

Том 73, Номер 12

ISSN 0044-4537

Декабрь 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 № 12 1999 Декабрь

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. Полторац,
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 12, 1999

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

О термодинамической устойчивости жидкостей <i>В. Б. Баскакова</i>	2103
Дифференциальные уравнения смещения химического равновесия <i>Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, В. И. Рахимов, Б. А. Шахматкин</i>	2108
Степень металличности химических связей и температуры фазовых переходов первого рода <i>Е. В. Поляков, Р. Н. Плетнев</i>	2116
Термодинамические функции триметилсилилэтиленмина в области 0–310 К <i>Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев</i>	2119
Термодинамические свойства полидианизилдиэтинилгермана в области 0–300 К <i>К. Б. Жогова, Б. В. Лебедев</i>	2124
К теории сокристаллизации <i>Э. М. Кольцова, Л. В. Васильева, Н. И. Шилов</i>	2129
Взаимосвязь фазового состояния палладиевой мембраны и характеристик переноса водорода <i>Е. В. Вотяков, Н. Ф. Васюткин, М. М. Сенявин, Ю. К. Товбин</i>	2134

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетическая модель газофазного активирования углей с учетом эффекта нуклеации <i>А. А. Багреев, А. В. Ледовских, Ю. А. Тарасенко</i>	2142
Особенности кинетики и механизма реакции комплексообразования ацетата магния с тетрагалогентетраазапорфиринами в системе пиридин–бензол <i>О: А. Петров, Б. Д. Березин</i>	2148

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Теплоемкость ионов в неводных растворах <i>Л. П. Сафонова, А. Н. Кинчин, А. М. Колкер</i>	2154
p - V_m - x -Свойства смеси вода–ацетамид при 298.15 К в интервале давлений 1–1000 бар <i>Г. И. Егоров, А. А. Сырбу, А. М. Колкер</i>	2160

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Магнитная восприимчивость и упорядочение карбида титана <i>Л. В. Зуева, В. Н. Липатников, А. И. Гусев</i>	2163
Нетепловые реакции обратного переноса электрона в комплексах со смешанной валентностью <i>А. И. Иванов, А. В. Кучин</i>	2170
Структурные подсистемы и спектры времен релаксации в неорганических стеклах <i>В. А. Ломовской, В. В. Зиновьев</i>	2176
Термодинамический изотопный эффект в системе водород–твердый гидрид интерметаллического соединения <i>А. В. Бочкарев, Э. П. Магомедбеков, А. Б. Сазонов, С. А. Самойлов</i>	2180
Состояние атомов Ag, внедренных в приповерхностных областях монокристаллов Ni (100) и Ni (110) при облучении ионами Ag ⁺ <i>А. М. Панеш, А. Д. Лозовский</i>	2185

Характеристические параметры потенциальных функций парного взаимодействия молекул воды <i>В. Е. Петренко, Ю. М. Кесслер, М. Л. Дубова, Ю. П. Пуховский, М. Г. Киселев</i>	2191
Уточнение торсионного потенциала для молекулы H_2S_2 <i>П. А. Л. Бачи-Том, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев</i>	2200
Строение и колебательные спектры молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} ($X = S, Se, Te$) <i>А. В. Маренич, В. Г. Соломоник</i>	2205
Зависимости от размера и формы кристалла температур Дебая, плавления и перехода в сверхпроводящее состояние <i>М. Н. Магомедов</i>	2211

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе дециловых эфиров ксантеновых красителей <i>В. И. Алексеева, Н. Х. Ибраев, Е. А. Лукьянец, Л. Е. Маринина, Л. П. Саввина, Д. Ж. Сатыбалдина</i>	2217
Получение терморасширенного графита и исследование адсорбционных свойств его поверхности <i>Н. К. Шония, Е. В. Власенко, Г. Н. Филатова, В. В. Авдеев, И. В. Никольская, И. Ю. Мартынов</i>	2223

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние полисорба С на экстракцию фенола смесями растворителей на основе триалкил- и триарилфосфатов <i>Я. И. Коренман, А. Т. Алымова, И. В. Ватутина</i>	2228
Показатель преломления бинарных подвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>О. Б. Рудаков, В. Ф. Селеменев</i>	2233
Оптимизация хроматографического разделения смеси витаминов группы В симплекс-методом <i>М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Т. Г. Махарадзе, Н. Г. Кокиашвили</i>	2237

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотокаталитическая активность тонких пленок азазамещенных тетрабензопорфиринов <i>В. А. Илатовский, Г. П. Шапошников, И. Б. Дмитриев, В. М. Рудаков, С. Л. Жильцов, Г. Г. Комиссаров</i>	2240
---	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Физико-химические особенности каталазно-имитационных сенсоров <i>Т. М. Нагиев, М. Т. Аббасова, С. Н. Баба-заде, Э. В. Степанова, Л. М. Агамамедова</i>	2246
---	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Оценка глубины энергетических уровней, образуемых элементами II и VI групп, при легировании полупроводников <i>В. М. Глазов</i>	2251
--	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические характеристики испарения некоторых ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов <i>В. Н. Дибривный, Г. В. Луцив, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, А. П. Ювченко, Е. А. Дикусар</i>	2254
Энтальпии парообразования некоторых ацетиленовых пероксидных производных карборанов-12 <i>В. Н. Дибривный, З. Е. Пистун, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, А. П. Ювченко, Т. Д. Зверева</i>	2257
Вычисление энтальпий образования гексаборидов CeB_6 , NdB_6 и GdB_6 <i>Л. А. Резницкий</i>	2260

Кинетические особенности гидроксирования холестерина в присутствии гетеродимера Mn–Си-бис-этиопорфирината этана <i>О. В. Череменская, А. Б. Соловьева, В. В. Боровков, Г. В. Пономарев, Д. В. Яшунский, С. Ф. Тимашев</i>	2262
Окисление СО на тантале, ниобии и оксиде ниобия <i>А. Исса, И. Г. Братчикова, И. И. Михаленко</i>	2265
N,N-Ди(2-карбоксиитил)-3,4-ксилидин: синтез, протолические равновесия, комплексообразование с ионами меди(II) <i>Ю. А. Скорик, Л. К. Неудачина, А. А. Вишков, Ю. Г. Ятлук, Н. В. Герт</i>	2269
Стандартные энтальпии сгорания и образования тетрафенилпорфина <i>Д. Р. Закиров, Д. Б. Соломин, А. В. Волков, А. С. Семейкин, М. И. Базанов</i>	2272
Возможный путь получения сверхпроводников с высокой критической температурой <i>И. И. Амелин</i>	2274
Прогноз проницаемости анионообменных мембран МА-41 для ароматических и гетероциклических аминокислот <i>И. В. Аристов, В. Ю. Хохлов, О. В. Бобришова, О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев</i>	2277
Теоретическое описание температурной зависимости предельных значений эквивалентной электропроводности однозарядных одноатомных ионов в водных растворах <i>Е. М. Кузнецова</i>	2280

ДИСКУССИИ

Об особенностях термодинамического описания равновесия в системах с трудноразделяемыми фазами <i>Ю. А. Кокотов</i>	2283
--	------

Contents

Vol. 73, No. 12, 1999

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- On Thermodynamic Stability of Liquids
V. B. Baskakova 2103
- Differential Equations for Chemical Equilibrium Shifts
N. A. Charykov, A. V. Rumyantsev, V. I. Rakhimov, and B. A. Shakhmatkin 2108
- Relation between Metallicity of Chemical Bonds and First-Order Phase Transition Temperatures
E. V. Polyakov and R. N. Pletnev 2116
- The Thermodynamic Functions of Trimethylsilylethyleneimine in the Temperature Range 0–310 K
T. G. Kulagina and B. V. Lebedev 2119
- The Thermodynamic Properties of Polydianisilyldiethynylgermane in the Temperature Range 0–300 K
K. B. Zhogova and B. V. Lebedev 2124
- On the Theory of Cocrystallization
E. M. Kol'tsova, L. V. Vasil'eva, and N. I. Shilov 2129
- Interrelation between the Phase State of Palladium Membranes and the Characteristics of Hydrogen Transfer
E. V. Votyakov, N. F. Vasyutkin, M. M. Senyavin, and Yu. K. Tovbin 2134
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- A Kinetic Model of Activation of Carbons Taking into Account Nucleation Effects
A. A. Bagreev, A. V. Ledovskikh, and Yu. A. Tarasenko 2142
- The Kinetics and Mechanism of Complex Formation between Magnesium Acetate and Tetrahalotetraazaporphyrins in the Pyridine–Benzene System
O. A. Petrov and B. D. Berezin 2148
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Heat Capacities of Ions in Nonaqueous Solutions
L. P. Safonova, A. N. Kinchin, and A. M. Kolker 2154
- The p – V_m – x -Properties of Water–Acetamide Mixtures at 298.15 K over the Pressure Range of 1–1000 Bar
G. I. Egorov, A. A. Syrбу, and A. M. Kolker 2160
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- Magnetic Susceptibility and Ordering of Titanium Carbide
L. V. Zueva, V. N. Lipatnikov, and A. I. Gusev 2163
- Nonthermal Reactions of Back Electron Transfer in Mixed-Valence Complexes
A. I. Ivanov and A. V. Kuchin 2170
- Structural Subsystems and Relaxation Time Spectra of Inorganic Glasses
V. A. Lomovskoi and V. V. Zinov'ev 2176
- Thermodynamic Isotope Effect in the System Hydrogen–Solid Intermetallic Compound Hydride
A. V. Bochkarev, E. P. Magomedbekov, A. B. Sazonov, and S. A. Samoilov 2180
- The State of Implanted Ar Atoms in Subsurface Regions of Ni(100) and Ni(110) Single Crystals under Irradiation
A. M. Panesh and A. D. Lozovskii 2185

The Characteristic Parameters of the Potential Functions of Pair Interactions between Water Molecules <i>V. E. Petrenko, Yu. M. Kessler, M. L. Dubova, Yu. P. Pukhovskii, and M. G. Kiselev</i>	2191
Refinement of the Torsional Potential for the H ₂ S ₂ Molecule <i>P. A. L. Bachi-Tom, V. I. Tyulin, and V. K. Matveev</i>	2200
The Structure and the Vibrational Spectra of XO ₂ Molecules and XO ₃ ²⁻ Ions (X = S, Se, and Te) <i>A. V. Marenich and V. G. Solomonik</i>	2205
The Debye and Fusion Temperatures and the Temperature of the Transition to the Superconducting State as Functions of the Size and Shape of Crystals <i>M. N. Magomedov</i>	2211

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Langmuir–Blodgett Films on the Basis of Decyl Esters of Xanthane Dyes <i>V. I. Alekseeva, N. Kh. Ibraev, E. A. Luk'yanets, L. E. Marinina, L. P. Savvina, and D. Zh. Satybaldina</i>	2217
Preparation of Thermally Exfoliated Graphite and a Study of the Adsorption Properties of Its Surface <i>N. K. Shoniya, E. V. Vlasenko, G. N. Filatova, V. V. Avdeev, I. V. Nokol'skaya, and I. Yu. Martynov</i>	2223

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Effect of Polysorb S on the Extraction of Phenol by Mixtures of Solvents on the Basis of Trialkyl and Triaryl Phosphates <i>Ya. I. Korenman, A. T. Alymova, and I. V. Vatutina</i>	2228
Refractive Index of Binary Mobile Phases for the High-Performance Liquid Chromatography <i>O. B. Rudakov and V. F. Selemenev</i>	2233
Simplex Optimization in Chromatographic Separation of Mixture of B-Group Vitamins <i>M. D. Rukhadze, G. S. Bezarashvili, Sh. I. Sidamonidze, T. G. Makharadze, and N. G. Kokiashvili</i>	2237

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Photocatalytic Activity of Thin Films of Aza-Substituted Tetrabenzoporphyrins <i>V. A. Ilatovskii, G. P. Shaposhnikov, I. B. Dmitriev, V. M. Rudakov, S. L. Zhil'tsov, and G. G. Komissarov</i>	2240
--	------

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Physicochemical Aspects of Catalase-Imitation Sensors <i>T. M. Nagiev, M. T. Abbasova, S. N. Baba-zade, E. V. Stepanova, and L. M. Agamamedova</i>	2246
---	------

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Estimation of the Depth of the Energy Levels Formed by Dopant Elements of Groups II and VI in Semiconductors <i>V. M. Glazov</i>	2251
---	------

SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Characteristics of Vaporization of Some Silicon-Containing Acetylene Peroxides <i>V. N. Dibrivnyi, G. V. Lutsiv, Yu. Ya. Van-Chin-Syan, A. P. Yuvchenko, and E. A. Dikussar</i>	2254
Enthalpies of Vaporization of Some Acetylene Peroxy Derivatives of Carborans-12 <i>V. N. Dibrivnyi, Z. E. Pistun, Yu. Ya. Van-Chin-Syan, A. P. Yuvchenko, and T. D. Zvereva</i>	2257
Calculation of the Enthalpies of Formation of CeB ₆ , NdB ₆ , and GdB ₆ <i>L. A. Reznitskii</i>	2260

Kinetics of Hydroxylation of Cholesterol in the Presence of the Ethane-Bridged Mn–Cu- <i>bis</i> -Etioporphyrinate Heterodimer <i>O. V. Cheremenskaya, A. B. Solov'eva, V. V. Borovkov, G. V. Ponomarev, D. V. Yashunskii, and S. F. Timashev</i>	2262
Oxidation of CO on Tantalum, Niobium, and Niobium Oxide <i>A. Issa, I. G. Bratchikova, and I. I. Mikhalenko</i>	2265
Synthesis, Protolytic Equilibria, and Complexation with Cu(II) Ions of N,N-Di-(2-Carboxyethyl)-3,4-Xylidine <i>Yu. A. Skorik, L. K. Neudachina, A. A. Vshivkov, Yu. G. Yatluk, and N. V. Gert</i>	2269
Standard Enthalpies of Combustion and Formation of Tetraphenylporphin <i>D. R. Zakirov, D. B. Solomin, A. V. Volkov, A. S. Semeikin, and M. I. Bazanov</i>	2272
A Possible Mode of Preparation of High-Temperature Superconductors <i>I. I. Amelin</i>	2274
Prediction of the Permeability of MA-41 Anion-Exchange Membranes for Aromatic and Heterocyclic Amino Acids <i>I. V. Aristov, V. Yu. Khokhlov, O. V. Bobreshova, O. N. Khokhlova, and V. F. Selemenev</i>	2277
Theoretical Description of the Temperature Dependence of the Limiting Values of the Equivalent Electric Conductivity of Singly Charged Monoatomic Ions in Aqueous Solutions <i>E. M. Kuznetsova</i>	2280

DISCUSSIONS

On a Thermodynamic Description of Equilibria in Systems with Phases that are Difficult to Separate <i>Yu. A. Kokotov</i>	2283
---	------

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.7

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

© 1999 г. В. Б. Баскакова

Московский государственный открытый университет

Поступила в редакцию 16.07.98 г.

Рассмотрено поведение устойчивости (D – детерминант устойчивости) жидкой фазы в широком интервале температур – от температуры плавления T_1 до температуры кипения T_s . Установлено, что в этой области температур устойчивость жидкой фазы на докритических изобарах проходит через максимум. Расчеты проведены для воды, метана, этана, аммиака, диоксида углерода, пропилена, этилена и жидких металлов Li, Na, K, Rb, Cs. Показано, что запас устойчивости ($D_{max} - D_s$), с которым приходит фаза к фазовому переходу I рода типа кипения, определяет температуру кипения T_s с точностью 2–6%. Обсуждены причины повышения устойчивости жидкой фазы – рост флуктуаций давления и распад молекулярного комплекса.

Полная термодинамическая устойчивость термомеханической изотропной фазы определяется детерминантом устойчивости D [1]

$$D = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(s, v)} = \begin{vmatrix} (\partial T/\partial s)_v & (\partial T/\partial v)_s \\ (-\partial p/\partial s)_v & (-\partial p/\partial v)_s \end{vmatrix}, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, p – давление, s и v – удельные энтропия и объем соответственно. В теории термодинамической устойчивости исключительно важная роль принадлежит изодинамическому детерминанту $D_{изод}$, обратному D . Согласно (1),

$$D_{изод} = \frac{1}{D} = \frac{\partial(s, v)}{\partial(T, -p)} = \begin{vmatrix} (\partial s/\partial T)_p & (-\partial s/\partial p)_T \\ (\partial v/\partial T)_p & (-\partial v/\partial p)_T \end{vmatrix}.$$

Таким образом, $D_{изод}$ составлен из производных, взятых при постоянных термодинамических силах. Именно в этом состоит преимущество $D_{изод}$ перед D – сравнительно легче измерять величины при постоянной силе (p, T), чем при постоянной координате (s, v). Поэтому вначале рассчитывают $D_{изод}$, а затем, используя обратную связь D и $D_{изод}$, определяют D .

При этом следует иметь в виду, что D и $D_{изод}$ симметричны относительно главной диагонали, т.е.

$$(\partial T/\partial v)_s = (-\partial p/\partial s)_v \text{ и} \\ (\partial v/\partial T)_p = (-\partial s/\partial p)_T,$$

коэффициенты устойчивости $(\partial T/\partial s)_v = T/C_v$ и $(\partial T/\partial s)_p = T/C_p$ – характеризуют термическую устойчивость фазы, а коэффициенты $(-\partial p/\partial v)_s$ и

$(-\partial p/\partial v)_T$ – механическую устойчивость фазы. Естественно, что для устойчивых состояний коэффициенты устойчивости и величины $D, D_{изод}$ положительны.

Известно, что простые вещества могут существовать в виде трех фаз: твердой (т), жидкой (ж) и газообразной (г). Качественно кривые фазового равновесия между тремя фазами на плоскости p – T имеют вид, представленный на рис. 1. Кривая BA есть кривая плавления (затвердевания), BK – кривая кипения, CB – кривая сублимации, B – тройная точка, K – критическая точка. Структура фазовой диаграммы p – T для всех веществ одинакова, хотя твердых фаз может быть несколько, соответственно различной структуре кристалла.

Будем двигаться в направлении стрелки на рис. 1 от точки 1 к точке 2 на изобаре p_s . В точке 1

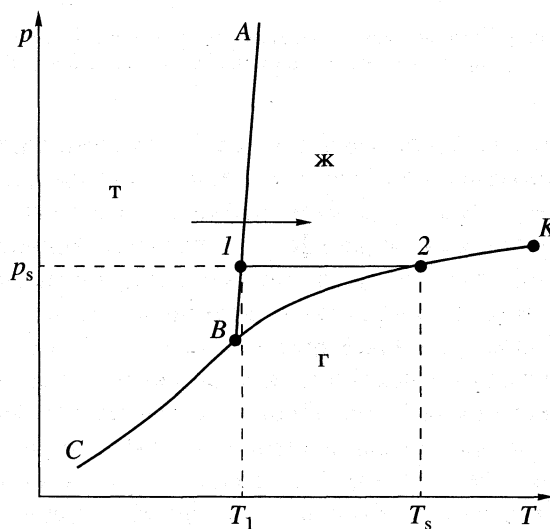


Рис. 1. Фазовая p – T –диаграмма вещества.

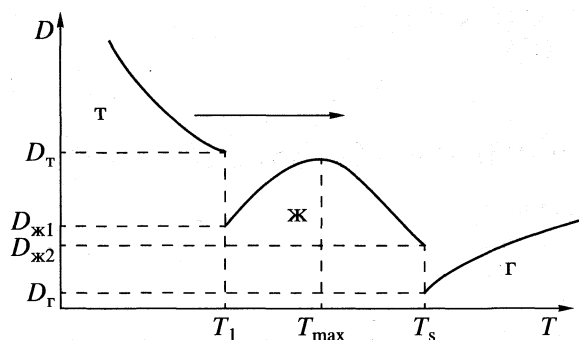


Рис. 2. Температурная зависимость устойчивости твердой, жидкой и газообразной фаз на докритической изобаре.

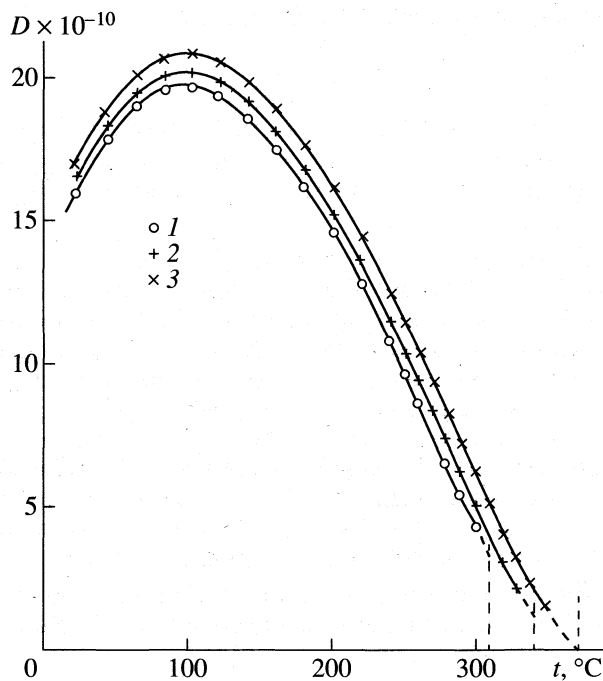


Рис. 3. Температурные зависимости устойчивости воды на докритических изобарах 10 (1), 15 (2), 22 МПа (3).

твердое тело плавится, в точке 2 жидкость кипит, следовательно в области 1–2 мы имеем два фазовых перехода I рода. При приближении к точкам 1 и 2 со стороны жидкой фазы полная устойчивость жидкой фазы должна уменьшаться, достигая в этих точках конкретной величины. Поскольку устойчивость жидкой фазы в области 1–2 есть непрерывная кривая, то между двумя минимальными значениями D должен быть максимум устойчивости жидкой фазы. Конечно, этот максимум отражает не столько математическую сторону вопроса, сколько физическую – он обусловлен наличием процессов в жидкости, способствующих повышению ее устойчивости.

Представим на рис. 2 схематически поведение устойчивости твердой, жидкой и газообразной фаз. Расчеты показали, что при температуре T_1 справедливо $D_T > D_ж$, а при температуре T_s справедливо $D_ж > D_г$. Так, на изобаре 3 МПа для метана $D_жс > D_г$ в 106.27 раза, а для этана на изобаре 2 МПа в 710.8 раз. С повышением давления температура T_s увеличивается, но скачок устойчивости $\Delta D_s = D_жс - D_г$ уменьшается и обращается в нуль в критической точке K . Одновременно обращаются в нуль скачки объема и энтропии.

Дискуссионным является вопрос о существовании на кривой плавления ВА (рис. 1) критической точки. Здесь, в принципе, возможен вариант, когда при переходе твердое тело–жидкость скачок полной устойчивости при высоких давлениях обратится в нуль, но $D_T \neq 0$ и $D_ж \neq 0$. В этом случае налицо переход закритического типа [1].

Перейдем теперь к расчету температурной зависимости D на докритических изобарах для жидкостей. Начнем с воды, которая изучена лучше других жидкостей. На основе данных [2, 3] проведен расчет величин D на семи изобарах. Оказалось, что на изобарах, начиная с $p = 5$ МПа, действительно в интервале 1–2 (см. рис. 1) устойчивость жидкой фазы проходит через максимум (рис. 3). Увеличение давления повышает устойчивость и поднимает кривую $D(T)$ вверх. При этом максимум D приходится на область температур 90–100°C. Подобная картина наблюдается у метана, аммиака, этана, диоксида углерода, у жидких металлов Li, Na, K, Rb, Cs и др., но величина интервала $\Delta T = T_{max} - T_1$ определяется индивидуальными свойствами жидкости.

Исследуя устойчивость жидкой фазы на экстремум, находим, что в области максимума D для одной и той же жидкости, но на разных изобарах комплекс

$$(\rho^2/C_p T^2)_{max} = N = const$$

практически постоянен (здесь ρ – плотность жидкости). Справедливость этого утверждения иллюстрирует таблица.

Из таблицы видно, что величина N для разных жидкостей различна и незначительно увеличивается при повышении давления. Так, у этана при увеличении давления в 8 раз величина N увеличилась лишь на 2.16%.

Итак, на докритических изобарах в жидкой фазе четко фиксируется максимум D . Появление максимума D не может пройти бесследно для жидкости. Анализ показал, что запас устойчивости ($D_{max} - D_s$), с которым приходит жидкая фаза к кривой кипения, определяет температуру фазового перехода жидкость–пар T_s . Действительно,

$D_{\max} - D_s = (D_{\max}/T_{\text{кр}})T_s$. В критической точке $D_s = 0$, $T_s = T_{\text{кр}}$. Это уравнение определяет температуру кипения T_s с точностью 2–6%.

Расчеты показали, что при приближении к области фазового перехода I рода типа кипения у 15 изученных веществ (метан, этан, аммиак, CO_2 , азот, этилен, пропилен, вода, гелий, фреоны Ф-22 и Ф-23, инертные газы Ar, Ne, Kr, Xe) после максимума D наблюдается монотонное падение устойчивости жидкой фазы, при этом никаких особенностей на кривых $D(T)$ не отмечено. Итак, родившись, жидкость стремится укрепиться, повысить свою устойчивость. Рассмотрим факторы, которые повышают эту устойчивость.

Как известно [4, 5], средние квадраты флуктуаций энергии $(\Delta E)^2 = \delta_E^2$, плотности δ_p^2 , энтропии δ_s^2 и давления δ_p^2 связаны с физическими характеристиками фазы. А именно,

$$\delta_E^2 = kT^2 C_V, \quad (2)$$

$$\delta_p^2 = (\rho^2/V^2)kT(-\partial V/\partial p)_T, \quad (3)$$

$$\delta_s^2 = kC_p, \quad (4)$$

$$\delta_p^2 = kT(-\partial p/\partial V)_S. \quad (5)$$

Используя свойства якобианов, запишем детерминант устойчивости D для простой изотропной фазы

$$D = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -p)/\partial(T, V)}{\partial(S, V)/\partial(T, V)} = \frac{T(-\partial p)}{C_V(\partial V)_T}, \quad (6)$$

$$D = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, -V)} = \frac{\partial(T, -p)/\partial(S, -p)}{\partial(S, V)/\partial(S, -p)} = \frac{T(-\partial p)}{C_p(\partial V)_S}. \quad (7)$$

Используя (2)–(5), перепишем (6) и (7) в виде

$$D = k^2 p^2 T^4 / \delta_E^2 \delta_p^2 V^2,$$

$$D = \delta_p^2 / \delta_s^2.$$

Мы получили неожиданный результат – рост квадратов флуктуаций энергии, плотности и энтропии понижает устойчивость фазы, в то время как рост квадрата флуктуации давления повышает ее.

На примере воды рассмотрим температурные зависимости флуктуаций термодинамических величин на изобаре 1 МПа в интервале 1–2 (см. рис. 1). Расчет проводили по формулам (2)–(5), результаты расчета приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4, флуктуации давления проходят на изобаре через область максимума именно в районе 90°C, т.е. там, где фиксируется максимум D . Отметим, что максимум флуктуаций давления,

Таблица

p , МПа	$N \times 10^3$	p , МПа	$N \times 10^3$	p , МПа	$N \times 10^3$
вода		этан		аммиак	
1.00	1.5676	0.1	9.37	4.0	1.256
10.00	1.588	1.0	10.4	5.0	1.258
15.00	1.6	4.0	10.524		
		7.0	10.6037		
		8.0	10.63		

так же как и максимум величины D у воды наблюдается на всех докритических изобарах воды.

Из сказанного следует, что причину повышения устойчивости жидкой фазы следует искать в росте флуктуаций давления, т.е. в поведении механической устойчивости фазы.

Но, как оказалось, есть еще и другая причина в повышении величины D . В работе [6] проанализирована связь D со скоростью звука U_s в изотропной фазе и показано, что

$$U_s^2 = DC_p / T\rho^2. \quad (8)$$

В 1950 г. К.Альтенбург находит [7] количественную зависимость между скоростью звука в

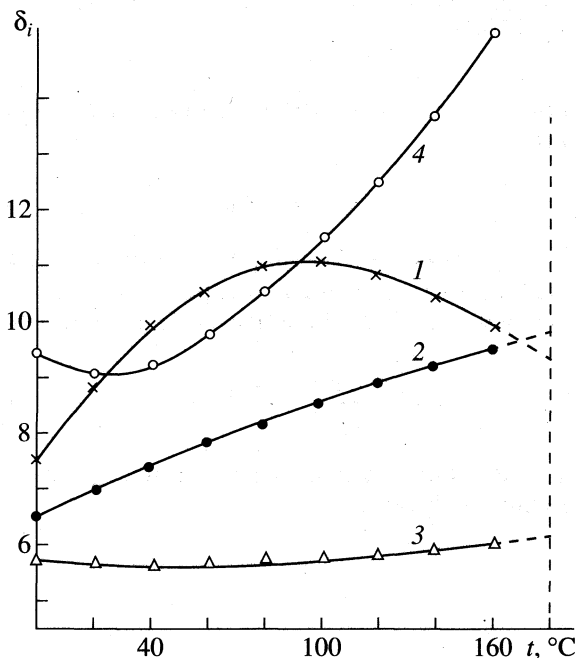


Рис. 4. Температурная зависимость флуктуаций давления (1), энергии (2), энтропии (3) и плотности (4) на докритической изобаре 1 МПа для воды ($\delta_p \times 10^9$, $\delta_E \times 10^8$, $\delta_s \times 10^{20}$, $2\delta_p \times 10^{22}$).

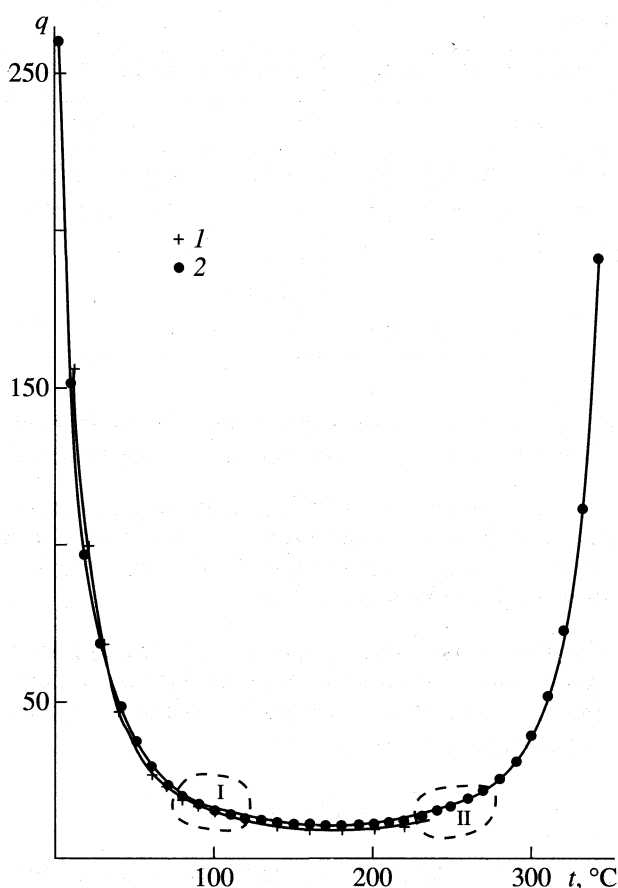


Рис. 5. Температурные зависимости числа молекул в комплексе q на докритических изобарах для воды: 1 – 3, 2 – 20 МПа.

жидкости и поверхностным натяжением данной жидкости σ

$$U_s = \alpha \sigma^{1/2} (N_A / \rho^2 \mu)^{1/6}, \quad (9)$$

где N_A – постоянная Авогадро, μ – молярная масса, коэффициент α зависит от природы жидкости и не зависит от p и T . Из формул (8) и (9) находим

$$D = \frac{\alpha^2 T \sigma}{C_p} \left(\frac{N_A \rho^4}{\mu} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

т.е. увеличение σ повышает устойчивость фазы. В критической точке

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma = 0 \text{ и } D = 0, \\ C_p \rightarrow \infty. \end{array} \right.$$

При плавлении в воде еще сильно развиты элементы структуры льда и, как показывает картина дифракции рентгеновских лучей, можно предположить, что жидкость состоит из молекулярных комплексов.

Число молекул в таком комплексе q определим из формулы, предложенной Н.Н. Федякиным [8]

$$q = 3.881 \eta^2 RT / \sigma^2 \mu, \quad (11)$$

где η – динамическая вязкость. Из формулы (10) находим σ и подставляем в (11). Тогда число молекул в комплексе будет равно

$$q = 3.881 \eta^2 RT^3 \alpha^4 (N_A \rho^4 / \mu)^{2/3} / \mu C_p^2 D^2.$$

Четко видна взаимосвязь величин q и D – увеличение устойчивости жидкой фазы связано с уменьшением числа q , т.е. с распадом комплекса.

Сказанное прекрасно подтверждает рис. 5, которого следует, что для воды в области максимума D комплекс распадается и к тому же слишком бурно – от 260 единиц при 0°C до 10–15 единиц при 90–100°C. При температурах 240–260°C начинает формироваться новый комплекс (область II) – число q возрастает.

Здесь надо иметь в виду, что объединение молекул в новые комплексы происходит уже на другой основе – наблюдается падение поверхностного натяжения и рост флуктуаций плотности, энергии и энтропии.

Отметим, что на изобаре 1 атм величина q у всех жидких щелочных металлов в области I очень незначительна:

Me	Na	K	Rb	Cs	Li
q	4	5	4	5–6	4

Самый большой первоначальный комплекс при 380 К у натрия, где $q \sim 10$, самый малый у рубидия, где $q \sim 6$. Но несмотря на незначительный распад комплекса, устойчивость отреагировала на это событие – появились максимумы на кривой $D(T)$.

В заключение рассмотрим взаимосвязь устойчивости жидкой фазы и межмолекулярного расстояния L . В 1934 г. А. Кардос предлагает формулу для теплопроводности жидкости λ

$$\lambda = \rho C_p U_s L, \quad (12)$$

где U_s – скорость звука. Используя (8), находим

$$D = T \lambda^2 / C_p^3 L^2.$$

Согласно (12), $\lambda \sim L$, тогда D от L не зависит.

Нами проведен расчет температурной зависимости L на докритических изобарах воды. Данные для расчета взяты из работ [2, 3].

На рис. 6 представлен ход температурных зависимостей величин L на пяти докритических изобарах для воды. На всех кривых четко фиксируется максимум L . На изобарах до 10 МПа максимум L не обнаружен. Он появляется на изобарах, больших 10 МПа, в районе 300–330°C, т.е. за 40–70°C до критической точки. При повышении давления максимум L смещается вправо весьма заметно.

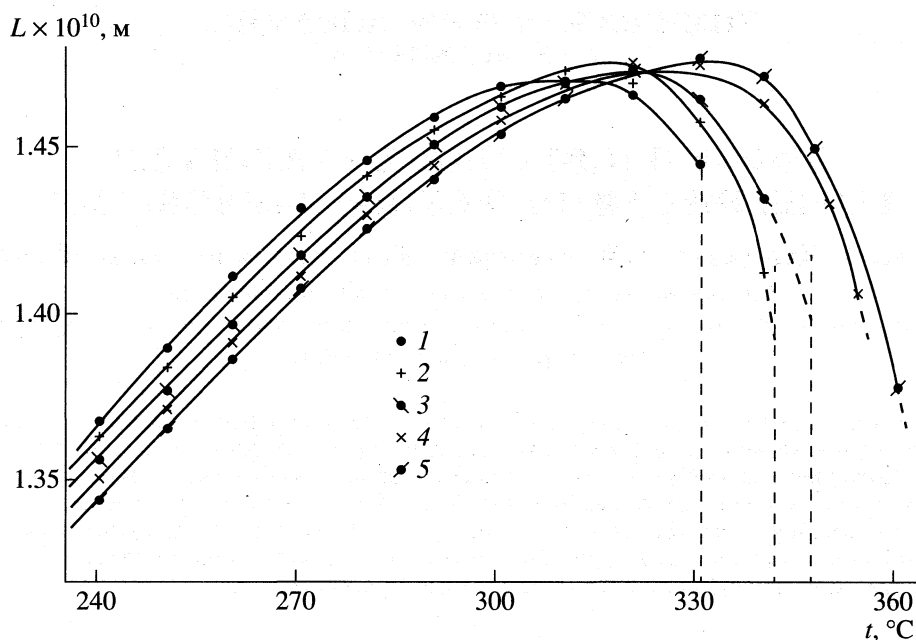


Рис. 6. Температурная зависимость среднего межмолекулярного расстояния L на докритических изобарах для воды: 1 – 13, 2 – 15, 3 – 16, 4 – 20, 5 – 22 МПа.

Так, если на изобаре 15 МПа он приходится на температуру $\sim 310^\circ\text{C}$, то при давлении 22 МПа уже на 330°C .

Совершенно неожиданным оказалось то обстоятельство, что повышение давления сказывается на поведении L по-разному слева и справа от максимума. Если слева повышение давления уменьшает L , то справа увеличивает. Это свидетельствует о том, что подход к точкам фазового перехода I рода типа кипения (на рис. 6 пунктиром показаны температуры кипения t_s° для указанных изобар) особенно при небольших давлениях сопровождается образованием предпереходного упорядочения и максимума на кривой $L(T)$ по существу означают оптимум перестройки. Начало перестройки, очевидно, будет в той области температур, где начинается заметное изменение наклона кривой $L(T)$. Для воды это $260\text{--}270^\circ\text{C}$, именно этим температурам соответствует область II (рис. 5). Сравнивая рис. 3 и рис. 6, убеждаемся в том, что устойчивость воды не отреагировала на бурное поведение L .

Таким образом, мы рассмотрели в общих чертах поведение устойчивости жидкой фазы и еще

раз убедились, насколько термодинамические методы анализа оказываются полезными при рассмотрении поведения веществ в широкой области температур и давлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. 2-е изд. М.: Просвещение, 1966.
2. Ривкин С.Л., Александров А.А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980.
3. Ривкин С.Л., Александров А.А., Кремневская Е.А. Термодинамические производные для воды и водяного пара. М.: Энергия, 1977.
4. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. М.; Л.: ГТТИ, 1951.
5. Радушкевич Л.В. Курс статистической физики. М.: Просвещение. 1966.
6. Баскакова В.Б., Головин А.В., Мартынюк М.М., Семенченко В.К. // Акуст. журн. 1965. Т. 11. № 1. С. 30.
7. Altenburg K. // Z. Phys. Chem. 1950. В. 195. S. 145.
8. Федякин Н.Н. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 1. С. 37.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.123

**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ
СМЕЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ**

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

* Санкт-Петербургский технологический институт

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

Поступила в редакцию 28.07.98 г.

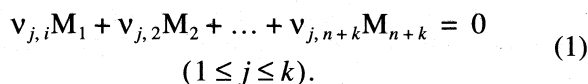
В метрике полного и неполных потенциалов Гиббса получены дифференциальные уравнения, описывающие смещение химического равновесия для случая произвольного числа обратимых химических реакций, протекающих в монофазе, и установлен физический смысл коэффициентов в них. С математической точки зрения эти уравнения подобны обобщенному уравнению Ван-дер-Ваальса, описывающему смещение двухфазного равновесия, что позволяет предположить существование для однофазной системы с обратимыми химическими реакциями закономерностей, аналогичных законам Клаузиуса–Клапейрона, Гиббса–Коновалова, Вревского и др.

Анализ литературы за последние годы показывает, что системы, в которых протекают химические реакции, все больше и больше привлекают внимание исследователей как в теоретическом, так и в прикладном плане. Это, вероятно, связано с поиском новых путей синтеза и разделения важных в промышленном отношении объектов, а равно как и с необходимостью понимания происходящих в природе процессов. Вместе с тем термодинамика таких систем разработана гораздо хуже, чем тот раздел термодинамики, который занимается исключительно фазовыми равновесиями. Задачей настоящей работы является вывод дифференциальных уравнений, описывающих смещение химического равновесия (в монофазе) в переменных истинных составах молекулярных форм и установление физического смысла коэффициентов в указанных уравнениях. Поскольку эти уравнения при записи в классической форме весьма громоздки, что затрудняет их последующий анализ, мы также воспользуемся векторно-матричной формой записи, разработанной Филипповым, Соколовым и Шульцем [1, 2].

Прежде чем приступить к изложению основного материала, сделаем одно замечание общего характера. Как известно, главным уравнением термодинамики гетерогенных n -компонентных систем можно считать обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса, описывающее гиперповерхность двухфазного равновесия в $(n + 1)$ -мерном пространстве независимых переменных: температуры – T , давления – p и мольных долей компонентов – x_i ($i = 1, \dots, n - 1$). Непосредственно из него могут быть получены многие законы и правила (в частности, законы Гиббса–Коновалова, Вревского, Клаузиуса–Клапейрона, правила Гиббса–Розебома, Шрейнемакера и т.п.

[3–5]). Данное уравнение (уравнение сохранения фазового равновесия) выводится из условия равенства дифференциалов химических потенциалов n компонентов в сосуществующих фазах. С математической точки зрения это означает наложение n независимых линейных связей на химические потенциалы. Совершенно аналогично (с математической точки зрения), протекание в n -компонентной фазе k обратимых химических реакций накладывает k независимых линейных связей на химические потенциалы $n + k$ молекулярных форм (но не компонентов!) фазы – эти уравнения носят название условий химического равновесия фазы переменного состава [3, 4]. Таким образом, мы подходим к мысли о том, что для однофазной системы с k обратимыми химическими реакциями могут существовать аналоги вышеупомянутых законов и правил термодинамики гетерогенных систем.

Вывод уравнений смещения химического равновесия. Итак, рассмотрим однофазную систему, в которой присутствует n компонентов и $n + k$ молекулярных форм. Под “молекулярными формами” всюду будем понимать реально присутствующие в фазе качественно различающиеся по составу частицы. Таким образом, в фазе протекает k независимых обратимых химических реакций:



Здесь $v_{j,i}$ – стехиометрический коэффициент i -й молекулярной формы (M_i) в j -й химической реакции, а ранг матрицы $\|v_{j,i}\|$ размерностью $k \times (n + k)$ равен k . Стехиометрические коэффициенты имеют в общем случае произвольный знак; часть из них может быть равна нулю. Примем, для определенности, что для продуктов реакции $v_{j,i} > 0$, а для

исходных веществ $v_{j,i} < 0$. Очевидно, что существует хотя бы один стехиометрический коэффициент больше нуля и хотя бы один – меньше. Система условий сохранения химического равновесия имеет вид

$$\sum_{i=1}^{n+k} v_{j,i} d\mu_i = 0 \quad (1 \leq j \leq k), \quad (2)$$

где μ_i – химический потенциал i -й молекулярной формы.

Согласно связи между средними и парциальными молярными величинами, справедливо [4]

$$(\partial G / \partial x_i)_{\text{fix}_i} = \mu_i - \mu_{n+k} \quad (1 \leq i \leq n+k-1), \quad (3)$$

$$G - \sum_{i=1}^{n+k-1} x_i (\partial G / \partial x_i)_{\text{fix}_i} = \mu_{n+k}, \quad (4)$$

где G – истинная средняя молярная свободная энергия Гиббса фазы, рассчитанная на 1 моль $n+k$ молекулярных форм (но не 1 моль компонентов числом n). Здесь и далее обозначим единым символом fix_i условия закрепления ($T, p, x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_{n+k-1}$). Введем также обозначение для полного изменения числа молей молекулярных форм в ходе реакции (1)

$$v^{(j)} = \sum_{i=1}^{n+k} v_{j,i} \quad (1 \leq i \leq k) \quad (5)$$

(коэффициент $v^{(j)}$ может иметь произвольный знак или равняться нулю).

