие (9) нарушается, но это уже мало влияет на функцию  $\varphi_k(\Phi_j, t)$ , которая формируется за основное время данной стадии. Вследствие условия (9) функции  $\varphi_k(\Phi_j, t)$  теряют зависимость от функций  $\beta_k(\Phi_j, \Phi_i, \varphi_k)$  и  $\alpha_k(\Phi_j, \Phi_i, \varphi_k)$ , которые не обладают свойством подобия из-за нелинейного действия масштабного фактора.

Таким образом, самоподобия уровней системы можно ожидать при таких параметрах элементарных процессов в аэрозоле, при которых выполняются условия (8) и (9). Справедливость этого вывода подтверждена экспериментально на примере аэрозоля CsI, который может образоваться при авариях на АЭС и потому тщательно изучается [8, 9], а также смешанного аэрозоля CsI + NH<sub>4</sub>Cl.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении опытов аэрозоль CsI получали по методике [9] в специальном закрытом реакторе (рис. 1) путем быстрого испарения кристаллов CsI с нагретого (1300 К) источника в непрерывно перемешиваемую газовую среду (Ar), имеющую температуру от 298 до 426 К. Смешанные аэрозоли CsI и NH<sub>4</sub>Cl готовили путем одновременного испарения CsI и водных растворов NH<sub>3</sub> и HCl в непрерывно перемешиваемую газовую среду [5]. Через 180 с после начала синтеза в реактор вводили медную сетку с формваровой пленкой и стеклянные пластины, которые служили коллекторами для частиц аэрозоля. Через 60 мин после этого коллекторы переносили из реактора в бюксы, где хранили в сухом воздухе до электронно-микроскопического анализа. Анализ налета на формваровой пленке проводили на просвечивающем микроскопе (ТЭМ) JEM-100 В с разрешением 0.5 нм по частицам CsI и 0.8 нм по частицам NH<sub>4</sub>Cl. Налет на стеклянных пластинах изучали в растровом микроскопе (РЭМ) Хитачи-205 S. Разрешение в РЭМ было одинаковым для частиц CsI и NH<sub>4</sub>Cl и равным 0.4 мкм.

Был проведен также расчет конвективного движения газа, тепло- и массопереноса в реакторе в условиях синтеза аэрозолей. Расчеты и наблюдения показали, что тотчас после начала синтеза по оси реактора возник интенсивный восходящий поток газа, нагреваемого источником. Этот поток развивался в постепенно затухающий тороидный вихрь. Аэрозоль формировался в основном в восходящем потоке и далее разносился нисходящими струями по объему реактора. В верхней части восходящего потока аэрозоль представлял собой облако частиц, собранных во флоккулы размером 20–150 мкм. При сближении с коллектором флоккулы садились на его поверхность, оставляя на ней хорошо различимый след (рис. 2). В пределах каждого следа были обнаружены частицы нескольких видов, а именно: нанокристаллы размером 0.5–20 нм (рис. 3), субмикрочастицы размером 20–500 нм (рис. 3) и микрочастицы размером более 0.5 мкм. Каждая частица представлялась в микроскопе как плотное тело, имеющее четкую границу, в

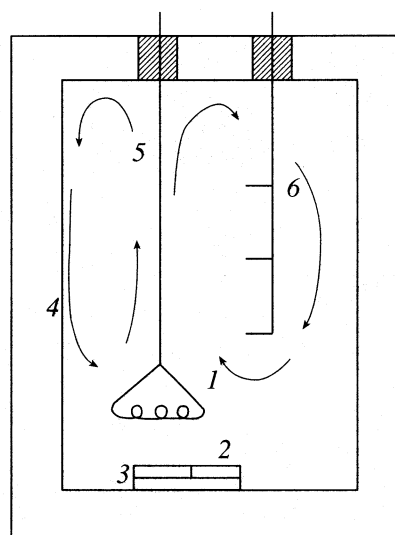


Рис. 1. Схема реактора синтеза аэрозолей: 1 – спираль, на которую нанесены кристаллы CsI; 2 – кюветы с водными растворами NH<sub>3</sub> и HCl; 3 – нагреватель кювет; 4 – термостат; 5 – токопроводящий держатель спирали; 6 – коллектор.

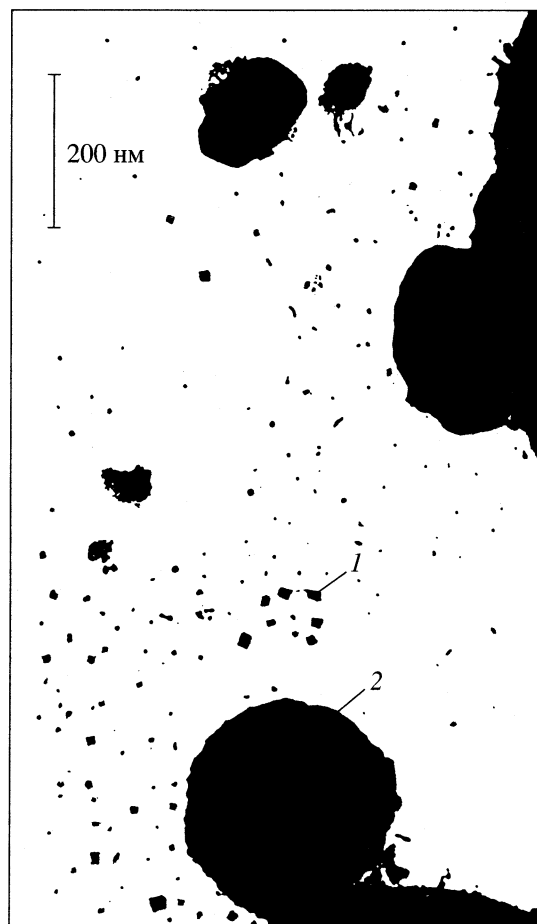


Рис. 2. Изображение налета CsI в ТЭМ. Синтез при 313 К; 1 – нанокристаллы, 2 – субмикрочастицы.

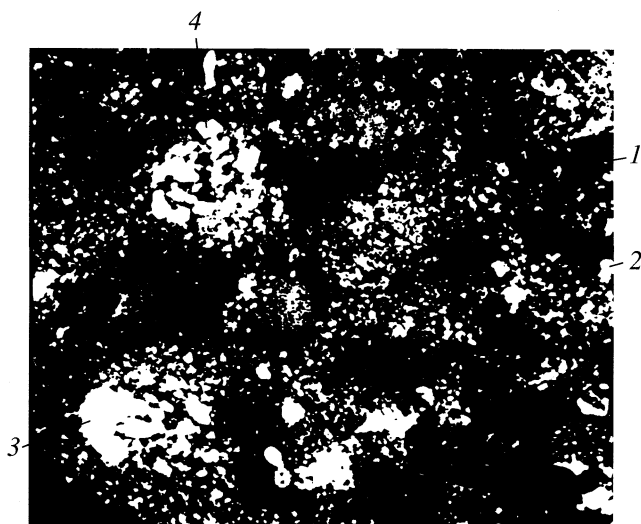


Рис. 3. Изображение налета CsI в РЭМ. Синтез при 313 К; 1 – субмикрочастицы, 2 – микрочастица, 3 – макрочастица, 4 – флокула.

то время как следы флокул были видны как совокупность сближенных, но разобценных плотных тел.

В смешанных аэрозолях были обнаружены нанокристаллы двух видов. Первые давали высокий дифракционный контраст и были устойчивы в электронном пучке микроскопа, а вторые давали низкий контраст и испарялись в пучке. Ранее было показано, что устойчивые частицы имеют состав CsI, а неустойчивые –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , причем скорость испарения частиц  $\text{NH}_4\text{Cl}$  резко увеличивается с возрастанием их размера: наночастицы заметно уменьшают размер только после 10 с экспозиции в пучке, а микрочастицы испаряются со скоростью 35 нм/с [4]. Это дало возможность измерить размеры нанокристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при кратковременном экспонировании и изучить внутреннее строение микрочастиц, содержащих  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при длительном экспонировании в ТЭМ.