Подставим соотношения (3) и (4) в условие (2) в интегральной форме

$$\sum_{i=1}^{n+k-1} v_{j,i} [(\partial G / \partial x_i)_{\text{fix}_i} + \mu_{n+k}] + v_{j,n+k} \mu_{n+k} = 0, \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^{n+k-1} v_{j,i} (\partial G / \partial x_i)_{\text{fix}_i} + v^{(j)} \mu_{n+k} = 0, \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^{n+k-1} (\partial G / \partial x_i)_{\text{fix}_i} [v_{j,i} - v^{(j)} x_i] + v^{(j)} G = 0. \quad (8)$$

Возьмем полные дифференциалы от функций в уравнении (8)

$$v^{(j)} \left(-SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{n+k-1} (\partial G / \partial x_i)_{\text{fix}_i} dx_i \right) + \sum_{i=1}^{n+k-1} (\partial G / \partial x_i)_{\text{fix}_i} (-v^{(j)} dx_i) +$$

$$+ \sum_{m=1}^{n+k-1} \sum_{i=1}^{n+k-1} (\partial^2 G / \partial x_m \partial x_i)_{\text{fix}_i} [v_{j,m} - v^{(j)} x_m] dx_i + (9)$$

$$+ \sum_{i=1}^{n+k-1} (\partial^2 G / \partial x_i \partial T)_{\text{fix}_i} [v_{j,i} - v^{(j)} x_i] dT +$$

$$+ \sum_{i=1}^{n+k-1} (\partial^2 G / \partial x_i \partial p)_{\text{fix}_i} [v_{j,i} - v^{(j)} x_i] dp = 0.$$

Здесь S, V – истинные средние молярные энтропия и объем, рассчитанные на 1 моль молекулярных форм. Изменим порядок дифференцирования во вторых частных производных

$$(\partial^2 G / \partial x_i \partial T)_{\text{fix}_i} = (\partial^2 G / \partial T \partial x_i)_{\text{fix}_i} = -(\partial S / \partial x_i)_{\text{fix}_i}, \quad (10)$$

$$(\partial^2 G / \partial x_i \partial p)_{\text{fix}_i} = (\partial^2 G / \partial p \partial x_i)_{\text{fix}_i} = (\partial V / \partial x_i)_{\text{fix}_i}, \quad (11)$$

и в результате получим уравнение смещения химического равновесия в обратимой j -й химической реакции – математический аналог обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса (уравнения смещения двухфазного равновесия)

$$\left[v^{(j)} S + \sum_{i=1}^{n+k-1} \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{\text{fix}_i} \{v_{j,i} - v^{(j)} x_i\} \right] dT =$$

$$= \left[v^{(j)} V + \sum_{i=1}^{n+k-1} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{\text{fix}_i} \{v_{j,i} - v^{(j)} x_i\} \right] dp + (12)$$

$$+ \sum_{m=1}^{n+k-1} \sum_{i=1}^{n+k-1} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_m \partial x_i} \right)_{\text{fix}_i} \{v_{j,m} - v^{(j)} x_m\} dx_i.$$

Уравнение (12) также может быть названо уравнением гиперповерхности нулевого сродства для j -й химической реакции (1) в $(n+k-1)$ -мерном концентрационном пространстве истинных молярных долей молекулярных форм. Очевидно, что полное описание смещения химического равновесия во всех k реакциях дается системой уравнений типа (12) при $j = 1, \dots, k$.

Теперь введем $(n+k-1)$ -мерные векторы: \mathbf{X} и $d\mathbf{X}$ с элементами x_i и dx_i , соответственно векторы истинного молекулярного состава фазы и его смещения; ∇S с элементами $(\partial S / \partial x_i)_{\text{fix}_i}$; ∇V с элементами $(\partial V / \partial x_i)_{\text{fix}_i}$; k векторов \mathbf{N}_j с элементами $v_{j,i} - v^{(j)} x_i$. Введем оператор \hat{G} , соответствующий матрице вторых производных $G_{mi} = (\partial^2 G / \partial x_m \partial x_i)_{\text{fix}_i}$ размерностью $(n+k-1) \times (n+k-1)$ и перепишем

уравнение (12) в более компактной векторно-матричной форме – как уже отмечалось, она гораздо удобнее для последующего анализа:

$$[v^{(j)}S + \nabla SN_j]dT = [v^{(j)}V + \nabla VN_j]dp + N_j \hat{G}dX \quad (13)$$

$$(1 \leq j \leq k).$$

Введем также величины $\tilde{S}^{(j)} \equiv v^{(j)}S + \nabla SN_j$, $\tilde{V}^{(j)} \equiv v^{(j)}V + \nabla VN_j$ и $\tilde{Q}^{(j)} \equiv T\tilde{S}^{(j)}$, которые назовем соответственно дифференциальными истинными молярными энтропийным, объемным и тепловым эффектами j -й реакции и запишем уравнение смещения химического равновесия в окончательной форме

$$\tilde{S}^{(j)} dT = \tilde{V}^{(j)} dp + N_j \hat{G}dX \quad (1 \leq j \leq k). \quad (14)$$

Физический смысл коэффициентов при dT и dp в уравнении смещения химического равновесия. Пусть монофаза, химически равновесная относительно j -й реакции, содержит 1 моль $n+k$ молекулярных форм и имеет начальный состав X^0 . Введем нормированную химическую переменную j -й реакции ξ_j . Закрепим температуру и давление, “заморозим” все реакции, кроме j -й, и проведем j -ю реакцию. Обозначим такой процесс символом $react_j$. Отметим, что поскольку начальное состояние химически равновесно – химическое сродство j -й реакции нулевое $A_j^0 = \sum_{i=1}^{n+k} v_{j,i} \mu_i^0 = 0$, то конечное состояние будет смещено (бесконечно мало) от состояния равновесия $A_j = dA_j \neq 0$.

Установим уравнение баланса масс. В соответствии с уравнением (1) в реакцию вступят $v_{j,i} d\xi_j$ молей молекулярной формы M_i . Суммарное изменение истинного числа молей молекулярных форм $\Delta m^{(j)}$ составляет

$$\Delta m^{(j)} = \sum_{i=1}^{n+k} v_{j,i} d\xi_j = v^{(j)} d\xi_j. \quad (15)$$

Пусть в новом состоянии фаза обладает истинным молекулярным составом X . Уравнение баланса масс для i -го компонента фазы имеет вид

$$x_i(1 + v^{(j)} d\xi_j) = x_i^0 + v_{j,i} d\xi_j, \quad (16)$$

$$x_i = \frac{1}{1 + v^{(j)} d\xi_j} [x_i^0 + v_{j,i} d\xi_j]. \quad (17)$$

Разложим функцию $1/(1 + v^{(j)} d\xi_j)$ в ряд Тейлора около точки $d\xi_j = 0$ и пренебрежем членами второго и далее порядка малости

$$x_i \approx [(1 - v^{(j)} d\xi_j)x_i^0 + v_{j,i} d\xi_j]. \quad (18)$$

Тогда

$$dx_i \equiv x_i - x_i^0 = v_{j,i} d\xi_j - x_i^0 v^{(j)} d\xi_j - v_{j,i} v^{(j)} d\xi_j^2. \quad (19)$$

Снова пренебрегая членом второго порядка малости (при $d\xi_j^2$), получаем уравнение баланса масс в процессе $react_j$

$$dx_i = [v_{j,i} - x_i^0 v^{(j)}] d\xi_j \quad (19')$$

или, в векторной форме,

$$dX = N_j^0 d\xi_j. \quad (20)$$

В исходном состоянии процесса $react_j$ полная энтропия фазы S^0 совпадала с истинной молярной энтропией (в расчете на $n+k$ молекулярных форм). Разложим истинную молярную энтропию фазы в конечном состоянии S в ряд Тейлора около состояния “0”, пренебрегая членами второго и далее порядков малости

$$S = S^0 + \sum_{i=1}^{n+k-1} \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{\text{fix}_i} (x_i - x_i^0). \quad (21)$$

С учетом (19) полное изменение энтропии dS в процессе $react_j$ есть

$$dS = \left\{ S^0 + \sum_{i=1}^{n+k-1} \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{\text{fix}_i} [v_{j,i} - x_i^0 v^{(j)}] d\xi_j \right\} \times [1 + v^{(j)} d\xi_j] - S^0. \quad (22)$$

Раскроем скобки и снова пренебрежем членом второго порядка малости (при $d\xi_j^2$):

$$dS = \left(v^{(j)} S^0 + \sum_{i=1}^{n+k-1} \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{\text{fix}_i} [v_{j,i} - x_i^0 v^{(j)}] \right) d\xi_j. \quad (23)$$

Поскольку исходное состояние произвольно (но равновесно), опустим индекс “0” и окончательно получаем в векторной форме

$$(dS/d\xi_j)_{\text{react}_j} = v^{(j)} S + \nabla SN_j \equiv \tilde{S}^{(j)}. \quad (24)$$

Абсолютно аналогично можно показать, что в рассматриваемом процессе изменение полного объема фазы dV дается соотношением

$$dV = \left(v^{(j)} V + \sum_{i=1}^{n+k-1} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{\text{fix}_i} [v_{j,i} - x_i^0 v^{(j)}] \right) d\xi_j, \quad (25)$$

$$(dV/d\xi_j)_{\text{react}_j} = v^{(j)} V + \nabla VN_j \equiv \tilde{V}^{(j)}. \quad (26)$$

Таким образом, дифференциальные истинные молярные энтропийный и объемный эффекты j -й химической реакции ($\tilde{S}^{(j)}$ и $\tilde{V}^{(j)}$) это изменение энтропии и объема фазы бесконечно большой массы при изотермо-изобарическом протекании j -й химической реакции, в ходе которой прореагировало число молей молекулярных форм,

равное их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Физический смысл концентрационного члена в уравнении смещения химического равновесия. Теперь рассмотрим физический смысл множителя при dx_i в уравнении (12). Снова рассмотрим процесс $react_j$ и повторим вывод уравнения (14) в условиях этого процесса. При этом получаем

$$(dA_j)_{react_j} = N_j \hat{G} dX, \quad (27)$$

или, с учетом баланса масс (20),

$$(dA_j/d\xi_j)_{react_j} = N_j \hat{G} N_j, \quad (27')$$

где A_j – нормированное сродство j -й реакции (мы опять опустили индекс “0” в связи с произвольностью выбора исходного состояния процесса $react_j$). Перепишем (27) в скалярной форме

$$\begin{aligned} & \left(\frac{dA_j}{d\xi_j} \right)_{react_j} \frac{1}{[v_{j,i} - v^{(j)}x_i]} = \\ & = \sum_{m=1}^{n+k-1} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_m \partial x_i} \right)_{fix_i} [v_{j,m} - v^{(j)}x_m]. \end{aligned} \quad (28)$$

Правая часть в уравнении (28) представляет собой член при dx_i в скалярной форме записи уравнения смещения химического равновесия j -й реакции (12).

Таким образом, член при дифференциале истинной мольной доли i -й молекулярной формы dx_i (который будем называть истинным молярным химическим эффектом i -й молекулярной формы в j -й реакции) представляет собой изменение нормированного сродства j -й химической реакции при ее изотермо-изобарическом протекании в фазе бесконечной массы, отнесенное к одному молью прореагировавшей (или образовавшейся) i -й молекулярной формы.

Отметим, что в данном случае нет необходимости в нормировке числа молей молекулярной формы, так как соответствующий процессу $react_j$ нормировочный коэффициент $1/[v_{j,i} - v^{(j)}x_i]$ прямо входит в уравнение (28).

В заключение отметим также, что знаки в уравнениях (1) и (2) могут быть изменены на противоположные – это будет отвечать протеканию j -й реакции в обратном направлении. При этом все стехиометрические коэффициенты $v_{j,i}$ (а с ними и $v^{(j)}$) поменяют знак, и соответственно поменяют знак и дифференциальные истинные молярные энтропийный, объемный и химический эффекты.

Уравнения смещения химического равновесия в метрике неполных потенциалов Гиббса и физический смысл их множителей. Как было показано [6–8], при использовании метрики различных неполных потенциалов Гиббса [2, 3, 9] легко уда-

ется получить ряд новых закономерностей термодинамики гетерогенных систем, вывод которых в метрике классического потенциала Гиббса крайне затруднителен или вообще невозможен. Аналогичным образом можно ожидать, что и уравнения смещения химического равновесия в метрике неполных потенциалов Гиббса могут оказаться весьма полезными. И действительно, забегая вперед, отметим, что математический аналог второго закона Гиббса–Коновалова для однофазной системы с обратимой химической реакцией может быть получен только при использовании метрики неполных потенциалов.

Итак, снова рассмотрим систему обратимых химических реакций (1) и соответствующую им систему условий химического равновесия (2). Разобьем множество молекулярных форм на два подмножества, причем преобразование Лежандра проведем только относительно второго из них: $M_1, M_2, \dots, M_{n+k-q}$ и $M_{n+k-q+1}, M_{n+k-q+2}, \dots, M_{n+k}$. В общем случае это разбиение произвольно и определяется только потребностями конкретной задачи. Введем истинный неполный средний молярный потенциал Гиббса [2, 3]

$$G^{[q]} = \sum_{i=1}^{n+k} x_i \mu_i - \sum_{i=n+k-q+1}^{n+k} x_i \mu_i = \sum_{i=1}^{n+k-q} x_i \mu_i. \quad (29)$$

Сократим пространство истинных концентраций q раз, перейдя от $n+k-1$ -мерного пространства мольных долей молекулярных форм ($x_1, x_2, \dots, x_{n+k-1}$) к пространству индексов y_i размерности $n+k-q-1$:

$$y_i = m_i / \sum_{j=1}^{n+k-q} m_j = x_i / \sum_{j=1}^{n+k-q} x_j \quad (30)$$

(здесь m_i – число молей i -й молекулярной формы в фазе). Согласно [4],

$$\begin{aligned} (\partial G^{[q]} / \partial T)_{p, y_1, y_2, \dots, y_{n+k-q-1}, \mu_{n+k-q+1}, \mu_{n+k-q+2}, \dots, \mu_{n+k}} = \\ = -S^{[q]}, \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} (\partial G^{[q]} / \partial p)_{T, y_1, y_2, \dots, y_{n+k-q-1}, \mu_{n+k-q+1}, \mu_{n+k-q+2}, \dots, \mu_{n+k}} = \\ = V^{[q]}, \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} (\partial G^{[q]} / \partial y_i)_{T, p, y_1, \dots, y_{i-1}, y_{i+1}, \dots, y_{n+k-q-1}, \mu_{n+k-q+1}, \dots, \mu_{n+k}} = \\ = \mu_i - \mu_{n+k-q} \quad (1 \leq i \leq n+k-q-1), \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} (\partial G^{[q]} / \partial \mu_i)_{T, p, y_1, \dots, y_{n+k-q-1}, \mu_{n+k-q+1}, \dots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \dots, \mu_{n+k}} = \\ = -m_i^{[q]} \quad (n+k-q+1 \leq i \leq n+k), \end{aligned} \quad (34)$$

где $S^{[q]}$, $V^{[q]}$ и $m_i^{[q]}$ – энтропия, объем и число молей i -го компонента фазы в расчете на 1 моль первых $(n+k-q)$ молекулярных форм. Для крат-

кости обозначим способы закрепления параметров в уравнениях (31)–(34) соответственно fix_S , fix_V , fix_{μ_i} и fix_{m_i} .

Выберем произвольную j -ю реакцию и воспользуемся соотношением (2)

$$\sum_{i=1}^{n+k-q-1} v_{j,i} \left[\left(\frac{\partial G^{[q]}}{\partial y_i} \right)_{\text{fix}_{\mu_i}} + \mu_{n+k-q} \right] + v_{j,n+k-q} \mu_{n+k-q} + \sum_{i=n+k-q+1}^{n+k} v_{j,i} \mu_i = 0 \quad (35)$$

или

$$\sum_{i=1}^{n+k-q-1} v_{j,i} \left(\frac{\partial G^{[q]}}{\partial y_i} \right)_{\text{fix}_{\mu_i}} + v^{[q](j)} \mu_{n+k-q} + \sum_{i=n+k-q+1}^{n+k} v_{j,i} \mu_i = 0, \quad (36)$$

где

$$v^{[q](j)} = \sum_{i=1}^{n+k-q} v_{j,i}. \quad (37)$$

Согласно связи между средними и парциальными молярными величинами,

$$\mu_{n+k-q} = G^{[q]} - \sum_{i=1}^{n+k-q-1} y_i \left(\frac{\partial G^{[q]}}{\partial y_i} \right)_{\text{fix}_{\mu_i}} \quad (38)$$

и соответственно

$$\sum_{i=1}^{n+k-q-1} \left(\frac{\partial G^{[q]}}{\partial y_i} \right)_{\text{fix}_{\mu_i}} [v_{j,i} - v^{[q](j)} y_i] + v^{[q](j)} G^{[q]} + \sum_{i=n+k-q+1}^{n+k} v_{j,i} \mu_i = 0. \quad (39)$$

Взяв полные дифференциалы от функций в уравнении (39) – здесь мы опускаем промежуточные выражения ввиду их громоздкости, поменяв порядок дифференцирования во вторых частных производных полученного уравнения с учетом соотношений (31), (32) и (34) и объединив члены при dT , dp и $d\mu_i$, окончательно получаем

$$\left[v^{[q](j)} G^{[q]} + \sum_{i=1}^{n+k-q-1} \left(\frac{\partial S^{[q]}}{\partial y_i} \right)_{\text{fix}_{\mu_i}} \{v_{j,i} - v^{[q](j)} y_i\} \right] dT = \left[v^{[q](j)} V^{[q]} + \sum_{i=1}^{n+k-q-1} \left(\frac{\partial V^{[q]}}{\partial y_i} \right)_{\text{fix}_{\mu_i}} \{v_{j,i} - v^{[q](j)} y_i\} \right] dp +$$

$$+ \sum_{i=1}^{n+k-q-1} \sum_{l=1}^{n+k-q-1} \left(\frac{\partial^2 G^{[q]}}{\partial y_i \partial y_l} \right)_{\text{fix}_{\mu_i}} \{v_{j,i} - v^{[q](j)} y_i\} dy_l + \sum_{l=n+k-1q+1}^{n+k} \left[v_{j,l} - v^{[q](j)} m_l^{[q]} - \sum_{i=1}^{n+k-q-1} \left(\frac{\partial m_l^{[q]}}{\partial y_i} \right)_{\text{fix}_{\mu_i}} \{v_{j,i} - v^{[q](j)} y_i\} \right] d\mu_l. \quad (40)$$

Запишем уравнение (40) в более компактной векторно-матричной форме. Для этого введем $(n+k-q-1)$ -мерные векторы \mathbf{Y} , $d\mathbf{Y}$, $\nabla S^{[q]}$ и $\nabla V^{[q]}$ с элементами y_i , dy_i , $(\partial S^{[q]}/\partial y_i)_{\text{fix}_{\mu_i}}$ и $(\partial V^{[q]}/\partial y_i)_{\text{fix}_{\mu_i}}$;

k векторов $\mathbf{N}_j^{[q]}$ с элементами $v_{j,i} - v^{[q](j)} y_i$ ($1 \leq j \leq k$); $q-1$ вектор $\nabla m_l^{[q]}$ с элементами $(\partial m_l^{[q]}/\partial y_i)_{\text{fix}_{\mu_i}}$

($n+k-q+1 \leq j \leq n+k$), а также оператор $\hat{G}^{[q]}$, соответствующий матрице вторых производных $g_{il}^{[q]} = (\partial^2 G^{[q]}/\partial y_i \partial y_l)_{\text{fix}_{\mu_i}}$ размерностью $(n+k-q-1) \times (n+k-q-1)$. В результате система k уравнений (40) переписется следующим образом:

$$\begin{aligned} & [v^{[q](j)} S^{[q]} + \nabla S^{[q]} \mathbf{N}_j^{[q]}] dT = \\ & = [v^{[q](j)} V^{[q]} + \nabla V^{[q]} \mathbf{N}_j^{[q]}] dp + \mathbf{N}_j^{[q]} \hat{G}^{[q]} d\mathbf{Y} + \\ & + \sum_{l=n+k-q+1}^{n+k} [v^{[q](j)} m_l^{[q]} + \nabla m_l^{[q]} \mathbf{N}_j^{[q]} - v_{j,l}] d\mu_l. \end{aligned} \quad (41)$$

Как и ранее, введем величины $\tilde{S}^{[q](j)} \equiv v^{[q](j)} S^{[q]} + \nabla S \mathbf{N}_j^{[q]}$, $\tilde{Q}^{[q](j)} \equiv T \tilde{S}^{[q](j)}$ и $\tilde{V}^{[q](j)} \equiv v^{[q](j)} V^{[q]} + \nabla V \mathbf{N}_j^{[q]}$, которые назовем соответственно дифференциальными истинными молярными энтальпийным, тепловым и объемным эффектами j -й реакции в сокращенном q раз концентрационном пространстве. Введем также величину $m_l^{[q](j)} \equiv v^{[q](j)} m_l^{[q]} + \nabla m_l^{[q]} \mathbf{N}_j^{[q]} - v_{j,l}$ – дифференциальный истинный молярный количественный эффект l -й молекулярной формы в j -й химической реакции (в сокращенном q раз концентрационном пространстве) – и запишем уравнение (41) в окончательной форме

$$\begin{aligned} \tilde{S}^{[q](j)} dT &= \tilde{V}^{[q](j)} dp + \mathbf{N}_j^{[q]} \hat{G}^{[q]} d\mathbf{Y} - \\ &- \sum_{l=n+k-q+1}^{n+k} m_l^{[q](j)} d\mu_l \quad (1 \leq j \leq k). \end{aligned} \quad (42)$$

Теперь выясним физический смысл коэффициентов при dT , dp , $d\mu_l$ и концентрационного члена.

Пусть масса монофазы такова, что она содержит 1 моль первых $n+k-q$ молекулярных форм $M_1, M_2, \dots, M_{n+k-q}$, и при этом она равновесна относительно j -й химической реакции. Закрепим температуру, давление, химические потенциалы q молекулярных форм $M_{n+k-q+1}, M_{n+k-q+2}, \dots, M_{n+k}$ и “заморозим” все реакции, кроме j -й. Как и ранее, образуем (или израсходуем) в этих условиях бесконечно малое количество молей i -й молекулярной формы $M_i(v_{j,i} d\xi_j)$ в соответствии с уравнением (1). Обозначим процесс символом $\text{react}_j^{[q]}$, где индекс “[q]” подчеркивает, что мы проводим рассмотрение в сокращенном концентрационном пространстве (и закреплении части химических потенциалов).

Полностью аналогично тому, как это было сделано в разделах, посвященных установлению физического смысла коэффициентов уравнения смещения химического равновесия в метрике полного потенциала Гиббса, можно показать, что условие материального баланса для первых $n+k-q$ молекулярных форм определяется соотношением

$$d\mathbf{Y} = \mathbf{N}_j^{[q]} d\xi_j, \quad (43)$$

а изменение энтропии, объема и химического сродства – соотношениями

$$dS^{[q]} = \left[v^{[q](j)} S^{[q]} + \sum_{i=1}^{n+k-q-1} \left(\frac{\partial S^{[q]}}{\partial y_i} \right)_{\text{fix } \mu_i} \{v_{j,i} - v^{[q](j)} y_i\} \right] d\xi_j, \quad (44)$$

$$dV^{[q]} = \left[v^{[q](j)} V^{[q]} + \sum_{i=1}^{n+k-q-1} \left(\frac{\partial V^{[q]}}{\partial y_i} \right)_{\text{fix } \mu_i} \{v_{j,i} - v^{[q](j)} y_i\} \right] d\xi_j, \quad (45)$$

$$dA_j = \left[\sum_{i=1}^{n+k-q-1} \sum_{l=1}^{n+k-q-1} (v_{j,i} - v^{[q](j)} y_i) \times \right. \\ \left. \times (v_{j,l} - v^{[q](j)} y_l) \left(\frac{\partial^2 G^{[q]}}{\partial y_i \partial y_l} \right)_{\text{fix } \mu_i} \right] d\xi_j. \quad (46)$$

Это означает, что

$$\left(dS^{[q]} / d\xi_j \right)_{\text{react}_j^{[q]}} = v^{[q](j)} S^{[q]} + \nabla S^{[q]} \mathbf{N}_j^{[q]} \equiv \tilde{S}^{[q](j)}, \quad (47)$$

$$\left(dV^{[q]} / d\xi_j \right)_{\text{react}_j^{[q]}} = \\ = v^{[q](j)} V^{[q]} + \nabla V^{[q]} \mathbf{N}_j^{[q]} \equiv \tilde{V}^{[q](j)}, \quad (48)$$

$$\left(\frac{dA_j}{d\xi_j} \right)_{\text{react}_j^{[q]}} \frac{1}{[v_{j,l} - v^{[q](j)} y_l]} = \\ = \sum_{i=1}^{n+k-q-1} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial y_i \partial y_l} \right)_{\text{fix } \mu_i} [v_{j,i} - v^{[q](j)} y_i]. \quad (49)$$

Таким образом, дифференциальные истинные молярные энтропийный и объемный эффекты j -й химической реакции в сокращенном q раз концентрационном пространстве ($\tilde{S}^{[q](j)}$ и $\tilde{V}^{[q](j)}$) представляют собой соответственно изменение энтропии и объема фазы бесконечно большой массы при протекании j -й химической реакции (в условиях постоянства величин T, p и химических потенциалов q последних молекулярных форм), в ходе которой прореагировало число молей молекулярных форм, равное их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, отнесенным к доле первых $n+k-q$ молекулярных форм в полном числе молей $n+k$ молекулярных форм.

В свою очередь, член при dy_l в уравнении (40) – это изменение нормированного сродства j -й химической реакции в фазе бесконечной массы при протекании этой реакции в условиях постоянства величин T, p и химических потенциалов q последних молекулярных форм, отнесенное к одному молю прореагировавшей l -й молекулярной формы.

Чтобы выяснить физический смысл члена при $d\mu_l$, еще раз рассмотрим процесс $\text{react}_j^{[q]}$. Разложим $m_l^{[q]}$ -функцию составляющих вектора \mathbf{Y} и химической переменной j -й реакции ξ_j в ряд Тейлора в окрестности начального состояния “0”, пренебрегая членами второго и более порядков малости:

$$m_l^{[q]} = m_l^{[q](0)} + \sum_{i=1}^{n+k-q-1} \left(\frac{\partial m_l^{[q]}}{\partial y_i} \right)_{\text{react}_j^{[q]}} (y_i - y_i^0) + \\ + \left(\frac{\partial m_l^{[q]}}{\partial \xi_j} \right)_{\text{react}_j^{[q]}} d\xi_j. \quad (50)$$

Теперь запишем изменение функции $m_l^{[q]}$ в процессе $\text{react}_j^{[q]}$ с учетом уравнения баланса масс (43), причем, поскольку выбор исходного состояния произволен, опять-таки опустим индекс “0”:

$$dm_l^{[q]} = [m_l^{[q]} + \nabla m_l^{[q]} \mathbf{N}_j^{[q]} d\xi_j - v_{j,l} d\xi_j] \times \\ \times [1 + v^{[q](j)} d\xi_j] - m_l^{[q]}. \quad (51)$$

Раскрыв квадратные скобки и снова пренебрегая членами второго порядка малости (при $d\xi_j^2$), получаем

$$dm_l^{[q]} = [v^{[q](j)} m_l^{[q]} + \nabla m_l^{[q]} \mathbf{N}_j^{[q]} - v_{j,l}] d\xi_j \quad (52)$$

или

$$\begin{aligned} & (dm_i^{[q]}/d\xi_j)_{\text{react}^{[q]}} = \\ & = v^{[q](j)} m_i^{[q]} + \nabla m_i^{[q]} \mathbf{N}_j^{[q]} - v_{j,i} \equiv m_i^{[q](j)}. \end{aligned} \quad (53)$$

Таким образом, дифференциальный истинный молярный количественный эффект l -й молекулярной формы в j -й химической реакции представляет собой изменение числа молей l -й молекулярной формы в фазе бесконечной массы при протекании данной реакции в условиях постоянства величин T, p и химических потенциалов q последних молекулярных форм в расчете на 1 моль первых $n + k - q$ молекулярных форм.

Использование уравнений смещения химического равновесия. Как и любые другие общетермодинамические формулы, уравнения смещения химического равновесия могут быть использованы, во-первых, для установления качественных законов и правил, описывающих поведение системы в каких-либо конкретных условиях, и, во-вторых, непосредственно для количественных расчетов. На первом варианте мы остановимся чуть позже, а сейчас скажем несколько слов об использовании полученных в работе уравнений для расчетов. В принципе, методика экспериментального определения входящих в них величин $\tilde{V}^{(j)}$, $\tilde{Q}^{(j)}$, и, особенно, $\tilde{V}^{[q](j)}$ и $\tilde{Q}^{[q](j)}$, в настоящее время не разработана и, таким образом, уравнения (12) и (14), (40) и (42), описывающие взаимозависимость параметров состояния монофазы, в которой протекают химические реакции – температуры, давления и молярных долей молекулярных форм (а также химических потенциалов части молекулярных форм при использовании сокращенных концентрационных пространств) – представляют, в первую очередь, удобный аппарат для перехода от какой-либо модели фазы к непосредственному описанию химических равновесий. Так, например, если мы принимаем, что фаза ассоциирована идеально (довольно распространенная модель при технических расчетах), то для полного описания химических равновесий в фазе нам нужны только стандартные функции образования всех молекулярных форм фазы и их температурно-барические зависимости.

Что же касается общетермодинамических законов и правил, то приведем два наиболее простых примера использования уравнений (14) и (42).

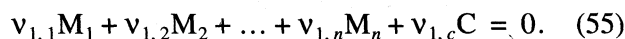
Пусть в n -компонентной монофазе протекает единственная обратимая химическая реакция ($k = 1$). Закрепим вектор истинного состава фазы: $d\mathbf{X} = \mathbf{0}$. Такое закрепление отвечает наложению на систему $n + k - 1 = n$ независимых связей; при этом вариантность системы f равна $(n - 1 + 2) - (n + k - 1) = 1$, т.е. система моновариантна. В этих

условиях непосредственно из уравнения (14) следует, что

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{d\mathbf{X} = \mathbf{0}} = \frac{\tilde{S}^{(j)}}{\tilde{V}^{(j)}} = \frac{\tilde{Q}^{(j)}}{T\tilde{V}^{(j)}}, \quad (54)$$

т.е. если при постоянстве истинного состава дифференциальные истинные молярные тепловой и объемный эффекты единственной обратимой химической реакции, протекающей в монофазе, имеют одинаковый (разные) знаки, то температура и давление, отвечающие химическому равновесию, изменяются симбатно (антибатно). Уравнение (54) является одним из математических аналогов уравнения Клаузиуса–Клапейрона. Этот пример несколько искусственный – закрепление истинного состава фазы в реальном эксперименте трудноосуществимо.

Рассмотрим более реальную ситуацию – выведем один из математических аналогов второго закона Гиббса–Коновалова. Пусть в монофазе протекает единственная обратимая химическая реакция образования (или разложения) соединения С:



при этом $v_{1,i} < 0$ ($1 \leq i \leq n$), $v_{1,c} > 0$. Сократим концентрационное пространство по соединению С. Нетрудно убедиться, что когда молярное содержание всех исходных веществ пропорционально их стехиометрическим коэффициентам в реакции (55), т.е. $y_i = v_{1,i}/v^{1} = v_{1,i}/\sum_{i=1}^n v_{1,i}$, то $\mathbf{N}_1^{[1]} = \mathbf{0}$. В этой ситуации непосредственно из уравнения (42) следует, что $(d\mu_c)_{p,T} = (dT)_{p,\mu_c} = (dp)_{T,\mu_c} = 0$. Иными словами, температура, давление и химический потенциал соединения С в условиях рассмотрения проходят через экстремум. Для химического потенциала легко устанавливается также тип экстремума: $(d^2\mu_c)_{p,T} = 1/m_C^{[1]} d\mathbf{Y}_1^{[1]} \hat{G}^{[1]} d\mathbf{Y}_1^{[1]} < 0$, поскольку $d\mathbf{Y}_1^{[1]} \hat{G}^{[1]} d\mathbf{Y}_1^{[1]} > 0$ (согласно теореме Сильвестра), $v_1 < 0$, $m_C^{[1]} > 0$ (по физическому смыслу) и т.п. Иными словами, μ_c проходит через максимум.

В заключение сделаем несколько замечаний. С нашей точки зрения, структура уравнений смещения химического равновесия такова, что они будут особенно удобны при описании фаз с большим числом независимо протекающих обратимых химических реакций. Кроме того, нам представляется, что использование этих уравнений наиболее перспективно в случае конденсированных фаз, как то при описании сольволиза в растворах, комплексообразования и ассоциации в растворах и расплавах, систем с обменными реакциями типа реакций этерификации и т.п. Еще раз подчеркнем, что мы рассматривали только одно-

фазные системы – если в системе наряду с химическим присутствуют еще и фазовые равновесия, то для ее описания требуется иной тензорный аппарат.

И последнее. С помощью уравнений смещения химического равновесия можно изучать, например, вопросы об изменении равновесного состава фазы при изобарическом изменении температуры, при изотермическом изменении давления, при изотермо-изобарическом изменении химического потенциала какой-либо молекулярной формы (в частности, не принимающей участия в реакции) и т.д. Эти закономерности будут отличаться от известных условий смещения термодинамических констант химических равновесий (K_a) при соответствующих изменениях состояния фазы ($(d \ln K_a / dT)_p$, $(d \ln K_a / dp)_T$ и др.), поскольку в последнем случае рассматривается изменение стандартных термодинамических функций (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 , ΔV^0 , ...) в ходе реакции между “чистыми” и “формально разделенными” исходными веществами, в результате которой образуются также “чистые” и “формально разделенные” продукты реакции. Если говорить более общими словами, то предмет описания смещения состояния фазы с помощью обобщенного принципа Ле-Шателье–Брауна и предмет настоящего сообщения различен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32445а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов В.К., Шульц М.М. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 5. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. С. 47–78.
2. Филиппов В.К., Соколов В.А. // Там же. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3–34.
3. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 335 с.
4. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 448 с.
5. Сторонкин А.В. Там же. Ч. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 189 с.
6. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 39.
7. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 2. С. 277.
8. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 11. С. 1936. 1940.
9. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезиса минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.9:541.12

СТЕПЕНЬ МЕТАЛЛИЧНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА

© 1999 г. Е. В. Поляков, Р. Н. Плетнев

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

Поступила в редакцию 18.09.98 г.

Получено выражение, связывающее степень металличности (μ) и значение критической температуры T_c фазового перехода первого рода. Это выражение использовано для описания $T_c(\mu)$ плавления и кипения простых веществ (элементов IV периода).

Представление о валентных электронах атомов как о равноправных термодинамических компонентах химических веществ, которые рассматриваются как псевдобинарные соединения катионов остова и валентных электронов, позволило определить понятие электроотрицательности (ЭО) валентных электронов и дать количественную меру их взаимодействия с остовом в виде величины степени металличности μ [1–3].

Одним из индикаторов фазовых переходов в простых веществах и соединениях является величина эффективного заряда на атомах [4]. Как следует из данных [5], эффективные заряды в общем случае можно характеризовать независимыми вкладками ионности (ϵ) и металличности (μ) химической связи, причем оба параметра чувствительны к изменению длин связи. Это делает актуальным поиск зависимости между температурой фазового перехода и величинами степени ионности и металличности, получение наглядной количественной корреляции между характеристиками фазового перехода и интегральными показателями химической связи в ряду металл–полупроводник–диэлектрик как для химических соединений, так и для простых веществ [5]. В последнем случае степень ионности межатомной связи $\epsilon = 0$, и величина μ оказывается главной обобщенной зарядовой характеристикой, регулирующей изменение критической температуры фазового превращения. В настоящей работе сделана попытка найти обсуждаемую зависимость для бинарного соединения M_kX_l на основе сочетания термодинамической теории фазовых переходов и полуэмпирических соотношений кристаллохимии [4, 6].

Рассмотрим кристалл, содержащий 1 моль бинарного соединения указанного состава, имея в виду, что подстановка $X = E$ (E – символ валентного электрона) дает состав простого вещества, представляемого как псевдобинарное соединение катионный остов – валентные электроны. В [4] получен ряд уравнений для модельного потенциала, описывающего энергии атомизации соедине-

ний с широким диапазоном вариации вкладов ионной и ковалентной составляющих химической связи. Используя эти данные, можно получить выражение для энергии Гиббса образования:

$$\Delta G(M_kX_l) = -A_0 m z_M z_X (\epsilon^2 + \mu^2) \alpha_R \sigma_0 (1 - \rho \sigma_0), \quad (1)$$

где A_0 – энергетический коэффициент размерности; $m = k + l$ – число атомов в формуле электронейтрального соединения по Капустинскому; $\sigma_0 = 1/R$ – обратная величина кратчайшего межатомного расстояния (R) в решетке соединения; z_M и z_X – формальные ионные заряды на атомах; α_R – приведенная константа Маделунга, являющаяся слабой функцией координационного числа атома; ρ – показатель отталкивания в уравнении Борна-Майера, связанный с мольным объемом кристалла и его средним коэффициентом изотермической сжимаемости. Учитывая известное соотношение между энергией Гиббса и энтропией, запишем для условий фазового перехода первого рода

$$\begin{aligned} (-d(\Delta G)/dT)_c &= \Delta S_c = \\ &= A_0 m z_M z_X \alpha_R (\epsilon^2 + \mu^2) (1/R)^2 (1 - 2\rho/R) (dR/dT), \end{aligned}$$

полагая, что единственным температурно зависимым параметром в (1) является величина R [6]:

$$(dR/dT) = C(R - 1.44)/z_M z_X,$$

где C – константа размерности, R – в Å. Таким образом, имеем

$$\Delta S_c = CA_0 m (\epsilon^2 + \mu^2) \alpha_R (1 - 2\rho/R) (1 - 1.44/R). \quad (2)$$

Ограничим последующий анализ рассмотрением фазовых превращений простых веществ в пределах больших периодов системы элементов, что дает $\epsilon = 0$, $X = E$. Проверка уравнения (2) показывает, что оно с точностью до постоянного слагаемого удовлетворительно описывает изменение энтропии плавления и кипения простых веществ. Например, для элементов от К до Ni изменение

Коэффициенты уравнения (4) для температур кипения ($T_{\text{кип}}$) и плавления ($T_{\text{пл}}$) простых веществ IV периода [7, 8]

Элементы	$\alpha_1 \times 10^2$	$\alpha_2 \times 10^2$	$s \times 10^4, \text{K}^{-1}$	$\alpha_1 \times 10^2$	$\alpha_2 \times 10^2$	$s \times 10^3, \text{K}^{-1}$
	$T_{\text{кип}}$			$T_{\text{пл}}$		
K-Ni	5.50 ± 0.010	3.05 ± 0.80	4.0	3.10 ± 0.20	1.98 ± 0.10	1.0
Cu-Br	-2.68 ± 0.68	-1.43 ± 0.45	2.5	2.60 ± 0.50	1.66 ± 0.27	2.5

энтропии плавления (Дж/(моль К)) подчиняется уравнению

$$\Delta S_c = (6.82 \pm 0.96) + 0.71m(\epsilon^2 + \mu^2) \times \alpha_R(1/R)^2(1 - 3.38/R)(1 - 1.44/R),$$

при доверительной вероятности 95%; R – удвоенный радиус металла при координационном числе 12 [8]. Поскольку для фазового перехода первого рода

$$T_c = (\Delta H / \Delta S)_c,$$

эмпирическая зависимость степени металличности от R имеет вид [1]

$$\mu = \mu_0 + b/R,$$

а выражение для изменения энтальпии имеет форму, аналогичную уравнению (1), для $T_c(\mu)$ получим

$$T_c = D z_M z_X \mu^2 / [1 - (1.44/b)(\mu - \mu_0)], \quad (3)$$

где D – постоянная. Типичная зависимость $T_c(\mu)$ (на рис. 1 приведена анаморфоза вида $\tau = T_c(\mu)/z_M$) имеет характер “резонансной” кривой с точкой разрыва, расположенной в области $\mu = 0.62$.

Исследование взаимосвязи между температурами плавления, кипения и величиной степени металличности, проведенное методом регрессионного анализа модифицированного уравнения (3)

$$\Phi = \mu^2 z_M / T_c = -(1.44/bD)\mu + [(1.44\mu_0/bD) + 1/D] = -\alpha_1\mu + \alpha_2, \quad (4)$$

$$\alpha_1 = 1.44/bD, \quad \alpha_2 = (1.44\mu_0/bD) + 1/D,$$

показало, что данное уравнение выполняется в группах простых веществ с высокой степенью точности. Вычисленные методом наименьших квадратов коэффициенты уравнения (4) для температур плавления и кипения простых веществ элементов IV периода по данным [7, 8] приведены в таблице. Линии τ - μ пересекаются в области $\mu = (0.62-0.65)$, которая отвечает границе, разделяющей металлы и полупроводники [1, 9], и в которой возникает разрыв функции $T_c(\mu)$ при фазовом переходе первого рода (рис. 1 и 2).

В принятом способе расчета степени металличности были использованы ЭО атомов (по Полингу), определенные в кристаллических ионно-

ковалентных соединениях при стандартных температуре и давлении. Величины ЭО атомов в расплаве и тем более в газовой фазе существенно отличаются от использованных нами, что, вероятно, привело к появлению различных семейств линий $T_c(\mu)$ (рис. 2). Наиболее сильная зависимость между критической температурой фазового перехода первого рода и величиной степени металличности атомов простых веществ наблюдается в районе точки разрыва функции (3) (рис. 1). Диаграмма $T_c(\mu)$ объясняет значительное увеличение температур кипения по сравнению с температурами плавления большого числа металлов и полуметаллов: поскольку при атомизации координацион-

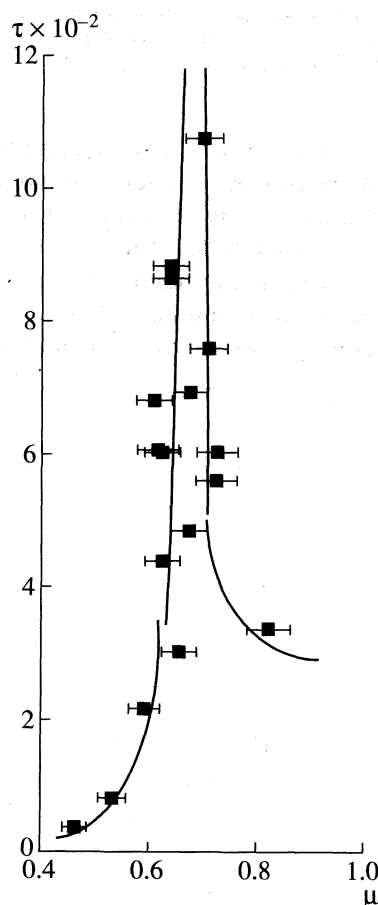


Рис. 1. Зависимость температуры плавления простых веществ (элементы IV периода) от степени металличности.

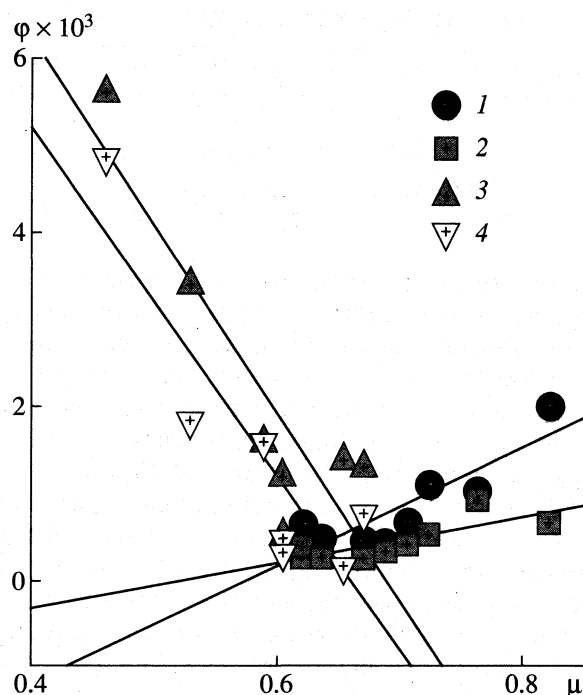


Рис. 2. Зависимости температуры фазового перехода от степени металличности простых веществ К-Ni (1, 2) и Cu-Vg (3, 4) в координатах уравнения (4): 1, 3 – плавление, 2, 4 – кипение.

ные числа и способность к образованию гибридных атомных орбиталей уменьшаются [4], а вместе с тем растет ЭО атомов [10, 11], согласно зависимости (3) и данным рис. 1, 2, фигуративная точка для соответствующего вещества перемещается в область меньших по абсолютной величине значений μ , чему отвечает повышение кри-

тической температуры в области точки разрыва $\mu = -0.62$.

Таким образом, изменение степени металличности регулирует величину критической температуры фазового перехода первого рода, а возрастание температуры кипения по сравнению с температурами плавления простых d -металлов вызвано в значительной мере уменьшением степени металличности химической связи в процессе испарения вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляков Е.В., Сидоров А.А. Сравнительный анализ устойчивости бинарных соединений в конденсированной фазе на основе понятия средних ионных радиусов / Препринт. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 60 с.
2. Chosh S.K. // Intern. J. Quant. Chem. 1990. V. 49. P. 239.
3. Поляков Е.В., Плетнев Р.Н., Фотиев А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 96. № 5. С. 1096.
4. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
5. Поляков Е.В., Плетнев Р.Н. // СФХТ. 1995. Т. 8. № 2. С. 208.
6. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 304 с.
7. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. Спр. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
8. Термические константы веществ. М.: Наука, 1972. Т. 5-7.
9. Поляков Е.В., Плетнев Р.Н., Кодеес Б.Н. // ЖНХ, 1993. Т. 38. № 8. С. 1276.
10. Pearson R.G. // Inorg. Chem. 1985. V. 22. P. 734.
11. Bratsh S.G. // J. Chem. Education. 1988. V. 65. № 1. P. 34.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63:541.64

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЭТИЛЕНИМИНА В ОБЛАСТИ 0–310 К

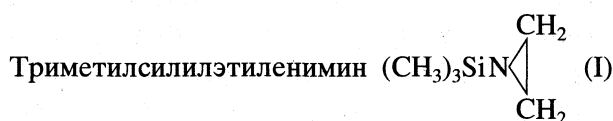
© 1999 г. Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев

Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 27.10.98 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости триметилсилилэтиленими́на в области 5–310 К с погрешностью ~0.2%. Определены температура и энтальпия его плавления. По полученным данным рассчитаны термодинамические функции для области 0–310 К. Оценены изохорная теплоемкость, ее решеточная и атомная составляющие.



является представителем группы высокореактивных мономеров, содержащих напряженные гетероциклы, превращение которых в полиамины, представляет определенный теоретический и практический интерес [1, 2]. Ранее [3–5] изучались термодинамические свойства этиленими́на, N-(β-метилсилилэтил)этиленими́на и их комплексов с хлористым цинком. Термодинамические свойства I не изучены, однако они необходимы для расчетов термодинамических характеристик реакций с его участием, в частности комплексообразования с ZnCl_2 , полимеризации I и его комплекса с ZnCl_2 .

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости I в области 5–310 К, измерение термодинамических характеристик физических превращений и расчет по полученным данным термодинамических функций: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–310 К; оценка изохорной теплоемкости, ее решеточного и атомного слагаемых для кристаллического I.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец I синтезирован и очищен по методике, аналогичной опубликованной в [2]. По нашим калориметрическим данным найдено, что полученный образец содержал $0.82 \pm \pm 0.01$ мол. % примесей. Примеси не идентифицированы, доказано, что они не образуют твердых растворов с I.

Для изучения теплоемкости I в области 5–310 К использован адиабатический вакуумный калориметр (ТАУ-1) с автоматизированной системой поддержания адиабатичности условий измерения.

Конструкция калориметра и методика работы описаны в работах [6, 7]. В результате калибровок и проверок выявлено, что калориметр позволяет определять значения C_p° веществ в твердом и жидком состояниях с погрешностью 1.5% вблизи 5К, 0.5% – в интервале 10–40 К и 0.2% – в области 40–330 К; температуры физических превращений с погрешностью до 0.02 К и энтальпии превращений с погрешностью ~0.2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость I измерена в области 5–310 К. Масса изученного образца 0.4085×10^{-3} кг. Тепло-

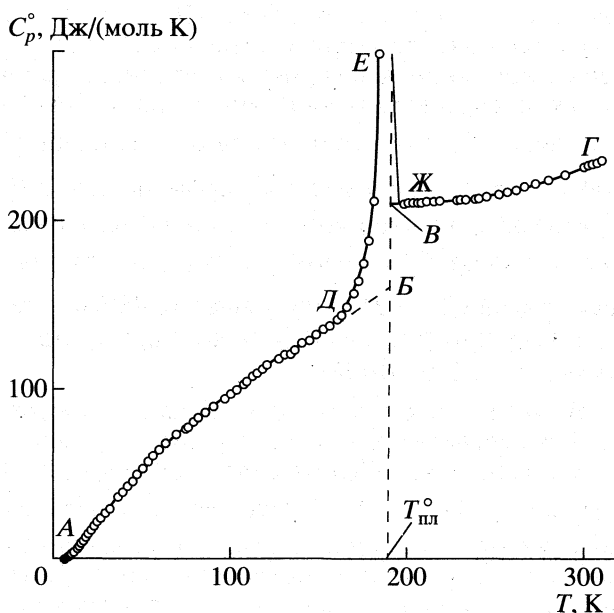


Рис. 1. Теплоемкость триметилсилилэтиленими́на: АБ – кристаллического, ЖГ – жидкого, ДЕЖ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p° , Дж/(моль К)) триметилсилилэтиленимина ($M = 115.289$)

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
Серия 6		36.93	36.76	99.84	96.12	165.28	146.1	Серия 8	
5.21	0.5523	39.37	39.52	Серия 4		169.72	152.5	228.39	210.1
5.44	0.6123	41.90	42.49	103.09	98.60	172.33	157.0	230.48	210.2
5.97	0.7981	44.60	45.39	107.02	101.9	175.00	161.7	233.61	210.3
6.97	1.145	47.53	48.92	108.94	103.2	177.89	167.5	238.75	210.6
7.48	1.603	50.57	52.39	111.85	106.2	180.97	174.0	241.05	211.0
8.34	2.164	53.39	56.22	115.44	109.0	184.24	297.2	245.26	211.8
9.26	2.871	56.42	59.20	118.01	111.0	189.79	1250	251.91	213.4
10.28	3.763	59.42	62.40	120.94	113.0	191.49	4546	Серия 9	
11.38	4.866	62.85	66.20	Серия 5		191.53	5010	256.16	214.4
13.50	7.290	Серия 7		126.70	116.7	191.67	5945	261.31	215.5
14.26	8.141	68.72	72.88	130.43	118.0	191.97	6737	166.39	217.2
15.33	9.410	73.66	75.62	134.12	119.0	193.00	468.0	272.49	219.0
16.54	11.02	75.49	78.00	136.37	121.0	197.81	207.9	280.03	221.6
18.00	12.94	78.63	80.26	140.33	124.8	Серия 2		289.10	224.3
19.63	15.12	81.63	82.75	144.40	126.1	200.18	208.6	291.34	227.2
21.26	17.38	85.50	85.90	148.39	130.0	203.07	208.7	300.39	228.4
22.90	19.69	90.10	89.05	Серия 1*		206.25	208.9	303.05	229.5
24.70	21.99	Серия 3		152.43	133.6	208.22	209.0	305.00	230.1
26.81	24.34	88.96	87.80	156.11	136.2	211.42	209.3	308.10	231.6
29.13	27.50	92.96	90.82	159.69	139.6	215.55	209.4	310.05	232.2
31.70	29.71	96.58	93.40	161.98	142.2	218.91	209.7		

* Кажущиеся значения C_p° в интервале плавления.

емкость его всюду составляла ~70% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. В девяти сериях измерений, отражающих последовательность проведения опытов, получено 100 экспериментальных значений C_p° (табл. 1). Усреднение точек C_p° проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от соответствующей усредняющей кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало 0.48% в интервале 5–80 К, 0.30% – в области 80–250 К и 0.06% – в интервале 250–310 К.

Выявлено, что в изученной области температуры I существует в кристаллическом и жидком состояниях (кривые AB и BC соответственно, рис. 1). Разрыв графика $C_p^\circ - T$ обусловлен плавлением кристаллов. В остальном температурная зависимость теплоемкости не имеет каких-либо особенностей – она плавно увеличивается с ростом температуры. По экспериментальным значениям C_p° рассчитаны изохорная теплоемкость C_V и ее составляемые: решеточный ($C_{V, \text{реш}}$) и атомный ($C_{V, \text{ат}}$)

вклады (рис. 2). Для оценки C_V использовали формулу Нернста–Линдемана [8]

$$C_p^\circ - C_V = A_0(C_V)^2 T / T_{\text{пл}}^\circ, \quad (1)$$

где $A_0 = 0.0052$ моль/(К Дж) – универсальная константа, $T_{\text{пл}}^\circ$ – температура плавления. Для расчета $C_{V, \text{реш}}$ и $C_{V, \text{ат}}$ применяли метод Лорда–Альберга–Эндрюса [9]. Согласно [9],

$$C_V = C_{V, \text{реш}} + C_{V, \text{ат}} = 6RD(\Theta_D/T) + R \sum E(\Theta_{E,i}), \quad (2)$$

где D и E – символы функции теплоемкости Дебая и Эйнштейна соответственно; Θ_D и $\Theta_{E,i}$ – характеристические температуры Дебая и Эйнштейна; R – универсальная газовая постоянная, i – соответствующее атомное колебание в молекуле рассматриваемого соединения. Функция теплоемкости Дебая описывает решеточный, а Эйнштейна – атомный вклады.

При расчетах принимают, что при $T < 50$ К теплоемкость молекулярных кристаллов представляет собой решеточный вклад, а атомные колебания еще не возбуждены. При этом условии для вычис-

ления значений $C_{V, \text{реш}}$ по экспериментальным данным о C_p° и функции теплоемкости Дебая (2) с шестью степенями свободы ($n = 6$) при $T = 30$ К нашли параметр $\Theta_D = 108.3$ К. С указанными значениями параметров по уравнению $C_V = 6D(108.3/T)$ вычислили решеточный вклад теплоемкости I для области $0 - T_{\text{пл}}^\circ$. Поскольку соответствующие наборы частот атомных колебаний неизвестны, то атомный вклад в C_V рассчитали по уравнению: $C_{V, \text{ат}} = C_V - C_{V, \text{реш}}$, полученному из выражения (2). Получилось, что зависимость $C_{V, \text{реш}}$ от T для I – кривая с насыщением (кривая 2, рис. 2); величина $C_{V, \text{реш}}$ становится постоянной уже при $T = 140$ К, в то время как атомное слагаемое плавно увеличивается с ростом температуры (кривая 3, рис. 2). Видно, что вклад атомных колебаний в C_V у I появляется только при 40 К. Вклады в C_V атомного и решеточного слагаемых одинаковы при $T = 165$ К. В заключение отметим, что соотношение $C_p^\circ/C_V = \gamma$ для I изменяется от 1 до 1.5 с ростом температуры от 0 до $T = 192.5$ К. Значение γ , в общем, обычное, как и у других органических кристаллов [10].

В табл. 2 приведены результаты измерений термодинамически равновесных температур тройных точек T_F° вместе с соответствующими долями расплава F образца. Методика экспериментов аналогична описанной в [11]. Полученные значения T_F° хорошо воспроизводятся уравнением прямой

$$T_F^\circ = T_0^\circ - F^{-1}(T_0^\circ - T_{1.0}^\circ), \quad (3)$$

где T_0° и $T_{1.0}^\circ$ – температуры тройных точек, соответствующие $F^{-1} \rightarrow \infty$ и $F^{-1} = 0$. Отклонения экспериментальных точек T_F° от усредняющей прямой $T_F^\circ - F^{-1}$ не превышает $\pm 0.073\%$. Значение T_0° соответствует термодинамически равновесному значению тройной точки соединения I 100%-ной чистоты, а $T_{1.0}^\circ$ – исследуемого образца. Полученные значения T_0° и $T_{1.0}^\circ$ (табл. 2) приняли равными соответствующим температурам плавления. Обоснование этого допущения приведено, например, в работе [11].

Мольную энтальпию плавления $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ (I) измерили экспериментально методом непрерывного ввода энергии [12]. Кристаллизацию жидкости перед измерениями энтальпии плавления проводили по методике, описанной в работе [13]. Результаты опытов приведены в табл. 3, где ΔH_1° – количество введенной энергии при нагревании калориметра с веществом от начальной T_n° до конечной T_k° тем-

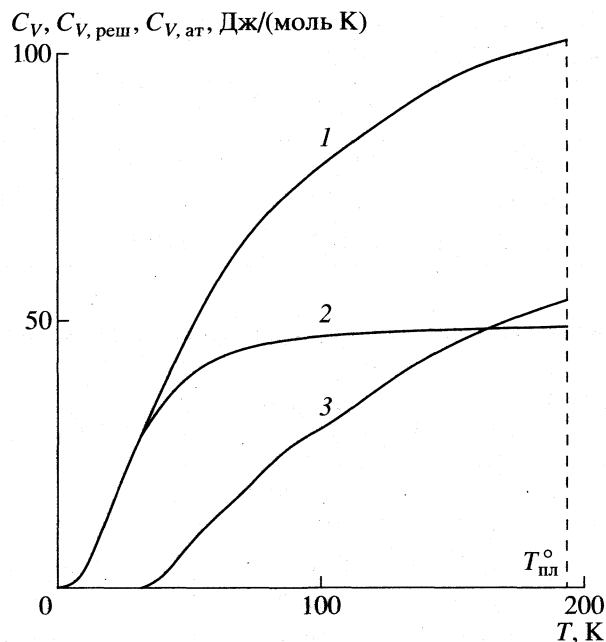


Рис. 2. Изохорная теплоемкость триметилсиллилэтиленимина (1) и ее слагаемые: решеточное (2) и атомное (3).

пературы опыта, $\Delta H_{\text{кр}} = \int_{T_n}^{T_{\text{пл}}^\circ} C_p^\circ(\text{кр})dT$, $\Delta H_{\text{ж}} = \int_{T_{\text{пл}}^\circ}^{T_k} C_p^\circ(\text{ж})dT$, $\Delta H_{\text{кал}} = \int_{T_n}^{T_k} C_{\text{кал}} dT$ – энергии, необходимые для нагревания исследуемого образца I в кристаллическом и жидком состояниях, а также пустой калориметрической ампулы; $C_p^\circ(\text{кр})$, $C_p^\circ(\text{ж})$, $C_{\text{кал}}$ – температурные зависимости теплоемкости образца I в кристаллическом, жидком состояниях и пустой калориметрической ампулы соответственно. Мольную энтальпию плавления вычислили, используя результаты табл. 3, по уравнению

$$\Delta H_{\text{пл}}^\circ = \{\Delta H_1^\circ - \Delta H_{\text{кр}} - \Delta H_{\text{ж}} - \Delta H_{\text{кал}}\}M/m, \quad (4)$$

где M – мольная масса, m – масса исследуемого образца.

Таблица 2. Зависимость термодинамически равновесных температур тройных точек (T_F° , К) триметилсиллилэтиленимина от доли расплава F

F	Опыт	Расчет	F	Опыт	Расчет
0.7194	192.10	192.17	0.2381	191.35	191.49
0.4115	191.80	191.92	0.1996	191.10	191.30
0.2924	191.50	191.68	1	–	192.26
			∞	–	192.50

Таблица 3. Данные опытов по определению энтальпии плавления триметилсиллилэтиленimina ($\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$) методом непрерывного ввода энергии

$T_{\text{н}}^{\circ}$, К	$T_{\text{к}}^{\circ}$, К	ΔH_1° , Дж	$\Delta H_{\text{кр}}$, Дж	$\Delta H_{\text{ж}}$, Дж	$\Delta H_{\text{кал}}$, Дж	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$, Дж/моль
169.10	203.75	635.0	97.53	64.77	183.7	10470
164.96	203.52	670.5	113.8	63.45	203.8	10486
162.99	198.14	629.5	121.4	32.48	184.8	10532

Таблица 4. Термодинамические функции триметилсиллилэтиленimina ($\text{C}_5\text{H}_{13}\text{SiN}$, $M = 115.239$)

T , К	$C_p^{\circ}(T)$, Дж/(моль К)	$\frac{H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)}{\text{кДж/моль}}$	$S^{\circ}(T)$, Дж/(моль К)	$-\frac{[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]}{\text{кДж/моль}}$	T , К	$C_p^{\circ}(T)$, Дж/(моль К)	$\frac{H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)}{\text{кДж/моль}}$	$S^{\circ}(T)$, Дж/(моль К)	$-\frac{[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]}{\text{кДж/моль}}$
Кристаллы					170	144.4	13.47	150.5	12.12
5	0.4812	0.0006	0.1640	0.0002	180	150.4	14.95	159.0	13.66
10	3.489	0.0093	1.245	0.0031	190	156.5	16.48	167.3	15.30
15	9.070	0.0402	3.669	0.0148	192.50	158.0	16.88	169.3	15.72
20	15.63	0.1016	7.154	0.0415	Жидкость				
25	22.17	0.1964	11.36	0.0875	192.50	208.4	27.07	222.3	15.72
30	28.05	0.3219	15.92	0.1556	200	208.6	28.63	230.3	17.42
40	40.00	0.6633	25.66	0.3629	210	209.0	30.72	240.5	19.77
50	51.80	1.123	35.86	0.6702	220	209.4	32.81	250.2	22.23
60	63.00	1.698	46.32	1.081	230	210.0	34.91	259.5	24.78
70	73.20	2.380	56.80	1.597	240	210.8	37.01	268.5	27.42
80	81.70	3.156	67.16	2.217	250	212.8	39.13	277.1	44.43
90	88.25	4.006	77.16	2.939	260	215.4	41.27	285.5	32.96
100	96.15	4.928	86.87	3.759	270	218.2	43.44	293.7	35.85
110	104.4	5.930	96.42	4.676	280	221.6	45.64	301.7	38.83
120	112.6	7.016	105.9	5.687	290	225.0	47.87	309.5	41.89
130	120.2	8.180	115.2	6.972	298.15	227.9	49.72	315.8	44.73
140	126.6	9.415	124.3	7.990	300	228.6	50.14	317.2	45.02
150	132.2	10.71	133.2	9.278	310	232.0	52.44	324.8	48.23
160	138.2	12.06	142.0	10.65					

Примечание. Погрешности определения функций при $T = 298.15$ К: $C_p^{\circ} \pm 0.4$ Дж/(моль К), $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) \pm 0.20$ кДж/моль, $S^{\circ}(T) \pm 1.2$ Дж/(моль К), $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) \pm 0.55$ кДж/моль.

Понижение температуры плавления образца I по сравнению со значением для соединения I 100%-ной чистоты $\Delta T_{\text{пл}}^{\circ} = (T_0^{\circ} - T_{1.0}^{\circ}) = 0.24$ К, указывает на наличие в нем примесей. Суммарное содержание примесей $x_2 = 0.0083 \pm 0.0005$ мол. доли вычислили по уравнению Россини [11] (5)

$$-\ln(1 - x_2) = A\Delta T_{\text{пл}}^{\circ} (1 + B\Delta T_{\text{пл}}^{\circ}), \quad (5)$$

где $A = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} / R(T_{\text{пл}}^{\circ})^2$ и $B = \{ (T_{\text{пл}}^{\circ})^{-1} - \Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ}) / 2\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} \}$ – первая и вторая криоскопические константы соответственно. Они рассчита-

ны по нашим калориметрическим данным (табл. 2 и 3): $A = 0.03407 \pm 0.00002$ К⁻¹ и $B = 0.002794 \pm \pm 0.000001$ К⁻¹; $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ})$ – разность молярных теплоемкостей I в жидком и кристаллическом состояниях при $T_{\text{пл}}^{\circ}$ (отрезок *BB*, рис. 1).

При определении количества примесей по предплавлению в изученном образце I методом Таммана [12] использованы следующие данные: $T_{\text{пл}}^{\circ} = 192.50$ К, $T_{\text{н}} = 177$ К, $T_{\text{к}} = 178$ К, $QM/m = 227.7$ Дж/моль, $\langle C_p^{\circ} \rangle = 12$ Дж/(моль К), $x_2 =$

= 0.0087 ± 0.0002 мол. доли. Соответствующие расчеты x_2 сделаны по уравнению

$$x_2 = \{Q - \langle C_p^\circ \rangle (T_k^\circ - T_n^\circ)\} \times \quad (6)$$

$$\times M(T_{пл}^\circ - T_n^\circ)(T_{пл}^\circ - T_k^\circ) / \{mR(T_{пл}^\circ)^2(T_k^\circ - T_n^\circ)\}.$$

В уравнении (6) Q – количество энергии, необходимое для нагревания массы m исследуемого вещества от начальной температуры T_n° до конечной T_k° в области предплавления; $\langle C_p^\circ \rangle$ – среднее значение кажущейся теплоемкости в интервале от T_n° до T_k° ; M – мольная масса, R – универсальная газовая постоянная.

Получилось, что содержание примесей в изученном образце I, найденное методом Таммана, практически совпадает с полученным методом Россини. Согласно [11], это означает, что примеси не образуют с основным веществом твердых растворов.

Термодинамические параметры плавления I при $p = 101.325$ кПа равны: $T_{пл}^\circ = 192.50 \pm 0.01$ К, $\Delta H_{пл}^\circ = 10.50 \pm 0.02$ кДж/моль, $\Delta S_{пл}^\circ = 53.0 \pm \pm 0.07$ Дж/(моль К), $\Delta C_p^\circ(T_{пл}^\circ) = 50.4$ Дж/(моль К). Мольная энтальпия плавления $\Delta H_{пл}^\circ$ – среднее значение трех измерений, приведена вместе со среднеарифметическим отклонением. Энтропию плавления $\Delta S_{пл}^\circ$ вычислили с использованием значений $\Delta H_{пл}^\circ$ и $T_{пл}^\circ$ по формуле

$$\Delta S_{пл}^\circ = \Delta H_{пл}^\circ / T_{пл}^\circ. \quad (7)$$

Для расчета термодинамических функций (табл. 4) температурную зависимость C_p° экстраполировали от 5 до 0 К по функции теплоемкости Дебая $C_p^\circ = nD(\Theta_D/T)$ (уравнение (2) с параметрами $n = 6$ и $\Theta_D = 101.59$ К. С этими параметрами функция теплоемкости Дебая описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 5–10 К с погрешностью ~1%. При расчете функций принимали, что при $T < 5$ К уравнение Дебая воспроизводит значения C_p° приблизительно с той же погрешностью. Функции вычислены по данным о

$C_p^\circ = f(T)$, температурам и энтальпиям физических превращений с использованием известных методик [14]. Полагаем, что погрешность вычисленных значений функций составляет от 2 до 1% при $T < 30$ К, 0.5% – в интервале 30–80 К, 0.2% – в интервале 80–310 К.

В заключение благодарим В.Н. Перченко за предоставление образца триметилсилилэтиленимина для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гембицкий П.А., Жук В.А., Каргин В.А. Химия этиленимина. М.: Наука, 1966.
2. Наметкин Н.С., Перченко В.Н., Грушевенко И.А. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. С. 404.
3. Лебедев Б.В., Евстропов А.А., Белов В.И., Сытов Г.А. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. 1977. Вып. 2. С. 5.
4. Лебедев Б.В., Цветкова Л.Я., Кипарисова Е.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. А17. № 3. С. 626.
5. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 858.
6. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodynamics. 1977. V. 29. P. 623.
7. Косов В.И., Мальшев В.М., Мильнер Г.А. и др. // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 195.
8. Физика и химия твердого состояния органических соединений. / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир. 1967. 738 с. (Physics and Chemistry of the organic solid state / Ed. by D. Tox, M.M. Lates, A. Weissberger. N.Y.; L., 1965. V. 1.)
9. Lord R.C., Ahlberg J.E., Andrews D.H. // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 649.
10. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 305 с.
11. Александров Ю.А. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 70.
12. Tammann G. Krystallisieren und Schemelzen. Leipzig: Y.A. Barth. Verlag, 1903. 348 s.
13. Низкотемпературная калориметрия / Под ред. С.А. Улыбина. М.: Мир, 1971. 264 с. (Experimental Thermodynamics / Ed. by J.P. McCullough, D.W. Scott. N.Y.; L.: Plenum Press.
14. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Термодинамика органических соединений. Горьковский гос. ун-т, 1976. Вып. 5. С. 87.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63:541.64

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИАНИЗИЛДИЭТИНИЛГЕРМАНА В ОБЛАСТИ 0–300 К

© 1999 г. К. Б. Жогова, Б. В. Лебедев

Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию 27.10.98 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости полидианизилдиэтинилгермана в области 11–302 К с погрешностью ~0.2%. По полученным экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции полимера $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–300 К.

В работах [1–5] опубликованы результаты калориметрических исследований ряда диэтильных производных кремния и германия и полимеров, полученных по реакции термической дегидрополиконденсации [6, 7] указанных мономеров. Интерес к этим полимерам связан с наличием у них ряда ценных качеств: высокой гидролитической и термической стабильности, полупроводниковых свойств и некоторых других [6–9]. Полагают, что они обусловлены полисопряжением, возникающим в макромолекулах вследствие $(p-d)_n$ -взаимодействия, в основном, между p -электронами $-C\equiv C-$ связей и вакантными $3d$ -орбиталями атомов кремния и $4d$ -орбиталями атомов германия [9] и, по-видимому, $(p-p)_n$ -взаимодействия этильных групп, находящихся между гетероатомами. В работе [5] опубликованы значения энергий стабилизации $\Delta E_{\text{стаб}} = -100$ кДж/моль для полидифенилдиэтинилсилана и -80 для полидифенилдиэтинилгермана. Термодинамические свойства полидианизилдиэтилгермана не изучены. Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости полидианизилдиэтинилгермана в области от 10 до 300 К, выявление возможных физических превращений в полимере в указанной области температуры при его нагревании и охлаждении, расчет термодинамических функций исследуемого полимера для области 0–300 К в качестве первого этапа на пути получения термодинамических параметров реакции его синтеза термической дегидрополиконденсацией дианизилдиэтинилгермана.

Это необходимо для расчета энтропии полимера, а также вместе с соответствующими данными для исходного мономера – для вычисления по формуле Кирхгофа энтальпий и энтропий реакции дегидрополиконденсации дианизилдиэтинилгермана в полидианизилдиэтинилгерман в области от 0 до 300 К.

Наличие указанных данных, в свою очередь, позволит вычислить стандартные значения функции Гиббса реакции, термодинамические константы равновесия и термодинамически равновесные выходы полимера при любой температуре из изученной области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец полимера (молекулярная масса повторяющегося мономерного звена 334.94,

структурная формула $\left[\begin{array}{c} C_6H_4-OCH_3 \\ | \\ C\equiv C-Ge-C\equiv C- \\ | \\ C_6H_4-OCH_3 \end{array} \right]_n$) при-

готовляли по методике, описанной в работе [6]. Полимер осаждали из раствора в бензоле n -гексаном. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре осадителем и высушивали в вакууме при 420 К до постоянной массы. Полученный образец полимера представлял собой порошок коричневого цвета, хорошо растворимый в бензоле, четыреххлористом углероде и тетрагидрофуране; он размягчался при нагревании на воздухе до 440–490 К и начинал разлагаться при 650 К. Величину $\bar{M}_n \approx 5 \times 10^3$ определяли эбуллиометрически в растворе бензола. Найдено (мас. %): С 64.70, Н 4.05, Ge 21.25; вычислено С 64.55, Н. 4.21, Ge 21.69, O 9.55 (содержание кислорода в исследуемом образце полимера не определяли). По данным рентгеноструктурного анализа (прибор Дрон-3) образец полидианизилдиэтинилгермана был аморфным. Структура макромолекул подтверждена методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

Аппаратура и методика. Для измерений теплоемкости дианизилдиэтинилгермана использовали теплофизическую автоматизированную установку (ТАУ-1), сконструированную и изготовленную в НИИФТРИ Госстандарта РФ, которая

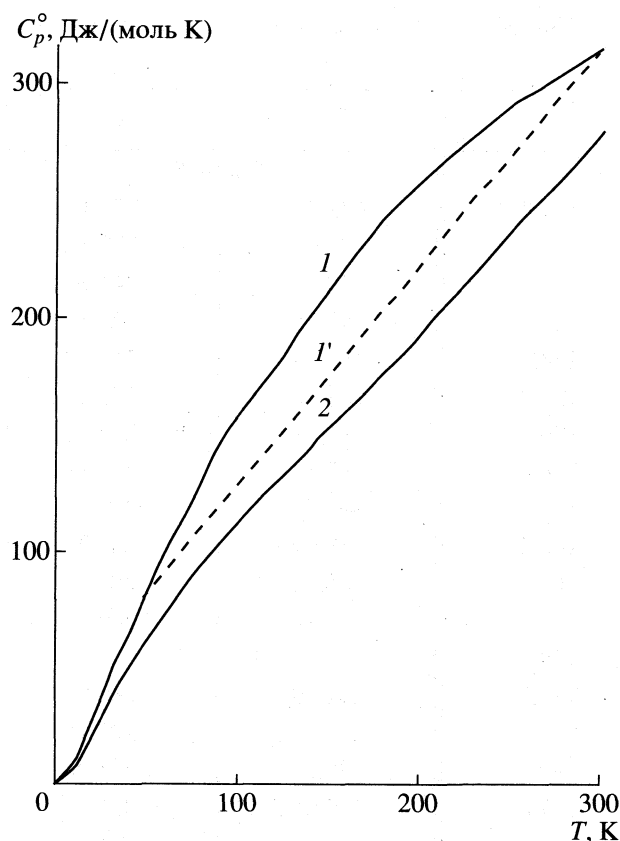
Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости C_p° (Дж/(моль К)) полидианизилдиэтинилгермана в стеклообразном состоянии при $p = 101.325$ кПа ($M = 334.94$)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		Серия 2		Серия 6	
11.10	11.68	84.78	139.9	172.98	237.1
14.40	18.42	87.48	144.4	176.04	239.7
15.21	19.57	Серия 3		179.09	241.2
16.07	20.93	89.30	146.5	182.15	243.3
16.99	23.18	90.36	148.4	185.20	247.8
17.95	24.70	93.41	152.7	188.26	250.6
18.99	27.20	96.39	156.2	191.32	250.7
20.27	29.81	99.28	158.8	197.48	257.1
21.73	32.76	104.9	164.1	200.58	259.2
23.19	35.78	105.91	166.5	203.69	261.9
25.50	40.11	108.90	169.7	206.82	264.5
28.33	44.87	Серия 4		213.14	269.7
30.69	49.04	118.40	178.0	Серия 7	
33.16	53.42	121.46	181.7	214.79	269.9
35.77	57.81	124.46	185.0	218.75	273.1
38.55	62.90	127.42	190.2	230.90	281.9
41.34	68.03	130.34	192.8	235.06	281.2
44.09	72.36	Серия 5		239.29	284.9
Серия 2		134.19	196.7	243.68	289.7
47.01	78.82	139.96	202.8	247.99	289.3
49.13	81.47	142.81	206.7	252.48	293.1
49.93	83.47	143.28	206.9	261.83	298.3
55.80	94.82	146.22	209.6	266.73	302.0
58.76	98.97	149.14	212.5	271.81	304.6
61.52	102.8	152.03	216.2	Серия 8	
64.61	108.9	154.90	218.7	277.12	307.4
67.99	113.5	157.76	221.9	282.70	309.1
71.77	118.9	160.60	224.6	291.59	312.1
74.17	122.1	163.43	228.3	297.37	315.8
80.27	131.5	166.52	231.0	301.52	320.9

работает как адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция и методики работы ТАУ-1 подробно описаны, например, в работе [10]. Калибровка и поверки установки показали, что используемая методика измерений C_p° позволяет получить значения теплоемкости с погрешностью в пределах 2% при гелиевых температурах, погрешность уменьшается до 0.4% при повышении температуры до 40 К и становится ~0.2% в области 40–340 К.

Результаты измерений теплоемкости. В калориметрическую ампулу помещали 0.2875 г полидианизилдиэтинилгермана. После вакуумиро-

вания ампулу с веществом заполняли теплообменным газом (гелием особой чистоты) до давления 13.3 кПа при комнатной температуре и герметизировали. В восьми сериях, отражающих последовательность измерений, получено 84 экспериментальных значений C_p° (табл. 1). Теплоемкость исследуемого образца составляла ~25% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в интервале от 10 до 100 К и ~10% в области 100–300 К. Усреднение экспериментальных значений C_p° проводили на ЭВМ. Разброс точек C_p° около усредняющей кривой



Температурные зависимости теплоемкости полидианизилдиэтилгермана (1) и полифенилдиэтилгермана (2) в стеклообразном состоянии; 1' – гипотетическая зависимость C_p° от T для полидианизилдиэтилгермана.

$C_p^\circ = f(T)$ не превышал 0.6% в интервале 10–80 К и 0.4% в области 80–300 К. Среднеквадратичное отклонение в указанных интервалах температуры было ± 0.1 и $\pm 0.04\%$ соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурная зависимость теплоемкости C_p° полидианизилдиэтилгермана приведена на рисунке (кривая 1). Видно, что теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры. Зависимость C_p° от T при $T < 10$ К получена экстраполяцией по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \quad (1)$$

где $n = 5$ и $\Theta_D = 62.94$ К – специально подобранные параметры. С ними уравнение (1) описывает экспериментальные значения C_p° полимера в интервале 11–16 К с погрешностью $\pm 0.7\%$. Здесь и далее при расчете термодинамических функций по-

лагали, что при $T < 10$ К оно воспроизводит C_p° полимера с той же погрешностью.

Особенностью температурной зависимости теплоемкости исследуемого полимера является отсутствие температурного интервала, в котором зависимость C_p° от T линейна, что характерно для абсолютного большинства цепочечных полимеров в области от 50–60 К до температуры стеклования T_g° , независимо от физического состояния полимера [11]. Этот экспериментальный факт убедительно обоснован в теории теплоемкости цепных структур Тарасова [12]. Кривая $C_p^\circ = f(T)$ полидианизилдиэтилгермана в интервале от 60 К до температуры верхнего предела измерений (~ 300 К) представляет собой выпуклую кривую вверх относительно зависимости C_p° от T (пунктирная линия 1' на рисунке). Зависимость 1' воспроизводит нормальный ход теплоемкости полимера в отсутствие вклада в теплоемкость крутильных колебаний двух ОСН₃-групп, искажающего каноническую зависимость C_p° от T для линейных полимеров. На том же рисунке представлена температурная зависимость теплоемкости близкого по составу и структуре полимера – полидифенилдиэтилгермана (кривая 2). В области 100–260 К она линейна. Состав повторяющихся мономерных звеньев этих двух полимеров отличается тем, что два атома водорода в *пара*-положении у фенильных заместителей полидифенилдиэтилгермана замещены на СН₃О-группы. В отличие от фенильных групп СН₃О-группы, по-видимому, сохраняют способность к крутильным колебаниям и даже переходу к свободному вращению.

Известно, что вклад в теплоемкость крутильных колебаний атомных групп заместителей цепных полимеров не является линейной функцией температуры, и температурная зависимость этих вкладов проходит через максимум при переходе от заторможенного вращения групп к свободному [13]. Это справедливо, конечно, и для СН₃О-групп. Фениленовые и фенильные группы в рассматриваемых полимерах, по-видимому, жестко фиксированы в пространстве вследствие сопряжения. Скелетные колебания цепей макромолекул дают линейный вклад в C_p° . С учетом этого понятно, что суммарная теплоемкость, обусловленная крутильными колебаниями СН₃О-групп и скелетными колебаниями макромолекул, приводит к нелинейной зависимости C_p° от температуры. Подобная ситуация была подробно рассмотрена в [14, 15] на примере анализа температурной зависимости теплоемкости полистирола и полиметилметакрилата.

Таблица 2. Термодинамические функции стеклообразного полидианизилдиэтинилгермана в расчете на моль повторяющегося мономерного звена ($M = 334.94$)

T, K	$C_p^\circ(T), \text{Дж/(моль К)}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж/моль}$	$S^\circ(T) - S^\circ(0), \text{Дж/(моль К)}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж/моль}$
5	1.595	0.00208	0.5440	0.00064
10	9.887	0.02846	3.857	0.01011
15	19.229	0.1017	9.665	0.04826
20	29.17	0.2225	16.55	0.1084
25	39.22	0.3938	24.15	0.2099
30	47.98	0.6122	32.09	0.3504
35	56.39	0.831	40.11	0.53609
45	65.21	1.177	48.21	0.7571
50	83.75	1.526	56.42	1.013
60	101.1	1.921	64.75	1.316
70	116.5	2.847	81.59	2.048
80	131.5	5.176	114.9	4.014
90	147.8	6.572	131.3	5.245
100	160.0	8.132	147.7	6.640
110	170.3	9.784	163.4	8.194
120	180.7	11.54	178.7	9.905
130	191.7	13.40	193.6	11.77
140	203.0	15.37	208.2	13.78
150	214.0	17.46	222.6	15.93
160	224.4	19.65	236.7	18.23
170	234.0	21.94	2580.6	20.66
180	242.9	24.33	264.3	23.24
190	251.2	26.80	277.6	25.95
200	258.9	29.35	290.7	28.79
210	266.3	31.98	303.5	31.76
220	279.3	34.68	316.1	24.86
230	280.0	37.44	328.4	38.08
240	286.4	40.27	340.4	41.43
250	292.3	43.17	352.2	44.89
260	297.6	46.12	363.8	48.47
270	302.6	49.12	375.1	52.17
280	307.6	52.17	386.2	55.97
290	312.7	55.27	397.1	59.89
298.15	317.3	57.79	405.7	63.10
300	318.4	58.42	407.8	63.91

В заключение отметим, что если принять, что различие теплоемкостей, воспроизводящихся кривыми 1 и 2 на рисунке, представляет собой вклад крутильных колебаний метоксильных групп, то наибольшее значение его (~ 35 Дж/(моль К)) соответствует ~ 200 К. Это может означать, что при указанной температуре имеет место переход заторможенных вращательных колебаний CH_3O -групп к свободному вращению.

Термодинамические функции (табл. 2) вычислены по данным о температурной зависимости теплоемкости по известным методикам [11] для полимера в стеклообразном состоянии. Поскольку не удалось оценить значение нулевой энтропии $S^\circ(0)$, то в табл. 2 приведены значения за вычетом $S^\circ(0)$. Заметим, что для полимеров в стеклообразном, частично кристаллическом и кристаллическом состояниях значения C_p° при $T < T_g^\circ$ совпада-

ют в пределах экспериментальных погрешностей измерений теплоемкости ($\sim 0.2\%$) [16], поэтому приведенные значения $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ равны абсолютным энтропиям полимера в гипотетическом кристаллическом состоянии. Кроме того, для оценки абсолютных значений энтропий полидиализилдиэтилгермана в аморфном состоянии можно принять, что $S^\circ(0) \approx 10\%$ от абсолютного значения энтропии при $T = 298.15$ К. Это, в частности, было показано в работах [16, 17] при сравнении значений $S^\circ(0)$ и $S^\circ(298.15$ К) для большего числа полимеров в аморфном состоянии. В заключение отметим, что вычисленные значения функций (табл. 2) имеют погрешность $\sim 1-2\%$ при $T < 40$ К, 0.5% – в интервале $40-80$ К и 0.2% в области $80-300$ К.

Выражаем благодарность А.М. Кочеткову за участие в измерениях теплоемкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Б.В., Милов В.И., Цветкова Л.Я. и др. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 6. С. 1592.
2. Лебедев Б.В., Лебедев Н.К., Кипарисова Е.Г. // Химия элементоорганических соединений. Горький: Изд. ГГУ, 1979. С. 61.
3. Лебедев Б.В., Милов В.И., Сладков А.М., Лунева Л.К. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2457.
4. Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Быкова Т.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 8. С. 1459.
5. Лебедев Н.К., Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 6. С. 1405.
6. Лунева Л.К., Сладков А.М., Коршак В.В. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1968. № 1. С. 170.
7. Лунева Л.К., Сладков А.М., Коршак В.В. / Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетиленов. Алма-Ата, 1972. Т. 3. С. 202.
8. Лунева Л.К., Сладков А.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1967. Т. 9А. № 4. С. 910.
9. Сладков А.М. Полисопряженные полимеры. М.: Наука, 1989. С. 98.
10. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkon E.L. // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. P. 623.
11. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд. ГГУ, 1989. 112 с.
12. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
13. Pitzer K.S., Gwinn W.D. // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 428.
14. Сочава И.В., Трапезникова О.Н. // Вестн. ЛГУ. 1958. № 16. С. 65.
15. Сочава И.В. // Там же. 1964. № 10. С. 56.
16. Лебедев Б.В. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 345 с.
17. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 66.065.51

К ТЕОРИИ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 1999 г. Э. М. Кольцова, Л. В. Васильева, Н. И. Шилов

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

Поступила в редакцию 16.11.98 г.

На основе методов неравновесной термодинамики получены составляющие движущих сил процесса кристаллизации основного компонента и сокристаллизации примеси. С учетом зависимости для составляющих движущих сил установлены законы распределения основного вещества и микропримеси в жидкой и твердой фазах для трех случаев: полного термодинамического равновесия, равновесия по микропримеси в отсутствие равновесия по основному веществу, равновесия по основному веществу при отсутствии равновесия по примеси. Полученные закономерности проверены серией экспериментальных исследований.

Рассматривается система, состоящая из сплошной и дисперсной фаз, в которой происходит процесс кристаллизации. Сплошной фазой является трехкомпонентная система, содержащая основной компонент, микропримесь и растворитель. Дисперсная фаза – кристаллы содержат основное вещество и микропримесь. С использованием основных допущений и положений механики гетерогенных сред [1–3] для вывода зависимости движущих сил процесса кристаллизации основного компонента и сокристаллизации примеси записываются законы сохранения массы, импульса и энергии для сплошной и дисперсной фаз. Так, законы сохранения масс и энергий для сплошной и дисперсной фаз выглядят следующим образом [3], а именно

уравнения сохранения массы для сплошной фазы:

$$\begin{aligned} \rho_1 \frac{d_1 c_{11}}{dt} &= -\operatorname{div} \mathbf{J}_{11} - j_{121} + c_{11} j_{12}, \\ \rho_1 \frac{d_1 c_{12}}{dt} &= -\operatorname{div} \mathbf{J}_{12} - j_{122} + c_{12} j_{12}, \end{aligned} \quad (1)$$

уравнения сохранения массы для дисперсной фазы:

$$\begin{aligned} \rho_2 \frac{d_2 c_{21}}{dt} &= j_{121} + c_{21} j_{12}, \\ \rho_2 \frac{d_2 c_{22}}{dt} &= j_{122} + c_{22} j_{12}, \end{aligned} \quad (2)$$

уравнения сохранения энергии для сплошной фазы:

$$\begin{aligned} \rho_2 \frac{d_1 u_1}{dt} &= \frac{\alpha_1 P d \rho_1}{\rho_1^\circ dt} + \tau_1^{k1} e_1^{k1} + \mathbf{f}_{12} (\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1) + \\ &+ j_{12} \frac{(\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1)^2}{2} - \operatorname{div} \mathbf{q}_1 - q_{12}, \end{aligned} \quad (3)$$

уравнение энергии для дисперсной среды:

$$\rho_2 \frac{d_2 u_2}{dt} = q_{12} - j_{121} (i_{21} - i_{11}) - j_{122} (i_{22} - i_{12}), \quad (4)$$

где ρ_1, ρ_2 – средние плотности сплошной и дисперсной фаз, ρ_i° – истинная плотность i -ой фазы; c_{ij} – массовая концентрация j компонента в i -ой фазе; $\mathbf{J}_{11}, \mathbf{J}_{12}$ – потоки переноса основного компонента и примеси в сплошной фазе; j_{121} – интенсивность фазового перехода основного компонента; j_{122} – интенсивность фазового перехода примеси, $J_{12} = j_{121} + j_{122}$ – интенсивность фазового перехода (масса вещества в единице объема, которая перешла из сплошной фазы в дисперсную за единицу времени); u_i – удельная внутренняя энергия i -ой фазы; P – давление в сплошной фазе; α_i – объемное содержание i -ой фазы; \mathbf{V}_i – скорость i -ой фазы; \mathbf{f}_{12} – сила взаимодействия между сплошной и дисперсной фазами; e^{k1} – тензор скоростей деформации сплошной фазы; \mathbf{q}_1 – поток переноса тепла в сплошной фазе за счет теплопроводности; q_{12} – поток тепла (не связанный с фазовыми переходами, отнесенный к единице объема) от сплошной фазы к дисперсной; i_{ij} – энтальпия j -го компонента в i -ой фазе; индексы означают: 1 – сплошная фаза, 2 – дисперсная фаза, примесь, 3 – растворитель;

$$\frac{d_1}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + V_1^k \nabla^k, \quad \frac{d_2}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + V_2^k \nabla^k.$$

В уравнении (1) первое слагаемое в правой части характеризует изменение концентраций компонента за счет явления диффузии, остальные слагаемые – за счет фазового перехода компонентов. В уравнении (3) первое слагаемое в правой части представляет работу сил сжатия сплошной фазы; второе и третье слагаемые характеризуют

переходы во внутреннюю энергию кинетической энергии за счет вязкостного взаимодействия как в сплошной среде, так и с дисперсной фазой; четвертое представляет переход во внутреннюю энергию части кинетической энергии из-за неравновесного обмена импульсом при фазовом превращении, происходящем при неравных скоростях фаз; пятое и шестое слагаемые характеризуют изменение внутренней энергии из-за явления теплопроводности в сплошной фазе и обмена теплом с дисперсной средой. Второе и третье слагаемые в уравнении (4) отвечают за изменение внутренней энергии дисперсной фазы за счет фазового превращения основного компонента и примеси. Так же как в работах [1, 3] введем понятие субстанциональной производной энтропии смеси

$$\rho \frac{DS}{Dt} = \rho_1 \frac{d_1 S_1}{dt} + \rho_2 \frac{d_2 S_2}{dt} + (S_{21} - S_{11})j_{121} + (S_{22} - S_{12})j_{122}, \quad (5)$$

где S , S_{ij} – энтропия j -го компонента в i -й фазе.