Наблюдения показали, что в аэрозоле CsI все субмикро- и микрочастицы имели форму и рельеф, характерные для агрегатов нанокристаллов и агрегатов субмикрочастиц соответственно (рис. 3). В смешанном аэрозоле субмикрочастицы состояли только из нанокристаллов CsI или были смесью нанокристаллов CsI и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , что было непосредственно видно при их испарении в пучке. Размеры нанокристаллов CsI в объеме субмикрочастиц были такими же как изолированных нанокристаллов CsI. Микрочастицы в смешанном аэрозоле содержали субмикрочастицы CsI и смешанные субмикрочастицы CsI +  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

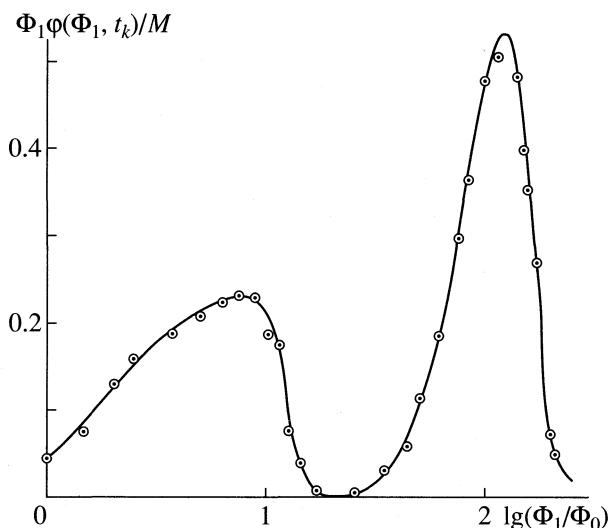


Рис. 4. Распределение нанокристаллов и агрегатов CsI по размеру в интервале от 0.8 до 200 нм. Синтез при 313 К, размеры нормированы на  $\Phi_0 = 0.8$  нм,  $M$  – число измеренных частиц.

Определение числа частиц всех видов в следах флокул и между ними показало, что доля частиц вне следов флокул не превышала 0.1. Доля изолированных нанокристаллов во флокулах

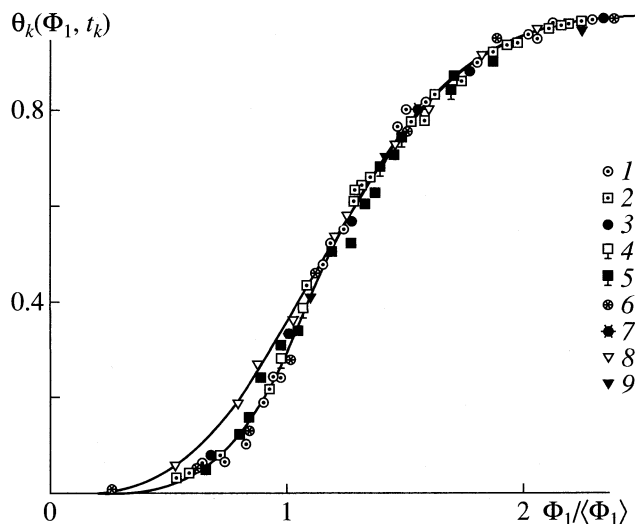


Рис. 5. Интегральные функции распределения частиц первой формы по размеру при 298 К. Системы CsI– $\text{NH}_4\text{Cl}$ -пар (1–7) и CsI-пар (8, 9): 1 – изолированные нанокристаллы CsI, 2 – изолированные нанокристаллы  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3 – нанокристаллы CsI в объеме агрегатов, 4, 8 – изолированные субмикрочастицы, 5, 9 – субмикрочастицы CsI в объеме агрегатов, 6 – микрочастицы в составе макрочастиц, 7 – изолированные микрочастицы. Сплошная линия – результаты решения уравнения (10) при  $J_k = M_k^0 \delta(t)$ ,  $M_k^0 = \text{const}$  и значениях  $A_k$  и  $P_k$ , приведенных в табл. 1 и 2.



**Таблица 1.** Параметры распределения частиц CsI по размеру

$T, K$	Форма	$K$	$B$	$\langle \Phi_1 \rangle, \text{нм}$	$A_k, \text{нм}$	$P_k, \text{нм}$
298	II	1	1	$4.4 \pm 0.2$	10.6	0.42
313	II	1	1	$4.2 \pm 0.2$	10.5	0.42
426	II	1	1	$9.4 \pm 0.2$	24	0.42
298	I	2	1	$300 \pm 10$	280	34
298	I	2	2	$310 \pm 20$	290	33
313	I	2	1	$260 \pm 10$	260	35
313	I	2	2	$280 \pm 10$	280	35
426	I	2	1	$340 \pm 10$	260	35
426	I	2	2	$320 \pm 20$	250	35

**Таблица 2.** Параметры распределения частиц по размеру в системе CsI-NH<sub>4</sub>Cl-пар при 298 K

Состав	Форма	$K$	$B$	$\langle \Phi_1 \rangle, \text{нм}$	$A_k, \text{нм}$	$P_k, \text{нм}$
CsI	I	1	1	$3.8 \pm 0.2$	3.6	0.21
CsI	I	1	2	$3.8 \pm 0.3$	3.6	0.21
NH <sub>4</sub> Cl	I	1	1	$9.3 \pm 0.3$	8.2	1.13
CsI	I	2	1	$63 \pm 2$	52.8	11.1
CsI	I	2	2	$57 \pm 3$	50.0	11.0
CsI + NH <sub>4</sub> Cl (426 K)	II	3	1	$(1.25 \pm 0.05) \times 10^3$	$3 \times 10^3$	300
	II	3	2	$(1.30 \pm 0.05) \times 10^3$	$3 \times 10^3$	300

была равна  $2 \times 10^{-3}$  от общего числа нанокристаллов, а доля изолированных субмикрочастиц – менее  $10^{-5}$  от их общего числа во флоккулах. Доля микрочастиц была значительно меньшей. Суммарная функция распределения частиц по размеру

$$\varphi(\Phi_1, t_k) = \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} d\Phi_2 \dots \int_0^{\infty} \varphi_k(\Phi_j, t) d\Phi_{n_k}$$

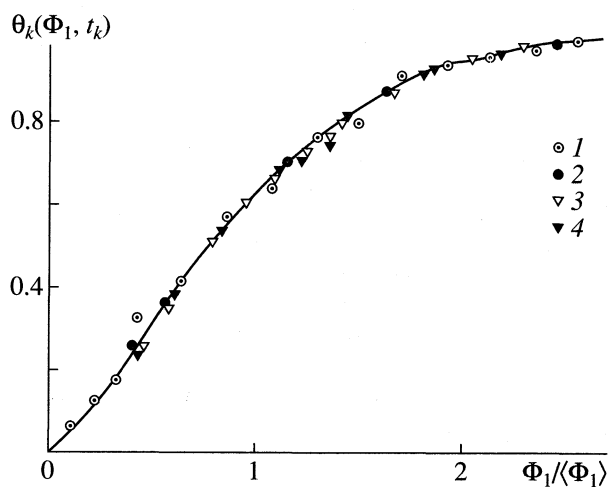
была полимодальной (рис. 4). Здесь  $\Phi_1$  – длина ребра квадрата, площадь которого равна площади проекции частицы на поле зрения,  $t_k$  – интервал от начала испарения веществ до момента извлечения коллектора из реактора. Интегральные функции распределения частиц по размерам

$$\theta_k(\Phi_1) = \int_0^{\Phi_1} d\Phi_1 \dots \int_0^{\infty} \varphi_k(\Phi_j, t) d\Phi_{n_k}$$

приведены на рис. 5 и 6. Средние значения  $\langle \Phi_1 \rangle$  размеров в момент  $t_k$  даны в табл. 1 и 2, где  $B = 1$  для изолированных частиц и  $B = 2$  для частиц в объеме агрегатов. Как видно, функции  $\theta_k(\Phi_1)$  имели одну из двух форм: форма I представлена на рис. 5, а форма II – на рис. 6.

Приведенные данные являются результатами суммирования измерений 4–5 образцов налета каждого аэрозоля, полученных в одинаковых ус-

ловиях. На каждом образце измерялись размеры  $10^3$  частиц каждого вида. Функция распределения у всех образцов имела одинаковый вид, но параметры отличались на 8–20%.