Первое слагаемое в правой части соотношения (5) характеризует изменение энтропии сплошной фазы, второе слагаемое – изменение энтропии твердой, дисперсной фазы, третье слагаемое является произведением разности удельных энтропий первого компонента в твердой фазе и жидкости на перенос массы первого компонента за счет фазового перехода, четвертое слагаемое является произведением разности удельных энтропий второго компонента в твердой фазе и жидкости на перенос массы второго компонента (примеси) за счет фазового перехода.

Полагаем, что в малом локальном объеме в каждой фазе имеет место локальное термодинамическое равновесие [4], но в целом система неравновесна. Тогда для каждой из фаз имеет место соотношения Гиббса в виде [1, 4]

$$\rho_i T_i \frac{d_i S_i}{dt} = \rho_i \frac{d_i \mu_i}{dt} - \frac{\alpha_i d_i \rho_i^0}{\rho_i^0} \frac{d_i \rho_i^0}{dt} - \sum_{k=1}^3 \rho_{ik} \mu_{ik} \frac{dc_{ik}}{dt}, \quad (6)$$

где μ_{ik} – химический потенциал k -го компонента в i -ой фазе.

Подставив в соотношения Гиббса (6) уравнения сохранения масс компонентов (1)–(2) и внутренних энергий (3)–(4), а соотношения Гиббса (6) в выражения для изменения энтропии (5), получим в явном виде выражения для изменения энтропии всей системы:

$$\rho \frac{dS}{dt} = \left\{ -\operatorname{div} \frac{\mathbf{q}_1}{T_1} + \operatorname{div} \left(\frac{\mu_{11} \mathbf{J}_{11}}{T_1} \right) + \operatorname{div} \left(\frac{\mu_{12} \mathbf{J}_{12}}{T_1} \right) \right\} +$$

$$\begin{aligned} & + \left\{ \frac{1}{T_1} \tau^{k1} e^{k1} - \frac{\mathbf{f}_{12}}{T_1} (\mathbf{V}_1 - \mathbf{V}_2) - \frac{\mathbf{q}_1}{T_1^2} \operatorname{grad} T_1 + \right. \\ & + \mathbf{J}_{11} \operatorname{grad} \frac{\mu_{11}}{T_1} + \mathbf{J}_{12} \operatorname{grad} \frac{\mu_{12}}{T_1} + q_{12} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \\ & + j_{121} \left[\left(\frac{\mu_{11}}{T_1} - \frac{\mu_{21}}{T_2} \right) + \frac{c_{12}}{T_1} (\mu_{11} - \mu_{12}) + \right. \\ & + \left. \frac{c_{13}}{T_1} (\mu_{11} - \mu_{13}) - \frac{c_{22}}{T_2} (\mu_{21} - \mu_{22}) + \left(\frac{i_{21}}{T_2} - \frac{i_{11}}{T_1} \right) \right] + \\ & + j_{121} \left[\left(\frac{\mu_{12}}{T_1} - \frac{\mu_{22}}{T_2} \right) + \frac{c_{11}}{T_1} (\mu_{12} - \mu_{11}) + \right. \\ & + \left. \frac{c_{13}}{T_1} (\mu_{12} - \mu_{13}) - \frac{c_{21}}{T_2} (\mu_{22} - \mu_{21}) + \left(\frac{i_{22}}{T_2} - \frac{i_{12}}{T_1} \right) \right] \left. \right\}. \quad (7) \end{aligned}$$

Слагаемое в первой фигурной скобке соотношения (7) характеризует изменение энтропии системы за счет обмена с внешней средой энергией и массой, слагаемое во второй фигурной скобке определяет изменение энтропии (производство энтропии) за счет внутренних необратимых процессов: вязкостного взаимодействия в сплошной фазе и с дисперсной фазой, переноса тепла и компонентов за счет явлений теплопроводности и диффузии, теплообмена между сплошной и дисперсной фазами, фазовых переходов основного компонента и примеси. В выражении для производства энтропии каждое из этих слагаемых представляет произведение термодинамического потока на термодинамическую движущую силу. Тогда движущие силы фазовых переходов имеют вид движущая сила кристаллизации основного компонента:

$$\begin{aligned} X_{121} = & \left(\frac{\mu_{11}}{T_1} - \frac{\mu_{21}}{T_2} \right) + \frac{c_{12}}{T_1} (\mu_{11} - \mu_{12}) + \\ & + \frac{c_{1p}}{T_1} (\mu_{11} - \mu_{1p}) - \frac{c_{22}}{T_2} (\mu_{21} - \mu_{22}), \quad (8) \end{aligned}$$

движущая сила сокристаллизации примеси:

$$\begin{aligned} X_{122} = & \left(\frac{\mu_{12}}{T_1} - \frac{\mu_{22}}{T_2} \right) + \frac{c_{11}}{T_1} (\mu_{12} - \mu_{11}) + \\ & + \frac{c_{1p}}{T_1} (\mu_{12} - \mu_{1p}) - \frac{c_{21}}{T_2} (\mu_{22} - \mu_{21}). \quad (9) \end{aligned}$$

Переходя в соотношениях для движущих сил (8)–(9) к записи химических потенциалов через концентрации веществ и учитывая, что концентрации микропримеси значительно меньше по величине концентрации основного компонента, теп-

ловые эффекты при кристаллизации незначительны, получим выражение для движущих сил в виде:

$$X_{121} = \ln \frac{c_{11}}{c_{11s}}, \quad X_{122} = 2R \ln \left(\frac{c_{12}}{c_{22}} \right) \frac{1}{(c_{11}/c_{11s})^{1/2}}, \quad (10)$$

где c_{11s} – равновесная концентрация основного компонента в растворе.

Как видно из соотношений (10), движущая сила кристаллизации основного вещества практически не отличается от классической движущей силы кристаллизации, в то время как движущая сила сокристаллизации примеси зависит не только от логарифма отношений концентраций примеси в растворе и на поверхности кристалла, но еще и от пересыщения в растворе основного компонента (обратно пропорциональна пересыщению в растворе макрокомпонента).

Можно ли найти новые закономерности на основе полученных структур движущих процессов кристаллизации и сокристаллизации (8)–(10)? Нас интересуют закономерности при равновесии. Рассмотрим три варианта: в системе наступает полное термодинамическое равновесие; в системе существует равновесие только по примеси при отсутствии равновесия по основному компоненту; в системе возникает равновесие только по основному компоненту при отсутствии равновесия по примеси.

ВАРИАНТ 1. ПОЛНОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При полном термодинамическом равновесии движущие силы кристаллизации и сокристаллизации равны нулю одновременно, т.е.:

$$X_{121} = 0, \quad X_{122} = 0. \quad (11)$$

Из соотношения (11) следует

$$X_{121} - X_{122} = 0. \quad (12)$$

Подставив зависимости для химических потенциалов

$$\mu_{ij} = \mu_{ij}^{\circ} + RT \ln c_{ij}, \quad (13)$$

в уравнение (12), получим закон распределения микропримеси и макрокомпонента в жидкой и твердой фазах при полном термодинамическом равновесии

$$c_{22}/c_{12} = D(c_{21}/c_{11}), \quad (14)$$

где D – равновесный коэффициент сокристаллизации, который имеет вид:

$$D = \exp \{ - [(\mu_{11}^{\circ} + \mu_{12}^{\circ}) - (\mu_{21}^{\circ} + \mu_{22}^{\circ})] / RT \}. \quad (15)$$

Очевидно, что закон равновесного распределения примеси и макрокомпонента (14) полностью совпадает с известным законом В.Г. Хлопина [5–7].

Закон равновесного распределения компонентов (14) является следствием из соотношений (11). Посмотрим, какие закономерности соответствуют непосредственно соотношениям (11). С учетом зависимости (13) и малой концентрации микропримеси по сравнению с концентрацией основного вещества соотношение $X_{122} = 0$ приводится к виду

$$c_{22}/c_{12} = \lambda (c_{21}/c_{11})^{1/2}, \quad (16)$$

где λ – коэффициент распределения компонентов, который имеет вид

$$\lambda = \exp \{ - [(2\mu_{22}^{\circ} - \mu_{21}^{\circ}) - (2\mu_{12}^{\circ} - \mu_{11}^{\circ} + c_{1p}(\mu_{11}^{\circ} - \mu_{1p}^{\circ}))] / 2RT \}. \quad (17)$$

Соотношение $X_{121} = 0$ приводится к виду

$$c_{12}/c_{11} = k_1, \quad (18)$$

где $k_1 = \text{const}$.

Закон распределения примеси и макрокомпонента, определяемый соотношением (16), назовем законом “1/2”. Легко видеть, что закон распределения макрокомпонента, определяемый соотношением (18), является известным законом Нернста. Таким образом, в случае полного термодинамического равновесия выполняется одновременно закон “1/2” (16) и закон Нернста для распределения макрокомпонента (18) в сплошной и дисперсной фазах, т.е.

$$c_{22}/c_{12} = \lambda (c_{21}/c_{11})^{1/2}, \quad c_{21}/c_{11} = k_1. \quad (19)$$

Следствием из этих двух законов (19) являются два закона

закон Хлопина

$$c_{22}/c_{12} = D(c_{21}/c_{11})$$

и закон Нернста для микропримеси

$$c_{22}/c_{12} = k_2. \quad (20)$$

Причем, имеют место зависимости для коэффициентов D и k_2 в виде

$$D = \lambda/k_1^{1/2}, \quad k_2 = \lambda k_1^{1/2}. \quad (21)$$

Следовательно, законы Хлопина и Нернста (для распределения микропримеси) в случае полного термодинамического равновесия являются следствием из двух законов (19).

Для проверки полученных соотношений была проведена большая серия экспериментальных исследований. В каждой серии опыты проводились при различных исходных концентрациях основного вещества и примеси, но при близких условиях температурного режима. В исходные растворы основного компонента, содержащие определенные концентрации микропримеси, вводили в индикаторных количествах соответствующие радиоак-

Таблица 1. Результаты исследований и расчетные значения параметров сокристаллизации

c_{22} , мас. %	c_{12} , мас. %	c_{21} , мас. %	c_{11} , мас. %	$D \times 10^6$	$\lambda \times 10^5$	ΔD , %	$\Delta\lambda$, %	Δk_1 , %	Δk_2 , %
6.33×10^{-7}	1.17×10^{-3}	97.2	0.796	4.43	4.90	11.29	12.83	1.30	10.50
5.57×10^{-7}	1.14×10^{-3}	97.5	0.729	3.60	4.22	9.16	3.09	7.80	1.00
4.88×10^{-7}	1.13×10^{-3}	100.0	0.737	3.18	3.71	23.58	11.14	8.80	13.90
4.20×10^{-7}	1.45×10^{-3}	98.0	0.830	2.46	2.67	59.76	64.56	4.80	66.80
7.43×10^{-5}	1.19×10^{-1}	98.2	0.818	5.20	5.86	24.42	18.15	3.00	22.40
6.78×10^{-6}	1.28×10^{-2}	99.5	0.890	4.73	5.01	16.91	8.75	10.60	8.60
Средние значения				3.93	4.37	24.19	19.75	6.05	20.53

Таблица 2. Расчетные значения отклонений от среднего значения коэффициентов λ , k_1 , D ($\tau_{кр}$ – время кристаллизации)

N	Система	$\Delta\lambda$, %	Δk_1 , %	ΔD , %	$\tau_{кр}$, ч
1	$Ba^{2+}-Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O-H_2O$	23.5	1.200	20.90	4
2	$Co^{2+}-Pb(NO_3)_2-H_2O$	22.45	0.675	21.69	4
3	$Fe^{3+}Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O-H_2O$	20.20	8.460	27.30	4
4	$Na^+-RbIO_3-H_2O$	19.75	6.050	24.19	6
5	$Mn^{2+}-RbIO_3-H_2O$	15.30	0.840	14.66	3
6	$Rb^+-Co(IO_3)_2-H_2O$	13.61	1.870	13.88	48
7	$Rb^+-Mn(IO_3)_2-H_2O$	9.09	1.320	7.87	48
8	$Rb^+-NaIO_3-H_2O$	8.10	1.300	9.63	48
9	$Sn^{4+}-Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O-H_2O$	7.96	2.740	10.46	4
10	$Rb^+-Fe(IO_3)_3-H_2O$	6.44	1.620	4.61	48

Таблица 3. Расчетные значения коэффициентов D , λ , k_1

Система	D (14)	λ (16)	k_1 (18)	$D = \lambda/(k_1)^{1/2}$
$Pb^+-Fe(IO_3)_3-H_2O$	2.13×10^{-5}	1.39×10^{-4}	42.85	2.12×10^{-5}
$Pb^+-NaIO_3-H_2O$	3.58×10^{-6}	2.33×10^{-4}	42.35	3.58×10^{-6}

тивные изотопы и проводили процесс кристаллизации. Определяли концентрации основного компонента и удельные радиоактивности в пробах исходного и маточного раствора, промытых кристаллов.

Для каждого опыта в серии определялись коэффициенты: D – по соотношению (14), λ – из соотношения (16), k_1 – из соотношения (18), k_2 – из соотношения (20), а затем по серии опытов определялись их средние значения и отклонения от среднего (Δ) в %. Так, в табл. 1 приведены значения концентраций основного компонента, микропримеси и расчетные значения параметров сокристаллизации для одной серии опытов системы $Na^+-RbIO_3-H_2O$.

Подобным образом обрабатывались экспериментальные и расчетные данные для каждой серии опытов различных систем. Часть данных приведена в табл. 2. Как видно из табл. 2, данные

опытов хорошо описываются как законами (19), так и законом Хлопина (14). Следовательно, эти результаты подтверждают, что для полного термодинамического равновесия закон Хлопина является следствием законов, определяемых соотношением (19).

Покажем также, что в случае полного термодинамического равновесия соотношение (21) имеет силу. Как следует из табл. 3, равновесный коэффициент сокристаллизации, определенный из зависимости Хлопина (14), совпадает с коэффициентом, найденным по зависимости (21).

ВАРИАНТ 2. РАВНОВЕСИЕ ПО ПРИМЕСИ

В системе установилось равновесие по микропримеси, а по основному веществу равновесие отсутствует. В этом случае

$$X_{121} = 0, \quad X_{122} \neq 0. \quad (22)$$

Тогда имеет место закон распределения примеси в жидкой и твердой фазах, определяемый соотношениями (16)–(17), а также условием $c_{21}/c_{11} \neq k_1 = \text{const}$ и не выполняется закон Хлопина.

Из табл. 4 следует, что чем выше отклонение системы от равновесия по основному компоненту (Δk_1 выше), тем больше ошибка в определении коэффициента распределения примеси D по закону Хлопина по сравнению с определением коэффициента λ по закону "1/2" (16).

ВАРИАНТ 3. РАВНОВЕСИЕ ПО ОСНОВНОМУ ВЕЩЕСТВУ

В системе установилось равновесие по основному компоненту при отсутствии равновесия по микропримеси. В этом случае

$$X_{121} = 0, \quad X_{122} \neq 0. \quad (23)$$

Тогда имеет место закон Нернста для распределения макрокомпонента между жидкой и твердой фазами, определяемый соотношением (18), и не имеют места законы: Хлопина (14), "1/2" (16) и Нернста для распределения микропримеси (20).

Из табл. 5 следует, что ошибка определения константы в законе Нернста (19) для распределения макрокомпонента значительно ниже, чем ошибки определения по экспериментальным данным и соотношениям (14), (16) других констант, в том числе и константы закона Нернста для распределения микропримеси (20). Закон Нернста действует для распределения примеси только в случае полного термодинамического равновесия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа производства энтропии системы, в которой протекают процессы кристаллизации основного вещества и сокристаллизации микропримеси, получены зависимости для движущих сил кристаллизации и сокристаллизации (зависимости (8)–(10)).

На основании найденных закономерностей для составляющих движущих сил процесса кристаллизации основного вещества и сокристаллизации примеси получены законы распределения макро- и микрокомпонентов в твердой и жидкой фазах для трех случаев: полного термодинамического равновесия, равновесия по микропримеси при отсутствии равновесия по макрокомпоненту, равновесия по основному веществу при отсутствии равновесия по микропримеси. Получено, что в случае полного термодинамического равновесия одновременно выполняются законы "1/2" и Нернста (для распределения макрокомпонента), опреде-

Таблица 4. Расчетные величины отклонений от среднего значения коэффициентов λ , k_1 , D

Система	$\Delta\lambda$, %	Δk_1 , %	ΔD , %	$\tau_{кр}$, ч
$\text{Na}^+ - \text{LiIO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18.32	62.76	103.14	2
$\text{S}^{6+} - \text{LiIO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12.75	16.14	28.90	2

Таблица 5. Расчетные величины отклонений от среднего значения коэффициентов λ , k_1 , D , k_2 (время кристаллизации 4 ч)

Система	Δk_1 , %	ΔD , %	$\Delta\lambda$, %	Δk_2 , %
$\text{As}^{5+} - \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	0.16	332	315	336
$\text{Zn}^{3+} - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	1.20	127	131	140
$\text{P}^{5+} - \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	4.00	235	211	215
$\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	4.58	71	121	120

ляемые соотношениями (19). Показано, что в случае полного термодинамического равновесия в системе закон распределения макро- и микрокомпонентов (закон Хлопина), определяемый соотношением (14), является следствием выполнения законов (19).

Установлено также, что для случая равновесия только по примеси имеет место закон "1/2", определяемый соотношением (16), для случая равновесия только по макрокомпоненту имеет место закон Нернста для распределения макрокомпонента в твердой и жидкой фазах, определяемый соотношением (18). Все полученные закономерности были проверены большой серией экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нигматулин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978. 336 с.
2. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
3. *Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М.* Системный анализ процессов химической технологии. Энтропийный и вариационный методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии. М.: Наука, 1988. 367 с.
4. *Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1964. 456 с.
5. *Хлопин В.Г.* Избранные труды. Изд. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
6. *Старик И.Е.* Основы радиохимии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
7. *Горштейн Г.И.* Исследование распределения примесей при кристаллизации неорганических солей. Тр. ИРЕА. М., 1951. Вып. 20.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.75:541.124

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПАЛЛАДИЕВОЙ
МЕМБРАНЫ И ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА**

© 1999 г. **Е. В. Вотяков, Н. Ф. Васюткин, М. М. Сенявин, Ю. К. Товбин**

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 21.12.98 г.

Предложена модель процесса массопереноса внедренных атомов водорода через гетерофазные палладиевые мембраны. Процесс фазовых превращений в мембране под влиянием потоков водорода описан на основе модели, учитывающей гомогенное образование новой фазы в разных слоях объема мембраны и влияние переменных полей механического напряжения на условия переноса внедренных атомов. Скорости элементарных перескоков внедренных атомов по междоузлиям и процессов образования новой фазы рассчитаны на основе модели переходного состояния. Показано, что локальные деформации матрицы зависят от локальных концентраций внедренных атомов. Обсуждены взаимосвязь локального фазового состояния мембраны и характеристик переноса водорода, а также роль вакансий и возможность формирования локальных микротрещин за счет превращения когерентных границ раздела фаз в некогерентные.

При переносе водорода в металлических мембранах возникает макроскопическая многофазность кристаллической решетки [1–6]. Описание указанного эффекта требует учета в теории массопереноса водорода взаимосвязи фазового состояния мембраны и характеристик потока внедренных атомов водорода. Многофазность матрицы мембраны непосредственно связана с ее механической прочностью, зависящей от концентрации водорода, температуры и внешнего давления. При критических значениях указанных величин в мембране начинаются локальные структурные перестройки, приводящие к локальным механическим напряжениям. Это явление представляется ответственным за наличие эффектов гистерезисного типа при исследовании потоков водорода в металлических мембранах, невозпроизводимость экспериментальных данных и водородное охрупчивание материалов [7, 8]. Поэтому желательно разработать теорию, описывающую появление локальных перестроек мембраны как функцию характеристик потока водорода и учесть самосогласованным образом взаимное влияние друг на друга скорости переноса внедренных атомов и наличие локальных перестроек матрицы.

В решении этого вопроса и состоит цель данной статьи: построить замкнутую систему уравнений, описывающую с единых позиций все процессы, протекающие в объеме мембраны при переносе водорода, а именно миграцию внедренных атомов и изменение фазового состояния мембраны (без детализации специфики влияния обоих поверхностей мембраны). Ранее были построены кинетические системы уравнений для переноса внедренных атомов в гомогенных металлических сплавах без учета фазовых перестроек и механи-

ческих напряжений [9] и в микронеоднородных матрицах без учета изменения их свойств в процессе переноса диффузанта [10]. В данной работе уравнения [9, 10] обобщаются с целью учета механических напряжений и изменения свойств микронеоднородных матриц в ходе фазовых перестроек. В настоящее время вопросы процесса переноса внедренных атомов водорода и деформационные состояния металла рассматриваются порознь. При описании потоков водорода не учитываются фазовые и механические состояния мембраны [4], а при описании фазового и механического состояний металла не рассматривается миграция внедренных атомов [11, 12]. В предлагаемом подходе учитываются оба указанных фактора.

Система Pd–H₂ характеризуется широким диапазоном изменения концентраций внедренных атомов (от нуля до одного атома водорода на один атом металла). При этом возможно существование двухфазного состояния металла, что приводит к проблеме описания динамики фазовых переходов первого рода. В таких процессах предполагается спонтанное образование зародышей новой фазы и их последующий рост. Когда области новой фазы изолированы друг от друга, каждый участок растет независимо. Но по мере исчерпания старой фазы происходит объединение областей новой фазы и описание этой стадии осуществляется на основе так называемой теории “топохимических” процессов [13, 14].

В “топохимических” процессах формирование новой фазы обычно описывается через образование зародышей новой фазы и их последующий рост [13, 14]. Традиционно, в топохимических моделях не рассматривается случай проницаемости одного из исходных реагентов через другой (ре-

акция протекает на поверхности раздела начальной фазы и продуктов реакции) и не учитываются механические напряжения. В изучаемой системе возможно объемное зарождение новой фазы в любой точке мембраны, а появляющиеся при этом механические деформации влияют на проницаемость мембраны. Наконец, проблема описания исчерпания старой фазы в ходе фазового перехода первого рода является одной из наиболее сложных вопросов теории [13, 14]. Ниже вопрос описания эволюции матрицы решается с помощью нового подхода: скорость роста новой фазы выражается через балансовые соотношения перехода атомов из межфазной границы в новую фазу без конкретизации формы и размера участка новой фазы. Принадлежность атома конкретной фазе задается функциями “связности”, описывающими локальную структуру фазы. (А процесс возникновения новой фазы традиционно описывается через скорость образования ядер новой фазы в любой точке мембраны.)

Будем рассматривать одномерный поток атомов водорода через мембрану. Внедренные атомы водорода мигрируют по октаэдрическим междоузлиям (ниже их будем называть узлами) кристаллической решетки металла через ее тетраэдрические междоузлия [7]. Структура системы Pd-H состоит из двух взаимопроникающих подрешеток: подрешетка междоузлий, заполняемая внедренными атомами, и собственно кристаллическая решетка атомов металла. Внедренные атомы искажают решетку металла, что вызывает локальную неоднородность распределения внедренных атомов друг относительно друга даже в отсутствие двухфазности системы. Наличие градиента концентраций водорода при его переносе через мембрану также приводит к неоднородности распределений водорода по толщине мембраны. В целом, в системе реализуются сложные локальные распределения внедренных атомов и деформационных состояний атомов металла. Отметим также, что элементарные процессы миграции водорода и перестройки матрицы протекают каждый на своей подрешетке. При их описании будем использовать теорию абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем, отражающую влияние соседних атомов металла, находящихся в разных деформационных состояниях, и соседних внедренных атомов водорода на величины активационных барьеров элементарных стадий.

Таким образом, в данной работе на основе единой атомарной теории рассматриваются все основные этапы эволюции объема матрицы мембраны. Построенная система уравнений теории включает в себя уравнения для 1) учета упругих деформаций решетки металла, 2) переноса внедренных атомов и 3) эволюции многофазного состояния мембраны.

Учет упругих деформаций решетки металла. Внедрение атомов водорода деформирует метал-

лическую матрицу и вызывает изменения ее локальных объемов и межатомных взаимодействий, хотя ГЦК-структура металлической матрицы сохраняется для обеих сосуществующих фаз α и β . Параметры решетки в фазах α и β равны $\lambda_\alpha = 0.3890$ нм и $\lambda_\beta = 0.4025$ нм соответственно. Между участками разных фаз находится межфазная граница. Обозначим ширину межфазной границы через ρ (единицей измерения служит постоянная решетки). Так как размер постоянных решеток в фазах α и β разный, то в промежуточных слоях межфазной границы он также меняется от λ_α до λ_β .

В целом, атомы металла находятся в m , $1 \leq m \leq \rho + 2$, разных деформационных состояниях, отвечающих их положениям в обеих фазах и в межфазной границе. Разным локальным деформациям металла отвечают разные энергии взаимодействия матрицы с внедренными атомами. Число таких разных энергий связи обозначим через t , данное число определяет число разных типов междоузлий, присутствующих в мембране.

В качестве исходной точки отсчета механических напряжений обычно выбирают равновесное состояние металла, в отсутствие внедренных атомов [11, 12], когда нет внутренних напряжений. Такому состоянию отвечает наличие в матрице некоторого количества вакансий θ_v (все концентрации будем выражать в мольных долях). Любой узел в обеих подрешетках имеет два состояния занятости i : узел свободен ($i = v$) или занят ($i = A$) атомом водорода ($A = H$) или металла ($A = M$). Будем обозначать через $\theta_m^M(k)$ концентрацию атомов металла в деформационном состоянии m и через $\theta_q^H(k)$ концентрацию атомов водорода в междоузлиях типа q , $1 \leq q \leq t$, находящихся в слое k , $1 \leq k \leq L$, L – число атомных плоскостей в мембране. Условия нормировки определяют, что доля вакансий в каждой подрешетке определяется как $\theta_{m,q}^v(k) = 1 - \theta_{m,q}^i(k)$, поэтому ниже тип подрешетки будем также характеризовать индексом атома i . Для каждого узла с центром в какой-либо подрешетке i можно определить число ближайших соседей $z_i(r)$, находящихся на расстоянии r координационной сферы (ближайшими всегда являются узлы другой подрешетки, а вторые соседи – узлы той же самой подрешетки и т.д.).

В качестве основной исходной информации данной теории считаются известными потенциалы всех межатомных взаимодействий: между атомами водорода, атомами металла, атомами водорода и атомами металла. Вопрос о виде потенциальных функций для данной системы многократно обсуждался в литературе [3–8, 11, 12, 15]. Квантовая теория химических связей в металлах указывает на сложный многочастичный характер этих функций. Современное состояние численных методов расчета данных потенциалов не позволяет достаточно точно рассчитать эти функции и

учесть неоднородность распределений атомов водорода в мембране, поэтому в теоретических расчетах и в численном моделировании активно используются эффективные парные потенциалы. С их помощью можно объяснить широкий круг экспериментальных фактов [15].

Учет многочастичного характера потенциальных кривых улучшает количественное описание экспериментальных данных. Так, в работах [16, 17] помимо парных взаимодействий были дополнительно учтены трехчастичные взаимодействия, что позволило количественно описать кривую расслаивания для внедренного водорода в палладии. Однако для простоты ниже будем считать, что парные взаимодействия всех компонентов (атомы водорода и металла, находящиеся в фазах α и β , а также в межфазной границе α - β) задаются в виде потенциала Леннарда-Джонса: $\Phi_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6]$, где ε_{ij} и σ_{ij} – параметры соответствующих потенциалов взаимодействия. Все расстояния r_{ij} рассматриваются в окрестностях радиусов r координационных сфер $1 \leq r \leq R$, где через R обозначен наибольший из радиусов потенциалов межатомных взаимодействий. (Обобщение на случай потенциалов более сложных, чем парные потенциалы, можно сделать по аналогии с подходами [16–19].)

Потенциальную энергию системы запишем в виде [18]: $U = U_{\text{MeMe}} + U_{\text{MeH}} + U_{\text{HH}}$, где первое слагаемое описывает взаимодействия между атомами металла, второе – между атомами металла и водорода, и третье – между атомами водорода. Эти слагаемые можно представить как

$$\begin{aligned} U_{\text{MeMe}} &= (1/2) \sum_r \sum_k \sum_n z_{kn}^{\text{MM}}(r) \Phi_{kn}^{\text{MM}}(r) \theta_{kn}^{\text{MM}}(r), \\ U_{\text{MeH}} &= \sum_r \sum_k \sum_n z_{kn}^{\text{MH}}(r) \Phi_{kn}^{\text{MH}}(r) \theta_{kn}^{\text{MH}}(r), \\ U_{\text{HH}} &= (1/2) \sum_r \sum_k \sum_n z_{kn}^{\text{HH}}(r) \Phi_{kn}^{\text{HH}}(r) \theta_{kn}^{\text{HH}}(r), \end{aligned} \quad (1)$$

где n – номер соседнего слоя относительно слоя k : $n = k, k \pm 1, k \pm 2$ и т.д.: набор индексов k, n, r определяет расстояние между атомами i и j в слоях на расстоянии r -ой координационной сферы; $z_{kn}^{ij}(r)$ – число узлов в слоях k и n в подрешетках i и j на расстоянии r -ой координационной сферы; здесь $\theta_{kn}^{ij}(r)$ – вероятность нахождения атомов i и j в слоях k и n на расстоянии r .

С помощью введенных величин энергия $E_q(k)$ узла типа q в слое k и доля $f_q(k)$ узлов типа q в слое k запишутся как

$$\begin{aligned} E_q(k) &= \sum_n z_{kn}^{\text{MH}}(1) \Phi_{kn}^{\text{MH}(m)}(1), \\ f_q(k) &= \prod_n t_{ms}^{\text{MM}}(kn), \quad t_{ms}^{\text{MM}}(kn) = \theta_{ms}^{\text{MM}}(kn) / \theta_m^{\text{M}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где индекс m в $H(m)$ определяет деформационное состояние атома H в слое n ; набор разных m , отвечающих данному типу узла q обозначим через $\{m\}_q$; во втором равенстве $n \in z_{\text{H}}(1)$ и совокупность пар ms отвечает множеству $\{m\}_q$. Для описания миграции водорода требуется знание условной вероятности $d_{qp}(kn) = f_{qp}(kn)/f_q(k)$, где $f_{qp}(kn)$ – вероятность нахождения пар узлов типа qp в соседних слоях k и n . Эта функция выражается через парные функции распределений атомов металла по аналогии с функцией $f_q(k)$, если рассматривать произведения функций $t_{ms}^{\text{MM}}(kn)$ для совокупности пар атомов металла в различных деформационных состояниях вокруг двух соседних узлов типа q и p (более подробно см. раздел 17 в [19]).

Учтем, что процесс деформации решетки под влиянием внедренных атомов происходит много быстрее, чем их миграция. Это связано с тем, что обычно деформационные возмущения распространяются по решетке металла со скоростью порядка скорости звука, тогда как миграция внедренных атомов требует значительной энергии активации и протекает много медленней. Поэтому можно считать, что в каждый момент времени устанавливаются равновесные расстояния для каждого конкретного распределения атомов H и атомов металла. Деформационные напряжения меняют свойства атомов металла и определяют их “наведенную” неоднородность [18]. Радиус области возмущения вызываемого внедренным атомом обозначим через R_d . (Формально величина R_d отвечает дальнедействующему потенциалу [11, 12] и его величина порядка $1/\theta$, где θ – средняя концентрация внедренных атомов.) Для ветви α -фазы значения плотностей θ меняются от 0.0055 ($t = 0^\circ\text{C}$) до 0.21 ($t = 288^\circ\text{C}$), поэтому значения R_d меняются от ~ 7 –10 до 1 координационных сфер (для ветви β -фазы при всех температурах $R_d = 1$) [15].

Расстояния между различными атомами r_{ij} , находящимися в слоях k и n , могут быть последовательно выражены через расстояния для ближайших соседей λ_{ij} . Тогда условия $dU/d\lambda_{ij} = 0$ определяют значения решеточных энергетических параметров $\varepsilon_{fh}^{ij}(r)$, используемых ниже, при заданных распределениях атомов водорода и металла в разных фазах. Здесь параметры $\varepsilon_{fh}^{ij}(r)$ характеризуют среднюю энергию взаимодействия частиц i и j , находящихся в узлах f и h на расстоянии r . Взаимодействия частиц $i = \text{H}$ и $i = \text{Pd}$ с вакансиями в обеих подрешетках считаются нулевыми.

Данная структура уравнений связывает локальные заселенности в обеих подрешетках с деформациями решетки металла и требует решения задачи о распределении поля упругих деформаций на каждом шаге интегрирования кинетических уравнений относительно распределений атомов водо-

рода и металла. По данному полю деформаций рассчитываются энергетические параметры взаимодействия всех атомов системы Н–Pd, что определяет энергетику всех элементарных стадий.

Уравнения переноса внедренных атомов. При построении кинетических уравнений, описывающих перенос внедренных атомов, необходимо учитывать следующие факторы: деформационные состояния атомов металла, меняющие энергетику взаимодействия данного атома с соседними внедренными атомами металла и другими внедренными атомами, фазовые состояния и расположения соседних атомов, влияющие на величину активационного барьера перескока. Для элементарного скачка атома водорода из одного междоузлия в соседнее используется теория абсолютных скоростей реакций. Обсудим структуру уравнений массопереноса атомов водорода. Перескоки атомов Н между узлами разного типа описываются следующей системой кинетических уравнений:

$$d\theta_q^H(k)/d\tau = -\sum_n z_q(k, n) \sum_p d_{qp}(k, n) \times [U_{qp}^{Hv}(k, n) - U_{qp}^{vH}(k, n)], \quad (3)$$

где $U_{qp}^{Hv}(k, n)$ – скорость перескока атома водорода из узла типа Q в слое k в свободный узел типа p в слое n ; $z_q(k, n)$ – число каналов перескоков, связывающих узел типа q в слое k со слоем n ; $d_{qp}(k, n)$ – вероятность нахождения узла типа p в слое n рядом с узлом типа q в слое k ; здесь $n = k, k \pm 1, 1 \leq q, p \leq t$. Скорость перескока атома водорода выразится как [9, 10, 19, 20] (чтобы упростить обозначения здесь индекс узла f относится к узлу типа q в слое k , а индекс g относится к узлу типа p в слое n):

$$U_{fg}^{Hv} = K_{fg}^{Hv} \theta_{fg}^{Hv} \Lambda_{fg}^{Hv}, \quad (4)$$

$$\Lambda_{fg}^{Hv} = \prod_{r=1}^R \prod_{\omega_r=1}^{\pi_r} \prod_h S_{fgh}^{Hv}(\omega_r),$$

$$S_{fgh}^{Hv}(\omega_r) = \sum_{j=A}^v T_{fgh}^{Hvj}(\omega_r) E_{fgh}^{Hvj}(\omega_r),$$

$$T_{fgh}^{Hvj}(\omega_r) = \theta_{fh}^{Hj}(r_1) \theta_{gh}^{vj}(r_2) / [\theta_f^H \theta_g^v \theta_h^j],$$

$$E_{fgh}^{Hvj}(\omega_r) = \exp\{\beta[\delta\epsilon_{fh}^{Hj}(r_1) + \delta\epsilon_{gh}^{vj}(r_2)]\},$$

$$\delta\epsilon_{fh}^{Hj}(r) = \epsilon_{fh}^{*Hj}(r) - \epsilon_{fh}^{Hj}(r),$$

где $K_{fg}^{Hv} = K_{fg}^{*Hv} \exp[-\beta E_{fg}^{Hv}]$ – константа скорости перескока атома водорода из узла f в свободный узел g , $K_{fg}^{*Hv} = F^*/(h\beta F)$ – предэкспонента константы скорости, F^* и F – статистические суммы атома в переходном и в основном состояниях, h – постоянная Планка, $\beta = (kT)^{-1}$, E_{fg}^{Hv} – энергия активации перескока, она определяется как разность величин $E_q(k)$ для атома водорода, находящегося в основном и переходном (между узлами типа q и p) состояниях. Влияние межчастичных взаимодействий на величину активационного перескока определяется функцией Λ_{fg}^{Hv} .

В процессе перескока движущаяся частица испытывает влияние соседних частиц, энергия этого взаимодействия обозначена через параметры $\epsilon_{fh}^{*Hj}(r)$, которые отличаются от аналогичных энергетических параметров для частиц, находящихся в основном состоянии $\epsilon_{fh}^{Hj}(r)$. Разность $\delta\epsilon_{fh}^{Hj}(r)$ определяет влияние других атомов водорода на энергетику процесса миграции внедренного водорода. Индекс атома j в формуле (4) отвечает соседним атомам водорода ($A = H$) и металла ($A = M$) в зависимости от того, на какой подрешетке он находится, либо вакансиям на тех же подрешетках. Окружение частиц вокруг активированного комплекса удобно нумеровать с помощью номеров узлов h (при $\omega_r = \text{const}$), находящиеся в разных ориентациях ω_r ($1 \leq \omega_r \leq \pi_r$), π_r – число ориентаций в r -ой единой координационной сфере вокруг димера Нv на центральных узлах f и g (т.е. для узлов, находящихся на расстоянии r либо от узла f , либо от узла g). Ориентации ω_r отсчитываются от центра димера Нv: точка пересечения линии, связывающей центральные узлы и линии, связывающей узел h с центром димера.

В формуле (4) латеральные взаимодействия учитываются в квазихимическом приближении. (Более простое приближение среднего поля не учитывает эффекты корреляции и не обеспечивает самосогласованного описания равновесного распределения частиц и скоростей элементарных процессов [19, 20].) Характерной особенностью данного приближения является наличие кинетических уравнений на парные функции распределения. Это позволяет исследовать произвольные соотношения между локальными подвижностями всех компонентов и произвольные неравновесные состояния изучаемой системы [19, 20].

В формуле (4): $\theta_{fg}^{Hv}(r)$ – вероятность того, что атом водорода находится в узле f , а вакансия в узле g на расстоянии r . Для замыкания уравнений (3), (4) необходимо иметь кинетические уравнения на парные функции распределения θ_{fg}^{HH} . Данное уравнение запишется в следующем виде:

$$\theta_{fg}^{HH} = \sum_{h \in Z_f} [V_{hfg}^{(Hv)H} - V_{hfg}^{(vH)H}] + \sum_{h \in Z_g} [V_{hfg}^{H(vH)} - V_{hfg}^{H(vH)}], \quad (5)$$

где первая сумма отвечает миграции атома Н из узла f слоя k в соседний узел слоя h и обратно. Вторая сумма – отвечает миграции другого атома Н из узла g слоя n в иной соседний узел слоя h и обратно. Слагаемые уравнения (5) выражаются через скорости элементарных процессов (4), мигрирующие атомы отмечены скобками сверху

$$V_{hfg}^{(vH)H} = V_{fh}^{Hv} \Psi_{fgh}^{Hvj}(\omega_r),$$

$$\Psi_{fgh}^{Hvj}(\omega_r) = T_{fgh}^{Hvj}(\omega_r) E_{fgh}^{Hvj}(\omega_r) / S_{fgh}^{Hv}(\omega_r),$$

где функция Ψ учитывает влияние на скорость элементарного процесса присутствия соседнего атома Н, не участвующего в данный момент времени в элементарном процессе. Условия нормировки $\theta_{fg}^{HH}(r) + \theta_{fg}^{Hv}(r) = \theta_f \equiv \theta_f^H$ и $\theta_{fg}^{vH}(r) + \theta_{fg}^{vv}(r) = \theta_f^v$ позволяют найти остальные парные функции.

Средняя концентрация в слое k атомов водорода в любой момент времени равна $\theta_H(k) = \sum_q f_q(k) \theta_q^H(k)$, где $f_q(k)$ – доля узлов типа q в слое k , $1 \leq q \leq t$. (Напомним, что тип узла определяется выше через энергетику взаимодействия внедренного атома с атомами металла (формула (1)), находящимися в одном из t состояний.) Временная эволюция внедренных атомов в слое k выражается как

$$d\theta_H(k)/d\tau = \sum_q \{f_q(k) d\theta_q^H(k)/d\tau + \theta_q^H(k) df_q(k)/d\tau\},$$

где $d\theta_q^H(k)/d\tau$ выражается через уравнения (3). Для расчета изменений $\theta_H(k)$ во времени построенные уравнения для миграции атомов Н должны быть дополнены уравнениями, отражающими изменение фазового состояния металла под влиянием внедренных атомов, так как уравнения для $df_q(k)/d\tau$ находятся из нижеследующих уравнений для эволюции изменения состояний фаз матрицы мембраны.

Многофазная модель мембраны. Вопрос описания эволюции матрицы решается с помощью нового подхода: процесс возникновения новой фазы описывается через скорость образования ядер новой фазы в любой точке мембраны, а скорость роста новой фазы выражается через балансовые соотношения перехода атомов из межфазной границы в новую фазу без конкретизации формы и размера участка новой фазы. Принадлежность атомов металла конкретной фазе и межфазной границе (связность фаз) учитывается строением реакционного кластера, на котором протекает элементарная стадия, с помощью функций $\theta_{mp}^{MM}(kn)$. (Оба элементарных процесса зависят от локальных концентраций атомов водо-

рода.) Процесс роста новой фазы описывается через изменения локальных плотностей $\theta_m^M(k)$, $1 \leq m \leq p+2$, и $\theta_{mp}^{MM}(kn)$. Первые функции характеризуют долю атомов, а вторые – долю пар атомов металла в разных деформационных состояниях m, p . Для них выполняются уравнения нормировок: $\sum_p \theta_{mp}^{MM}(kn) = \theta_m^M(k)$ и $\sum_m \theta_m^M(k) = \theta_M(k)$, где $\theta_M(k)$ – плотность атомов металла в слое k . Поэтому их использование исключает проблему описания исчерпания старой фазы и структура кинетических уравнений для функций $\theta_m^M(k)$ и $\theta_{mp}^{MM}(kn)$ подобна уравнениям (3)–(6). Для описания миграции вакансий в кристаллической решетке металла кинетические уравнения полностью совпадают по виду с системой уравнений (3)–(6), в которой функции $d_{qp}(kn)$ заменяются на $d_{ms}(kn)$ – индексы типов узлов заменяются на индексы деформационных состояний атомов металла (поэтому она не дублируется).