**Рис. 6.** Интегральные функции распределения частиц второй формы. Система CsI-NH<sub>4</sub>Cl-пар при 426 K: 1 – изолированные субмикрочастицы, 2 – субмикрочастицы в объеме микрочастиц. Система CsI-пар при 298 K: 3 – изолированные нанокристаллы, 4 – нанокристаллы в объеме субмикрочастиц. Сплошная линия – результат решения уравнения (10) при условиях (12) и постоянстве суммарного числа частиц  $k$ -го вида, изолированных и вошедших в состав частиц  $(k + 1)$ -го вида.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные аэрозоли были неоднородными вплоть до момента внесения коллектора в реактор. Это проявлялось в различии параметров функций  $\theta(\Phi_1, t_k)$  у образцов аэрозоля, полученных в одинаковых условиях. Однако неоднородность аэрозоля была незначительной, так что различие параметров не превышало 20%. Поэтому функции распределения, приведенные на рис. 4, характеризуют аэрозоль в целом, а не случайно выбранную его часть. Все полученные распределения частиц (как в форме I, так и в форме II) являются решением уравнения

$$-\frac{\partial \phi_k}{\partial t} = G_{k1} \frac{\partial}{\partial \Phi_1} \left( \phi_k - P_k \frac{\partial \phi_k}{\partial \Phi_1} \right) \quad (10)$$

при значениях  $P_k$ , приведенных в табл. 1 и 2. Если уравнение (10) решать совместно с уравнениями (5)–(7), вводя в них величину

$$A_k = \int_0^{t_k} G_{k1} dt$$

и приняв, что

$$M_k^0 \gg 0 \text{ и } \gamma_{k-1} \rightarrow 0, \quad (11)$$

то решение приведет к форме I при значениях  $A_k$ , указанных в табл. 1, 2. Если же в уравнение (10) ввести величину

$$A_k = [G_{k1}^0 M_{k-1} / (J_k^0 M_0)^{1/4}]$$

и вместо уравнений (11) использовать соотношения

$$M_k^0 = 0 \text{ и } \gamma_k \neq \gamma(\Phi_1) \gg 0, \quad (12)$$

то при обычных условиях сохранения числа частиц [10] решение даст форму II, отражающую влияние скоростей зарождения  $J_k^0$  и укрупнения  $G_k^0$  частиц в начале  $k$ -й стадии, концентрации  $M_{k-1}$  частиц вида  $(k-1)$  в конце  $(k-1)$ -й стадии и числа  $M_0$  частиц  $(k-1)$ -го вида в единице объема частиц  $k$ -го вида.

Это означает, что в аэрозоле, где наблюдалась форма I, реализовалось условие (11), т.е. имело место принудительное зарождение частиц  $k$ -го вида на примесных частицах. Там же, где появлялась II форма, имело место спонтанное зарождение в результате парных столкновений частиц  $(k-1)$ -го

вида с особенностями, которые отражают условия (12).

Приведенные факты указывают на то, что все уровни иерархической структуры исследованных аэрозолей кинетически подобны: их формирование описывалось одним и тем же уравнением (10). При этом первый и второй уровни аэрозоля CsI + NH<sub>4</sub>Cl при 298 К были и морфологически самоподобны: функции  $\theta_k(\Phi_j, t_k)$  каждого из них имели первую форму. Такое же морфологическое самоподобие ранее наблюдали в системе CsI–NH<sub>4</sub>Br–пар [5]. В системе CsI–пар самоподобия не наблюдалось: независимо от температуры у первого уровня функция распределения имела форму II, а у второго – форму I (рис. 5, табл. 1, 2).

Как видно на рис. 4 и 5, распределение  $\phi_k(\Phi_1, t_k)$  у изолированных частиц такое же, как у частиц  $k$ -го вида, входящих в состав агрегатов. Это означает, что во время и после перехода любой частицы в агрегат она практически не меняла размера. Расчеты показали, что данное условие может быть выполнено, если реализуются соотношения (8) и (9). Таким образом, в системах CsI–пар и CsI–NH<sub>4</sub>Cl–пар наблюдалось полное кинетическое подобие и частичное морфологическое самоподобие уровней, обусловленное выполнением условий (8) и (9). Однако самоподобие не препятствует морфологическому многообразию, которое представлено на рис. 2 и 3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams M.M.R., Loyalka S.K. *Aerosol Science. Theory and Practice*. Oxford: Pergamon Press, 1991.
2. Buckle E.R. // *J. Aerosol Sci.* 1991. V. 22. № 2. P. 135.
3. Hazzati A.M., Peters L.K. // *Ibid.* 1980. V. 11. № 1. P. 77.
4. Михеев Н.Б., Мелихов И.В., Каменская А.Н. и др. // *Радиохимия*. 1997. Т. 39. № 6. С. 523.
5. Мелихов И.В., Михеев Н.Б., Каменская А.Н. и др. // *Коллоидн. журн.* 1997. Т. 59. № 6. С. 780.
6. Мелихов И.В. // *Журн. физ. химии*. 1989. Т. 63. № 2. С. 476.
7. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. *Методы физико-химической кинетики*. М.: Химия, 1972.
8. Albrecht H. // *Radiochim. Acta*. 1987. V. 41. № 1. P. 133.
9. Mikheev N.B., Kulyukhin S.A., Kamenskaya A.N., Rumter I.A. // *New Trends in Nuclear System Thermohydraulics*. Pisa: Univ of Pisa, 1994. V. 2. P. 169.
10. Мелихов И.В., Берлинер Л.Б. // *Теор. основы хим. технологии*. 1985. Т. 19. № 2. С. 158.

УДК 539.196.3:548.737

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА МЕЗОМОРФИЗМ  
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 1999 г. З. М. Мулдахметов, М. Е. Агельменев, Е. С. Советов

Центрально-Казахстанское отделение Академии наук Республики Казахстан,  
Институт органического синтеза и углехимии, Караганда

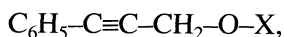
Поступила в редакцию 19.10.98 г.

Исследовано влияние различных функциональных групп на значения температур переходов и величину анизотропии жидких кристаллов на основе ацетиленовых соединений. Показано, что изменения этих величин определяются как стерическими факторами, так и полярностью, вносимой функциональными группами.

Установление закономерностей между структурой и мезогенностью, предсказание температур переходов жидких кристаллов (ЖК) стимулируется прежде всего потребностью техники в ЖК-материалах. Первым требованием к таким материалам является наличие мезофазы в широком температурном интервале, включающем комнатную температуру. Они обычно представляют собой композиции от 5–6 до 15–20 различных ЖК-молекул [1]. Однако сами индивидуальные соединения редко имеют температуру плавления ниже 40°C. Поэтому задача получения веществ с более низкой температурой плавления и широким температурным интервалом существования мезофазы остается актуальной.

В этом плане является перспективным улучшение свойств нового класса жидких кристаллов на базе ацетиленовых соединений [2, 3], которые в отличие от толанов обладают большой гибкостью остова, позволяя большую вариацию их свойств.

В связи с вышеупомянутым целью настоящей работы явилось исследование зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), термостабильности ( $T_{пр}$ , температура просветления), температуры плавления ( $T_{пл}$ ) от структуры, которая варьировалась путем присоединения в пара-положении различных функциональных групп:



где X =  $C_6H_5-CH_3$  (ЖК1),  $C_6H_5-C(CH_3)_3$  (ЖК2),  $C_6H_5-OCH_3$  (ЖК3), нафталиновое кольцо (ЖК4),  $C_6H_5-NO_2$  (ЖК5).

Подобный выбор позволяет рассматривать влияние таких факторов, как полярность (ЖК 3 и 5), разветвленность молекул (ЖК 1–4), на исследуемые характеристики. Структурные формулы были подтверждены ЯМР- и ИК-измерениями [2].

Ориентация молекул планарно достигалась механическим натиранием медной подложки, а

гомеотропно – посредством ее ионного травления. Поэтому в первом случае направление электрического поля было перпендикулярно длинной оси молекул ( $\epsilon_{\perp}$ ), а во втором – параллельно ( $\epsilon_{\parallel}$ ).

Температуры фазовых переходов исследовались с помощью поляризационного микроскопа с нагревательным столиком [2]. Измерения диэлектрической проницаемости осуществлялись на универсальном измерителе E7-11 (с точностью  $\pm 0.01$ ) при различных температурах. Для температурных исследований использовался регулятор температуры ВРТ-3, удерживающий промежуточную температуру с точностью  $\pm 0.5$  К. Плотность веществ измерялась с помощью пикнометра.

Значения дипольных моментов ( $\mu$ ) и средняя деформационная (электронная и атомная) поляризуемость ( $\gamma^E$ ) определялись из экспериментальных данных графически с использованием уравнения Клаузиуса–Мосотти [4]

$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = \\ = (4\pi\rho N_A/3M)(\langle\gamma^E\rangle + \mu_2/3k_B T), \quad (1)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\rho$  – плотность,  $M$  – молекулярная масса,  $N_A$  – число Авогадро.

Результаты поляризационно-микроскопических и электрофизических исследований представлены в таблице. Как видно из полученных данных, наличие атома кислорода в функциональной группе (ЖК3) существенно улучшает термостабильность ( $T_{пр}$ ) и интервал мезофазы по сравнению с неполярными заместителями (ЖК 1 и 2). Однако удлинение молекулы в случае ЖК3 и большая разветвленность у ЖК2 по сравнению с молекулой ЖК1 приводят к уменьшению абсолютной величины анизотропии диэлектрической проницаемости. Для этих молекул она уменьшается с увеличением температуры плавления и термостабильности, что, по-видимому, связано с тем фактом, что направление дипольного момен-

Электрофизические характеристики ЖК-молекул на основе ацетиленовых соединений

ЖК	$-\Delta\epsilon$	$\mu_{\parallel} \times 10^{29}$ , Кл м	$\mu_{\perp} \times 10^{29}$ , Кл м	$\gamma_{\parallel} \times 10^{39}$ , (Кл м <sup>2</sup> )/В	$\gamma_{\perp} \times 10^{39}$ , (Кл м <sup>2</sup> )/В	$T_{\text{пл}}$ , °С	$T_{\text{пр}}$ , °С	$\Delta T$ , °С
ЖК1	0.35	0.8	0.6	0.9	1.2	60	78	18
ЖК2	0.18	1.6	1.2	1.0	1.1	74	82	8
ЖК3	0.15	0.7	0.6	0.5	0.3	80	120	40
ЖК4	0.26	1.0	1.2	0.9	1.2	100	112	12
ЖК5	0.38	1.0	1.1	1.4	1.2	77	96	19

та всех рассматриваемых молекул перпендикулярно их длинной оси (вследствие отрицательного значения  $\Delta\epsilon$  [4]).

Как следует из таблицы, наличие нафталинового кольца увеличивает температуру плавления, что согласуется с данными по другим классам ЖК [5–7] и связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия.

Влияние на исследуемые параметры как полярной группы  $\text{NO}_2$  (ЖК5), так и неполярной  $\text{CH}_3$  в целом схоже по величине анизотропии диэлектрической проницаемости (0.38 и 0.35) с температурным интервалом (18 и 19°С). При этом абсолютные значения термостабильности и температуры плавления ЖК5 превышают таковые для

ЖК1. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что пространственное разветвление во многом определяет характер мезофазы, а наличие полярности усиливает величины этих характеристик.

Несомненно, вызывает интерес и тот факт, что при наличии таких факторов, как присутствие двух бензольных колец и атома кислорода, знак анизотропии диэлектрической проницаемости отрицателен.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сонин А.С. // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 1. С. 137.
2. Мулдахметов З.М., Агельменов М.Е., Бажиков К.Т., Шелкунов С.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 56. № 5/6. С. 729.
3. Мулдахметов З.М., Агельменов М.Е., Бажиков К.Т., Салькеева А. // Сб. тр. конф. "Научно-техн. прогресс – основа рыночной экономики". 26–27 июня, 1997 г. Караганда, Изд. КарГТУ. С. 427.
4. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 289 с.
5. Ковшев Е.И., Блинов Л.М., Титов В.В. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 5. С. 756.
6. де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982. 152 с.
7. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123:546.655'711'21

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Ce–Mn–O НА ВОЗДУХЕ

© 1999 г. Л. Б. Ведмидь\*, В. Ф. Балакирев\*,  
Е. Б. Горбунов\*\*, О. М. Федорова\*, Ю. В. Голиков\*

\*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

\*\*Уральский государственный университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 16.11.98 г.

На основе рентгенофазового анализа керамик  $\text{CeMnO}_n$ ,  $\text{Ce}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_m$  и  $\text{Mn}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_k$ , полученных на воздухе при 800, 1000, 1400°C и охлажденных различными способами, установлено, что в системе Ce–Mn–O на воздухе в субсолидусной области существуют только индивидуальные оксиды церия и марганца. Построены элементы диаграммы состояния системы Ce–Mn–O.

В настоящее время система Ce–Mn–O, как и Pr–Mn–O, в ряду систем RЗМ–Mn–O наименее исследована. Хотя в [1] и вычислены изменения термодинамических функций при образовании  $\text{CeMnO}_3$  из полупроцентных оксидов, а также температурные изменения теплоемкости этого вещества, но экспериментально это соединение (равно как и какие-либо иные химические соединения или твердые растворы в системе Ce–Mn–O) получено не было. Единственная известная авторам попытка синтеза химических соединений  $\text{CeMnO}_3$  и  $\text{CeMn}_2\text{O}_5$  была предпринята в [2, 3]. Ее неудача, однако, не может быть окончательным свидетельством невозможности существования указанных веществ в системе Ce–Mn–O. Дело в том, что в этих работах не удалось получить и соединения  $\text{PrMnO}_3$  и  $\text{PrMn}_2\text{O}_5$ . Между тем в [4] они не только синтезированы, но и проведен их физико-химический анализ при изменениях температуры и давления кислорода, а на этой основе построены P–T–x-диаграмма состояния системы Pr–Mn–O. Возможно, неудача авторов [2, 3] связана с недостаточным временем обжига при синтезе, которое составило 6 ч.

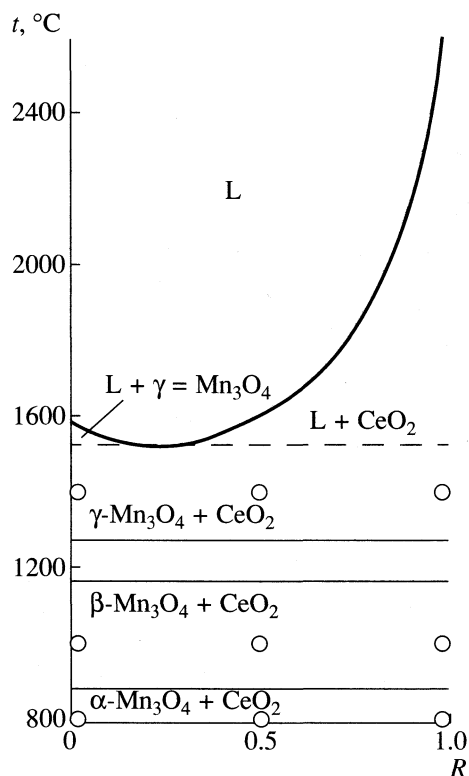
Принимая во внимание указанные факты, мы сочли бесполезным провести физико-химический анализ системы Ce–Mn–O и начала его исследования фазовых равновесий на воздухе.

Объектами синтеза были вещества составов  $\text{CeMnO}_3$  ( $R = N_{\text{Ce}}/(N_{\text{Ce}} + N_{\text{Mn}}) = 1/2$ ),  $\text{Ce}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  ( $R = 0.95$ ) и  $\text{Mn}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$  ( $R = 0.025$ ). Выбор первого из них вовсе не предполагал его получение. На воздухе это мало вероятно хотя бы из соображений соотношения формальных валентностей церия и марганца и величины фактора толерантности Гольдшмидта. Просто синтез оксида с соотношением Ce : Mn = 1 : 1 позволял выявить хотя бы некоторые, возможно, существующие в системе в задаваемых условиях фазы и, напротив, обосновать отсутствие таковых, если при данных

условиях в системе наблюдаются только индивидуальные оксиды. Два других вещества служили для ответа на вопрос о возможности взаимного легирования оксидов марганца и церия, что немаловажно для материаловедения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез осуществляли керамическим методом из оксидов  $\text{CeO}_2$  марки ЦеО-Д и  $\text{MnO}_2$  квалификации “ос. ч.”. Порошки оксидов перемешивали и измельчали в среде этилового спирта в течение 30 мин в планетарной мельнице FRITTSCH с контейнерами и шарами из оксида циркония. Смеси прессовали в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 2–3 мм под давлением 1 МПа. Обжиг проводили при 800, 1000 и  $1400 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 400 ч с промежуточным перетиранием и прессованием по описанной технологии через каждые 50 ч. Выбор температур обжига обусловлен равновесным существованием на воздухе трех оксидов марганца:  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  с температурой диссоциации  $883.6^\circ\text{C}$  [5],  $\beta\text{-}$  и  $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Температура равновесного сосуществования  $\beta\text{-}$  и  $\gamma\text{-}$ модификаций  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  по результатам прецизионных измерений составляет  $1172^\circ\text{C}$  [6]. В этой связи было важно установить возможности легирования оксидом церия каждого из указанных оксидов, а также равновесия вероятных новых фаз с каждым из них. Обжиг завершали охлаждением таблеток тремя способами: закалкой в воде, закалкой на воздухе в керамическом тигле и охлаждением с печью. Применение различных способов охлаждения обусловлено принципиальной возможностью фазовых превращений при охлаждении, зафиксированной в системах A–Mn–O ( $A = \text{Mg}, \text{Al}, 3d\text{-элемент}$ ) [7]. Помимо получаемых смесей такой же термообработке подвергали и таблетированные исходные оксиды. Полученные смеси и индивидуальные оксиды аттестованы



Элементы диаграммы состояния системы Ce–Mn–O на воздухе;  $R = N_{\text{Ce}} / (N_{\text{Ce}} + N_{\text{Mn}})$ ,  $N_i$  – мольная доля компонента  $i$ , L – жидкая фаза; точки – эксперимент; линия выше 1200°C – температура ликвидуса по данным [9], штриховая прямая – ориентировочное положение линии солидуса.

рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2.0 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все исследованные смеси состояли исключительно из индивидуальных оксида церия с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.5411$  (2) нм и оксидов марганца. При охлаждении от 800°C это  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  с параметром элементарной ячейки  $a = 0.9403$  (2) нм, а от 1000 и 1400°C –  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  с параметрами  $a = 0.8151$  (3) нм,  $c = 0.9450$  (3) нм. Такими же параметрами характеризуются и индивидуальные оксиды. Отсутствие  $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$  в охлажденных от 1400°C образцах не вызывает удивления, так как известно, что эта модификация превращается в  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  при сколь угодно высокой скорости охлаждения [7].

Таким образом, можно однозначно заключить, что на воздухе в субсолидусной области системы Ce–Mn–O отсутствует взаимная раствори-

мость оксидов церия и марганца и не образуются химические соединения и твердые растворы. Графически это отображается фазовой диаграммой, приведенной на рисунке. Координата состава на нем ( $R$ ) традиционна для подобного типа диаграмм [4, 7]. Обоснование ее выбора приведено в [8]. На рисунке нанесено также положение линии ликвидуса в системе [9]. С ее учетом вид диаграммы приобретает типичные черты эвтектической диаграммы состояния системы без взаимной растворимости компонентов. Поэтому мы наметили штрихами линию эвтектического превращения, тем самым вычленив фазовые области L + CeO<sub>2</sub> и L +  $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Значение эвтектической температуры, конечно же, нуждается в экспериментальном уточнении.

Остается открытым вопрос о возможности образования химических соединений и твердых растворов в системе Ce–Mn–O при иных давлениях кислорода, особенно в области температур и давлений, где могут сосуществовать оксиды CeO<sub>2-x</sub> и MnO. Что такая область имеется, следует из сопоставления диаграмм состояния систем Ce–O [10] и Mn–O [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33577а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harumi Yakokawa, Natsuko Sakai, Tatsuya Kawada, Masayuki Dokiya // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 3. P. 649.
2. Недилько С.А., Павлищук В.В., Ермакова М.Н. // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 10. С. 1044.
3. Недилько С.А., Павлищук В.В., Зырянова Н.П. // Там же. 1980. Т. 46. № 11. С. 1137.
4. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Petrov A.N. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 3. P. 229.
5. Schaefer Seth. C. // Rept. Invest. Bur. Mines. U.S. Dep. Inter. 1982. № 8704. 17 pp.
6. Elliott Y.E., Gleiser M. Thermochemistry for steel-making. V. 1. Reading Mass.: Addition-Westley, 1960. P. 269.
7. Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф. // Оксиды. Физико-химические свойства и технология. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. С. 41–53.
8. Drissens F.G.M., Rieck G.D. // Z. anorg. allg. Chem. 1967. B. 351. № 1–2. S. 48.
9. Wartenberg H., Eckhardt K. // Ibid. 1937. B. 232. № 1. S. 179.
10. Bevan D.J.M., Kordis J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. № 9. P. 1509.
11. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических оксидов. М.: Изд-во МГУ, 1974. 364 с.

УДК 628.16.094.9

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ  
И КОАГУЛЯЦИЮ СУЛЬФАТА БАРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

© 1999 г. Б. А. Баран

*Технологический университет Подолья, Хмельницкий*

Поступила в редакцию 28.05.98 г.

Исследовано влияние магнитного поля на скорость образования  $\text{BaSO}_4$  в сильноокислой среде. Показано, что магнитное поле практически не изменяет скорость мицеллообразования, но ускоряет коагуляцию образовавшегося коллоидного раствора.

В литературе приведено значительное количество экспериментальных данных о влиянии магнитного поля на воду и водные растворы – изменяется плотность, вязкость, электропроводность, растворимость и другие свойства водных систем [1]. В данной работе предпринята попытка выяснить влияние магнитного поля на коагуляцию суспензии  $\text{BaSO}_4$ , начиная с момента ее образования. Реакция между ионами  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в нейтральной среде проходит с большой скоростью. В сильноокислой среде образование суспензии  $\text{BaSO}_4$  замедляется, что позволяет следить за ходом реакции методом фототурбидиметрии. Оптимальные концентрации, подобранные экспериментально, были следующими:  $[\text{SO}_4^{2-}] - 5 \times 10^{-4}$  М,  $[\text{Ba}^{2+}] - 1 \times 10^{-2}$  М в 2М растворе  $\text{HCl}$ . Измерения проводились на фотоэлектроколориметре КФК-2 при  $20^\circ\text{C}$ . Ширина кюветы  $l = 50$  мм,  $\lambda = 490$  нм. Статистическая ошибка опыта  $\pm 7\%$ . Для опытов использовалось электромагнитное устройство с градиентом напряженности [2]. Напряженность составляющей магнитного поля, перпендикулярной потоку раствора, – 6 мТл. Соответствующие растворы циркулировали через это устройство с помощью дозатора А-2 со скоростью 50 мл/мин.

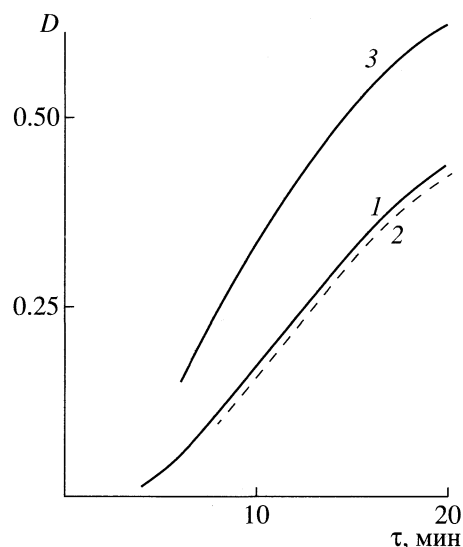
Результаты опыта показывают (рисунок, кривые 1 и 2), что при предварительном омагничивании раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на протяжении 10 мин процесс мицеллообразования не изменяется в пределах ошибки опыта. Аналогичные результаты получены также при  $\lambda = 440$  нм и  $\lambda = 540$  нм.

Опыт по образованию  $\text{BaSO}_4$  был видеоизменен. Действию магнитного поля подвергался раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  после добавления к нему  $\text{BaCl}_2$ . Раствор циркулировал через магнитное устройство на протяжении 5 мин, после чего подвергался фотометрированию. Результаты опыта показывают (рис. 1, кривая 3), что в этом случае оптическая плотность раствора значительно возрастает. Фактически осуществлялось постепенное воздей-

ствие магнитного поля на уже сформированные зародыши кристаллов  $\text{BaSO}_4$ , что и привело к возрастанию скорости коагуляции раствора.

В работе [1] методом протонного магнитного резонанса показано, что под влиянием магнитного поля ассоциаты молекул воды разрушаются, молекулы становятся более подвижными. Увеличение подвижности молекул растворителя означает повышение его “структурной” температуры, а вместе с тем и теплоты гидратации ионов [3].

Поэтому можно предположить, что предварительное воздействие магнитного поля на исходные растворы не вызывает ускорения коагуляции образовавшихся коллоидных растворов. К подобному выводу пришли и авторы работы [4]. После магнитной обработки происходит уменьшение значений  $\xi$ -потенциала и коэффициента диффу-



Зависимости оптической плотности растворов  $\text{BaSO}_4$  от времени: 1 – обычный раствор, 2 – предварительно омагниченный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 3 – омагниченный раствор  $\text{BaSO}_4$ .