Изменение локальных состояний атомов металла описываются уравнениями

$$d\theta_m^M(k)/d\tau = U_k^{m+1,m} - U_k^{m,m+1} + U_k^{m-1,m} - U_k^{m,m-1},$$

$$U_k^{m,m+1} = \sum_{n=k-1}^{k+1} K_{kn}^{m,m+1} \theta_{m,m+1}^{MM}(kn) \prod_{r=1}^R S_{kg}^m(r), \quad (6)$$

$$S_{kg}^m(m) = \sum_{j=A}^v t_{kg}^{mj}(r) \exp[\beta \delta \epsilon_{kg}^{mj}(r)],$$

где $K_{kn}^{m,m+1}$ – константа скорости перехода атома металла из состояния m в состояние $m+1$, $K_{kn}^{m,m+1} = K_{kn}^{0m,m+1} \exp(\beta \Delta E_{kn}^{m,m+1})$, $\Delta E_{kn}^{m,m+1}$ – разность энергий в состояниях m и $m+1$. Наличие парных функций $\theta_{m,m+1}^{MM}(kn)$ в формулах для скоростей одноузельных процессов учитывает связность атомов внутри фаз и на когерентной межфазной границе. Уравнения на указанные парные функции имеют вид

$$d\theta_{mp}^{MM}(kn)/d\tau = \sum_{q=m \pm 1} [U_{kn}^{(qm)p} - U_{kn}^{(mq)p}] + \sum_{q=p \pm 1} [U_{kn}^{m(qp)} - U_{kn}^{m(pq)}], \quad (7)$$

где в $U_{kn}^{(qm)p}$ верхние скобки (qm) указывают на элементарный процесс изменения деформационного состояния m атома металла в слое k ; индекс p вне скобок указывает на состояние атома металла в слое n , не участвующего в данном элементарном процессе. Скорости элементарных процессов встраивания атомов металла в новую фазу

(и обратно) выражаются через формулы (5) как $U_{ks}^{(mq)p} = U_k^{m,q} t_{mp}^{MM}(ks)$. Построенные уравнения (6), (7) определяют изменение доли атомов и их пар, находящихся в разных фазах. Через них с помощью формул (2) выражаются функции $f_q(k)$ и их производные $df_q(k)/d\tau$, характеризующие скорость образования новой фазы. Минимальные локальные значения функции $f_q(k)$ выражаются через скорость образования ядер новой фазы в слое k , которая записывается в виде

$$d\theta_\beta^M(k)/d\tau = \theta_\alpha^M(k)U_\beta K_\beta,$$

$$U_\beta = \prod_n [t_{\alpha\alpha}^{MM}(kn)\theta_n^H], \quad K_\beta = (K_{str} - z_H(1)K_{mig}), \quad (8)$$

где $\theta_\alpha^M(k)$ – доля старой фазы в слое k , U_β – вероятность образования потенциального зародыша новой фазы β , возникающего при повышенной концентрации водорода на атомах α -фазы (индекс n нумерует все соседние атомы металла вокруг центрального); $K_{str} = K_{str}^0 \exp[-\beta(E_\beta - E_\alpha)]$ – константа скорости возникновения ядер β -фазы из потенциальных зародышей, K_{str}^0 – ее предэкспонента; E_β и E_α – энергии кластера новой и старой фаз (рассматриваемый кластер включает в себя центральный узел с параметром решетки λ_β и всех его ближайших соседей, образующих когерентную границу, при средней концентрации атомов водорода θ_β^H , отвечающей плотности сосуществования β -фазы при данной температуре, либо аналогичный кластер α -фазы с параметром решетки λ_α и соответствующей средней концентрации водорода θ_α^H); $K_{mig} = U_{fg}^{Hv}/\theta_f^H$ – эффективная константа скорости ухода атома водорода из потенциального зародыша в соседний свободный узел. По построению $K_\beta > 0$, в противном случае процесс зародышеобразования отсутствует.

Построенная структура кинетических уравнений (3)–(8) описывает процесс на любых временных интервалах, превышающих характерное время колебаний атомов. В качестве начальных условий необходимо задание начальных концентраций атомов водорода в t разных типах узлов для каждого слоя мембраны, всех парных функций распределений для атомов водорода и таких же функций для описания начального распределения атомов металла. При перемене индексов α и β местами данная система уравнений может использоваться для описания процесса образования новой фазы α из старой фазы β .

Следует подчеркнуть, что данная модель позволяет учесть произвольные неоднородности мембраны, включая наличие дислокаций, микро-

пор (области вакансий, не связанные с большими механическими напряжениями), микротрещин (области вакансий, связанные с большими механическими напряжениями) и поликристалличность матрицы помимо указанных выше тепловых вакансий, так как она описывает незанятые узлы в кристаллической структуре как равноправные компоненты, локальные концентрации которых могут быть высокими (в модели свойства дефектов отражаются через функции $\theta_m^v(k)$, $\theta_{mp}^{Mv}(kn)$ и $\theta_{mp}^{Vv}(kn)$). Для учета каждого из этих перечисленных факторов необходимо уточнение модели, детализирующее природу связности данного дефекта (по аналогии со связностью фаз через функции $\theta_{mp}^{MM}(kn)$), а для этого необходимо задавать их структурные модели. Учет связности в виде функций $\theta_{mp}^{MM}(kn)$ может быть уточнен, если кроме связности ближайших соседей учитывать связность вторых и более далеких соседей. Уравнения модели однотипны и вблизи поверхности мембраны – у поверхностных атомов для одного из направлений отсутствуют соседи.

Обсудим простейшие взаимосвязи фазового состояния мембраны и характеристик потока атомов водорода, которые могут быть исследованы в рамках предлагаемой модели. Один из главных вопросов о влиянии величины потока водорода на локальную устойчивость матрицы можно разделить на два: как меняются структурная и механическая стабильности матрицы в процессе переноса водорода. Структурная нестабильность связана с накоплением в α -фазе высокой концентрации водорода и реализацией фазового перехода от α - к β -фазе, или наоборот с понижением концентрации водорода в β -фазе и переходе к α -фазе. Двухфазное состояние является термодинамически выгодным при температурах ниже критической точки, равной 292°C [15]. Двухфазность матрицы может привести к потере механической стабильности. Если ограничиться начальным однородным состоянием матрицы мембраны, то потеря механической стабильности будет связана с переходом межфазной границы от когерентного состояния к некогерентному. Последнее состояние границы связано с разрывом части связей между атомами α - и β -фаз и образованием свободной границы (в первом приближении аналогичной границе металл–вакуум).

При малых размерах включения новой фазы всегда образуется когерентная межфазная граница. Но по мере роста новой фазы несоразмерность обеих фаз увеличивается и увеличивается накопление упругой энергии. Если считать, что для снятия такого напряжения необходимо появление дополнительной плоскости со стороны α -фазы, то граница будет оставаться когерентной до вели-

чин новой фазы порядка $\lambda/(\lambda_\beta - \lambda_\alpha) \sim 30\text{--}32$ атомных слоев. Появление дополнительной плоскости отвечает образованию дислокации. Дальнейший рост границы новой фазы будет приводить к появлению эшелона дислокаций, которые являются предшественниками микротрещин [21].

Предлагаемая оценка определяет потенциальную возможность изменения свойств межфазной границы, так как для ее реализации необходим подвод вакансий при формировании микротрещины внутри объема мембраны. Такой подвод вакансий может быть осуществлен за счет обеднения (на малых временах) соседних объемных областей мембраны и их подвода (на больших временах) от других дефектов матрицы или от поверхности мембраны. По-видимому, более вероятно следует считать, что процесс создания микротрещин развивается со стороны внешней границы мембраны, на которой происходит быстрое обогащение водородом α -фазы или обеднение водородом β -фазы.

Вакансии металла играют важную роль и в процессе роста новой фазы. Увеличение объема металла при переходе от α - к β -фазе составляет $1.57 \text{ см}^3/\text{г-ат Н}$ или порядка величины 0.006 от объема одного атома металла α -фазы. Поэтому считая, что для сохранения структуры решетки объем вакансий после релаксации соседних атомов не может быть меньше, чем половина объема атома, можно получить следующую оценку: $\theta_v \sim 80\theta_\beta$, т.е. равновесные вакансии способствуют снятию напряжений у порядка 10^2 атомов металла, что недостаточно для реализации процесса роста новой β -фазы в макроскопических количествах. В то же время равновесные вакансии в состоянии обеспечить процесс образования зародышей новой фазы. Однако дальнейший их рост замедляется из-за упругих напряжений со стороны старой α -фазы. Для компенсации механических напряжений за счет деформаций требуются неравновесные вакансии. Интенсивность подвода вакансий во многом определяет динамику процесса фазового перехода. Для количественного анализа рассмотренных процессов необходимо исследовать процессы перераспределения атомов с различной степенью состояний деформированности. Поэтому при решении вопросов о механической стабильности матрицы требуется расчет макропотоков вакансий от внешних поверхностей и их внутренних источников.

В случае структурной нестабильности матрицы изменение соотношения фаз меняет величины потоков за счет разной проницаемости локальных участков мембраны. Модель отражает тот факт, что увеличение механических напряжений уменьшает параметры решетки α -фазы, что, в свою очередь, уменьшает скорость миграции и величину потока внедренных атомов водорода

(это согласуется с данными [15]). Кроме этого, увеличение параметра решетки β -фазы увеличивает скорость миграции водорода (это согласуется с данными [22]). В результате увеличение доли β -фазы, при условии образования сквозного участка новой фазы через всю толщину мембраны (в модели это свойство описывается зависимостью $\theta_{mp}^{MM}(kn)$ для разных слоев мембраны), увеличивает поток водорода. Такой вывод согласуется с экспериментальными данными по изобарам проницаемости водорода через палладиевую мембрану [23]. Обнаруженный в [23] гистерезис изобарической проницаемости по области температур хорошо коррелирует с областью двухфазности мембраны, подтверждаемой гистерезисом по растворимости водорода.

В заключение отметим, что для толстых мембран построенная дискретная модель процессов переноса атомов водорода в объеме металлических матриц может быть заменена континуальной моделью с макроскопическими концентрациями внедренных атомов и атомов металла в различных деформационных состояниях. В этом случае локальные распределения атомов водорода и вакансий являются равновесными и их можно характеризовать коэффициентами переноса массы, а система уравнений (3) заменяется уравнением диффузионного вида (уравнения (5) отсутствуют) [10]. Уравнения (6), (7) остаются уравнениями релаксационного вида, в которых функции $\theta_m^M(k)$ и $\theta_{mp}^{MM}(kn)$ заменяются на функции $\theta_m^M(x)$ и $\theta_{mp}^{MM}(x)$, относящиеся к локальной макрообласти с координатой x .

Таким образом, предложенная атомарная кинетическая теория процесса массопереноса для произвольной концентрации внедренного водорода через палладиевую мембрану отражает основные особенности данной системы и позволяет связать между собой характеристики фазового состояния палладиевой мембраны, ее механические свойства и величины потоков атомов внедренного водорода через мембрану (до настоящего времени эти характеристики рассматриваются порознь). Данная модель качественно отражает имеющиеся разрозненные экспериментальные данные по влиянию интенсивности потока водорода на фазовые и механические свойства мембран [1–8, 15, 22, 23]. Ее количественная реализация позволит дать детальное описание процесса в широких областях изменений концентраций водорода, температур, внешних давлений и неоднородностей матрицы мембраны. Для этой цели целесообразно иметь более детальный экспериментальный материал по контролируемому влиянию характеристик потока водорода в различных температурных условиях на эволюцию фазового состава палладия и изменению механической проч-

ности мембраны. Важное значение имеет поиск критических условий для разных режимов диффузии водорода, при которых в мембране начинаются фазовые перестройки, приводящие к локальным механическим напряжениям, и, как следствие, к эффектам гистерезисного типа, плохой воспроизводимости экспериментальных данных и деформации мембран, за счет процесса образования микротрещин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33197а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькла. М.: Мир, 1981. Т. 1. 475 с., Т. 2. 430 с.
2. Фаст Дж.Д. Взаимодействие металлов с газами. М.: Металлургия, 1975. Т. 2. 351 с.
3. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мокрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 231 с.
4. Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 295 с.
5. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 365 с.
6. Андреевский Р.А., Уманский Я.С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977. 240 с.
7. Frieske H., Wicke E. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1973. В. 77. S. 50.
8. Brodowsky H. // *Ibid.* 1968. В. 72. S. 1055.
9. Товбин Ю.К. // *Успехи химии.* 1988. Т. 57. С. 929.
10. Товбин Ю.К. // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 73. № 8. С. 1454.
11. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
12. Вагнер Х. // *Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькла.* М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 16.
13. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 400 с.
14. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высш. шк., 1976. Гл. 13.
15. Вике Э., Бродовский Х. // *Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькла.* М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 91.
16. Вотяков Е.В., Сенявин М.М., Товбин Ю.К. // *Современная химическая физика.* М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 190.
17. Вотяков Е.В., Сенявин М.М., Товбин Ю.К. // *Неорганическая химия.* 1999. Т. 44. № 6. С. 994.
18. Товбин Ю.К. // *Современная химическая физика.* М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 161.
19. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
20. Tovbin Yu.K. // *Progress in Surface Science.* 1990. V. 34. P. 1.
21. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
22. Lewett D.N., Makrides A.C. // *Trans. Faraday Soc.* 1965. V. 61. P. 932.
23. Маганюк А.П., Наумов В.А. // *Металлы и сплавы как мембранные катализаторы.* М.: Наука, 1981. С. 45.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГАЗОФАЗНОГО АКТИВИРОВАНИЯ
УГЛЕЙ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА НУКЛЕАЦИИ

© 1999 г. А. А. Багреев, А. В. Ледовских, Ю. А. Тарасенко

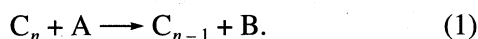
Национальная академия наук Украины, Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев

Поступила в редакцию 22.10.98 г.

На основе модели хаотически расположенных сфер и уравнения баланса популяций пор получена система уравнений для описания кинетики газофазного активирования углей с учетом эффекта нуклеации. Показано, что расчеты качественно правильно воспроизводят экспериментальные данные по кинетике активирования синтетических активных углей.

Процесс парогазовой активации основан на взаимодействии углеродных материалов с окисляющими агентами (пары воды, диоксид углерода, воздух) при 800–1000°C и относится к классу реакций газ–твёрдое тело, сопровождающихся увеличением объема пор. В результате активирования получают высокопористые активные угли (АУ).

Взаимодействие пористого углеродного материала (C_n) с газообразным окисляющим агентом (А) при высоких температурах – многостадийный процесс, который в первом приближении можно представить следующей брутто-схемой [1]:



Окисляющий агент непрерывно подается к поверхности пор угля, а образующиеся летучие продукты (В) отводятся из реакционной зоны. По мере активирования углеродного материала изменяется его пористая структура: увеличиваются размеры имеющихся пор, происходит слияние двух или нескольких пор в одну, изменяются их поверхность и объем; угольная частица (гранула) может подвергаться термическому сжатию (усадке) и внешнему обгару.

В настоящее время разработан ряд математических моделей для описания кинетики активирования углей [2, 3]. Большинство из них основано на предположении, что в кинетически контролируемом режиме скорость процесса зависит не только от условий его проведения, но и от параметров пористой структуры угля, т.е. от двух факторов: химического и структурного [2, 3]. Химический фактор определяется типом окислителя, его давлением, температурой, а также реакционной способностью углеродной матрицы. Структурный фактор зависит от пористости, поверхности, наличия примесей в образце и распределения пор по размерам. За счет влияния именно структурного фактора наблюдается, в частности, экстремаль-

ный характер изменения площади поверхности пор по мере развития пористости [2, 3, 6–8]. С учетом изложенного влияние химического и структурного факторов на кинетику активирования можно разделить и проводить исследование их действия независимо.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные [4–7] по изменению нормированной величины площади поверхности пор (s/s_{\max}) от пористости (ϵ) углеродных материалов, полученных из

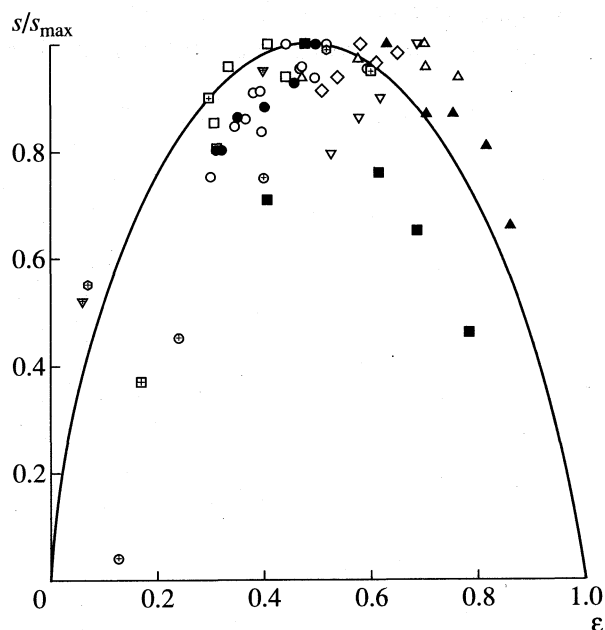


Рис. 1. Зависимость площади поверхности пор углей от их пористости ϵ ; s/s_{\max} – нормированная величина площади поверхности пор, где s_{\max} – максимальное значение площади поверхности пор для данного образца угля; точки – экспериментальные данные [4–7], кривая – расчет по модели хаотически расположенных сфер [3].

природных и синтетических полимеров путем их активирования при 800–900°C. Видно, что при увеличении пористости углей площадь поверхности пор проходит через максимум.

В работах [5, 9–11], где изучался процесс активирования, отмечалось аномальное поведение некоторых параметров микропористой структуры АУ, а именно: средний размер микропор (ширина щелевидных микропор) для некоторых образцов уменьшался на начальных стадиях процесса, проходил через минимум, а затем возрастал (рис. 2а, кривые 1, 3, 5). При этом объем микропор непрерывно увеличивался. Такое поведение среднего размера микропор наблюдалось лишь у тех образцов, для которых зависимость количества микропор, рассчитанного по методу Дубинина [12], от времени активирования имеет вид кривой с максимумом (рис. 2б, кривые 1, 3, 5). Это связано, по нашему мнению, с действием, по крайней мере, двух эффектов: сжатия угольной гранулы и/или образования (нуклеации) новых пор с размерами, меньшими, чем размеры уже имеющихся пор.

Механизм нуклеации в углях может быть различным. Для природных углей, содержащих значительное количество летучих веществ, температура карбонизации которых была ниже температуры их активации, нуклеация, скорее всего, происходит по механизму “открытия” скрытой пористости или удаления летучих составляющих (вакансионный механизм). Для углей, карбонизованных при высоких температурах (выше, чем температура последующей активации), нуклеация может быть связана с блокировкой активных мест поверхности существующих пор продуктами реакции окисления и образованием новых активных мест (“зародышей” новых пор).

Эффект образования новых пор проявляется также, когда активирующим агентом является CO_2 (рис. 2а, кривая 5) [10, 11]. Для углей, у которых количество пор монотонно убывает вследствие взаимного перекрывания, а образования новых пор практически не происходит (рис. 2б, кривые 2, 4), размер микропор в ходе газификации возрастает по зависимости, близкой к линейной (рис. 2б, кривая 2).

С учетом того что объем микропор, их размер и поверхность определяют в основном адсорбционные свойства углей, задача прогнозирования (моделирования) параметров пористой структуры углеродных адсорбентов при их приготовлении является, несомненно, важной и актуальной. Необходимо отметить также, что нуклеация – определяющий (критический) фактор при получении молекулярно-ситовых углей [11].

При моделировании пористой структуры АУ мы предполагали [3], что угольная частица состоит из твердого каркаса и системы хаотически расположенных пор сферической формы (модель

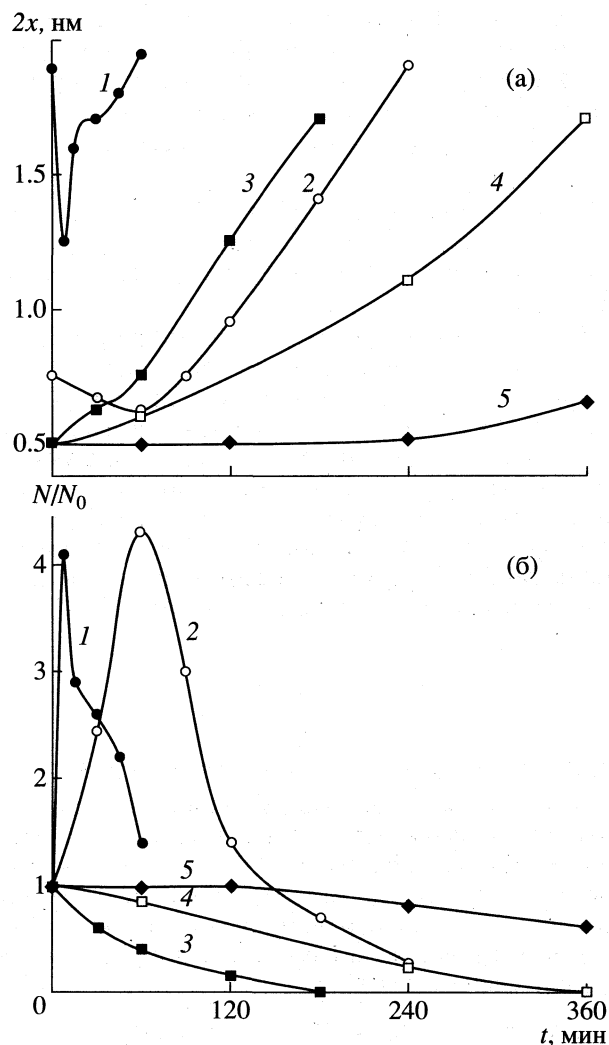


Рис. 2. Изменение среднего размера (а) и количества (б) микропор при активировании углей; N_0 – количество микропор в начальный момент времени, t – время активирования, мин. Точки – экспериментальные данные [5, 11] по активированию синтетических углей СКС (1, 2) и СКН (3–5) в H_2O (1–3) и CO_2 (4, 5) при 800 (2, 5), 850 (3), 870 (1) и 900°C (4).

ХРС-полостей)¹. Это означает, что вероятность нахождения центра произвольно выбранной поры в заданной точке пространства образца не зависит от того, где расположены центры других пор [8, 13]. При разработке модели кинетики активирования угля были приняты следующие допущения:

- исходный уголь является микропористым;
- активирование происходит в изотермических условиях в кинетической области, и диффузионное сопротивление мало;

¹ В англоязычной литературе модели такого типа называются “Random Pore Model” (RPM) [8].

– реакция (1) протекает на внутренней поверхности пор АУ, значительно большей, чем внешняя поверхность угольной гранулы, что дает возможность не учитывать внешний обгар;

– истинная плотность угля при активации остается постоянной;

– содержание зольных примесей, а также примесей, способных катализировать реакцию (1), мало и не оказывает влияния на процесс активирования.

Одна из характеристик пористой структуры АУ – распределение пор по размерам [14–16]. Пусть $f(r, t)$ – функция распределения пор по размерам (ФРПР) для единичного объема угля, изменяющаяся в ходе процесса (1). При этом функция $f(r, t)$ нормируется так, что величина $f(r, t)dr$ есть число пор, имеющих радиус от r до $r + dr$ на момент времени t . Характеристики пористого материала наиболее просто описываются с использованием математических моментов ФРПР [17–19]:

$$M_n = \int_0^{\infty} r^n f(r, t) dr, \quad (2)$$

где n – порядок математического момента.

Когда количество пор (N) мало, и они при активации взаимно не перекрываются, можно ввести следующие эффективные характеристики, отнесенные к единице объема угольной гранулы: число пор (N_E), интегральную длину радиусов пор (L_E), интегральную поверхность пор (S_E), объем пор или пористость (V_E):

$$\begin{aligned} N_E &= M_0, & L_E &= M_1, & S_E &= 4\pi M_2, \\ V_E &= \frac{4}{3}\pi M_3. \end{aligned} \quad (3)$$

Будем считать, что в ходе активирования размер пор АУ изменяется вследствие происходящих на поверхности их стенок химических реакций типа (1), а их количество увеличивается вследствие нуклеации. В таком случае эволюция ФРПР подчиняется уравнению непрерывности для размеров пор (уравнение баланса популяций пор) [17–19]:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r, t) + \frac{\partial}{\partial r} \left\{ f(r, t) \frac{\partial r}{\partial t} \right\} = J(t) \delta(r - r_c), \quad (4)$$

с начальным $f(r, 0) = f_0(r)$ и граничными $f(\infty, t) = 0$,

$$f(r, t) \frac{\partial r}{\partial t} \Big|_{r=r_c} = J(t) \text{ условиями, где } J(t) \text{ – скорость}$$

образования новых пор в единице объема пористого материала; $\delta(r - r_c)$ – δ -функция Дирака; r_c – критический размер “зародыша” поры (минимальный размер образующейся поры). В качестве критического размера “зародыша” обычно принимают размер, начиная с которого наличие

поры в угле можно обнаружить какими-либо инструментальными методами [15, 16, 18].

В первом приближении, по аналогии с фазовыми переходами первого рода (кристаллизация, топохимические реакции, кипение жидкостей, образование аэрозолей и туманов и т.п.), к процессу образования новых пор при активировании углей возможно применение феноменологических моделей либо гомогенной, либо гетерогенной нуклеации [18, 20, 21].

В гомогенной модели предполагается, что скорость образования новых пор пропорциональна объему непрореагировавшего твердого каркаса [18]:

$$J(t) = k_1(l - \varepsilon), \quad (5)$$

где k_1 – константа скорости гомогенной нуклеации, ε – пористость.

Согласно модели гетерогенной нуклеации, реакция (1) инициируется в дискретно расположенных центрах твердого каркаса образца, называемых “зародышами”, которые, как правило, являются дефектами кристаллической решетки углерода. Скорость нуклеации в единице объема твердой фазы прямо пропорциональна числу “зародышей” [18, 21]:

$$J(t) = k_2 J_0 (1 - \varepsilon) \exp(-k_B t), \quad (6)$$

где k_2 – константа скорости гетерогенной нуклеации, J_0 – количество “зародышей” в единице объема угля в начальный момент времени.

Уравнение баланса популяций пор (4) удобно решать относительно моментов (2) ФРПР. Предположим, что скорость роста единичной поры, пропорциональная скорости реакции (1) ($\partial r / \partial t = W$), не зависит от ее радиуса. Умножая левую и правую части уравнения (4) на r^n ($n \geq 0$) и интегрируя его от 0 до ∞ с учетом того, что $f(0, t) = 0$ и $f(\infty, t) = 0$, приходим к системе обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка с соответствующими начальными условиями:

$$\begin{aligned} dM_0/dt - J(t) &= 0, & M_0(0) &= N_E(0), \\ dM_1/dt - WM_0 - r_c J(t) &= 0, & M_1(0) &= L_E(0), \\ dM_2/dt - 2WM_1 - r_c^2 J(t) &= 0, & M_2(0) &= S_E(0)/4\pi, \\ dM_3/dt - 3WM_2 - r_c^3 J(t) &= 0, & M_3(0) &= 3V_E(0)/4\pi. \end{aligned} \quad (7)$$

При условии, что диффузионное сопротивление проникновению окисляющего агента в поры углеродного материала мало и реакция (1) протекает в кинетической области, выражение для W можно записать в виде

$$W = k_c c_A^n, \quad (8)$$

где k_c и n – соответственно эффективная константа скорости роста единичной поры и порядок ре-

акции (1); c_A – концентрация окисляющего агента в реакционной зоне.

В случае большого количества пор при их росте происходит взаимное перекрытие пор, что приводит к уменьшению фактических характеристик пористости (ϵ), поверхности (s), длины (L) и количества (N) пор. В рамках модели ХРС-полостей эффект перекрытия пор учитывается введением следующих зависимостей между эффективными и фактическими характеристиками пористой структуры АУ [18, 21]:

$$\begin{aligned} \epsilon &= 1 - \exp(-V_E), & s &= s_E(1 - \epsilon), \\ L &= L_E(1 - \epsilon), & N &= N_E(1 - \epsilon). \end{aligned} \quad (9)$$

При условии малого содержания минеральных примесей, а также сохранения объема угольной гранулы (отсутствия внешнего обгара и термоусадки и постоянства истинной плотности угля) можно записать выражения для степени обгара (конверсии) (X) и кажущейся плотности (d) угля [3, 7]:

$$X = (\epsilon - \epsilon_0)/(1 - \epsilon_0), \quad d = d_0(1 - X), \quad (10)$$

где ϵ_0 и d_0 – начальные пористость и плотность угля.

Уравнения (7)–(10) составляют основу математической модели кинетики формирования пористой структуры при активировании углей. Численно решая систему уравнений (7) с учетом зависимостей (5), (6), (8)–(10), можно получить значения структурных характеристик угля (пористости, поверхности, степени обгара, кажущейся плотности и т.д.) в произвольный момент времени.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Вычислительный эксперимент проводили на компьютере IBM PC при помощи разработанной авторами интерактивной диалоговой среды “SORBENT” [3, 19]. Систему уравнений (7) решали методом Рунге–Кутты–Мерсона [22]. Были приняты следующие исходные характеристики моделируемого образца угля: начальная пористость $\epsilon_0 = 0.2$, радиус “зародыша” поры $r_c = 0.26$ нм, средний радиус микропор $r_0 = 0.5$ нм. Полуширина щели микропоры (x) связана с размером сферической микропоры, имеющей такой же объем, соотношением [15]

$$x = r/1.61. \quad (11)$$

Скорость роста единичной поры рассчитывали из выражения (8) при условии, что процесс активирования проводится при 850°C и давлении окислителя (водяного пара) 0.1 МПа. Было принято, что энергия активации 200 кДж/моль, а реакция (1) имеет первый порядок по давлению окислителя [7]. При расчете было принято также, что ФРПП подчиняется нормальному закону рас-

пределения (распределение Гаусса) с дисперсией 0.15 нм. Средний радиус микропор (\bar{r}) находили как отношение моментов (2) ФРПП [17]:

$$\bar{r} = M_1/M_0. \quad (12)$$

Результаты моделирования представлены на рис. 3. Расчет проводили для случаев отсутствия нуклеации, гомогенной нуклеации, гетерогенной нуклеации и гетерогенной нуклеации при отсутствии роста пор. Результаты расчетов показывают, что общее количество пор (рис. 3а) за счет взаимного перекрытия монотонно убывает при отсутствии нуклеации и проходит через максимум при ее наличии. При отсутствии роста пор их количество монотонно возрастает. Средний размер микропор (рис. 3б) линейно возрастает при отсутствии нуклеации и проходит через минимум при ее наличии. Это обусловлено появлением на начальной стадии процесса большого количества пор со средним размером, меньшим, чем размер имеющихся пор. При отсутствии роста пор их средний размер монотонно уменьшается и стремится к размеру “зародыша” поры.

Зависимости площади поверхности пор от времени имеют вид кривых с максимумом (рис. 3в), что обусловлено конкурентным действием двух противоположных эффектов: с одной стороны, увеличением поверхности пор за счет их роста при активировании, а с другой – ее уменьшением за счет взаимного перекрытия пор. При нуклеации абсолютная величина максимума поверхности возрастает и сдвигается в сторону меньшего времени активирования из-за появления новых мелких микропор. При отсутствии роста пор увеличение их общей поверхности происходит только за счет нуклеации. Зависимость степени обгара от времени активирования имеет S-образный вид (рис. 3г). Это связано с экстремальным характером изменения общей площади поверхности пор во времени [3]. При нуклеации изменение обгара углей происходит быстрее, чем в ее отсутствие. При отсутствии роста пор происходит незначительное увеличение степени обгара, связанное с увеличением пористости при нуклеации.

Результаты расчетов, приведенные на рис. 3, согласуются с экспериментальными данными рис. 1, 2, а также качественно правильно отражают особенности активирования углей при наличии нуклеации [9, 10, 20]. Методы идентификации параметров модели и детальное описание экспериментальных данных по кинетике формирования пористой структуры синтетических активных углей будут рассмотрены в отдельной публикации.

Таким образом, проведенное исследование процесса активирования угля с использованием модели хаотически расположенных сфер и уравнения баланса популяций пор с учетом эффекта нуклеации, позволяет объяснять эксперименталь-

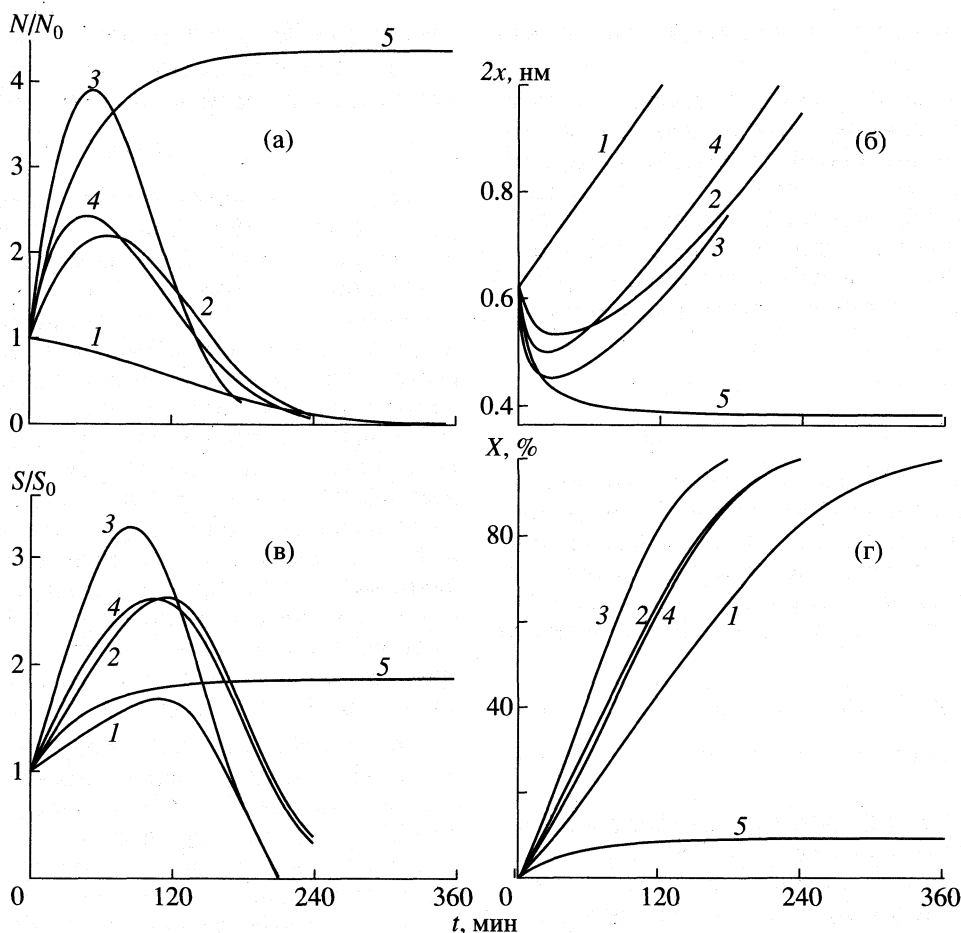


Рис. 3. Моделирование характеристик пористой структуры углей при активировании (X – обгар, %); 1 – отсутствие нуклеации; 2 и 3 – гомогенная модель нуклеации при $k_1/N_0 = 0.05$ и 0.15 мин^{-1} соответственно; 4 и 5 – гетерогенная модель нуклеации при $J_0/N_0 = 0.1 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2/N_0 = 0.02 \text{ мин}^{-1}$ с ростом и без роста пор.

ные данные по кинетике активирования. Расхождение с экспериментом обусловлены, на наш взгляд, предположением, что исходный уголь содержит только микропоры, хотя, как известно, многие угли имеют бипористое строение. Практически важным результатом исследования является возможность предсказания закономерностей формирования пористой структуры АУ и управления процессом активирования углей. Предлагаемый подход к описанию кинетики формирования пористой структуры АУ позволяет решать задачи направленного синтеза АУ с оптимальными параметрами пористой структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
2. Sahimi M., Gavalas G., Tzosis T. // Chem. Eng. Sci. 1990. V. 45. № 6. P. 1443.
3. Багреев А.А., Ледовских А.В., Тарасенко Ю.А. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 4. С. 572.
4. Гурьянов В.В., Мусин Н.С., Гурьянова Л.Н. и др. // Сорбция и хроматография. М.: Наука, 1979. С. 96.
5. Пузий А.М. Физико-химические свойства и применение синтетических активных углей типа СКС: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИСПЭ, 1988. 16 с.
6. Багреев А.А., Пузий А.М., Тарасенко Ю.А. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. "Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности". Пермь, 1991. С. 42.
7. Adschiri T., Furusawa T. // Chem. Eng. Sci. 1987. V. 42. № 6. P. 1319.
8. Bhatia S.K., Perlmutter D.D. // AIChE J. 1980. V. 26. № 3. P. 379.
9. Stoeckli F., Ballerini L., De Bernardini S. // Carbon. 1989. V. 27. № 3. P. 501.
10. Mokina-Sabio N., Gonzales T., Rodriguez-Reinoso F. et al. // Ibid. 1996. V. 34. № 4. P. 505.
11. Bagreev A.A., Strelko V.V., Lahaye J. // Proc. 23d Biennial Conf. on Carbon. Penn State, 1997. P. 86.
12. Дубинин М.М., Федосеев Д.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 2. С. 246.

13. Колмогоров А.Н. // Изв. АН СССР. Отд. мат. и ест. наук. 1937. № 3. С. 55.
14. Дубинин М.М., Ефремов С.Н., Катаева Л.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 2. С. 255.
15. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W. et al. // Pure and Appl. Chem. 1994. V. 66. № 8. P. 1739.
16. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408 с.
17. Hashimoto K., Silveston P.L. // AIChE J. 1973. V. 19. № 2. P. 259.
18. Bhatia S.K., Perlmutter D.D. // Ibid. 1979. V. 25. № 2. P. 298.
19. Bagreev A., Tarasenko Yu., Ledovskikh A. // Proc. 22-nd Biennial Conf. on Carbon. San Diego, 1995. P. 610.
20. Dziembaj R., Baranski A., Kagan J.M. et al. // Carbon. 1988. V. 26. № 3. P. 329.
21. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. P. 212.
22. Мудров А.Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. Томск: МП "Раско", 1991. 272 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.572.128

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЦЕТАТА МАГНИЯ С ТЕТРАГАЛОГЕНТЕТРААЗАПОРФИРИНАМИ В СИСТЕМЕ ПИРИДИН–БЕНЗОЛ

© 1999 г. О. А. Петров*, Б. Д. Березин**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 30.10.98 г.

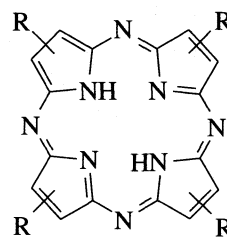
Изучена кинетика реакции комплексообразования ацетата Mg(II) с тетрахлор- и тетрабромтетраазапорфином в системе пиридин–бензол. Обсужден возможный механизм образования комплекса магния, а также зависимость констант скоростей от структурных изменений в растворе.

Природные металлопорфирины, входящие в состав многих биохимических систем, принимают непосредственное участие в ряде жизненно важных процессов. Так, макроциклический комплекс магния – хлорофилл, являющийся одним из главных компонентов фотосинтетического аппарата, играет важную роль в окислительно-восстановительной цепи фотосинтеза [1]. В связи с важной биологической ролью хлорофилла несомненный интерес представляет изучение особенностей введения иона Mg^{2+} в тетрапиррольный макроцикл.

В биосистеме включение иона Mg^{2+} в координационный центр хлорофиллового лиганда ($H_2Xл$) происходит в присутствии ферментов [1, 2]. Взаимодействие $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и $H_2Xл$ *in vitro* не наблюдается [3, 4]. В отличие от собственно порфиринов [4], тетраазапорфирины вследствие их необычного электронного и геометрического строения более реакционноспособны в координации с ионами Mg^{2+} . Так, тетрасульфотetraазапорфин [5] и окта(*n*-сульфобензил)тетраазапорфин [6] вступают в комплексообразование с ацетатом магния в очень мягких условиях. Причем скорость образования комплекса магния с окта(*n*-сульфобензил)тетраазапорфином возрастает более чем в 8000 раз, а энергия активации процесса уменьшается в 3 раза при увеличении pH раствора от 3 до 9 [6]. Достаточно высокая скорость вхождения иона Mg^{2+} в координационную полость окта(*n*-нитрофенил)тетраазапорфина была обнаружена в системе диметилсульфоксид–бензол [7]. Было установлено, что увеличение основности среды с увеличением концентрации в ней диметилсульфоксида существенно ускоряет реакцию и во многом определяет механизм образования Mg-комплекса.

В данной работе впервые изучена кинетика реакции комплексообразования ацетата магния

($Mg(OAc)_2$) с тетрагалогентetraазапорфиринами ($H_2TaпR_4$; R = Cl, Br) в системе пиридин (Py)–бензол



$H_2TaпR_4$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагалогентetraазапорфирины синтезировали согласно [8, 9]. Ацетат магния, пиридин, бензол подвергали двукратной очистке согласно [10, 11]. Кинетические измерения проводили на спектрофотометре “Spereord-M40”, снабженном термостатируемой кюветой. Скорость реакции комплексообразования определяли по увеличению оптической плотности раствора на длине волны (λ_{max}), соответствующей максимуму полосы поглощения образующегося комплекса магния.

Для $MgTaпBr_4$ и $MgTaпCl_4$ значения λ_{max} составляют 613 и 610 нм соответственно. Характер спектральных изменений в ходе реакции комплексообразования не зависит от природы R в $H_2TaпR_4$ (рис. 1) и идентичен изменениям электронных спектров поглощения в ходе образования Mg-комплексов тетраазапорфиринов [6, 12]. Различие максимумов полос поглощения $H_2TaпR_4$ и $MgTaпR_4$ позволило определить текущую и конечную концентрации $H_2TaпR_4$ по уравнению

$$c = c^0(A_{\infty} - A_t)/(A_{\infty} - A_0), \quad (1)$$

где A_0 , A_τ и A_∞ — оптические плотности растворов в начальный момент времени τ_0 , в момент времени τ и после завершения реакции τ_∞ ; c и c° — текущая и начальная концентрации H_2TapR_4 в реакции комплексообразования. Все кинетические измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка. Поэтому эффективную константу скорости рассчитывали по уравнению

$$k_{\text{эф}} = (1/\tau) \ln(c^\circ/c), \quad (2)$$

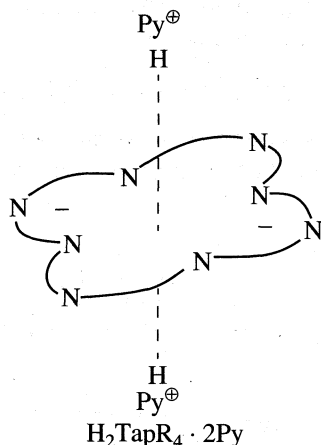
где

$$k_{\text{эф}} = k_v c_{\text{Py}}^n c_{\text{Mg}(\text{OAc})_2}^m. \quad (3)$$

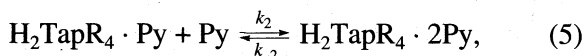
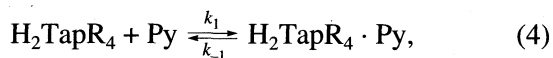
Здесь K_v — истинная константа скорости реакции, учитывающая концентрации всех реагентов, n и m — порядки реакции по Py и $\text{Mg}(\text{OAc})_2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тетрагалогентетраазапорфирины являются многоцентровыми амфотерными соединениями, с выраженными протонодонорными свойствами по внутрициклическим NH-связям [13]. В предварительных опытах было установлено, что в среде бензол- Py с $c_{\text{Py}} > 2.5$ моль/л молекулы H_2TapR_4 выступают в качестве двухосновных NH-кислот и образуют кинетически неустойчивые кислотно-основные комплексы ионного строения — $\text{H}_2\text{TapR}_4 \cdot 2\text{Py}$ [14, 15]:



В этих комплексах внутрициклические протоны H_2TapR_4 , связанные с Py , находятся вне плоскости макроцикла (C_8N_8) и располагаются аксиально на оси симметрии четвертого порядка, проходящей через центр симметрии дианиона $[\text{TapR}_4]^{2-}$ (симметрия D_{4h} [2]). Более детальное изучение кинетики процесса показало, что межмолекулярный перенос протонов NH-групп H_2TapR_4 к Py осуществляется постадийно [15]:



где $k_1 \ll k_2$.

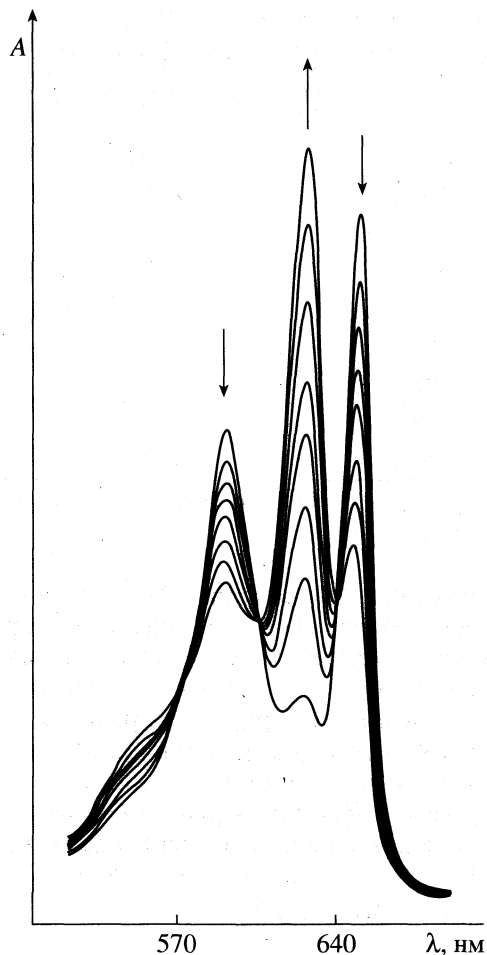


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения раствора H_2TapR_4 в системе пиридин-бензол в присутствии $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ с течением времени.

Лимитирующая стадия реакции образования $\text{H}_2\text{TapR}_4 \cdot 2\text{Py}$ имеет бимолекулярный характер и описывается кинетическим уравнением

$$-d[\text{H}_2\text{TapR}_4]/d\tau = k_v[\text{H}_2\text{TapR}_4]c_{\text{Py}}. \quad (6)$$

Кислотно-основное взаимодействие H_2TapR_4 с Py характеризуется сравнительно высокими значениями E_a и низкими скоростями реакции (табл. 1). Это связано с необычным воздействием циклической атомно-электронной π -системы молекул H_2TapR_4 на электронное и стерическое состояние протонов NH-групп, включенных в эту π -систему. Так, непрерывное π, π -перекрывание по всему макроциклу H_2TapR_4 , включение в π, π -сопряжение n -электронных пар внутрициклических атомов азота и галогенов, а также повышение ароматичности молекул за счет азамещения приводят к росту их конформационной жесткости. Чем больше конформационная жесткость макроцикла, тем больше эффект пространственного экранирования атомами и π -электронами протонов NH-групп

Таблица 1. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия $\text{H}_2\text{TарR}_4$ с Py в бензоле [14, 15] ($[\text{H}_2\text{TарR}_4]_0 = 0.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{Py}}^0 = 8.71$ моль/л)

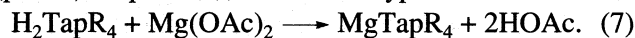
T, K	$k_{\text{эф}} \times 10^4, \text{c}^{-1}$	$k_v \times 10^4, \text{c}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S^\ddagger \text{ Дж}/(\text{моль К})$
R = Cl				
298*	2.55	0.36	40	188
308	4.30	0.60		
318	7.00	1.00		
328	11.10	1.60		
R = Br				
298	2.00	0.23	69	92
308	4.90	0.56		
318	11.54	1.32		

* Рассчитано по уравнению Аррениуса.

(макроциклический эффект [16]). В результате этого протолитическое взаимодействие происходит в неблагоприятных стерических условиях, а нарушение устойчивой плоской структуры $\text{H}_2\text{TарR}_4$ в ходе образования $\text{H}_2\text{TарR}_4 \cdot 2\text{Py}$ приводит к дополнительным энергетическим затратам на "транспорт" протона. Принимая во внимание склонность молекул $\text{H}_2\text{TарR}_4$ к реакциям кислотно-основного взаимодействия, образование комплексов MgTарR_4 было изучено в бензоле в интервале $c_{\text{Py}}^0 = 0.09\text{--}10.20$ моль/л.

При $c_{\text{Py}}^0 < 1.23$ моль/л в бензоле взаимодействие $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ с $\text{H}_2\text{TарR}_4$ не наблюдается. Характер исходного электронного спектра поглощения

$\text{H}_2\text{TарBr}_4$ ($\lambda_1 = 643$ нм, $\lambda_{\text{II}} = 577$ нм) и $\text{H}_2\text{TарCl}_4$ ($\lambda_1 = 641$ нм, $\lambda_{\text{II}} = 575$ нм) остается без изменений. Взаимодействие $\text{H}_2\text{TарR}_4$ с $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ в бензольном растворе с $c_{\text{Py}}^0 = 1.23\text{--}4.02$ моль/л приводит к образованию кинетически устойчивых Mg-комплексов (рис. 1) и происходит согласно уравнению



В этом интервале c_{Py}^0 реакция имеет порядок, равный единице по $\text{H}_2\text{TарR}_4$ (рис. 2), и описывается кинетическим уравнением

$$-d[\text{H}_2\text{TарR}_4]/d\tau = k_{\text{эф}}[\text{H}_2\text{TарR}_4]. \quad (8)$$

Эффективная константа скорости ($k_{\text{эф}}$) комплексобразования не зависит от концентрации

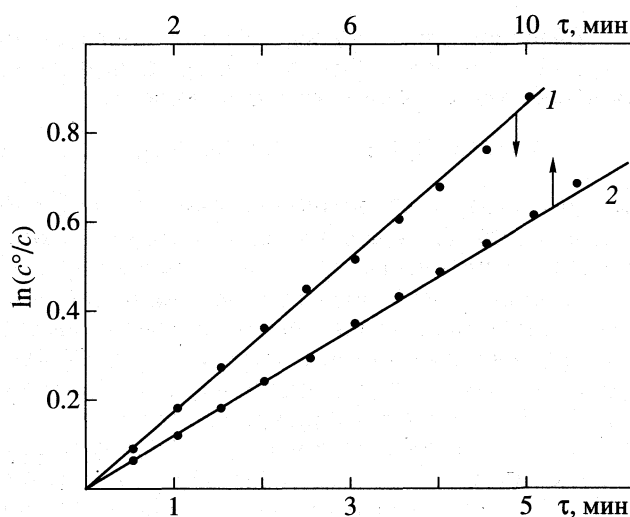


Рис. 2. Зависимости $\ln(c^\circ/c)$ от времени реакции образования комплексов MgTарR_4 в бензоле: 1 – R = Cl, $c_{\text{Py}} = 4.02$ моль/л, $T = 318$ К; 2 – R = Br, $c_{\text{Py}} = 3.09$ моль/л, $T = 313$ К.

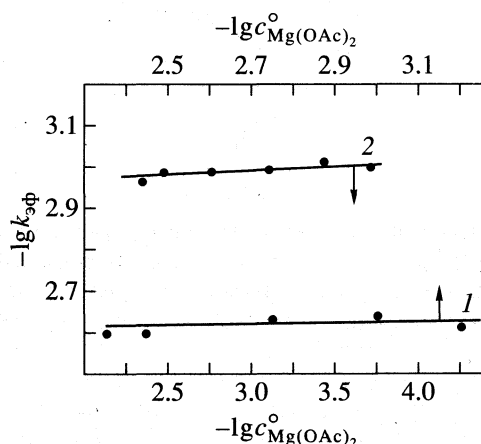


Рис. 3. Зависимости $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg c_{\text{Mg}(\text{OAc})_2}$ для реакции образования MgTарR_4 в системе бензол–пиридин (4.02 моль/л) при $T = 308$ (1) и 298 К (2); R = Cl (1), R = Br (2).

Таблица 2. Кинетические параметры реакции образования комплекса $MgTarR_4$ в системе пиридин-бензол ($[H_2TarR_{410}] = 0.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{Mg(OAc)_2}^0 = 1.8 \times 10^{-3}$ моль/л)

c_{Py}^0 , моль/л	T , К	$k_{эф} \times 10^4$, с ⁻¹	$k_v \times 10^4$, с ⁻¹ л ² моль ⁻²	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж(моль К)
R = Cl					
1.23	298	1.50 ± 0.05	0.98 ± 0.03	22 ± 2	253 ± 7
	308	1.90 ± 0.07	1.25 ± 0.05		
	318	2.60 ± 0.09	1.70 ± 0.06		
1.85	298	3.60 ± 0.14	1.00 ± 0.04	24 ± 3	238 ± 10
	308	4.70 ± 0.16	1.30 ± 0.05		
	318	6.55 ± 0.27	1.80 ± 0.08		
2.47	298	6.15 ± 0.24	0.92 ± 0.04	25 ± 3	231 ± 9
	308	8.35 ± 0.35	1.25 ± 0.05		
	318	11.70 ± 0.50	1.75 ± 0.08		
3.09	298	11.10 ± 0.40	1.00 ± 0.04	18 ± 2	249 ± 6
	308	14.45 ± 0.45	1.35 ± 0.04		
	318	17.60 ± 0.70	1.65 ± 0.07		
4.02	298	18.15 ± 0.75	0.98 ± 0.04	19 ± 2	242 ± 7
	308	22.90 ± 1.05	1.25 ± 0.06		
	318	29.80 ± 1.15	1.60 ± 0.06		
R = Br					
1.23	298	0.91	0.60	30 ± 3	229 ± 10
	313	1.63 ± 0.05	1.08 ± 0.04		
	323	2.22 ± 0.09	1.47 ± 0.07		
	333	3.24 ± 0.12	2.15 ± 0.08		
1.85	298	2.18	0.64	28 ± 3	229 ± 10
	313	3.75 ± 0.17	1.09 ± 0.05		
	323	5.17 ± 0.24	1.51 ± 0.07		
	333	7.19 ± 0.35	2.10 ± 0.10		
2.47	298	4.20	0.69	25 ± 3	234 ± 9
	313	6.83 ± 0.27	1.12 ± 0.05		
	323	9.56 ± 0.48	1.56 ± 0.08		
	333	12.20 ± 0.52	2.00 ± 0.09		
3.09	298	5.37	0.56	32 ± 4	208 ± 14
	313	10.00 ± 0.50	1.05 ± 0.05		
	323	13.60 ± 0.70	1.42 ± 0.07		
	333	20.98 ± 0.94	2.20 ± 0.10		
4.02	298	10.77	0.67	26 ± 3	223 ± 10
	313	17.77 ± 0.72	1.10 ± 0.04		
	323	22.62 ± 0.95	1.40 ± 0.06		
	333	32.32 ± 1.38	2.00 ± 0.09		

Примечание. Для H_2TarBr_4 параметры при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса.

$Mg(OAc)_2$, а реакция имеет нулевой порядок по соли металла (рис. 3). Подобный экспериментальный факт ранее был обнаружен при изучении комплексообразующей способности ионов Mg^{2+} с окта(*n*-сульфобензил)тетраазапорфином [6] и окта(*n*-нитрофенил)тетраазапорфином [7] в водном растворе при различных рН среды и в бензольном растворе с добавками диметилсульфок-

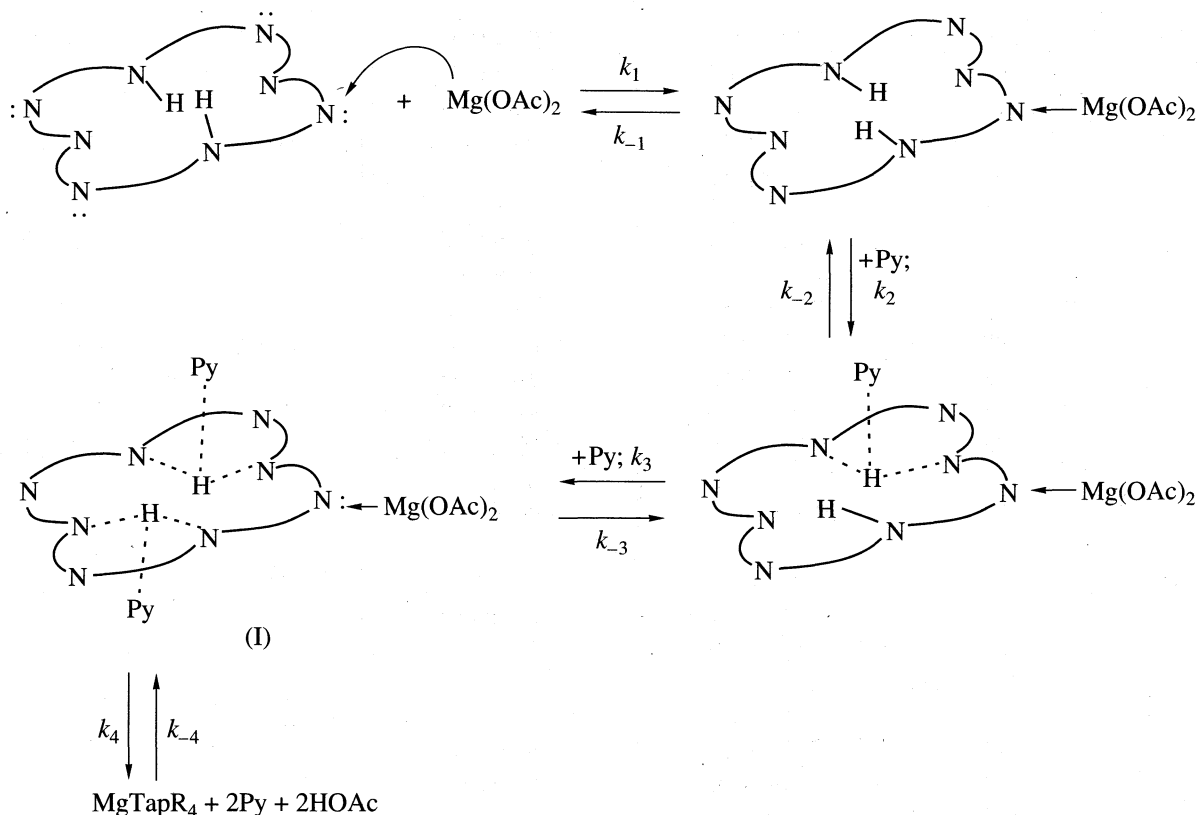
сида соответственно. Экспериментальные данные (табл. 2) показывают, что увеличение концентрации Py в бензольном растворе в ~3.2 раза приводит к росту значений $k_{эф}^{298}$ в ~10 раз. Ускоряющее влияние Py на реакцию образования $MgTarR_4$ иллюстрируют прямолинейные зависимости $\lg k_{эф} = f(\lg c_{Py}^0)$ с тангенсом угла наклона,

близким к 2 (рис. 4). В этом случае

$$k_{\text{эф}} = k_v c_{\text{Py}}^2, \quad (9)$$

$$-d[\text{H}_2\text{TapR}_4]/d\tau = k_v [\text{H}_2\text{TapR}_4] c_{\text{Py}}^2. \quad (10)$$

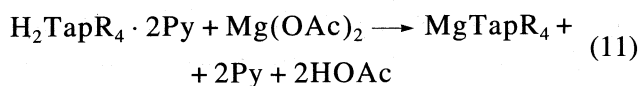
На основании полученных кинетических данных возможный механизм введения иона Mg^{2+} в координационный центр H_2TapR_4 может быть представлен в виде следующей схемы:



На первой стадии процесса $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ быстро вступает в относительно слабое координационное взаимодействие с одним из четырех протон-акцепторных мезо-атомов азота макроцикла с образованием спектрально нерегистрируемого аминного комплекса. Согласно имеющимся данным [17], подобные комплексы выделить из раствора не удастся, за исключением тех случаев, когда атом металла связан с молекулой тетраазапорфирина дополнительной сильной координационной связью. В результате медленного поэтапного взаимодействия протонов NH-групп с молекулами Py реакционный центр комплекса аминного типа приобретает кинетически активную делокализованную структуру I, в которой атомы водорода располагаются в плоскости макроцикла и образуют водородные связи с двумя внутрициклическими атомами азота и с атомом азота молекул Py. При этом, возникающий частичный отрицательный заряд в макроцикле делокализуется по π -орбиталям его сопряженной системы [2]. Предполагается, что одновременная атака молекулами Py протонов NH-групп H_2TapR_4 затруднена вследствие труднопреодолимых сте-

рических помех, возникающих в процессе сближения их кислотно-основных центров. На завершающей стадии процесса ион Mg^{2+} быстро мигрирует с мезо-атома азота в координационный центр H_2TapR_4 , вытесняя два подвижных внутрициклических протона. Вероятно, что $k_1 \gg k_2 \approx k_3 \ll k_4$. Поскольку реакция (7) проводилась при избытке $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ и Py по отношению к H_2TapR_4 , то равновесия в предполагаемой схеме механизма смещены в сторону образования MgTapR_4 .

Следует отметить, что удаление внутрициклических протонов из плоскости макроцикла при образовании MgTapR_4 происходит гораздо легче, судя по величинам k_v^{298} и E_a (табл. 1, 2), чем в случае протолитического взаимодействия H_2TapR_4 с Py. Следовательно, кислотно-основные комплексы $\text{H}_2\text{TapR}_4 \cdot 2\text{Py}$ в реакции (7) вряд ли образуются и взаимодействуют



представляется маловероятным.

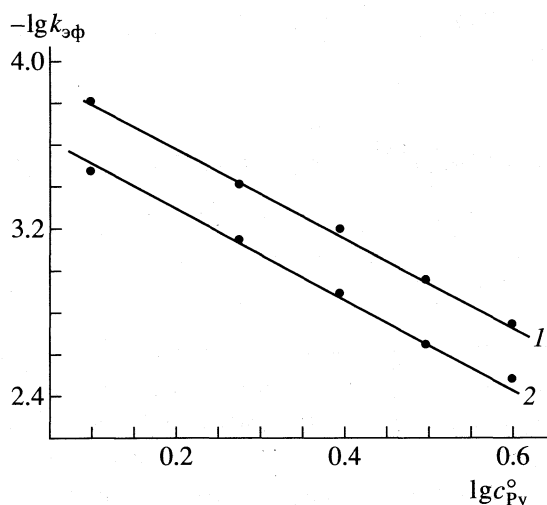
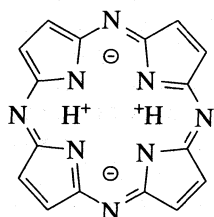


Рис. 4. Зависимости $\lg k_{эф}$ от $\lg c_{py}$ для реакции образования $MgTarR_4$ в системе бензол–пиридин при $c_{Mg(OAc)_2}^0 = 1.8 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 298$ (1) и 333 К (2); $R = Cl$ (1), $R = Br$ (2).

При $c_{py} > 4.02$ моль/л в бензоле комплекс магния(II) с H_2TarR_4 образуется практически мгновенно со скоростями, не позволяющими измерить их обычными кинетическими методами. В связи с этим следует отметить, что в среде 100%-ного Py незамещенный тетраазпорфин вступает в комплексообразование с $Mg(OAc)_2$ с большим трудом [18]. Реакция характеризуется низкими значениями констант скоростей ($k_v = 3.6 \times 10^{-9}$ л/(моль с)) и высокими значениями E_a (~115 кДж/моль).

Анализ литературных данных, цитированных в [17], показывает, что в тетраазпорфинах под влиянием основности среды наряду с делокализованной, реализуется наиболее кинетически активная ионизированная (IS)-структура реакционного центра молекулы.



II

В IS-структуре тетраазпорфиринов (II) NH-связи ионизированы, а реакционный центр

молекулы можно рассматривать как “ассоциат” двух протонов с двухзарядным анионом макроцикла [19]. Увеличение в бензольном растворе концентрации Py в количестве более 4.02 моль/л способствует образованию внутриионизированной IS-структуры реакционного центра H_2TarR_4 . Это существенно облегчает удаление из плоскости макроцикла двух NH-протонов и инициирует образование $MgTarR_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотосинтез / Под ред. Говинджи. М.: Мир, 1987. Т. 1. 727 с.; Т. 2. 470 с.
2. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520 с.
3. Березин Б.Д. // Координац. химия. 1996. Т. 22. № 4. С. 285.
4. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
5. Тимофеева С.В., Хелевина О.Г., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1798.
6. Петров О.А., Хелевина О.Г., Березин Б.Д. // Координац. химия. 1994. Т. 20. № 7. С. 500.
7. Петров О.А., Чижова Н.В., Карасева Н.А. // Там же. 1999. Т. 25. № 6. С. 425.
8. Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Журн. орган. химии. 1991. Т. 27. № 4. С. 805.
9. Хелевина О.Г., Тимофеева С.В., Березин Б.Д. // Там же. 1994. Т. 30. № 2. С. 295.
10. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 407 с.
11. Беккер Г., Бергер В., Дотшике Г. и др. Органикум: практикум по органической химии. Т. 2. М.: Мир, 1979. 392 с.
12. Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В. // Координац. химия. 1997. Т. 23. № 2. С. 143.
13. Чижова Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1990. 164 с.
14. Петров О.А., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 630.
15. Петров О.А., Чижова Н.В. // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 5. С. 393.
16. Березин Б.Д., Березин М.Б. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3166.
17. Стужин П.А., Хелевина О.Г. // Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: Изд. НИИ химии СПбГУ, 1997. С. 150.
18. Стужин П.А., Хелевина О.Г., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 82.
19. Березин Б.Д. // Там же. 1965. Т. 39. № 2. С. 321.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИОНОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1999 г. Л. П. Сафонова, А. Н. Кинчин, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 28.09.98 г.

Приведены значения парциальных мольных теплоемкостей большого числа однозарядных ионов ($\bar{C}_{p_i}^\circ$) в различных неводных растворителях при 298.15 К. Рассмотрено влияние природы растворителя на теплоемкостные характеристики ионов. На основе сравнения величин изменения теплоемкости при сольватации ионов ($\Delta_c C_{p_i}^\circ$) в различных растворителях с аналогичными характеристиками для неэлектролитов и изменением теплоемкости при конденсации самого растворителя показано, что электростатическое взаимодействие не является определяющим в величинах $\Delta_c C_{p_i}^\circ$. Обсуждена зависимость величин $\Delta_c C_{p_i}^\circ$ от температуры.

Классическая термодинамика имеет дело с макроскопическими свойствами системы и поэтому характеризует суммарные взаимодействия в растворе. Однако в различных термодинамических характеристиках содержится конкретная дополнительная информация: свободная энергия отражает силы, действующие между частицами, энтальпия – энергетику взаимодействия, энтропия – статистическую конфигурацию растворителя около ионов, объем – сжатие пространственного окружения молекул растворителя, теплоемкость – флуктуацию энергии и т.д. Поэтому каждый тип взаимодействия не будет влиять на все свойства в равной мере. Свободная энергия в большей степени отражает сильные взаимодействия между молекулами (например, электростатические), в то время как теплоемкость в большей степени чувствительна к тем взаимодействиям, которые сильно зависят от температуры (например, образование и разрушение водородных связей).

Теплоемкостные характеристики могут обсуждаться либо с позиций парциальной молярной теплоемкости иона $\bar{C}_{p_i}^\circ$, либо как изменение теплоемкости в процессе сольватации $\Delta_c C_{p_i}^\circ$. В первую величину большой вклад вносит собственная теплоемкость иона. Поэтому обсуждать ее правомерно в ряду растворителей, а не в зависимости от размера иона (особенно для многоатомных ионов). Величина $\Delta_c C_{p_i}^\circ$ в большей степени отражает влияние температуры на взаимодействие ион–растворитель.

Теплоемкостные характеристики сольватации могут быть получены: 1) из прямых измерений удельной теплоемкости с последующим расчетом кажущихся величин и экстраполяцией их на бесконечное разведение; 2) из калориметрических

измерений энтальпий растворения электролитов в широкой области температур с последующей экстраполяцией на бесконечное разведение и дифференцированием величин $\Delta_{pc} H^\circ$ по температуре. В первом случае для расчета $\Delta_c C_{p_i}^\circ$ необходимо знание теплоемкости ионов, образующих соль, в состоянии идеального газа; во втором случае кроме того необходимо знание теплоемкости соли в кристаллическом состоянии. Связь между этими характеристиками выражается следующими уравнениями:

$$\Delta_c C_p^\circ = \Delta_{pc} C_p^\circ - \Delta_{реш} C_p^\circ, \quad (1)$$

$$\Delta_{реш} C_p^\circ = C_{p_{кр}}^\circ - \sum_i C_{p_i(\text{ид. газ})}^\circ, \quad (2)$$

$$\bar{C}_{p_2}^\circ = \Delta_{pc} C_p^\circ + C_{p_{кр}}^\circ. \quad (3)$$

Следует отметить, что расчет теплоемкостных характеристик сольватации как в рамках континуальных [1–5], так и ион-дипольных моделей [6–11] требует знания вторых производных по температуре ряда свойств растворителя (плотность, диэлектрическая проницаемость). Эти величины рассчитываются с большой погрешностью, что вносит неопределенность в расчетные теплоемкостные характеристики. Поэтому мы не проводили модельных расчетов теплоемкости (как это делалось нами ранее для других термодинамических характеристик ионов [12–15]), а в основном рассмотрели экспериментальные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Значения $\Delta_{pc} C_p^\circ$ большого числа электролитов в спиртах (метанол, этанол, пропанол) и апро-

Таблица 1. Предельные парциальные мольные теплоемкости ионов (Дж/(моль К)) в различных растворителях (R) при 298.15 К

R	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
H ₂ O	-9 ^a	-28 ^a	-58 ^a	-80 ^a	-94 ^a	-45 ^a	-56 ^a	-60 ^a	-50 ^a
	1 ^b	-18 ^b	-48 ^b	-69.5 ^b	-84 ^b	-54 ^b	-64 ^b	-68 ^b	-59 ^b
MeOH	-20 ^a	42 ^a	56 ^a	-	43 ^a	-131 ^a	-102 ^a	-76 ^a	-56 ^a
	-16 ^b	50 ^b	64 ^b	-	51 ^b	-139 ^b	-107 ^b	-84 ^b	-63 ^b
	-	-	-	-	-	-	-	-81.5 ^c	-
EtOH	3 ^a	91 ^a	129 ^a	-	122 ^a	-194 ^a	-185 ^a	-170 ^a	-93 ^a
PrOH	-89 ^a	13 ^a	-	-	-	-	-247 ^a	-211 ^a	-123 ^a
PC	27 ^a	57 ^a	38 ^a	36 ^a	36 ^a	-	44 ^a	44 ^a	41 ^a
DMSO	-46 ^a	-26 ^a	-27 ^a	-	-35 ^a	60 ^a	58 ^a	95 ^a	114 ^a
	-	-	-	-	-	-	-	93.8 ^c	-
MeNO ₂	200 ^a	134 ^a	30 ^a	-	1 ^a	71 ^a	61 ^a	107 ^a	64 ^a
AN	52 ^a	81 ^a	31 ^a	35 ^a	33 ^a	-	55 ^a	38 ^a	29 ^a
MFA	-6 ^a	47 ^a	51 ^a	-	49 ^a	-	10 ^a	27 ^a	37 ^a
DMFA	-14 ^a	32 ^a	35 ^a	34 ^a	29 ^a	-	108 ^a	84 ^a	58 ^a
Ион	Me ₄ N ⁺	Et ₄ N ⁺	Pr ₄ N ⁺	Bu ₄ N ⁺	Pen ₄ N ⁺	Ph ₄ P ⁺	Ph ₄ As ⁺	Ph ₄ B ⁻	ClO ₄ ⁻
H ₂ O	166 ^a	443 ^a	852 ^a	1268 ^a	1603 ^a	1141 ^a	1168 ^a	1141 ^a	46 ^a
	169 ^b	449 ^b	864 ^b	1271 ^b	1611 ^b	1149 ^b	1131 ^b	-	-
MeOH	138 ^a	300 ^a	432 ^a	557 ^a	670 ^a	555 ^a	596 ^a	555 ^a	53 ^a
	146 ^b	308 ^b	440 ^b	561 ^b	678 ^b	566 ^b	547 ^b	-544.0 ^c	44.0 ^c
	-	-	-	-	-	563.7 ^c	-	545.6 ^c	-
EtOH	-	291 ^a	418 ^a	589 ^a	821 ^a	594 ^a	-	594 ^a	-
PrOH	-	280 ^a	396 ^a	577 ^a	753 ^a	539 ^a	-	539 ^a	-
PC	159 ^a	267 ^a	383 ^a	496 ^a	610 ^a	498 ^a	512 ^a	498 ^a	103 ^a
DMSO	-	-	-	-	-	515 ^a	-	497.7 ^c	107 ^a
	-	-	-	-	-	-	-	515.7 ^c	99.7 ^c
AN	-	266 ^a	-	513 ^a	626 ^a	490 ^a	501 ^a	490 ^a	76 ^a
MFA	-	-	-	-	-	572 ^a	-	572 ^a	-
DMFA	-	257 ^a	385 ^a	517 ^a	-	480 ^a	-	480 ^a	68 ^a

Примечание. Данные взяты из работ: *a* – [30], *b* – [31], *c* – [32]. Обозначение растворителей: H₂O – вода, MeOH – метанол, EtOH – этанол, PrOH – пропанол, PC – пропиленкарбонат, DMSO – диметилсульфоксид, MeNO₂ – нитрометан, AN – ацетонитрил, MFA – N-метилформамид, DMFA – N,N-диметилформамид.

тонных растворителях (ацетонитрил, диметилформамид, пропиленкарбонат) были получены нами на основе калориметрического эксперимента по определению энтальпий растворения электролитов в широкой области температур [16–23].

Теплоемкости кристаллических галогенидов щелочных металлов при различных температурах взяты из [24], бромидов тетрабутил-, тетрапропил- и тетраэтиламмония из [25, 26]. Теплоемкости бромидов тетраамиламмония и тетрафенилфосфония, хлоридов тетраэтиламмония и тетрафенилфосфония и тетрафенилбората натрия измерены нами на дифференциально-сканирующем калориметре в области температур 313.15–243.15 К с точностью 2% [27].

Теплоемкости ионов в состоянии идеального газа для одноатомных ионов принимались равными $(5/2)R = 20.79$ Дж/(моль К) и независимыми от температуры. Для крупных органических ионов, с учетом того, что электронная составляющая теплоемкости вносит при данных температурах незначительный вклад, эти величины принимались равными теплоемкости соответствующего изоэлектронного аналога углеводорода. Так, для иона тетраэтиламмония изоэлектронным аналогом будет 3,3-диэтилпентан. Для иона тетрафенилфосфония изоэлектронный аналог Ph₄Si. В работе [28] при рассмотрении составляющих вкладов от различных функциональных групп в общую теплоемкость приводятся аргументы в пользу то-

го, что вклад от группы $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-$ больше, чем вклад от группы $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ на 18 Дж/(моль К). Поэтому теплоемкость иона Ph_4P^+ в состоянии идеального газа принималась на 18 Дж/(моль К) больше, чем у иона Ph_4V^- при всех температурах. Теплоемкости соответствующих углеводородов в состоянии идеального газа рассчитаны по аддитивно-групповому методу Тинха, Дюрана и Рамэлхоу [29], в котором используется уравнение

$$C_{p(\text{ид. газ})}^{\circ} = \sum_i n_i \left(A + B_1 e^{-C_1/T^{n_1}} - B_2 e^{-C_2/T^{n_2}} \right),$$

где n_i – число групп i . Значения констант A , B_1 , C_1 , n_1 , B_2 , C_2 и n_2 приведены для большого числа групп углеводородов. Погрешность рассчитанных величин по этому методу составляет в среднем меньше 0.5% [29].

Теплоемкость кристаллической решетки, полученная из соотношения (2), практически не зависит от температуры. Поэтому ее брали постоянной при всех температурах. Средние значения теплоемкости кристаллической решетки для всех изученных солей приведены в [19].

Переход к теплоемкостным характеристикам индивидуальных ионов осуществлен нами на основе следующих допущений:

$$\Delta_c C_p^{\circ}(\text{VPh}_4^-) = \Delta_c C_p^{\circ}(\text{Ph}_4\text{P}^+),$$

$$\bar{C}_{p_2}^{\circ}(\text{Ph}_4\text{P}^+) = \bar{C}_{p_2}^{\circ}(\text{VPh}_4^-) + 18 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Сводка парциальных молярных теплоемкостей ионов, как полученных нами, так и взятых из литературы, в различных растворителях приведена в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 1, в отличие от воды, ионы щелочных металлов в неводных растворителях имеют положительные значения $\bar{C}_{p_i}^{\circ}$. Исключение составляют ионы в диметилсульфоксиде и ион Li^+ в некоторых растворителях. Особое положение катиона Li^+ отмечается и на других свойствах [33]. Обращает на себя внимание, что во многих неводных растворителях (особенно апротонных) значения $\bar{C}_{p_i}^{\circ}$ для катионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ близки между собой.

Парциальные молярные теплоемкости крупных тетраалкиламмониевых ионов имеют большие положительные значения, которые увеличиваются с размером иона и имеют примерно один и тот же порядок величины в различных неводных растворителях. В водных растворах $\bar{C}_{p_i}^{\circ}$ принимают существенно более положительные

значения. Эти различия могут быть объяснены особенностью свойств крупных органических ионов в водных растворах. Франк и Вэн [34] объяснили необычно большие значения $\bar{C}_{p_i}^{\circ}$ для этих ионов в воде упрочением собственной структуры воды вблизи CH_3 -групп за счет гидрофобного эффекта.

Величины $\bar{C}_{p_i}^{\circ}$ анионов показывают отличия для двух групп растворителей – протонных и апротонных. В первом случае они отрицательны как и в воде, во втором – положительны. Отрицательные значения $\bar{C}_{p_i}^{\circ}$ анионов в протонных растворителях прежде всего могут быть связаны с их способностью образовывать водородные связи с молекулами таких растворителей. Значения теплоемкости (температурного коэффициента энтальпии) для катионов и анионов в протонных растворителях имеют различный знак, что может приводить к экстремальной температурной зависимости энтальпии растворения (сольватации) электролита. Это и наблюдалось нами для растворов тетраалкиламмониевых солей в спиртах [12–15, 18, 19]. В то же время в таких растворителях как ацетонитрил, нитрометан, пропиленкарбонат, судя по величинам $\bar{C}_{p_i}^{\circ}$ для катионов и анионов, экстремальную зависимость энтальпийных характеристик электролитов ожидать не приходится. Это подтверждает эксперимент, например, энтальпии растворения электролитов в ацетонитриле при разных температурах [20, 22].

Маркус [30] провел анализ парциальных молярных теплоемкостей большого числа однозарядных ионов в различных растворителях. На основе характеристик иона (радиус $-r_i$, поляризуемость α_i) и параметров растворителя (изотермическая сжимаемость K_s , параметр растворимости δ_s , параметры Камлета–Тафта, характеризующие донорные α_{KT_s} и акцепторные β_{KT_s} свойства) были получены корреляционные уравнения для следующих групп ионов.

1) Ионы тетраалкиламмония

а) в воде

$$\bar{C}_{p_i}^{\circ}, \text{ Дж/(моль К)} = -243 + 92.5n_c, \quad (4)$$

$$R_{\text{корр}} = 0.9979,$$

б) в спиртах

$$\bar{C}_{p_i}^{\circ}, \text{ Дж/(моль К)} = -18 + 37.6n_c, \quad (5)$$

$$R_{\text{корр}} = 0.9985,$$

в) в апротонных растворителях

$$\bar{C}_{p_i}^{\circ}, \text{ Дж/(моль К)} = 44 + 28.3n_c, \quad (6)$$

$$R_{\text{корр}} = 0.9999,$$

где n_c – общее число атомов углерода в алкильных цепях иона тетраалкиламмония.

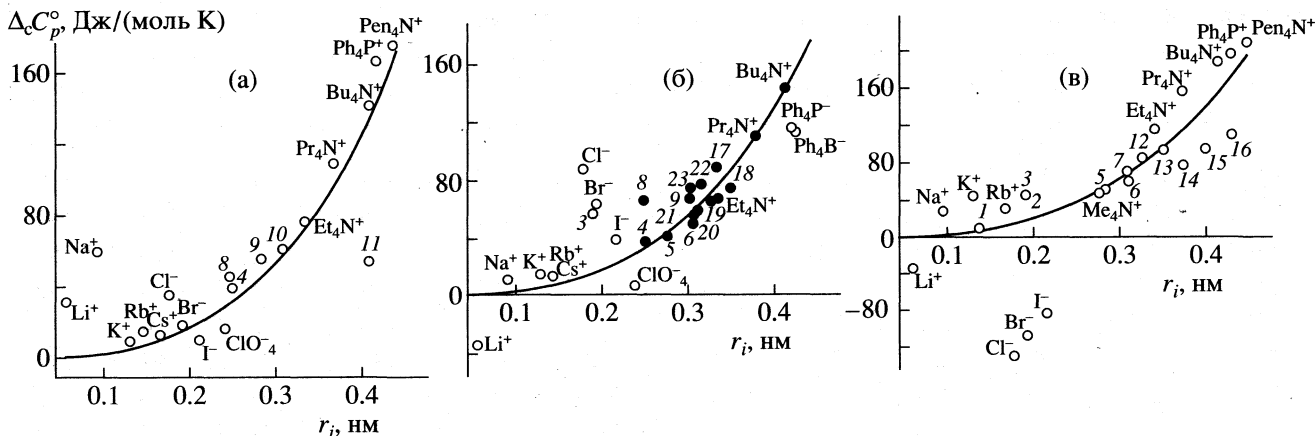


Рис. 1. Зависимости $\Delta_c C_p^\circ$ ионов, неэлектролитов [35–39] и величины $\Delta_{\text{конд}} C_p^\circ (V_2/V_s)$ (линия) от размера растворенной частицы в AN (а), DMFA (б) и MeOH (в) при 298.15: 1 – H₂, 2 – N₂, 3 – H₂O, 4 – MeOH, 5 – EtOH, 6 – PrOH, 7 – Ac, 8 – FA, 9 – MFA, 10 – DMFA, 11 – HMPT, 12 – бензол, 13 – толуол, 14 – гексан, 15 – октан, 16 – декан, 17 – 2-этоксигэтанол, 18 – n-PrOH, 19 – n-BuOH, 20 – DMSO, 21 – AN, 22 – 2-метоксиэтанол, 23 – этиленгликоль.

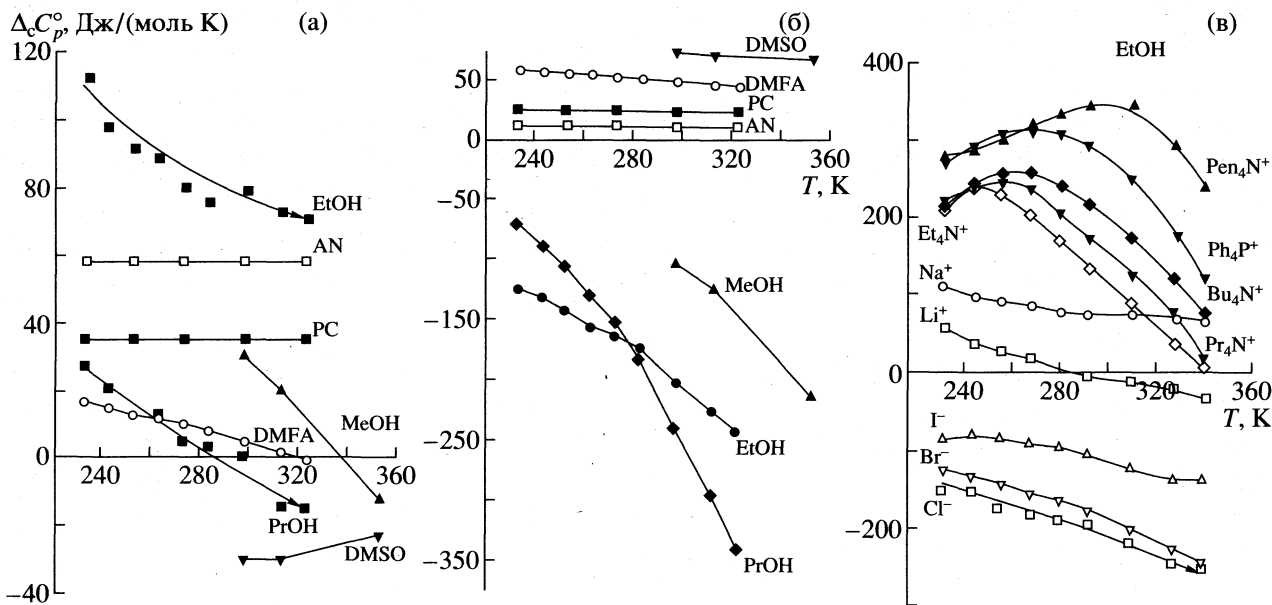


Рис. 2. Температурные зависимости $\Delta_c C_p^\circ$ ионов Na⁺ (а), Br⁻ (б) в различных растворителях и различных ионов в этаноле (в).

2) Маленькие ионы (катионы и анионы в апротонных растворителях)

$$\bar{C}_{p,i}^\circ, \text{ Дж/(моль К)} = (-0.45\delta_s - 19\beta_{KT_s})z_i + (3.5\delta_s - 170\beta_{KT_s})(1/r_i) + (-0.2\delta_s + 18\beta_{KT_s})\alpha_i. \quad (7)$$

3) Малые катионы в протонных растворителях

$$\bar{C}_{p,i}^\circ, \text{ Дж/(моль К)} = (15K_s - 1.8\delta_s)z_i + (-6.1K_s - 0.11\delta_s)(1/r_i) + (-1.2\delta_s + 39\beta_{KT_s})z_i. \quad (8)$$

4) Малые анионы в протонных растворителях

$$\bar{C}_{p,i}^\circ, \text{ Дж/(моль К)} = (15K_s - 1.8\delta_s)z_i + (-6.1K_s - 0.11\delta_s)(1/r_i) + (-1.2\delta_s - 30\alpha_{KT_s})z_i. \quad (9)$$

Выше мы отмечали, что теоретический расчет вкладов в теплоемкость сопряжен с большими погрешностями и в некоторых случаях он приводит к качественно различным результатам в зависимости от выбора аппроксимационных уравнений для описания температурных зависимостей

Таблица 2. Значения ($\Delta_c C_p^\circ$, Дж/(моль К)) ионов при различных температурах

T, K	Li ⁺	Na ⁺	Et ₄ N ⁺	Pr ₄ N ⁺	Bu ₄ N ⁺	Pen ₄ N ⁺	Ph ₄ P ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BPh ₄ ⁻
этанол											
323	-30	71	8	22	80	243	127	-247	-241	-136	127
313	-20	73	40	81	121	296	182	-245	-225	-135	182
298	-9	79	92	127	176	347	253	-218	-200	-123	253
283	-4	76	136	176	219	347	297	-194	-174	-103	297
273	5	80	172	209	244	335	313	-188	-162	-94	313
263	19	89	206	241	261	322	314	-181	-156	-91	314
253	28	92	234	254	261	302	312	-174	-142	-83	312
243	39	98	248	235	245	288	294	-153	-131	-79	294
233	58	112	210	224	215	281	273	-151	-124	-85	273
пропанол											
323	-108	-15	36	45	100	250	115	-388	-339	-198	115
313	-113	-14	57	60	141	262	144	-332	-293	-174	144
298	-105	1	81	105	195	281	198	-277	-241	-153	198
283	-109	3	108	147	204	272	217	-223	-182	-118	217
273	-105	5	132	159	211	265	219	-197	-151	-96	219
263	-93	13	160	183	222	258	209	-181	-131	-80	209
253	-89	13	173	188	227	248	205	-153	-107	-55	205
243	-77	20	175	184	197	234	190	-122	-88	-35	190
233	-65	27	159	167	186	216	174	-87	-70	-46	174
T, K	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Et ₄ N ⁺	Bu ₄ N ⁺	Ph ₄ P ⁺	Br ⁻	I ⁻	ClO ₄ ⁻	BPh ₄ ⁻	
N, N-диметилформамид											
328	-0.2	-	-	-	130	112	45	-6	3	112	
323	-	-6	-50	18	-	-	-	-	-	-	
313	2	0.1	-	-	136	119	47	7	8	119	
298	5	8	-41	42	143	127	49	21	12	127	
283	8	17	-	-	150	134	51	34	17	134	
273	10	-	-31	66	159	139	52	43	20	139	
263	12	-	-	-	-	144	54	-	-	144	
253	13	-	-23	84	-	148	55	-	-	148	
243	15	-	-	-	-	153	56	-	-	153	
233	17	-	-16	103	-	158	58	-	-	158	

свойств растворителя. В связи с этим выявление роли электростатического вклада мы провели путем сопоставления экспериментальных значений теплоемкостей для ионных и неионных систем. На рис. 1 для примера приведены зависимости изменения теплоемкости при сольватации ионов и неэлектролитов в метаноле и ацетонитриле от их размера, а также скоррелированная на размер растворенной частицы теплоемкость конденсации самого растворителя $\Delta_{\text{конд}} C_p^\circ (V_2/V_s)$, где V_2 и V_s – мольный объем иона и растворителя соответственно. Аналогичные зависимости получены для

других изученных растворителей. Обращает на себя внимание качественное, а в иных случаях и количественное согласие представленных зависимостей. Это позволяет заключить, что электростатический вклад не является определяющим в величинах $\Delta_c C_p^\circ$ ионов. Исключение составляют ионы малого размера. Что касается анионов в спиртах, то эти различия мы связываем не с электростатикой, а со способностью анионов образовывать водородные связи с молекулами протонных растворителей, которые, в свою очередь, очень чувствительны к температурным изменениям.