зии коллоидных частиц, а также уменьшение скорости быстрой коагуляции латекса. Это явление объясняется увеличением толщины граничного слоя жидкости на поверхности частиц в результате действия магнитного поля. Увеличение скорости коагуляции сформировавшихся коллоидных растворов под влиянием магнитного поля можно объяснить, используя прежний подход. Стабильность коллоидных растворов определяется величиной  $\xi$ -потенциала мицелл, который, в свою очередь, зависит от природы и концентрации противоионов. Гидратирующая способность заряженных частиц (ионов) определяется отношением их заряда к радиусу ( $z/r$ ). Это означает, что вследствие действия магнитного поля противо-

ионы гидратируются в большей мере, чем большее по размерам ядро, что облегчает слипание частиц (коагуляцию).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Класен В.И.* Омагничивание водных систем. М.: Химия, 1982. 296 с.
2. *Баран Б.А., Дроздовський В.Б.* // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. 1997. № 2. С. 179.
3. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.Н.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 351.
4. *Higashitani K., Iseri H., Okuhara K. et al.* // J. Colloid. Interface Sci. 1995. V. 172. № 2. P. 383.



УДК 543.8

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕГРЕВА ГИДРАТОВ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ДРУГИХ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

© 1999 г. В. А. Истомин

*Всероссийский научно-исследовательский институт газа, Московская область*

Поступила в редакцию 31.08.98 г.

Рассмотрены возможности получения метастабильных состояний льдов и газовых гидратов при температурах выше и ниже 0°C, интерпретируемые как сильноперегретые состояния водных кристаллических структур, покрытых термодинамически стабильными защитными оболочками.

В работе [1] детально обсуждался эффект самоконсервации газовых гидратов метана и природных газов в метастабильном состоянии, т.е. возможность длительного (на годы) сохранения при температурах ниже 271–270 К и атмосферном давлении массивных образцов гидрата (метана и природных газов), покрывающихся защитной пленкой льда. Для сравнения давление трехфазного равновесия “метан–лед–газовый гидрат” при 270 К составляет ~2.3 МПа. Важное требование реализации эффекта самоконсервации – отсутствие сублимации защитной пленки льда. В [1] специально не определялись толщина защитной пленки, а также особенности структуры льда, покрывающего метастабильный газогидрат. Можно предположить, что на начальной стадии поверхностного разложения образец гидрата покрывается тонким слоем метастабильного (аморфного или кубического) льда, который затем постепенно рекристаллизуется в обычный (гексагональный) лед. Таким образом, образуется как бы переходная зона от гидрата к слою гексагонального льда, возможно, через дополнительную прослойку метастабильной формы льда. Более того, сохраняется движущая сила для последующей рекристаллизации льда в гидрат (так как химический потенциал воды в клатратном гидрате оказывается несколько ниже, чем во льду [1]) посредством медленной диффузии включенных молекул газа в газовом гидрате к границе раздела гидрат–лед. Тем самым реализуется до некоторой степени стабилизированная структура защитной оболочки, что и приводит к резкому замедлению процесса разложения газогидрата, вплоть до его практически полного прекращения (остается механизм медленного разложения, связанный с диффузией газа через слой – оболочку льда); метастабильное состояние таким образом самоконсервируется. Разумеется, предположения относительно структуры защитной оболочки “законсервированного” гидрата метана требуют специальной экспериментальной проверки совре-

менными инструментальными методами, а также детальным моделированием кинетики начальной стадии поверхностного разложения газового гидрата методами молекулярной динамики (МД).

Для дальнейшего обсуждения важно отметить, что эффект самоконсервации можно интерпретировать и как реализацию метастабильного состояния газового гидрата в значительно перегретом состоянии, защищенного от поверхностного разложения (“плавления”) слоем льда. Как известно, при 0.1 МПа (1 атм) гидрат метана образуется из льда и газообразного метана при 193 К (см. [1, с. 32]). Следовательно, самоконсервация гидрата метана при ~271 К – это реализация метастабильного состояния гидрата, перегретого на 78 К.

При такой интерпретации эффекта самоконсервации газового гидрата представляется естественным и в каком-то смысле обратный эффект, т.е. реализация метастабильного состояния обычного гексагонального льда, защищенного слоем газового гидрата: здесь рассматриваются температуры, превышающие 273 К (т.е. когда наиболее стабильной фазой при низком давлении является жидкая вода). Таким образом, представляется вполне возможным перегретое состояние кристалла льда, покрытого пленкой (оболочкой) газового гидрата и находящегося в атмосфере газа-гидратообразователя под относительно небольшим давлением, равным или несколько превышающим давление трехфазного равновесия “газ–вода–гидрат” (так, чтобы гидратная оболочка была термодинамически стабильна). Недавно подобные перегретые состояния гексагонального льда получены в США [2] при исследовании кинетики превращения льда в газовый гидрат в атмосфере метана при давлениях до ~30 МПа и температурах до ~290 К (метастабильное состояние льда в условиях этого эксперимента сохранялось, по крайней мере, в течение нескольких часов). Защитная оболочка газогидрата в некоторых случаях даже сама по себе способна активно по-

давлиять механизм поверхностного плавления льда [3], и тем самым в благоприятных ситуациях перегретое состояние гексагонального льда, по видимому, может сохраняться длительное время.

Такое перегретое состояние льда при  $T > 273$  К является внутренне равновесным и термодинамически устойчивым, но метастабильным по отношению к жидкой водной фазе. В зависимости от выбранного гидратообразователя перегрев гексагонального льда, покрытого слоем газового гидрата, может быть осуществлен вплоть до комнатных температур (см. обсуждение схем возможных экспериментов в [3, 4], где особое внимание обращается на разработку методики, обеспечивающей длительную стабилизацию перегретого состояния), в том числе и при достаточно низких давлениях – вплоть до атмосферного (давление зависит от выбираемого гидратообразователя). В соответствии с условиями термодинамической устойчивости льда  $I_h$  каких-либо строгих запретов нет и для его существования большего перегрева, разумеется, если полностью элиминирован механизм поверхностного плавления и каким-либо образом уменьшена вероятность реализации механизмов зарождения объемного плавления. По теоретическим оценкам [5, 6], температуры так называемого “однофазного” плавления при низких внешних давлениях – “колебательного” и “механического” плавления гексагонального льда – должны быть существенно выше 273 К.

Напомним, что явление внутреннего перегрева кристаллического тела как при наличии свободной поверхности, так и в матрицах другого материала достаточно хорошо известно, хотя исследовано до сих пор совершенно недостаточно. Так, в случае высоковязких расплавов, например кварца, были достигнуты весьма значительные величины перегревов – на десятки (иногда и сотни) градусов и на времена порядка десятков минут (см., например, публикации [7, 8] и ссылки в них). Отметим одну из первых отечественных работ относительно явления небольшого (на  $\sim 2^\circ\text{C}$ ) внутреннего перегрева оловянных стержней электрическим током, интенсивно обдуваемых воздухом для охлаждения их поверхности [9].

Обсуждалась в литературе и возможность перегрева внутреннего объема льда со свободной поверхностью, находящейся при  $\sim 273$  К. Так, в монографии [10] указывалось на наличие перегрева льда на доли градуса при нагревании образца фокусированным инфракрасным излучением. Перегрев фиксировался прямыми температурными измерениями и качественно подтверждался дендритной формой расплавленного участка. Авторы [11] опубликовали данные по перегреву льда микроволновым излучением на  $\sim 0.28$  К в течение 2 с. Температура нагрева определялась косвенным путем, а в качестве индикатора внутреннего плавления

служили фигурки Тиндаля. Следует особо обратить внимание на кратковременность реализации перегретого состояния льда указанными выше методами. Кроме того, в подобных экспериментах, строго говоря, не получается внутренне равновесная метастабильная фаза перегретого кристалла, поскольку в его объеме имеется, пусть и небольшой, но обязательно конечный градиент температуры. И только в последнее время стали появляться сообщения относительно как теоретической возможности, так и экспериментальной реализации более заметного перегрева льда – как объемного (3D-льда, покрытого защитной оболочкой [2]), так и эпитаксиального, на поверхности некоторых минералов (2D-льда). В частности, интерес вызывает недавняя публикация [12] по МД-моделированию на поверхности слюды пленочной воды, сохраняющей кристаллическую структуру – двумерную гексагональную сетку водородных связей – вплоть до комнатных температур (льдоподобные структуры на поверхности гидратированной слюды были обнаружены экспериментально в 1995 г. [13]).