Следует отметить, что корреляционные уравнения (4)–(9) получены на основании величин $\bar{C}_{p_i}^{\circ}$ при 298 К. Проведенные нами исследования сольватационных характеристик ионов в широком интервале температур (100 К), позволили определить величины $\Delta_c C_p^{\circ}$ ионов при разных температурах (табл. 2). Эти результаты показывают, что, например, в ацетонитриле и пропиленкарбонате можно считать в интервале температур 223–323 К величину $\Delta_c C_p^{\circ}$ постоянной, в то время как в спиртах, диметилформамиде, диметилсульфоксиде для ряда ионов наблюдается значительная температурная зависимость величин $\Delta_c C_p^{\circ}$. В связи с этим могут возникнуть проблемы при использовании вышеприведенных корреляционных уравнений при температурах, отличных от 298 К.

На рис. 2 для примера приведены температурные зависимости $\Delta_c C_p^{\circ}$ для некоторых ионов в различных растворителях. Необходимо отметить, что с ростом температуры парциальная молярная теплоемкость иона уменьшается во всех растворителях. Причем температурные изменения этой характеристики для катионов щелочных металлов и анионов достаточно монотонны, в то время как парциальная молярная теплоемкость тетраалкиламмониевых ионов в протонных растворителях в области низких температур практически постоянна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abraham M.N., Lizi J., Krostof E.K. // Aust. J. Chem. 1982. V. 35. № 7. P. 1273.
2. Bucher M., Porter T.L. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 15. P. 3406.
3. Kumar A. // J. Phys. Soc. Japan. 1992. V. 61. № 11. P. 4247.
4. Abe T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. V. 64. № 10. P. 3035.
5. Waisman E., Lebowitz J.L. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 6. P. 3086.
6. Garisto F., Kusalik P.G., Patey G.N. // Ibid. 1983. V. 79. № 12. P. 6294.
7. Pizio O.A., Holovko M.F., Trokhimchuk T.D. // Acta Chim. Hung. 1988. V. 125. № 3. P. 385.
8. Blum L., Vericat F. // The Chemical Physics of Solvation. Part A. Theory of Solvation / Ed. R.R. Dogonadze, E. Kalman, A.A. Kornyshev, J. Ulstrup. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, B. V. 1985. P. 143–206.
9. Wei D., Blum L. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 5. P. 2999.
10. Wei D., Blum L. // Ibid. 1995. V. 102. № 10. P. 4217.
11. Hoye G.S., Lomba E. // Ibid. 1988. V. 99. № 9. P. 5790.
12. Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3193.
13. Kolker A.M., Kinchin A.N., Safonova L.P. // Thermochemica acta. 1990. V. 169. P. 347.
14. Kolker A.M., Safonova L.P., Kinchin A.N. // J. Solut. Chem. 1992. V. 21. № 6. P. 533.
15. Kinchin A.N., Safonova L.P., Kolker A.M. // Ibid. 1994. V. 23. № 3. P. 379.
16. Сафонова Л.П., Соловьев С.Л., Колкер А.М., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2418.
17. Колкер А.М., Кинчин А.Н., Сафонова Л.П., Соловьев С.Л. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 12. С. 2660.
18. Колкер А.М., Кинчин А.Н., Сафонова Л.П. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 2939.
19. Kolker A.M., Safonova L.P., Kinchin A.N., Krestov G.A. // J. Solut. Chem. 1990. V. 19. № 10. P. 975.
20. Кинчин А.Н., Сафонова Л.П., Забываев А.Н. // Термодинамика растворов. Сб. науч. трудов ИХНР РАН. 1993. С. 14.
21. Колкер А.М., Сафонова Л.П., Соловьев С.Л. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 9. С. 1416.
22. Кинчин А.Н., Сафонова Л.П., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1185.
23. Кинчин А.Н., Сафонова Л.П., Куликова Е.В. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 2. С. 180.
24. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 200 с.
25. Visser C., de Somsen G. // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. № 1. P. 147.
26. Burns J.A., Verral R.E. // Thermochem. Acta. 1974. V. 9. P. 277.
27. Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. "Термодинамика органических соединений". Минск, 1990. С. 69.
28. Benson S.W., Crunickshank F.R., Golden D.M. // Chem. Rev. 1969. V. 69. P. 279.
29. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. под ред. В.И. Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с.
30. Marcus Y., Hefter G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. № 5. P. 757.
31. French R.F., Criss C.M. // J. Solut. Chem. 1982. V. 11. № 9. P. 625.
32. Laukford J.I., Criss C.M. // Ibid. 1987. V. 16. № 11. P. 885.
33. Sun S.F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1982. V. 78. № 10. P. 2765.
34. Frank H.S., Wen W.-Y. // Discuss. Faraday Soc. 1957. V. 24. № 1. P. 133.
35. French R.N., Criss C.M. // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. № 10. P. 713.
36. Abraham M.N., Marcus Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1988. V. 84. № 1. P. 175.
37. Крестов А.Г., Куликов М.В., Колкер А.М. // Журн. химии неводных растворов. 1992. Т. 1. С. 64.
38. Piekarski H. // Can. J. Chem. 1987. V. 65. № 12. P. 2810.
39. Mirejovsky D., Arnett E.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 5. P. 1112.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.12+536.712

p - V_m - x -СВОЙСТВА СМЕСИ ВОДА-АЦЕТАМИД ПРИ 298.15 К В ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ 1–1000 бар

© 1999 г. Г. И. Егоров, А. А. Сырбу, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 21.10.98 г.

С использованием вибрационного плотномера измерены плотности при атмосферном давлении и с помощью пьезометров постоянного объема – коэффициенты сжимаемости $k = (v^0 - v)/v^0$ смеси вода–ацетамид семи составов (до $x = 0.4$, где x – мольная доля ацетамида) при 298.15 К и давлениях до 1000 бар. Найдено, что зависимость $k = f(x)$ проходит через минимум при $x \sim 0.3$ при всех значениях давлений. Показано, что увеличение давления до 1000 бар не изменяет зависимость парциального мольного объема воды от состава $\bar{V}_1 = f(x)$, в то время как на зависимости парциального мольного объема ацетамида \bar{V}_2 от x в области $x = 0.2$ – 0.3 проявляется минимум.

К сожалению, лишь в небольшом количестве исследований бинарных жидких растворов давление рассматривается как переменная величина. Поэтому определенный интерес представляет изучение влияния давления на термодинамические свойства бинарных смесей, а именно на водные растворы тех неэлектролитов, в молекулы которых входит несколько функциональных групп, способных участвовать в различных типах взаимодействия.

Ранее [1–4] мы приводили результаты исследований сжимаемости смеси вода–ацетон при 298.15, 308.15 и 323.15 К в интервале давлений 1–1000 бар. В настоящей работе измерена сжимаемость смеси вода–ацетамид при 298.15 К и давлении до 1000 бар.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измеряли плотности при атмосферном давлении ($p = 1.013$ бар) и коэффициенты сжимаемости смеси вода–ацетамид при 298.15 К в интервале давлений 1–1000 бар. Измерения проводили при семи составах смеси (мольная доля ацетамида $x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.200, 0.300$ и 0.400) и давлениях соответственно $p = 100.0, 200.0, 400.0, 600.0$ и 1000.0 бар. Ограничение по составу было обусловлено неполной растворимостью ацетамида в воде. Измерения проводили на установке [2, 5] с использованием пьезометров постоянного объема, выполненных из кварцевого стекла. Одновременно в камеру высокого давления помещали четыре пьезометра, каждый объемом ~ 40 см³. Объемы пьезометров и коэффициент сжимаемости стекла определяли индивидуально для каждого пьезометра с использованием уравнений состояния ртути и воды [6–8]. Давление в системе созда-

вали и измеряли грузопоршневым манометром МП-2500 с точностью 0.05%. Подъем и спуск давления проводили в течение времени, достаточного для соблюдения изотермичности процесса. Температуру в водяном термостате объемом 50 л поддерживали с точностью не хуже 0.01 К и контролировали образцовыми термометрами со шкалой деления 0.01 К. Массу ртути, попавшей в пьезометр в ходе эксперимента, взвешивали с точностью 5×10^{-5} г. Обработка результатов измерения удельного объема воды на этой установке показала, что среднее отклонение полученных величин для серии из четырех пьезометров составляет 3×10^{-5} см³/г.

Плотность смеси вода–ацетамид исследуемых составов измеряли при атмосферном давлении плотномером “Anton Paar” ДМА-60/602 с точностью $\pm 8 \times 10^{-6}$ г/см³. В работе использовали воду – свежеперегнанный бидистиллят; ацетамид марки “х. ч.” дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили под вакуумом при ~ 330 К. Водные растворы ацетамида готовили гравиметрическим способом с точностью 1×10^{-3} мол. % и обезгаживали перед проведением эксперимента.

Коэффициенты сжимаемости k

$$k = (v^0 - v)/v^0, \quad (1)$$

где v^0 и v – удельные объемы растворов соответственно при $p_0 = 1.01$ бар (атмосферное давление) и p , рассчитывали по уравнению

$$k = [(V_0 - V_{\text{кап}})(1 - k_{\text{ст}}) - V_{\text{рт}}(1 - k_{\text{рт}})]/V_0, \quad (2)$$

где V_0 , $V_{\text{кап}}$ и $V_{\text{рт}}$ – соответственно объемы пьезометра, капилляра и ртути, запираемой внутри пьезометра при температуре опыта и атмосферном давлении; $k_{\text{ст}}$ и $k_{\text{рт}}$ – соответственно коэффициенты сжимаемости кварцевого стекла и ртути.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные для каждого состава значения плотности ρ при атмосферном давлении и значения коэффициентов сжимаемости k смеси представлены в табл. 1 и 2. Из экспериментальных данных были рассчитаны парциальные мольные объемы воды и ацетамида по уравнениям

$$\bar{V}_1 = V_m - x(\partial V_m / \partial x)_{p,T}, \quad (3)$$

$$\bar{V}_2 = V_m - (1-x)(\partial V_m / \partial x)_{p,T}. \quad (4)$$

Для получения производных $\partial V_m / \partial x$ зависимости мольных объемов смеси от состава были описаны с помощью полиномиального уравнения третьей степени и затем продифференцированы. Были также рассчитаны значения парциальных коэффициентов сжимаемости воды \bar{k}_1 и ацетамида \bar{k}_2 :

$$\bar{k}_1 = (\bar{V}_1^0 - \bar{V}_1) / \bar{V}_1^0, \quad (5)$$

$$\bar{k}_2 = (\bar{V}_2^0 - \bar{V}_2) / \bar{V}_2^0. \quad (6)$$

Как видно из табл. 2, значения коэффициентов сжимаемости k смеси при постоянных температу-

ре и давлении во всем изученном интервале составов меньше сжимаемости воды и с ростом концентрации ацетамида в смеси величина k уменьшается, причем резко в области составов $x = 1-0.1$, образуя минимум при $x \sim 0.2-0.3$ (рис. 1). В точке минимума при $p = 1000$ бар значение k составляет 83.3% величины k воды. Далее в интервале составов от $x = 0.3-0.4$ на зависимости $k = f(x)$ наблюдается незначительный рост. Величины \bar{k}_1 в области составов $x = 0-0.3$ с ростом содержания ацетамида в смеси уменьшаются при всех значениях давления, а в области составов $x = 0.3-0.4$ с увеличением давления проявляется минимум. Величины \bar{k}_2 с повышением концентрации ацетамида в смеси увеличиваются, причем зависимость \bar{k} от состава уменьшается, и в точке минимума на зависимости $k = f(x)$ значения \bar{k}_1 и \bar{k}_2 равны. Как видно из приведенных данных (табл. 3), величины парциальных мольных объемов воды \bar{V}_1 и ацетамида \bar{V}_2 с увеличением давления до $p = 1000$ бар уменьшаются при всех изученных составах - за-

Таблица 1. Плотности (ρ , г/см³) смеси вода-ацетамид при 298.15 К и атмосферном давлении (1.013 бар)

x	ρ	x	ρ	x	ρ	x	ρ
0	0.997044	0.050	1.007063	0.100	1.015095	0.300	1.034012
0.025	1.002321	0.075	1.011859	0.200	1.027098	0.400	1.037744

Таблица 2. Коэффициенты сжимаемости ($k \times 10^{-3}$) смеси вода-ацетамид при 298.15 К и различных давлениях (бар)

x	100	200	400	600	1000	x	100	200	400	600	1000
0.000	4.54	8.94	17.20	24.90	39.54	0.100	3.98	7.89	15.21	21.95	34.39
0.025	4.31	8.52	16.42	23.73	37.11	0.200	3.84	7.60	14.68	21.26	33.06
0.050	4.16	8.24	15.85	22.89	35.91	0.300	3.82	7.53	14.61	21.21	32.93
0.075	4.06	8.04	15.47	22.32	35.01	0.400	3.91	7.72	14.89	21.50	33.25

Таблица 3. Парциальные мольные объемы (см³/моль) воды (\bar{V}_1) и ацетамида (\bar{V}_2) в смеси вода-ацетамид при 298.15 К и давлениях от 1 до 1000 бар

x	\bar{V}_1						\bar{V}_2					
	1	100	200	400	600	1000	1	100	200	400	600	1000
0.000	18.07	17.99	17.91	17.76	17.62	17.35	55.10	55.00	54.88	54.70	54.58	54.39
0.025	18.07	17.99	17.91	17.76	17.62	17.37	55.16	55.04	54.92	54.70	54.52	54.26
0.050	18.07	17.99	17.91	17.76	17.62	17.37	55.23	55.09	54.96	54.71	54.49	54.15
0.075	18.05	17.97	17.90	17.75	17.62	17.37	55.29	55.14	54.99	54.71	54.45	54.04
0.100	18.06	17.98	17.90	17.76	17.63	17.38	55.37	55.21	55.05	54.74	54.46	53.99
0.200	17.99	17.92	17.85	17.72	17.60	17.38	55.70	55.50	55.30	54.92	54.55	53.93
0.300	17.87	17.80	17.74	17.62	17.51	17.31	56.09	55.86	55.64	55.23	54.85	54.18
0.400	17.65	17.59	17.53	17.41	17.28	17.05	56.49	56.25	56.02	55.61	55.25	54.62

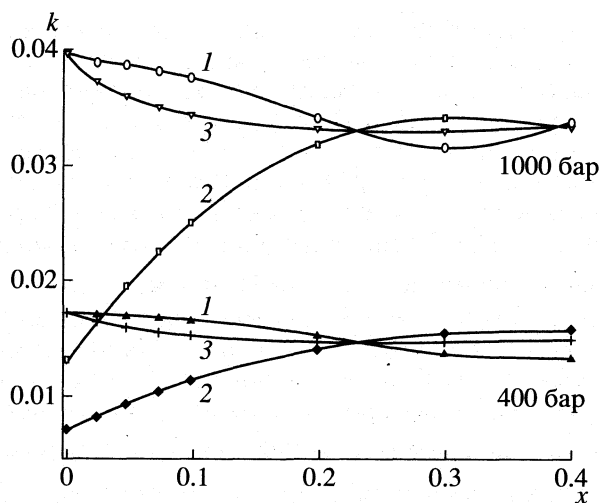


Рис. 1. Зависимости коэффициентов сжимаемости смеси и парциальных коэффициентов сжимаемости воды и ацетамида ($1 - \bar{k}_1$, $2 - \bar{k}_2$, $3 - \bar{k}$) в смеси вода-ацетамид при 298.15 К и различных давлениях.

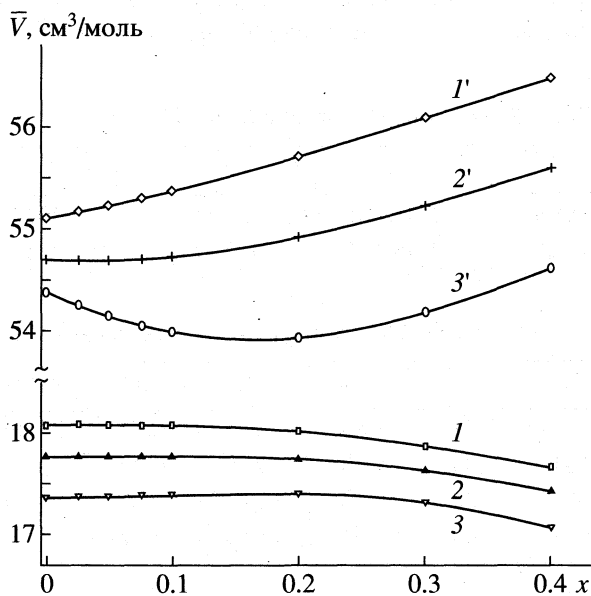


Рис. 2. Зависимости парциальных мольных объемов воды ($1-3$) и ацетамида ($1'-3'$) в смеси вода-ацетамид от состава при 298.15 К и различных давлениях: $1, 1' - 1$; $2, 2' - 400$; $3, 3' - 1000$ бар.

зависимости $\bar{V}_1 = f(p)$ и $\bar{V}_2 = f(p)$ близки к линейным. Увеличение давления не изменяет хода зависимости $\bar{V}_1 = f(x)$ – величины \bar{V}_1 уменьшаются с ростом содержания ацетамида в смеси, но на зависимости

$\bar{V}_2 = f(x)$ при $x = 0.2-0.3$ и при $p = 1000$ бар наблюдается отчетливый минимум (рис. 2). Наблюдаемые экстремумы при $x \sim 0.2-0.3$ связаны со структурными изменениями в растворе при данном составе.

Присутствие в молекуле ацетамида одновременно одной гидрофильной группы ($-\text{NH}_2$) и одной гидрофобной ($-\text{CH}_3$) приводит, как видно из данных, к упрочнению водородной сетки в водном растворе ацетамида по сравнению с аналогичными растворами ацетона [1, 2], молекула которой имеет две группы $-\text{CH}_3$. Обнаруженный минимум сжимаемости в области $x \sim 0.2-0.3$ согласуется с данными [9] по плавокости системы H_2O -ацетамид (А), где обнаружено малоустойчивое соединение $\text{A} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Согласно [10], молекула ацетамида без значительных стерических искажений может разместиться в тетраэдрических структурах воды в том случае, если она занимает три узла и одну пустоту. Молекулы ацетамида могут образовывать водородные связи с молекулами воды, находящимися в узлах тетраэдрической сетки воды, при небольшом искажении углов и связей. Внедрение молекулы ацетамида в льдоподобную структуру происходит преимущественно гидрофильно, и сетка водородных связей в воде в этом случае нарушается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1458.
- Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Там же. 1996. Т. 70. № 1. С. 17.
- Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Там же. 1996. Т. 70. № 2. С. 216.
- Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Там же. 1996. Т. 70. № 5. С. 783.
- Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Крестов Г.А. // Развитие технологии промышленного синтеза сверхтвердых материалов и создание оборудования. Минск, 1990. С. 61-66.
- Kell G.S., Whaley E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 9. P. 3496.
- Grindley T., Lind J.E. // Ibid. 1971. V. 54. P. 3983.
- Chen Ch.-T., Fine R.A., Millero F.J. // Ibid. 1977. V. 66. № 5. P. 2142.
- Бугай П.М., Слынько В.П. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 4. С. 996.
- Лященко А.К., Гончаров В.С., Ястремский П.С. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 4. С. 662.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.821'261:536.42:538.214

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И УПОРЯДОЧЕНИЕ КАРБИДА ТИТАНА

© 1999 г. Л. В. Зуева, В. Н. Липатников, А. И. Гусев

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

Поступила в редакцию 21.10.98 г.

Методом магнитной восприимчивости изучено атомно-вакансионное упорядочение в нестехиометрическом карбиде титана TiC_y ($0.50 \leq y \leq 1.00$) с базисной структурой $B1$. На температурных зависимостях магнитной восприимчивости карбидов при $y = 0.5, 0.55, 0.59, 0.63, 0.68, 0.69$ и 0.81 в области 750–1100 К обнаружены эффекты, связанные с необратимым неравновесным переходом беспорядок–порядок и обратимым равновесным переходом порядок–беспорядок. Оценены параметры ближнего порядка в упорядоченных карбидах и показано, что ближний порядок соответствует сверхструктурам типа Ti_2C , Ti_3C_2 и Ti_6C_5 .

Карбид титана TiC_y имеет структуру типа $B1(NaCl)$ и обладает наиболее широкой среди всех кубических карбидов областью гомогенности $0.48 \leq y \leq 1.00$ [1–3], в пределах которой атомы углерода С и структурные вакансии □ углеродной подрешетки образуют раствор замещения. Карбид титана TiC_y входит в группу сильно нестехиометрических соединений внедрения. Характерной особенностью этих соединений является образование ими большого количества разнообразных упорядоченных фаз [1–4]. Атомно-вакансионное упорядочение нестехиометрических соединений $MX_y(MX_y \square_{1-y})$ является результатом перераспределения неметаллических атомов внедрения X и структурных вакансий □ по узлам неметаллической подрешетки.

Нестехиометрический карбид титана TiC_y в зависимости от состава, условий синтеза и термообработки может находиться в неупорядоченном или упорядоченном состоянии. Экспериментально в карбиде TiC_y в области $0.5 \leq y \leq 0.7$ наблюдали упорядоченные фазы Ti_2C с тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$ [5–7] или $P3_121$ [8, 9]) и кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) [7, 10–12] симметрией и ромбическую (пр. гр. $C222_1$) [5, 7, 13] упорядоченную фазу Ti_3C_2 . Кроме того, по данным [7] и результатам расчета фазовой диаграммы системы Ti–C [14, 15], при упорядочении карбида TiC_y может образовываться фаза Ti_6C_5 .

Структура и различные свойства карбида титана исследовались многими авторами, однако, его магнитные свойства до сих пор не изучены. Известна лишь одна работа 40-летней давности, в которой при комнатной температуре измерена магнитная восприимчивость нескольких образцов карбида титана с разным содержанием углерода [16]. Между тем магнитная восприимчивость

у крайне чувствительна к изменениям электронной структуры, которыми сопровождаются переходы из неупорядоченного состояния в упорядоченное и обратно. Ранее этот метод был успешно применен для исследования упорядочения и анализа сверхструктурного ближнего порядка в нестехиометрических карбидах ниобия, тантала и гафния [17–22].

В настоящей работе для выявления эффектов атомно-вакансионного упорядочения впервые изучена магнитная восприимчивость нестехиометрического карбида титана TiC_y в зависимости от содержания углерода y и температуры T .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы карбида титана TiC_y ($0.50 \leq y \leq 1.00$) синтезировали твердофазным спеканием порошков $TiC_{0.94}$, прокаленного рентгеноаморфного газового черного углерода МТ-900 (газовой сажи) и особо чистого металлического титана при 2000 К в течение 6 ч в вакууме (0.0013 Па или 1×10^{-5} мм рт. ст.) с промежуточным перетиранием продуктов после 3 ч спекания. Синтезированные образцы дополнительно отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 4 ч при 1200 К с последующей закалкой ампул с образцами в воде для получения неупорядоченного состояния; скорость охлаждения при закалке составляла ~ 250 К/мин.

Состав полученных образцов (табл. 1) и содержание примесей определяли химическим и спектральным анализами: содержание примесных азота и кислорода составляло ~ 0.1 и ~ 0.35 мас. % соответственно; содержание металлических примесей не превышало 0.02 мас. %. Рентгеновский анализ закаленных образцов выполняли на автодифрактометре ДРОН-2 в CuK_α -излучении. Все получен-

Таблица 1. Химический состав изученных образцов карбида TiC_y (мас. %)

y	Ti	C _{связ}	C _{своб}	O	N
0.50	88.42	11.18	нет	0.24	0.15
0.55	87.32	12.08	нет	0.20	0.07
0.59	86.62	12.90	нет	0.21	0.08
0.63	86.05	13.58	нет	0.30	0.06
0.68	84.45	14.37	нет	0.76	0.07
0.69	84.38	14.70	нет	0.30	0.08
0.81	82.14	16.75	нет	0.18	0.08
0.83	82.02	17.03	нет	0.38	0.07
0.90	80.79	18.30	нет	0.45	0.08
0.925	80.41	18.65	0.25	0.51	0.07
0.94	79.68	18.84	≤0.01	0.31	0.07
1.00	79.07	19.79	0.28	0.18	0.12

ные образцы карбида титана содержали только одну фазу со структурой $B1(NaCl)$ и были гомогенны (расщепление дублетов рентгеновских отражений $CuK_{\alpha 1}$ и $CuK_{\alpha 2}$ наблюдалось уже для линии $(311)_{B1}$).

Магнитную восприимчивость измеряли на высокочувствительных магнитных весах в полях напряженностью 7.2, 8.05 и 8.8 кЭ в интервале температур 300–1250 К в вакууме не хуже 0.001 Па. Магнитная восприимчивость исследованных образцов карбида титана не зависела от напряженности магнитного поля, что свидетельствует об отсутствии в них ферромагнитных примесей. Относительная ошибка измерений не превышала

3%. Измерения проводили с выдержкой при каждой температуре до установления постоянного значения восприимчивости χ , не меняющегося со временем.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Зависимость магнитной восприимчивости χ от относительного содержания углерода в неупорядоченном карбиде TiC_y при 300 К показана на рис. 1. Ранее магнитную восприимчивость кубического неупорядоченного карбида TiC_y в области y от 0.45 до 0.96 при комнатной температуре изучали в [16]. Согласно [16], карбид $TiC_{0.96}$ является парамагнетиком с величиной восприимчивости, близкой к нулю; с ростом отклонения от стехиометрии восприимчивость χ карбида титана повышается, причем в области $y = 0.62-0.70$ восприимчивость почти не меняется (рис. 1). Измеренная в данной работе концентрационная зависимость восприимчивости $\chi(y, 300)$ неупорядоченного карбида TiC_y близка к полученной авторами [16].

Исследование температурных зависимостей $\chi(T)$ образцов карбида титана с разным содержанием углерода показало, что восприимчивость нелинейно растет с повышением температуры (рис. 2). Восприимчивость карбидов с $y = 0.83, 0.90, 0.925, 0.94$ и 1.00 увеличивалась без каких-либо эффектов, свидетельствующих о фазовых превращениях. На зависимостях $\chi(T)$ карбидов с $y = 0.50, 0.55, 0.59, 0.63, 0.68, 0.69$ и 0.81 наблюдается аномальное понижение χ при 750–950 К, а затем вновь рост χ при дальнейшем повышении температуры (рис. 2). Согласно экспериментальным данным [7, 23] и расчетам [14, 15], в карбиде титана образуются упорядоченные фазы Ti_2C, Ti_3C_2 и, возможно, Ti_6C_5 . Можно предположить, что наблюдаемое аномальное уменьшение магнитной восприимчивости карбида титана, а затем ее рост связаны с происходящими во время нагрева упорядочением и последующим разупорядочением.

Изменение восприимчивости при повышении и понижении температуры, типичное для образцов карбида TiC_y с аномальным поведением χ , детально показано на рис. 3. При увеличении температуры до ~860 К восприимчивость неупорядоченного карбида $TiC_{0.59}$ монотонно увеличивается, затем скачком уменьшается при $870 < T < 930$ К вследствие неравновесного перехода беспорядок–порядок, медленно увеличивается в области 930–1020 К и быстро растет при температуре 1020–1060 К, соответствующей переходу из равновесного упорядоченного состояния в равновесное неупорядоченное, и снова медленно поднимается при $T > 1060-1070$ К (рис. 3, кривая 1). При понижении температуры от 1220 до 1050 К восприимчивость уменьшается монотонно, в области 1050–980 К понижается скачком вследствие перехода из рав-

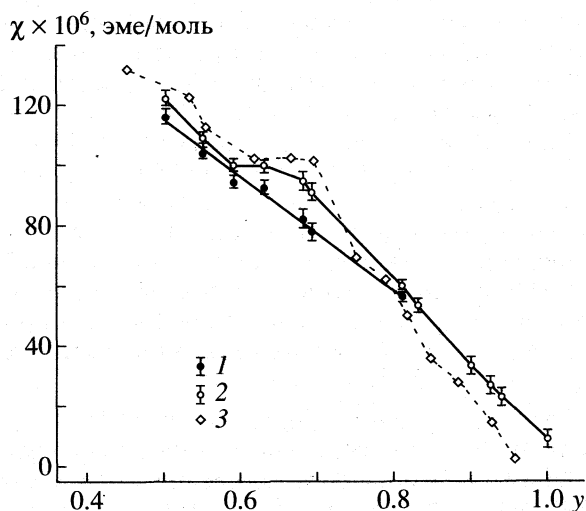


Рис. 1. Изменение магнитной восприимчивости χ при 300 К в пределах области гомогенности упорядоченного (1) и неупорядоченного (2, 3) карбида TiC_y , по результатам данной работы (1, 2) и данным [16] (3).

новесного неупорядоченного в равновесное упорядоченное состояние; при дальнейшем охлаждении χ уменьшается. Прямая и обратная зависимости $\chi(T)$ практически совпадают при $T > 930$ К, а при $T < 930$ – 940 К обратная зависимость $\chi(T)$ (рис. 3, кривая 2) лежит ниже зависимости $\chi(T)$ при нагреве (рис. 3, кривая 1). Таким образом, восприимчивость упорядоченного карбида титана меньше, чем неупорядоченного карбида при той же температуре. Кривые 3 и 4 рис. 3 демонстрируют изменение χ при нагреве и охлаждении карбида $\text{TiC}_{0.59}$, упорядочившегося в процессе измерения. Как видно из рис. 3, кривые 2, 3 и 4 практически совпадают; скачкообразное изменение χ при 980–1060 К соответствует равновесным переходам порядок–беспорядок (при нагреве) или беспорядок–порядок (при охлаждении). Зависимости $\chi(T)$ карбидов с $y = 0.50, 0.55, 0.59, 0.68, 0.69$ и 0.81 (рис. 2) подобны зависимости $\chi(T)$ карбида $\text{TiC}_{0.59}$ (рис. 3).

Наличие небольшого гистерезиса в области превращения (рис. 2 и 3) позволяет считать, что упорядочение в карбиде титана является фазовым переходом, близким к переходу первого рода. Действительно, симметричный анализ показывает, что образование сверхструктур типа M_3C_2 (пр. гр. $C222_1$) и M_6C_5 (пр. гр. $C2/m, P3_1$ и $C2$) связано с искажением симметрии по двум нелифшицевским звездам $\{k_4\}$ и $\{k_3\}$ гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки (для моноклинной сверхструктуры M_6C_5 с пространственной группой $C2$ канал перехода включает еще и нелифшицевскую звезду $\{k_0\}$ общего положения) [2, 3]. Отсюда ясно, что эти сверхструктуры неустойчивы к образованию антифазных доменов. Кроме того, для сверхструктур M_3C_2 и M_6C_5 количество критических параметров порядка больше единицы, поэтому их образование в карбиде титана TiC_y может происходить только как фазовый переход первого рода. Сверхструктура Ti_2C удовлетворяет критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и критерию Лифшица об устойчивости относительно образования антифазных доменов, так как ее возникновение связано с лифшицевской звездой $\{k_0\}$. Однако, судя по данным [7, 9] и по нашим результатам, превращение TiC_y – Ti_2C близко к фазовому переходу первого рода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемые изменения магнитной восприимчивости обусловлены изменением состава нестехиометрического карбида титана TiC_y , с одной стороны, и эффектами упорядочения – с другой. Рассмотрим возможные причины этих изменений.

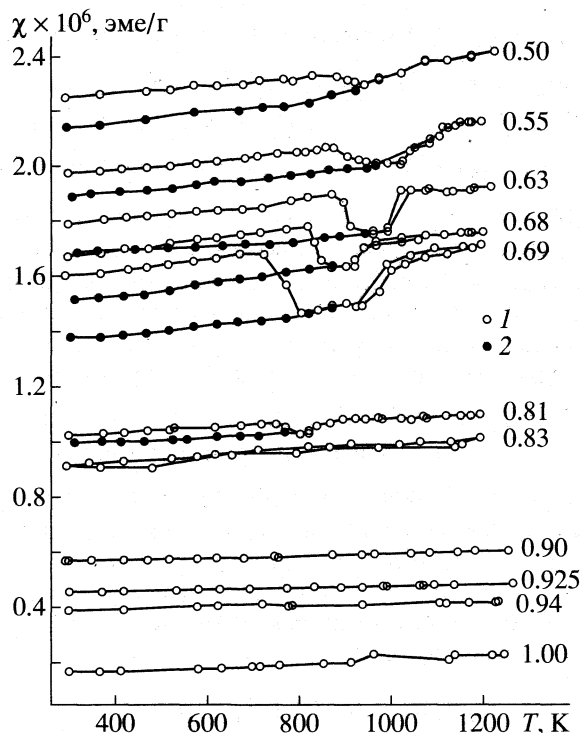


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ нестехиометрического карбида титана TiC_y : 1 – неупорядоченное состояние, 2 – упорядоченное; у кривых указаны значения y .

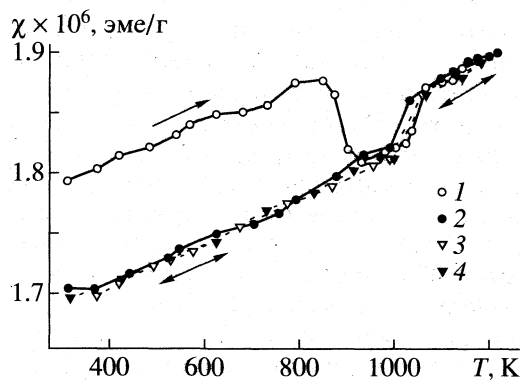


Рис. 3. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость χ карбида титана $\text{TiC}_{0.59}$: 1 – неупорядоченный карбид $\text{TiC}_{0.59}$, нагрев, неравновесный переход беспорядок–порядок при 870–920 К и равновесный переход порядок–беспорядок при 1020–1060 К; 2 – охлаждение и равновесный переход беспорядок–порядок при 1050–980 К; 3 и 4 – упорядоченный карбид $\text{TiC}_{0.59}$ при нагреве и охлаждении соответственно; в области 980–1060 К происходит обратимый равновесный структурный фазовый переход порядок–беспорядок (при нагреве) или беспорядок–порядок (при охлаждении).

Влияние нестехиометрии. Измеряемая магнитная восприимчивость нестехиометрических карбидов представляет собой сумму нескольких вкладов [2]:

$$\chi = \chi_p^+ + \chi_d^+ + \chi_p^- + \chi_d^- + \chi_{\text{ord}}, \quad (1)$$

где χ_p^+ и χ_d^+ – пара- и диамагнетизм атомных остовов ($\chi_p^+ \equiv 0$; величина χ_d^+ для Ti^{4+} и C^{4+} равна -4×10^{-6} и -0.15×10^{-6} эме/моль [24] соответственно); χ_p^- – парамагнетизм Паули электронов проводимости; $\chi_d^- = -(m_0/m^*)^2 \chi_p^-(0)/3$ – диамагнетизм Ландау электронов проводимости (m_0 – масса свободного электрона, m^* – эффективная масса); χ_{orb} – орбитальный парамагнетизм Ван-Флека. Из всех слагаемых уравнения (1) от температуры зависит только паулиевский парамагнетизм $\chi_p^-(T) = \chi_p^-(0) + bT^2$ [25], а диамагнетизм Ландау χ_d^- электронов проводимости пропорционален парамагнетизму Паули $\chi_p^-(0)$, т.е. при 0 К. Если экстраполировать измеренную восприимчивость на 0 К и ввести поправки на пара- и диамагнетизм атомных остовов, то полученная величина $\chi^*(0)$ будет суммой двух парамагнитных вкладов и одного диамагнитного:

$$\chi^*(0) = \chi_p^-(0) + \chi_d^-(0) + \chi_{orb}$$

При 0 К парамагнетизм Паули непосредственно зависит только от плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$.

При уменьшении содержания углерода у магнитная восприимчивость карбида титана TiC_y увеличивается (рис. 1); величина $\chi^*(0)$ изменяется в зависимости от состава TiC_y аналогичным образом. Орбитальный парамагнетизм χ_{orb} положителен и при отклонении состава неупорядоченного карбида от стехиометрии может только расти вследствие искажения симметрии ближайшего окружения атомов металла. При отклонении состава карбида TiC_y от стехиометрии степень заполнения Ti -С-полосы уменьшается, и высвобождающиеся из связей Ti -С электроны атомов титана заполняют полосу Ti - Ti -взаимодействий. В результате увеличивается плотность состояний $N(E_F)$ [26, 27], приводя к росту величины $\chi_p^-(0)$. Полоса проводимости М-М даже на нижней границе области гомогенности карбидов переходных металлов IV группы заполнена менее чем наполовину. Согласно [25], увеличение степени заполнения такой энергетической полосы сопровождается ростом эффективной массы коллективизированных электронов и, следовательно, уменьшением (по абсолютной величине) диамагнетизма Ландау. Таким образом, при отклонении состава TiC_y от стехиометрии к нижней границе области гомогенности положительные вклады χ_{orb} и $\chi_p^-(0)$ растут, а отрицательный вклад χ_d^- уменьшается по абсолютной величине. Следствием этого является наблюдаемая общая тенденция к увеличению

магнитной восприимчивости неупорядоченного карбида TiC_y при уменьшении y .

Наличие на зависимости $\chi(y, 300)$ неупорядоченного карбида TiC_y участка, где восприимчивость слабо меняется с составом ($0.59 \leq y \leq 0.63$, рис. 1), указывает на то, что в этой области плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ мало зависит от состава карбида. Это согласуется с теоретическими расчетами электронной структуры TiC_y [27], выполненными в приближении когерентного потенциала методом Корринги-Кона-Ростокера (Korringa-Kohn-Rostoker). Действительно, для карбида титана в интервале y от 0.6 до 0.8 плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ в расчете на одну элементарную ячейку составляет ~ 15 – 16 Ry^{-1} и почти не меняется с составом карбида.

Ближний порядок и возможные типы сверхструктур. Измерения показали, что упорядочение сопровождается понижением магнитной восприимчивости карбида титана на $(4$ – $12) \times 10^{-6}$ эме/моль (в зависимости от состава). Ранее понижение χ наблюдалось при упорядочении карбидов ниобия [17, 18], тантала [19, 20] и гафния [21, 22]. Для карбидов ниобия и тантала влияние упорядочения на восприимчивость по величине примерно такое же, а для карбида гафния заметно меньше, чем для карбида титана: например, при 300 К для $NbC_{0.83}$, $TaC_{0.83}$ и $HfC_{0.83}$ величина $\Delta\chi = \chi_{disord} - \chi_{ord}$ равна 7.6×10^{-6} , 3.9×10^{-6} и 0.9×10^{-6} эме/моль соответственно.

Понижение χ при упорядочении возможно, если $m_{ord}^* < m_{disord}^*$. Если же изменение эффективной массы электронов проводимости при упорядочении мало (а это наиболее вероятно), то уменьшение восприимчивости может быть связано с изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми. В связи с этим обратим внимание на изменение величины $d\chi/dT$ при упорядочении. Как видно из зависимостей $\chi(T)$ (см. рис. 2, 3), величина $d\chi/dT$ почти не меняется при переходе от неупорядоченного состояния к упорядоченному. Это свидетельствует об очень небольшом изменении парамагнетизма Паули и соответственно плотности состояний $N(E_F)$ при упорядочении. Действительно, согласно экспериментальному исследованию [28] упорядочения карбида ниобия $NbC_{0.83}$, небольшого изменения плотности состояний $N(E_F)$ недостаточно для объяснения наблюдаемого понижения χ . Таким образом, снижение плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ как причину понижения χ при переходе беспорядок–порядок в карбиде титана можно исключить.

Наиболее вероятной причиной снижения восприимчивости при упорядочении может быть изменение вклада орбитального парамагнетизма,

связанное с формированием ближнего порядка [1–3, 17, 20–22, 29]. Ближний порядок обязательно возникает при образовании дальнего порядка, т.е. при упорядочении. В [30, 31] такой ближний порядок назван сверхструктурным.

Магнитная восприимчивость нестехиометрических соединений с базисной структурой типа *B1* определяется в основном электронной подсистемой металлических атомов. В неупорядоченном нестехиометрическом карбиде ближний порядок отсутствует и ближайшее окружение металлического атома может иметь различную симметрию, тогда как в упорядоченном карбиде возможно лишь несколько типов ближайшего окружения атомов металла. Поскольку симметрия ближайшего окружения металлических атомов в упорядоченном карбиде выше, чем в неупорядоченном, вклад орбитального парамагнетизма Ван-Флека в восприимчивость упорядоченного карбида по величине меньше, чем аналогичный вклад в χ неупорядоченного карбида. Подтверждением влияния симметрии ближайшего окружения на величину магнитной восприимчивости может служить расчет параметров ближнего порядка из экспериментальных данных по магнитной восприимчивости; методика такого расчета была предложена в [17].

Экспериментальные зависимости $\chi(y, T)$ карбидов TiC_y при температуре от 300 К до начала перехода беспорядок–порядок или порядок–беспорядок описываются функцией вида

$$\chi(y, T) = a(y) + b(y)T^2, \quad (2)$$

соответствующей температурной зависимости паулиевского парамагнетизма.

Кристаллическую решетку нестехиометрического карбида можно представить как набор не взаимодействующих кластеров в виде октаэдров из шести заполненных или вакантных узлов углеродной подрешетки с атомом металла в центре. В этом случае величина $P_i(y)$, т.е. вероятность обнаружения того или иного кластера в решетке неупорядоченного карбида, зависит только от его состава и определяется биномиальным распределением. Если магнитную восприимчивость (2) неупорядоченного карбида выразить через восприимчивости $\chi_i = a_i + b_i T^2$ отдельных кластеров как $\chi(y, T) = \sum \chi_i(T) \lambda_i P_i(y)$, то, зная вероятности $P_i(y)$ и экспериментальные коэффициенты $a(y)$ и $b(y)$ для нескольких неупорядоченных карбидов с разным содержанием углерода, можно рассчитать коэффициенты a_i и b_i для каждого кластера (λ_i – число эквивалентных конфигураций кластера с i -й конфигурацией). Затем, используя экспериментальные коэффициенты $a(y)$ и $b(y)$ для упорядоченного карбида, найденные значения a_i и b_i , а также условия нормировки $\sum \lambda_i P_i(y) = 1$ и

Таблица 2. Коэффициенты уравнений для расчета вероятностей кластеров P_i и параметров ближнего порядка в упорядоченных карбидах титана TiC_y

i	λ_i	l_i	$n_i^{(1)}$	$n_i^{(2)}$	$a_i \times 10^6$, эме/г	$b_i \times 10^{13}$, эме(гК ²)
0	1	1	0	0	0.1610	0.4557
1	6	5/6	1/3	1/3	0.7205	-1.0257
2	3	2/3	2/3	0	2.2911	-7.7047
3	12	2/3	1/2	2/3	1.7680	5.7702
4	8	5	5	1	1.8470	0.3447
5	12	1/2	2/3	1/3	3.8378	8.7322
6	12	1/3	1/2	2/3	3.8179	3.0495
7	3	1/3	2/3	0	1.5848	-9.8250

$\sum l_i \lambda_i P_i(y) = y$ (l_i – доля узлов кластера с i -й конфигурацией, занятых атомами углерода), можно вычислить вероятности кластеров $P_i^{ord}(y)$ в упорядоченном карбиде. Параметры ближнего порядка α_1 и α_2 для первой и второй координационных сфер подрешетки углерода можно найти по формуле

$$\alpha_j = 1 - P_{C-\square}^{ord(j)} / P_{C-\square}^{bin}, \quad (3)$$

где $P_{C-\square}^{bin} = \lambda_{C-\square} y(1-y)$ – соответствующая неупорядоченному состоянию карбида MC_y и зависящая только от его состава биномиальная вероятность образования пар углерод–вакансия $C-\square$ ($\lambda_{C-\square} = 2$). Вероятности образования пар $C-\square$ в любой j -й координационной сфере неметаллической подрешетки упорядоченного соединения определяются соотношением

$$P_{C-\square}^{ord(j)} = \sum_i n_i^{(j)} \lambda_i P_i^{ord}(y), \quad (4)$$

где $n_i^{(j)}$ – относительная доля пар углерод–вакансия в j -й координационной сфере кластера с i -й конфигурацией. Значения коэффициентов λ_i , l_i , $n_i^{(j)}$, a_i и b_i приведены в табл. 2.