Можно упомянуть еще и о гипотезе структурированной пленочной воды (предположительно, со структурой кубического льда) на поверхности белого олова, сохраняющейся вплоть до комнатных температур [14]. Эпитаксиальная структура воды на поверхности белого олова катализирует процесс перехода метастабильного белого олова в термодинамически более стабильную серую модификацию (объяснение эффекта оловянной чумы). Подчеркнем, что появившаяся в литературе образная терминология типа 2D-льда [12] в значительной степени условна, точнее следует говорить о наличии очень тонкой пленки (максимум в несколько мономолекулярных слоев) структурированной воды на изоморфной подложке с размытым “двумерным” фазовым переходом типа “твердое тело–жидкость” при температуре, значительно (на несколько десятков градусов) превышающей 273 К, и о возможности или невозможности некоторого перегрева такой пленки выше температуры этого фазового перехода.

Приведенная выше трактовка существенного и длительного перегрева объемного льда, покрытого оболочкой газового гидрата, как эффекта, в каком-то смысле обратного эффекту самоконсервации гидрата, переводит его в ряд достаточно очевидных. Однако в отличие от эффекта “самоконсервации” гидратов, когда пленка льда на поверхности гидрата возникает естественным образом (на начальной стадии разложения газогидрата), перегрев объемного льда следует называть эффектом “принудительной” консервации, поскольку газогидратная оболочка вокруг перегретого льда поддерживается (и восстанавливается при ее нарушении) некоторым специальным образом.

Сопоставление этих двух родственных явлений приводит к выводу и о возможности расширения эффекта консервации газовых гидратов [1] на область положительных (по Цельсию) температур, например о реализации метастабильного термодинамического состояния гидрата метана в области  $T > 293$  К при давлениях, существенно ниже давления трехфазного равновесия “газ–вода–гидрат”. Осуществить это можно, например, следующим образом. Покроем массивный образец гидрата метана защитным слоем, но не льда (так как лед в данном случае раплавится), а другого клатратного гидрата, термодинамически более стабильного, чем гидрат метана. Например, можно покрыть образец гидрата метана слоем гидратов газов  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $i-C_4H_{10}$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  и др., поместив его в камеру, заполненную указанными газами при соответствующем давлении и  $T > 273$  К. Это позволяет реализовать метастабильное (т.е. перегретое, по используемой в данной статье терминологии) состояние гидрата метана при положительных по Цельсию температурах. Например, можно говорить о консервации гидрата метана при  $\sim 283$  К и давлениях в несколько десятых мегапаскалей (тогда как равновесное давление гидратообразования метана при 283 К составляет  $\sim 7$  МПа). Не исключено, что рассматриваемая теоретическая возможность в перспективе будет иметь и значительный практический интерес, так как в последнее время в литературе активно дискутируется вопрос об экономической рентабельности транспорта природного газа в газогидратном состоянии с морских газовых месторождений.

В отличие от эффекта самоконсервации метана при отрицательных по Цельсию температурах, данный эффект следует назвать *эффектом “принудительной” консервации газогидрата при положительных (по Цельсию) температурах*, так как защитную пленку, предохраняющую от поверхностного разложения, приходится формировать специально, помещая образец гидрата метана в атмосферу другого газа гидратообразователя. Разновидность эффекта принудительной консервации газогидрата – размещение образца гидрата в жидком гидратообразователе, что позволяет исследовать этот эффект не только в области положительных температур, но даже и при атмосферном давлении.

Обсуждаемый эффект “принудительной консервации” газового гидрата может быть реализован также при отрицательных (по Цельсию) температурах. В частности, имеется в виду покрытие газового гидрата воздуха (а также кислорода, азота) слоем гидрата метана (этана, пропана, изобутана), который в свою очередь покрывается (самоконсервируется) слоем льда. Здесь следует указать на тот экспериментальный факт, что газовый гидрат воздуха, в отличие от гидрата метана, еще не “консервируется” льдом на очень длительное

время при температурах, близких к 273 К. Тем самым представляется целесообразным проведение экспериментальных исследований по расширению температурной области эффекта длительной консервации гидратов воздуха при  $T < 273$  К и атмосферном давлении.

Последние две теоретически возможные схемы перегретых состояний газогидратов, покрытых защитными оболочками других гидратов, можно назвать метастабильными “газогидратными бутербродами”.

Перечень эффектов “перегрева” водных кристаллических каркасов (льдов и газовых гидратов) с указанием степени изученности и дополнительными комментариями представлен в таблице. В таблицу включены и другие, не рассмотренные выше и пока что довольно абстрактные возможности реализации метастабильных состояний льдов и газовых гидратов.

Таким образом, у газогидратного процесса в последние годы обнаруживаются новые грани, иногда несколько неожиданные. Так, интересные аномалии на термограммах разложения гидрата отмечались нами [15] при изучении условий гидратообразования газовой смеси “метан–этан–пропан” в присутствии водного раствора метанола высоких концентраций. Появление дополнительного теплового эффекта интерпретировалось как наличие в основной массе гидрата кубической структуры II небольшой примеси метастабильного гидрата какой-то другой структуры. Метастабильные газогидратные фазы постоянно фиксируются (см. обзорную статью [16] специалистов Лаборатории клатратных соединений Института неорганической химии СО РАН) при исследовании фазовых диаграмм при сверхвысоких давлениях. Украинскими исследователями [17] в течение ряда лет проводится экспериментальное исследование “квазиморфной” фазы (мезофазы) метанового газогидрата – предположительно “жидкокристаллического” состояния водного раствора метана с небольшой примесью газогидрата (2–3 мас. %). В последние годы возможности реализации метастабильных состояний газовых гидратов при их получении из жидкой водной фазы расширились с появлением класса так называемых “кинетических” ингибиторов гидратообразования (см. обсуждение проблем предупреждения гидратообразования в технологических процессах в [18]). Рассматриваются кинетические особенности гидратообразования в присутствии небольших добавок водорастворимых полимеров, например поливинилпирролидона, а также сополимера винилкапролактама и винилпирролидона, позволяющих задержать процесс начала гидратообразования на десятки часов (индукционный период) при переохлаждении системы до  $\sim 10$  К. Это открывает новые пути для получения

## Перечень основных эффектов консервации метастабильных состояний водных кристаллических структур

Эффект	Степень изученности	Направления дальнейшего изучения
<b>Самоконсервация газогидрата</b> как возможность длительного хранения газовых гидратов при защитной оболочке льда без какого-либо давления газа-гидратообразователя	Эффект детально рассматривался несколькими группами исследователей: метан и природные газы [1, 22]; гидраты воздуха, замороженного в лет [19]; необычная стабильность клатратных гидратов азота, кислорода и др., т.е. “перегрев” этих гидратов, покрытых слоем льда при криогенных температурах [20]; замедленное разложение гидратов отмечалось также в калориметрическом эксперименте [1, с. 137]. Рассматривались геологические (метастабильная газогидратная компонента в многолетнемерзлых породах [1]) и технологические (транспорт природного газа в газогидратном состоянии [22]) приложения. В целом эффект изучен совершенно недостаточно.	Не вполне ясен механизм медленного разложения кристалликов гидратов воздуха, замороженных в лед (когда газогидрат получают из пузырьков воздуха во льду, прилагая необходимое давление на лед либо изучая образцы ядерного льда при бурении скважин в Антарктиде на станции “Восток”). Практически не исследована кинетика разложения гидратов при тех температурах, когда эффект консервации перестает действовать. Не вполне понятно, носит ли переход от состояния консервации к состоянию разложения плавный или же достаточно резкий характер (по типу спинодального распада). В этой связи, возможно, представляет интерес построение термомеханических моделей разложения, в некотором смысле аналогичных термодинамическим моделям спинодального распада жидких и твердых растворов.
<b>Самоконсервация при <math>T &lt; 273</math> К газового гидрата</b> , покрытого слоем другого гидрата, термодинамически более стабильного	Теоретические предположения.	Необходимо проведение экспериментальных исследований.
<b>Принудительная консервация гексагонального льда</b> , покрытого оболочкой газового гидрата, при $T > 273$ К	Первые сведения об экспериментальной реализации длительного (часы) перегрева льда при его превращении в гидрат метана по данным [2], а также теоретические предположения [3, 4] о расширении области реализации и длительности сохранения перегретого гексагонального льда. Перегрев достаточно толстой пленки льда, покрытого слоем газового гидрата, по всей вероятности, неоднократно имел место в СВЧ-лазерах, разрабатываемых в Московском радиотехническом институте по заданию ОАО “Газпром”. Разрабатываемая оригинальная модификация метода СВЧ-влагометрии принципиально позволяет фиксировать точки росы осушенного природного газа по водной фазе – воды, льда, гидратов [21].	Необходима постановка детальных экспериментальных исследований. Особо интересна кинетика объемного разложения перегретого льда. Интересно получить слой перегретого гексагонального льда между двумя слоями газового гидрата с целью длительной его консервации.
<b>Принудительная консервация (перегрев) метастабильного кубического льда</b> , покрытого оболочкой газового гидрата, при $T > 120$ К	Наши предложения с целью попытки расширения температурного диапазона существования метастабильного кубического льда.	Требуется постановка экспериментальных исследований.
<b>Принудительная консервация при <math>T &gt; 273</math> К газового гидрата</b> , покрытого слоем другого гидрата, термодинамически более стабильного	Теоретические предположения [3, 4]. Вероятность реализации подобного “перегрева” газового гидрата оценивается нами весьма высокой.	Необходимо проведение экспериментальных исследований. Возможны многочисленные практические приложения.

Таблица. (Окончание)

Эффект	Степень изученности	Направления дальнейшего изучения
<b>Попытка получения незаполненных (“пустых”) или почти пустых газогидратных кристаллических каркасов как метастабильных фаз льда низкого давления при криогенных температурах</b>	Сугубо гипотетические схемы экспериментов их получения через метастабильный кубический лед и аморфную фазу льда. Имеются теоретические оценки температур термодинамической (механическое “плавление”) и динамической устойчивости (колебательного “плавления”) гипотетического незаполненного гидрата кубической структуры I и его дестабилизации внешним давлением, а также гексагонального и кубического льдов [5, 6]. Нами рассчитывались условия гипотетических метастабильных трехфазных равновесий “метан–кубический лед–газовый гидрат”, “метан–переохлажденная вода–газовый гидрат”, “метан–аморфный лед–газовый гидрат” с оценкой степеней заполнения газогидратных полостей молекулами газов.	В литературе обсуждались гипотетическая возможность реализации клатратных структур при кристаллизации сильно переохлажденной воды в газогидратную фазу при низком давлении газа-гидратообразователя и их гипотетическая “практическая реализация” в перистых облаках при давлениях ниже давления трехфазного равновесия “газ–лед–гидрат”. Теоретические оценки показывают, что если в подобных условиях газогидраты образуются (что, разумеется, сомнительно), то степени заполнения газогидратных полостей должны быть малы (этот вывод справедлив только в случае традиционных моделей газогидратной фазы типа Ван-дер-Ваальса–Платтеу и Баррера–Стюарта, см. обсуждение в [1]).

метастабильных состояний и целенаправленного влияния на морфологию образующихся кристаллов гидратов.

На наш взгляд, изучение метастабильных состояний начинает занимать центральное положение в общей проблеме физикохимии газовых гидратов и постепенно вырисовываются некоторые контуры их практического использования. Цель данного дискуссионного сообщения – привлечь внимание специалистов и стимулировать постановку новых экспериментальных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Истомин В.А., Якушев В.С.* Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
2. *Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B.* // *Science*. 1996. V. 273. P. 1843.
3. *Истомин В.А.* // Перспективы выявления и освоения месторождений газа, конденсата и нефти на шельфе морей России. М.: ВНИИГаз, 1998. С. 131–140.
4. *Истомин В.А.* // Газовая пром-сть. 1998. № 8. С. 52.
5. *Шпаков В.П.* Модельное описание свойств сложных кристаллических структур на примере ВТСП купратов, фуллеритов и льдов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1996. 20 с.
6. *Белослудов В.Р., Шпаков В.П., Tse J., Kvamme B.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1998. Т. 6. № 1. С. 75.
7. *Убеллоде А.Р.* Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
8. *Карасевский А.И., Любашенко В.В.* // *Расплавы*. 1997. № 4. С. 51.
9. *Хайкин С.Э., Бене И.П.* // Докл. АН СССР. 1939. Т. 2. № 1. С. 31.
10. *Чалмерс Б.* Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. 288 с.
11. *Kass M., Magun S.* // *Z. Krist.* 1961. V. 116. № 316. S. 354.
12. *Odelius M., Bernasconi M., Parrinello M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. № 14. P. 2855.
13. *Hu J., Xiao X.-D., Ogletree D.F., Salmeron M.* // *Surf. Sci.* 1995. V. 344. P. 221.
14. *Стыркас А.Д.* // *Природа*. 1996. № 11. С. 33.
15. *Ступин Д.Ю., Селезнев А.П., Истомин В.А.* // *Техника и технология переработки газа и конденсата*. М.: ВНИИГаз, 1990. С. 68–79.
16. *Родионова Т.В., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1998. Т. 6. № 1. С. 51.
17. *Прохоров А.Ю., Сухаревский Б.Я., Васюков В.Н., Леонтьева А.В.* // *Журн. структур. химии*. 1998. Т. 39. № 1. С. 93.
18. *Истомин В.А.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1998. Т. 6. № 1. С. 83.
19. *Uchida T., Hondoh T., Mae S. et al.* // *Physics and Chemistry of Ice* / Ed. by N. Maeno, T. Hondoh. Sapporo: Hokkaido univ. Press, 1992. P. 121–125.
20. *Hallbrucker A., Mayer E.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1990. V. 86. № 22. P. 3785.
21. *Москалев И.Н., Кориткин И.П., Айзатуллин А.А. и др.* Влагометрия природного газа: состояние и проблемы (научно-технический обзор). М.: МРТИ, 1998. 26 с.
22. *Gudmanson J.S., Hvading F., Berrehaug A.* // *Proc. Fifth Intern. Soc. of Offshore and Polar Eng. Conf. The Hague. The Netherland, 11–16 June 1995. Golden (Colorado): Intern. Soc. of Offshore and Polar Eng.*, 1995. P. 282–288.

## К СТОЛЕТИЮ ПРОФЕССОРА С.В. ГОРБАЧЕВА

В августе 1999 г. исполнилось 100 лет со дня рождения профессора Сергея Васильевича Горбачева, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР. В 1923 г. по окончании Московского университета он начал свою трудовую деятельность в Фармацевтическом институте. С 1929 г. и до конца жизни С.В. Горбачев трудился на кафедре физической химии МХТИ им. Д.И. Менделеева (ныне РХТУ) (с 1939 г. – заведующим кафедрой).

В тяжелые годы войны, оставшись с небольшим коллективом сотрудников в Москве после эвакуации института, он организовал в лабораторном корпусе производство гремучей ртути для капсюлей артиллерийских снарядов. Незадолго до конца войны С.В. Горбачев был призван в армию и в чине полковника занимался организацией репарационных поставок оборудования для нужд высшей школы страны. Четыре труднейших послевоенных года он проработал в должности заместителя директора МХТИ. С.В. Горбачев был инициатором и организатором создания в 50-е годы комплекса образцовых учебных лабораторий по физической химии, на базе которых осуществлялось повышение квалификации преподавателей страны. В соавторстве с чл.-корр. АН СССР Н.А. Изгарышевым им был подготовлен и издан один из первых учебников по теоретической электрохимии. До сих пор широко используется в вузах России и за рубежом трижды переиздававшийся “Практикум по физической химии”.

Как лектор Сергей Васильевич обладал удивительным и редким даром просто и ясно предста-

вить суть самых сложных явлений, в рассмотрении которых необходимо привлечение весьма абстрактных понятий или сложного математического аппарата. Поистине энциклопедические знания С.В. Горбачева по различным разделам физической химии позволили ему успешно сочетать педагогическую работу с ответственной работой заместителя главного редактора “Журнала физической химии”, председателя экспертного совета и члена Президиума ВАК СССР, председателя Московского отделения ВХО им. Д.И. Менделеева.

Особое место в научном наследии С.В. Горбачева занимают исследования по фундаментальной проблеме электрохимии – теории электродных процессов. В его работах впервые сформулирован и экспериментально реализован температурно-кинетический метод исследования природы лимитирующей стадии электродных процессов.

В созданной С.В. Горбачевым на кафедре физической химии творческой атмосфере выросла целая плеяда его учеников, которые ныне работают преподавателями во многих вузах России и за рубежом. Сергей Васильевич был очень добрым человеком. Он всегда был готов прийти и приходил на помощь многим людям советом и, главное, делом. Многочисленные ученики навсегда сохраняют о нем самые теплые воспоминания.

*П. Д. Саркисов, А. В. Вишняков,  
А. Г. Атанасянц, К. Н. Никитин*