С использованием экспериментальных зависимостей $\chi(y, T)$ были найдены коэффициенты a и b уравнения (2) для карбидов TiC_y различного состава в неупорядоченном и упорядоченном состояниях (табл. 3). Для корректного описания карбида TiC_y в области $0.5 \leq y \leq 1.0$ необходимо учесть восемь конфигураций октаэдрического кластера: комплектный (без вакансий) кластер с вероятностью P_0 ; кластер с одной вакансией, имеющий вероятность P_1 ; кластеры с двумя несмежными и двумя смежными вакансиями, имеющие вероятности P_2 и P_3 ; кластеры, имеющие вероятности P_4 и P_5 и содержащие по три вакансии, которые об-

Таблица 3. Магнитная восприимчивость (χ , эме/г = $a + bT^2$) и некоторые характеристики ближнего (α_1 и α_2) и дальнего (η) порядка в карбидах титана TiC_y в неупорядоченном и упорядоченном состояниях (P_i – вероятности кластеров)

y	Неупорядоченное состояние		Упорядоченное состояние											Тип и симметрия	η
	$a \times 10^6$	$b \times 10^{13}$	$a \times 10^6$	$b \times 10^{13}$	P_0	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	$-\alpha_1 \pm \pm 0.005$	$-\alpha_2 \pm \pm 0.005$		
0.50	2.2463	1.1083	2.1300	1.6185	0	0	0	0.013	0.086	0	0.013	0	0.793	Ti_2C (пр. гр. $R\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$)	0.891
0.55	1.9664	1.3030	1.8838	1.2688	0	0.020	0	0.005	0.091	0.007	0	0	0.700	Ti_2C	0.832
0.59	1.7905	1.3187	1.6896	1.4340	0	0.022	0.007	0.022	0.074	0	0	-0.004	0.668	Ti_2C	0.804
0.63	1.7803	1.4080	1.6804	0.7071	0	0.020	0.042	0.025	0.050	0	0	0.055	0.406	Ti_3C_2 (пр. гр. $C222_1$)	0.679
0.68	1.6652	1.7389	1.4980	1.8709	0	0.050	0.017	0.036	0.027	0	0	0.053	0.394	Ti_3C_2	0.644
0.69	1.5954	1.5569	1.3626	1.4479	0	0.068	0.002	0.026	0.034	0	0	0.011	0.441	Ti_3C_2	0.291
0.81	1.0189	0.8154	0.9914	0.6062	0.186	0.081	0.021	0.022	0	0	0	0.093	0.096	Ti_6C_5 (пр. гр. $C2/m$, $P3_1$)	0.724

Примечание. Для неупорядоченного состояния при $y = 0.83, 0.90, 0.925, 0.94$ и 1.00 значения $a \times 10^6 = 0.9158, 0.5677, 0.4558, 0.3920$ и $0.1618, b \times 10^{13} = 0.6620, 0.2575, 0.1963, 0.1926$ и 0.4557 соответственно.

разуют одну из граней или два соседних ребра октаэдра; кластеры, имеющие вероятности P_6 и P_7 и содержащие по четыре вакансии и два неметаллических атома в смежных или несмежных позициях. Рассчитанные вероятности кластеров $P_i(y)$ и параметры ближнего порядка α_1 и α_2 в упорядоченных карбидах титана TiC_y приведены в табл. 3.

Сопоставление рассчитанных значений α_1 и α_2 с теоретически определенными [3, 30, 31] параметрами ближнего порядка для всех сверхструктур, образование которых возможно в нестехиометрических соединениях внедрения, позволяет предположить тип и симметрию образующихся упорядоченных фаз карбида титана.

В карбидах $TiC_{0.50}$, $TiC_{0.55}$ и $TiC_{0.59}$ параметры $\alpha_1 \cong 0$ и $-1 < \alpha_2 < -0.65$. Такое сочетание параметров α_1 и α_2 возможно только для упорядоченной фазы Ti_2C с тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) или кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) симметрией. Действительно, в этих сверхструктурах Ti_2C стехиометрического состава ($y_{st} = 1/2$) предельные значения параметров ближнего порядка $\alpha_1(y_{st}, \eta_{max})$ и $\alpha_2(y_{st}, \eta_{max})$ равны 0 и -1 [31]. В карбидах $TiC_{0.63}$, $TiC_{0.68}$ и $TiC_{0.69}$ оба параметра ближнего порядка отрицательны ($-0.06 \leq \alpha_1 \leq -0.01, \alpha_2 \cong -0.4$), что возможно только в случае образования ромбической (пр. гр. $C222_1$) сверхструктуры типа M_3C_2 . Для этой сверхструктуры M_3C_2 всегда выполняется соотношение $\alpha_2 < \alpha_1 < 0$ и при стехиометрическом составе ($y_{st} = 2/3$) предельные значения параметров $\alpha_1(y_{st}, \eta_{max})$ и $\alpha_2(y_{st}, \eta_{max})$ равны $-1/8$ и $-1/2$. Нако-

пец, в отожженном карбиде $TiC_{0.81}$ параметры $\alpha_1 \cong \alpha_2 \cong -0.1$ в наибольшей степени соответствуют сверхструктуре типа M_6C_5 (для нее $\alpha_1(y_{st}, \eta_{max}) = \alpha_2(y_{st}, \eta_{max}) = -1/5$ при $y_{st} = 5/6$) с моноклинной или тригональной симметрией.

Найденные из измерений магнитной восприимчивости параметры α_1 и α_2 характеризуют общий (сверхструктурный и корреляционный) ближний порядок. Если предположить, что вклад корреляционного ближнего порядка пренебрежимо мал и найденные параметры α_1 и α_2 характеризуют только сверхструктурный ближний порядок, то можно оценить, какая степень дальнего порядка достигается в карбиде титана в процессе измерения восприимчивости. Ясно, что в этом приближении мы получим максимальную оценку параметра дальнего порядка η .

Соотношение между параметрами сверхструктурного ближнего порядка α_j и параметром дальнего порядка η в неметаллической подрешетке соединения MC_y имеет вид [31]

$$\alpha_j(y, \eta) = -\eta^2(1 - y_{st})(m_{21}^{(j)} - y_{st})/[y(1 - y)], \quad (5)$$

где $m_{21}^{(j)}$ – коэффициент, равный отношению числу занятых узлов в j -й координационной сфере, центром которой является вакантный узел. Для обсуждаемых сверхструктур типа M_2C, M_3C_2 и M_6C_5 коэффициент $m_{21}^{(1)}$ для первой координационной сферы равен $1/2, 3/4$ и 1 , а коэффициент $m_{21}^{(2)} = 1$ для всех этих сверхструктур.

При расчете η в карбидах $TiC_{0.50}$, $TiC_{0.55}$ и $TiC_{0.59}$ использовались значения параметра ближнего порядка α_2 во второй координационной сфере, так как для упорядоченной фазы Ti_2C (пр. гр. $R\bar{3}m$ и $Fd\bar{3}m$) параметр α_1 не зависит от η . При расчете η в остальных карбидах использовали параметры ближнего порядка в первой координационной сфере, где, по-видимому, корреляционный ближний порядок отсутствует, поскольку $|\alpha_1| \ll |\alpha_2|$. Рассчитанные значения η (табл. 3) меньше максимальной величины параметра дальнего порядка η_{max} в полностью упорядоченных карбидах (для $y = 0.50, 0.55, 0.59, 0.63, 0.68, 0.69$ и 0.81 величина $\eta_{max} = 1.00, 0.90, 0.82, 0.945, 0.96, 0.93$ и 0.972 соответственно). Таким образом, при измерении восприимчивости достигается довольно большая, но не максимальная степень упорядочения нестехиометрического карбида титана.

Полученные данные по зависимостям $\chi(T)$ и сделанные из них выводы о типе образующихся сверхструктур неплохо согласуются с предложенной в [7] частью фазовой диаграммы системы $Ti-C$, где существуют карбид TiC_y и его упорядоченные фазы. Судя по результатам этой работы, основными упорядоченными фазами нестехиометрического карбида титана являются Ti_2C и Ti_3C_2 , существующие в областях y от 0.50 до 0.60 и от 0.63 до 0.69. Образование ближнего порядка, соответствующего фазе Ti_6C_5 , найдено только в карбиде $TiC_{0.81}$. Температуры равновесных переходов порядок-беспорядок T_{trans} в карбидах TiC_y при $y = 0.55, 0.59, 0.63, 0.68, 0.69$ и 0.81 равны 970–1070, 1030–1110, 1020–1060, 990–1040, 920–1000, 940–1000 и 820–920 К соответственно. Эти значения T_{trans} близки к температурам перехода, найденным в [7] для упорядоченных фаз Ti_2C , Ti_3C_2 и Ti_6C_5 и равным $980 \pm 30, 1000 \pm 50$ и 800 ± 30 К соответственно.

В целом результаты изучения восприимчивости нестехиометрического карбида титана и выполненный расчет параметров ближнего и дальнего порядка косвенно подтверждают образование в карбиде TiC_y упорядоченных фаз Ti_2C и Ti_3C_2 и, в меньшей степени, Ti_6C_5 .

Авторы благодарны С.З. Назаровой за участие в измерениях восприимчивости. Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-32856а и 98-03-32890а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
2. Гусев А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
3. Ремпель А.А. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: Наука, 1992. 232 с.
4. Gusev A.I. // Phys. State Sol. (b). 1991. V. 163. № 1. P. 17.
5. De Novion C.H., Beuneu B., Priem T. et al. // The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides / Ed. by R. Freer. Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1990. P. 329–355.
6. Lorenzelli N., Caudron R., Landesman J.P., de Novion C.H. // Solid State Commun. 1986. V. 59. № 11. P. 765.
7. Липатников В.Н., Комтар А., Зуева Л.В., Гусев А.И. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 7. С. 1332.
8. Хаенко Б.В., Куколь В.В. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 6. С. 1513.
9. Ташметов М.Ю., Эм В.Т., Каланов М.У., Шкиро В.М. // Металлофизика. 1991. Т. 13. № 5. С. 100.
10. Goretzki H. // Phys. Stat. Sol. 1967. V. 20. № 2. P. K141.
11. Арбузов М.П., Хаенко Б.В., Качковская Э.Т., Голуб С.Я. // Укр. физ. журн. 1974. Т. 19. № 3. С. 497.
12. Эм В.Т., Каримов И.А., Петрунин В.Ф. и др. // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 2. С. 320.
13. Moisy-Maurice V., de Novion C.H., Christensen A.N., Just W. // Solid State Commun. 1981. V. 39. № 5. P. 661.
14. Гусев А.И., Ремпель А.А. // Докл. Акад. наук. 1993. Т. 332. № 6. С. 717.
15. Gusev A.I., Rempel A.A. // Phys. State Sol. (a). 1997. V. 163. № 2. P. 273.
16. Bittner H., Goretzki H. // Monatsh. Chem. 1962. B. 93. № 5. S. 1000.
17. Gusev A.I., Rempel A.A. // Phys. State Sol. (a). 1984. V. 84. № 2. P. 257.
18. Гусев А.И., Ремпель А.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1528.
19. Липатников В.Н., Ремпель А.А., Гусев А.И. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 7. С. 1860.
20. Gusev A.I., Rempel A.A., Lipatnikov V.N. // Phys. State Sol. (a). 1988. V. 106. № 2. P. 459.
21. Зырянова А.Н., Гусев А.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2264.
22. Гусев А.И., Зырянова А.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. № 4. С. 296.
23. Moisy-Maurice V., Lorenzelli N., de Novion C.H., Convert P. // Acta Metall. 1982. V. 30. № 9. P. 1769.
24. Селвуд П. Магнетохимия. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 316 с.
25. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука. 1971. 1032 с.
26. Redinger J., Eibler R., Herzig P. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 3. P. 383; 1985. V. 47. № 4. P. 387.
27. Marksteiner P., Weiberger P., Neckel A. et al. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 2. P. 812.
28. Gusev A.I., Rempel A.A. // Phys. State Sol. (b). 1989. V. 151. № 1. P. 211.
29. Ремпель А.А. // УФН. 1996. Т. 166. № 1. С. 33.
30. Ремпель А.А., Гусев А.И. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 16.
31. Rempel A.A., Gusev A.I. // Phys. State Sol. (b). 1990. V. 160. № 2. P. 389.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

НЕТЕПЛОВЫЕ РЕАКЦИИ ОБРАТНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА
В КОМПЛЕКСАХ СО СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

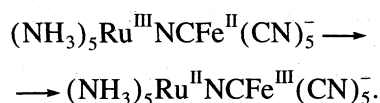
© 1999 г. А. И. Иванов, А. В. Кучин

Волгоградский государственный университет

Поступила в редакцию 27.10.98 г.

В рамках стохастического подхода теоретически исследованы сверхбыстрые обратные реакции электронного переноса, протекающие после возбуждения полосы с переносом заряда. Установлено, что в рассматриваемых реакциях система достигает области пересечения термов, где и происходит электронный перенос в процессе релаксации ядерной подсистемы; в результате скорость электронного переноса оказывается сложной функцией времени, так как кинетический режим реакции не успевает сформироваться. Показано, что при изменении энергии реакции от $-E_r$ до E_r (E_r – энергия реорганизации) характерное время электронного переноса возрастает от самого короткого до самого длинного времени релаксации ядерной подсистемы.

Сравнительно недавно прогресс короткоимпульсных лазерных технологий открыл возможность исследования реакций электронного переноса в фемтосекундной области, т.е. на временах, сравнимых с периодом молекулярных колебаний [1–4]. Удобными для таких исследований объектами оказались соединения со смешанной валентностью, включающие два металлических иона в различных состояниях окисления, разделенных лигандным мостиком, например [1]



Было обнаружено, что возбуждение полосы с переносом заряда в таких комплексах сопровождается сверхбыстрым обратным переносом электрона, протекающим в фемтосекундной области [1]. Естественно предположить, что на таких временах ядерная подсистема не успевает термализоваться после действия возбуждающего лазерного импульса, а следовательно, динамика электронных переходов не может описываться тепловой константой скорости. Действительно, наблюдаемые характерные времена обратного электронного переноса в таких соединениях оказываются короче времени диффузионной сольватационной релаксации растворителя [3], являющегося нижним теоретическим пределом времени теплового переноса электрона [5–9]. Другим свидетельством отсутствия теплового равновесия в ядерной подсистеме является то, что экспериментальные данные по динамике сверхбыстрых обратных электронных переходов не удается удовлетворительно аппроксимировать в рамках модели с одной константой скорости [1].

Чтобы получить представление об особенностях сверхбыстрых реакций обратного электрона-

ного переноса, рассмотрим качественную картину процессов, протекающих в интересующих нас системах. Для определенности предположим, что первоначально ($t < 0$) система находилась в термодинамически равновесном состоянии на электронном терме U_2 (см. рис. 1). Затем в момент времени $t = 0$ короткий импульс возбуждения переводит систему вертикально на терм U_1 . Полагая длительность импульса малой по сравнению с характерными временами ядерной подсистемы, мы можем рассматривать ядерную подсистему замороженной на протяжении действия импульса. Непосредственно после перехода системы на терм U_1 ядерная подсистема оказывается в существенно неравновесном состоянии, которое можно представить в виде пакета, локализованного вдали от минимума терма в окрестности точки $y = 0$.

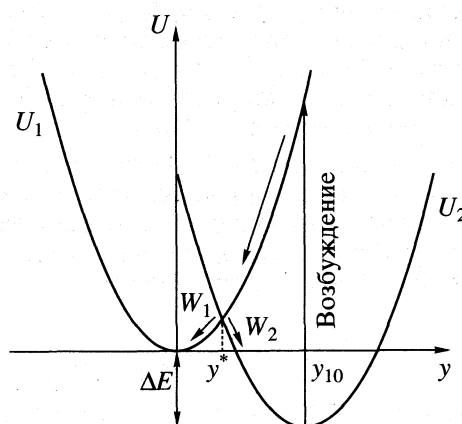


Рис. 1. Диабатические поверхности потенциальной энергии, соответствующие начальному и конечному электронным состояниям. Первоначально система находится в окрестности точки y_{10} на терме U_2 .

Затем под действием потенциальной силы $-\partial U_1/\partial u$ пакет начнет двигаться, и через некоторый промежуток времени его максимум достигнет точки пересечения термов y^* . Так как в окрестности точки пересечения термов происходит электронный переход, то после прохождения области пересечения пакет разделится на два: один из них будет продолжать движение по терму U_1 , а второй – по терму U_2 . Интенсивности пакетов будут определяться вероятностью остаться на исходном терме $W_1 = 1 - W_2$ и вероятностью перехода с одного терма на другой – W_2 соответственно. После установления термодинамического равновесия в ядерной подсистеме населенности электронных состояний будут продолжать изменяться с тепловыми константами скорости до тех пор, пока не установится равновесие и в электронной подсистеме.

Качественная зависимость скорости электронного перехода с терма U_1 на терм U_2 от времени изображена на рис. 2. Приведенный результат получен путем решения нестационарной задачи в рамках теории возмущений по величине электронного матричного элемента перехода.

Электронные переходы, происходящие на временах, не превышающих время релаксации ядерной подсистемы τ_r , естественно назвать нетепловыми. Если выполняется неравенство $k_T \tau_r \ll 1$, то стадии нетепловых и тепловых переходов хорошо разделены во времени и вероятность нетепловых переходов W_2 может быть измерена экспериментально.

Отметим: если разрешающая способность приборов по времени не превышает τ_r , то нетепловые переходы будут проявляться лишь в уменьшении квантового выхода состояния с разделенными зарядами на величину W_2 . Следовательно, основными параметрами, описывающими нетепловые переходы, являются t^* и W_2 . Их расчету в рамках стохастического подхода и посвящена данная работа.

ВЕРОЯТНОСТЬ НЕТЕПЛОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

В рамках стохастического подхода динамика электронного переноса описывается уравнениями Лиувилля, которые в случае одной координаты реакции для двухуровневой системы имеют вид [5]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} &= \frac{\Delta}{2i}(\rho_{21} - \rho_{12}) + L_1 \rho_{11}, \\ \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} &= -\frac{\Delta}{2i}(\rho_{21} - \rho_{12}) + L_2 \rho_{22}, \\ \frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} &= \frac{\Delta}{2i}(\rho_{22} - \rho_{11}) + \frac{y - y^*}{i} \rho_{12} + L \rho_{12}, \\ \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} &= -\frac{\Delta}{2i}(\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{y - y^*}{i} \rho_{21} + L \rho_{21}, \end{aligned} \quad (1)$$

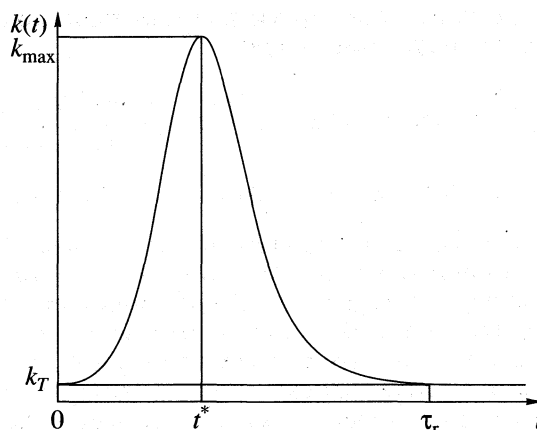


Рис. 2. Качественная зависимость скорости электронного переноса с терма U_1 на терм U_2 , k_T – термическая константа скорости, τ_r – время релаксации координаты реакции. Предполагается, что движение вдоль координаты реакции является передемпфированным. Момент времени t^* соответствует прохождению максимума пакета через точку пересечения термов y^* .

где Δ – электронный матричный элемент перехода, $y^* = E_r - \Delta E$ – точка пересечения термов, E_r – энергия реорганизации, ΔE – энергия электронного перехода, $L = (L_1 + L_2)/2$. Вид операторов L_1 и L_2 определяется динамическими свойствами координаты реакции. Если движение вдоль координаты реакции является диффузионным, то операторы L_1 и L_2 могут быть записаны в виде [5]

$$L_i = \frac{2E_r}{\tau_L} \left[\frac{\partial^2 U_i}{\partial y^2} + \frac{\partial U_i}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y} + k_B T \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right], \quad (2)$$

где сечение поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции y для начального и конечного электронного состояний имеет вид

$$U_1 = \frac{y^2}{4E_r}, \quad U_2 = \frac{(y - 2E_r)^2}{4E_r} - \Delta E.$$

Используя предположение о локализации недиагональных элементов матрицы плотности $\rho_{12}(y)$ и $\rho_{21}(y)$ в точке пересечения термов [5]

$$\rho_{21} - \rho_{12} = \pi i \Delta (\rho_{22} - \rho_{11}) \delta(y - y^*), \quad (3)$$

где $\delta(y)$ – дельта-функция, систему уравнений (1) преобразуем к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} &= \frac{\pi \Delta^2}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \delta(y - y^*) + L_1 \rho_{11}, \\ \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} &= -\frac{\pi \Delta^2}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \delta(y - y^*) + L_2 \rho_{22}. \end{aligned} \quad (4)$$

Полученные уравнения необходимо дополнить начальными условиями. С учетом изложенного

выше матрица плотности в начальный момент времени должна иметь вид

$$\rho_{11}(y, t = 0) = (4\pi E_r k_B T)^{1/2} \exp\left(-\frac{(y - 2E_r)^2}{4E_r k_B T}\right),$$

$$\rho_{12}(y, t = 0) = \rho_{21}(y, t = 0) = \rho_{22}(y, t = 0) = 0.$$

Мы можем существенно упростить задачу, если ограничимся вопросом о том, какая часть частиц перейдет с первого терма на второй при прохождении системой точки пересечения термов [10]. Дело в том, что в рассматриваемой модели скорость частиц зависит от силы, действующей на них только в данный момент времени, т.е. не зависит от предыстории движения. Вместе с предположением о локализации перехода в точке пересечения термов это позволяет заменить параболические термы прямыми. Если при этом мы сохраним углы наклонов термов в точке их пересечения, то модели с параболическими и прямыми термами дадут одну и ту же вероятность перехода W_2 . Для расчета вероятности перехода между прямыми термами мы можем сформулировать стационарную задачу. Для этого на терме U_1 выше точки пересечения термов поместим стационарный источник. Окончательно стационарную задачу запишем в виде

$$\begin{aligned} f\delta(y - y_1) + \frac{\pi\Delta^2}{2}(\rho_{22} - \rho_{11})\delta(y - y^*) + L_1^{(1)}\rho_{11} &= 0, \\ -\frac{\pi\Delta^2}{2}(\rho_{22} - \rho_{11})\delta(y - y^*) + L_2^{(1)}\rho_{22} &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где f и y_1 – мощность и координата источника соответственно,

$$\begin{aligned} L_i^{(1)} &= A_i \frac{\partial}{\partial y} + B \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \quad B = \frac{2E_r k_B T}{\tau_L}, \\ A_1 &= \frac{E_r - \Delta E}{\tau_L}, \quad A_2 = -\frac{E_r + \Delta E}{\tau_L}. \end{aligned}$$

Решение стационарной задачи имеет вид [11]

$$\begin{aligned} \rho_{11} &= \frac{f}{A_1} \left\{ \theta(y - y_1) \exp\left(-\frac{A_1}{B}(y - y_1)\right) + \theta(y_1 - y) - \right. \\ &\quad \left. - W_g \theta(y - y^*) \exp\left(-\frac{A_1}{B}(y - y^*)\right) - W_g \theta(y^* - y) \right\}, \\ \rho_{22} &= \frac{W_g f}{|A_2|} \left\{ \theta(y - y^*) + \right. \\ &\quad \left. + \theta(y^* - y) \exp\left(-\frac{|A_2|}{B}(y^* - y)\right) \right\}, \end{aligned}$$

$$W_g = \frac{\pi\Delta^2}{2A_1} \left\{ 1 + \frac{\pi\Delta^2}{2} \left(\frac{1}{A_1} + \frac{1}{|A_2|} \right) \right\}^{-1}, \quad (6)$$

$$\theta(y) = \begin{cases} 1, & y > 0, \\ 0, & y < 0. \end{cases}$$

По поводу полученного решения следует сделать замечание. На прямых термах легко решается и нестационарная задача. Если в начальный момент времени поместить пакет выше точки пересечения термов и рассчитать вероятность его перехода на другой терм, то, естественно, получим результат (7). Вероятность перехода W_2 связана с матрицей плотности соотношением

$$W_2 = |A_2| \rho_{22} / f|_{y \rightarrow \infty} = W_g. \quad (7)$$

В неадиабатическом пределе

$$g = \frac{\pi\Delta^2}{2} \left(\frac{1}{A_1} + \frac{1}{|A_2|} \right) \ll 1$$

из выражений (6), (7) находим

$$W_2 = \pi\Delta^2 \tau_L / 2 |E_r - \Delta E|. \quad (8)$$

Конечное выражение (8) не зависит явно от температуры, однако, имеется неявная зависимость, обусловленная активационной зависимостью τ_L от температуры. Следует подчеркнуть, что вероятность перехода W_2 в неадиабатическом пределе зависит от динамических свойств среды, тогда как у термической константы скорости такой зависимости нет. Отметим также, что выражение для вероятности перехода (8) полностью согласуется с формулой Ландау–Зинера [12]

$$W_2 = \pi\Delta^2 / 2 |F_1 - F_2| v,$$

где $F_1 - F_2$ – разность наклонов термов в точке их пересечения, v – скорость. Действительно, уравнение Ланжевена для координаты реакции

$$\tau_L \dot{y} + y = F_{st},$$

где F_{st} – случайная сила с нулевым средним значением, дает среднее значение скорости частиц в точке пересечения термов $|\dot{y}| = (E_r - \Delta E) / \tau_L$. Заметим, что в принятых здесь единицах измерения разность наклонов термов равна единице.

В адиабатическом пределе $g \gg 1$ из (7) получаем

$$W_2 \approx \frac{|A_2|}{A_1 + |A_2|} = \frac{E_r + \Delta E}{2E_r},$$

т.е. вероятность перехода W_2 не зависит от динамических свойств среды, но полностью определяется энергетикой реакции.

ДВЕ КООРДИНАТЫ РЕАКЦИИ

Спектры диэлектрических потерь таких пространственных растворителей, как вода и спирты, часто описываются в терминах нескольких дебаевских полос поглощения, причем различным полосам соответствуют различные виды движения молекул растворителя [13]. С каждой полосой поглощения можно сопоставить независимую координату реакции со своим временем релаксации τ_{Li} [8]. Отметим, что времена релаксации, как правило, удовлетворяют соотношениям

$$\tau_{L1} \gg \tau_{L2} \gg \dots \gg \tau_{LN}. \tag{9}$$

Тепловые переходы в рамках модели с двумя координатами реакции были исследованы в работе [14]. Поверхности потенциальной энергии для начального и конечного электронных состояний в этом случае определяются выражениями

$$U_1 = \frac{y_1^2}{4E_{r1}} + \frac{y_2^2}{4E_{r2}}, \tag{10}$$

$$U_2 = \frac{(y_1 - 2E_{r1})^2}{4E_{r1}} + \frac{(y_2 - 2E_{r2})^2}{4E_{r2}} - \Delta E.$$

Данная задача может быть решена следующим образом. Линия пересечения поверхностей потенциальной энергии определяется уравнением

$$y_1 + y_2 + \Delta E - E_r = 0. \tag{11}$$

Движение вдоль координаты реакции подчиняется закону

$$y_i = 2E_{ri} \exp(-t/\tau_{Li}). \tag{12}$$

Отсюда находим координаты точки на линии пересечения термов y_1^* , y_2^* , где $y_i^* = 2E_{ri} \exp(-t^*/\tau_{Li})$, через которую проходит система. Момент пересечения t^* определяется уравнением

$$2E_{r1} \exp(-t^*/\tau_{L1}) + 2E_{r2} \exp(-t^*/\tau_{L2}) + \Delta E - E_r = 0.$$

Качественные представления о решениях этого уравнения можно получить, если вспомнить, что каждая координата реакции характеризуется своим временем релаксации τ_{Li} . С учетом соотношения (9) система сначала движется вдоль самой быстрой координаты с временем релаксации τ_{L2} , затем вдоль более медленной. Если система, двигаясь вдоль моды с временем релаксации τ_{L1} , встретит линию пересечения термов, то будем иметь $t^* \sim \tau_{L1}$. С учетом этого видим, что t^* является монотонно нарастающей функцией ΔE , изменяющейся от значений $t^* < \tau_{L2}$, когда величина ΔE близка к $-E_r$, до $t^* > \tau_{L1}$, когда ΔE приближается к $+E_r$ (рис. 3).

Поскольку переход локализован в точке, мы можем заменить параболические термы плоски-

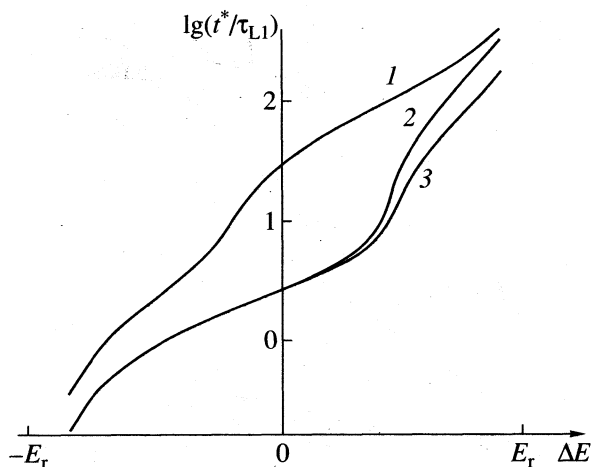


Рис. 3. Зависимости времени t^* от энергии электронного перехода. Исползованы значения параметров: $\tau_{L2} = 30\tau_{L1}$, $\tau_{L3} = 100\tau_{L1}$; $E_{r1} = E_{r2} = E_{r3}$ (1), $E_{r1} = 3E_{r2} = 9E_{r3}$ (2), $E_{r1} = 9E_{r2} = 3E_{r3}$ (3).

ми. Действуя по аналогии с одномерным случаем, получаем двумерную стационарную задачу

$$f\delta(y_1 - y_1^0)\delta(y_2 - y_2^0) + \frac{\pi\Delta^2}{2}(\rho_{22} - \rho_{11})\delta(y_1 + y_2 - y^*) + L_1^{(2)}\rho_{11} = 0, \tag{13}$$

$$-\frac{\pi\Delta^2}{2}(\rho_{22} - \rho_{11})\delta(y_1 + y_2 - y^*) + L_2^{(2)}\rho_{22} = 0,$$

где y_i^0 - координаты источника, $y^* = E_r - \Delta E$,

$$L_i^{(2)} = A_1^{(i)} \frac{\partial}{\partial y_1} + A_2^{(i)} \frac{\partial}{\partial y_2} + B_1 \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + B_2 \frac{\partial^2}{\partial y_2^2},$$

$$A_j^{(i)} = \frac{2E_{rj} \partial U_i}{\tau_{Lj} \partial y_j} \Big|_{y_1=y_1^*, y_2=y_2^*}, \quad B_j = \frac{2E_{rj} k_B T}{\tau_{Lj}}.$$

Вводя новые координаты

$$\xi = y_1 + y_2, \quad \eta = (y_1 - y_2)/2,$$

мы можем проинтегрировать уравнения по координате η . Учитывая условия

$$\rho_{ii} |_{\eta \rightarrow \pm\infty} = 0 \text{ и } \partial \rho_{ii} / \partial \eta |_{\eta \rightarrow \pm\infty} = 0,$$

получаем одномерную стационарную задачу, решенную в предыдущем разделе. Окончательный результат можно представить в виде

$$W_2 = \frac{\pi\Delta^2}{2(A_1^{(1)} + A_2^{(1)})} \times \left\{ 1 + \frac{\pi\Delta^2}{2} \left(\frac{1}{A_1^{(1)} + A_2^{(1)}} + \frac{1}{|A_1^{(2)} + A_2^{(2)}|} \right) \right\}^{-1}. \tag{14}$$

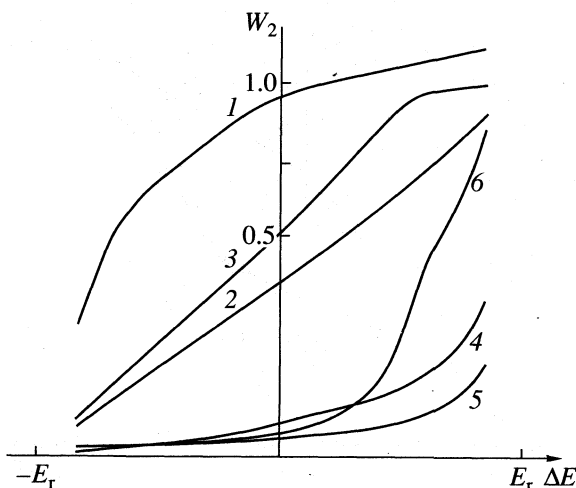


Рис. 4. Зависимости вероятности нетепловых переходов от энергии электронного перехода; $E_{r1} = 3E_{r2} = 9E_{r3}$; величина параметра Δ выбиралась из условия $g = 10$ (1–3) и 0.1 (4–6) в точке $\Delta E = 0$; отметим, что значение Δ изменяется внутри серии (1–3 и 4–6); 1 и 4 – $\tau_{L2} = 10\tau_{L1}$, $\tau_{L3} = 100\tau_{L1}$; 2 и 5 – $\tau_{L1} = \tau_{L2} = \tau_{L3}$, 3 и 6 – $\tau_{L2} = 10\tau_{L3}$, $\tau_{L1} = 100\tau_{L3}$.

В адиабатическом пределе, определяемом условием

$$g = \frac{\pi\Delta^2}{2} \left(\frac{1}{\sum A_j^{(1)}} + \frac{1}{|\sum A_j^{(2)}|} \right) \gg 1,$$

из (14) находим

$$W_2^{(a)} = 1 - \frac{y_1^*/\tau_{L1} + y_2^*/\tau_{L2}}{2E_{r1}/\tau_{L1} + 2E_{r2}/\tau_{L2}}. \quad (15)$$

Учитывая, что значение y_i^* монотонно уменьшается от $2E_{ri}$ до нуля, когда ΔE возрастает от $-E_r$ до $+E_r$, видим, что вероятность $W_2^{(a)}$ монотонно нарастает от 0 до 1 на этом интервале изменения ΔE (рис. 4).

СЛУЧАЙ N КООРДИНАТ РЕАКЦИИ

Обобщение выражения (14) на случай нескольких координат реакции является очевидным. Окончательный результат для модели с N дебаевскими модами имеет вид

$$W_2 = \frac{\pi\Delta^2}{N} \left\{ 1 + \frac{\pi\Delta^2}{2} \left(\frac{1}{\sum_j A_j^{(1)}} + \frac{1}{\sum_j A_j^{(2)}} \right) \right\}^{-1}, \quad (16)$$

где

$$A_j^{(1)} = y_j^*/\tau_{Lj}, \quad A_j^{(2)} = (y_j^* - 2E_{rj})/\tau_{Lj}, \\ y_j^* = 2E_{rj} \exp(-t^*/\tau_{Lj}),$$

момент перехода t^* определяется уравнением

$$\sum_i^N 2E_{ri} \exp(-t^*/\tau_{Li}) + \Delta E - E_r = 0. \quad (17)$$

Полученным выражениям можно придать несколько иную форму. Продифференцировав уравнение (17), находим

$$\frac{\partial t^*}{\partial \Delta E} = \left[\sum_i^N \frac{y_i^*}{\tau_{Li}} \right]^{-1}$$

С учетом этого равенства выражение (16) преобразуется к виду

$$W_2 = \frac{\pi\Delta^2}{2} \frac{\partial t^*}{\partial \Delta E} \left[1 + \frac{\pi\Delta^2 X}{2(X-1)} \frac{\partial t^*}{\partial \Delta E} \right]^{-1}, \quad (18)$$

где

$$X = R \partial t^* / \partial \Delta E, \quad R = \sum_i 2E_{ri} / \tau_{Li}.$$

Отсюда в адиабатическом пределе находим

$$W_2^{(a)} = 1 - \left[R \frac{\partial t^*}{\partial \Delta E} \right]^{-1}. \quad (19)$$

Отметим, что по определению $X > 1$.

Одним из существенных отличий нетепловых переходов является то, что они могут происходить вдали от перевальной точки. Положение точки в конфигурационном пространстве, в окрестности которой осуществляется переход с термина на терм в случае нетепловых переходов, задается координатами y_i^* , значения которых зависят как от энергетических, так и от динамических характеристик системы. Положение же перевальной точки определяется координатами [14]

$$y_i^* = \frac{E_r - \Delta E}{E_r} E_{ri},$$

значения которых зависят только от энергетических характеристик. Для того чтобы координаты этих двух точек совпали, необходимо выполнение равенств

$$2E_{ri} \exp\left(\frac{-t^*}{\tau_{Li}}\right) = \frac{E_r - \Delta E}{E_r} E_{ri},$$

из которых следует $\tau_{L1} = \tau_{L2} = \dots = \tau_{LN}$. Этот случай с эквивалентными координатами реакции, в силу совпадения их времен релаксации, является тривиальным, так как он легко сводится к модели с одной координатой реакции. Таким образом, если имеется несколько неэквивалентных координат реакции, то нетепловой переход протекает не в области перевальной точки. Причем переход тем более удален от перевальной точки, чем больше различие во временах релаксации координат реакции. Эта закономерность хорошо видна на рис. 5.

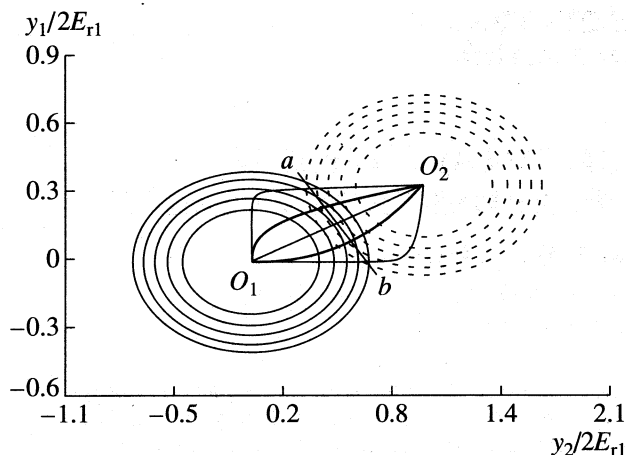


Рис. 5. Траектории системы для модели, включающей две моды. Представлены эквипотенциальные кривые: сплошные линии соответствуют U_1 , штриховые – U_2 . Изображена линия пересечения термов ab . Система начинает движение в точке O_2 и заканчивает в точке O_1 , двигаясь по терму U_1 . Здесь параметры имеют следующие значения: $E_{\tau 1} = 0.25$, $E_{\tau 2} = 0.75$, $\Delta E = 0$. Значения всех величин даны в единицах E_{τ} . Прямая траектория соответствует случаю $\tau_{L1} = \tau_{L2}$; нижняя жирная траектория – $\tau_{L1} = 0.4\tau_{L2}$; нижняя тонкая траектория – $\tau_{L1} = 0.04\tau_{L2}$; верхняя жирная – $\tau_{L1} = 2.5\tau_{L2}$; верхняя тонкая – $\tau_{L1} = 25\tau_{L2}$. Точки пересечения траекторий с линией ab определяют точки в конфигурационном пространстве, в окрестности которых происходит нетепловой электронный переход. Точка пересечения прямой траектории с линией ab совпадает с перевальной точкой.

В заключение следует отметить, что обратный перенос электрона, рассмотренный в данной работе, характеризуется сложной зависимостью от времени. Для достаточно широкого круга параметров имеются два существенно различных временных масштаба. Первый масштаб связан с нетепловыми переходами и определяется временем t^* , второй – соответствует тепловой стадии процесса и имеет характерное время, равное обратной величине тепловой константы скорости k_T . Формально можно ввести среднее время реакции, которое может быть оценено по формуле

$$\tau_m = W_2 t^* + (1 - W_2) / k_T. \quad (20)$$

Однако обратную величину среднего времени реакции нельзя отождествлять с константой скорости, как это сделано в [15], поскольку последняя для рассматриваемого процесса не существует. Хотя в экспериментах может измеряться характерное время реакции, следует иметь в виду, что результат будет сильно зависеть от пределов наблюдаемого изменения населенности состояния с разделенными зарядами. Дело в том, что различие времен t^* и $1/k_T$, как правило, составляет несколько порядков, поэтому величина τ_m может быть существенно больше t^* даже при значениях W_2 , близких к единице. Если не предпринимать специальных усилий, то экспериментальная оценка в случае $W_2 \approx 1$ будет близкой к t^* .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33136) и INTAS (грант 96-1275).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tominaga K., Kliner D.A.V., Johnson A.E. et al. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 1228.
2. Wynne K., Galli C., Hochstrasser R.M. // Ibid. 1994. V. 100. № 7. P. 4797.
3. Barbara P.F., Meyer T.J., Ratner M.A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 31. P. 13148.
4. Nozaki K., Gholamkhash B., Ohno T. Book of Abstracts. FRIS-96: Graz. Austria, 1996. P. T3.
5. Zusman L.D. // Chem. Phys. 1980. V. 49. № 2. P. 295.
6. Alexandrov I.V. // Ibid. 1980. V. 51. P. 449.
7. Garg A., Onuchic J.N., Ambegoakar V. // J. Chem. Phys. 1986. V. 83. № 98. P. 4491.
8. Rips I., Jortner J. // Ibid. 1987. V. 87. № 4. P. 2090.
9. Yakobson B.I., Burshtein A.I. // Chem. Phys. 1980. V. 49. P. 385.
10. Ivanov A.I. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 229. P. 671.
11. Иванов А.И., Михайлова В.А., Феськов С.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 1500.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1989. С. 410.
13. Смит К. // Молекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1984. С. 306–343.
14. Кузнецов А.М. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 5. С. 579.
15. Tachiya M., Murata S. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 6. P. 2434.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 539.21.213

**СТРУКТУРНЫЕ ПОДСИСТЕМЫ И СПЕКТРЫ
ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ**

© 1999 г. В. А. Ломовской, В. В. Зиновьев

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 02.11.98 г.

Рассмотрены теоретические вопросы явлений механической релаксации в стеклообразных системах на примере $g\text{-B}_2\text{O}_3$ с использованием квазинеzáвисимости релаксирующих структурных подсистем и инвариантности частотно-временного соотношения Деборы. Показано, что в отличие от “чисел Деборы D_N ”, с помощью которых в первом приближении возможно описывать процессы структурной релаксации в стеклообразующих системах, частотно-временное соотношение Деборы D является строго фиксированной инвариантной и универсальной величиной, применение которой возможно ко всем процессам механической релаксации как в расплаве, так и в стекле. На основании частотно-временного соотношения Деборы показано, что дискретный спектр времен релаксации всей стеклообразующей системы, как спектр из совокупности наиболее вероятных времен релаксации каждой структурной подсистемы, входящей в систему, не может быть реализован в виде линейчатого спектра на зависимости $E(\tau)-f(\tau_i)$.

Числа Деборы D_N были введены в теорию стеклования как параметр, по которому можно было в первом приближении определять состояние стеклообразующей системы [1–3]. Если значение этого параметра больше единицы ($D_N > 1$), система находится в стеклообразном состоянии, если $D_N < 1$ – в жидком состоянии. Величина D_N определяется в виде отношения времени τ – релаксации структуры к времени t – наблюдения за структурной релаксацией

$$D_N = \tau/t. \quad (1)$$

Эта величина изменяется по экспоненциальному закону, принимая численные значения от $D_N = 10^{-10}$ при малых временах релаксации, что характерно для расплавов, до значения $D_N = 10^{10}$, что соответствует значениям вязкости стеклообразующей системы $\sim 10^{17}$ Пз [2].

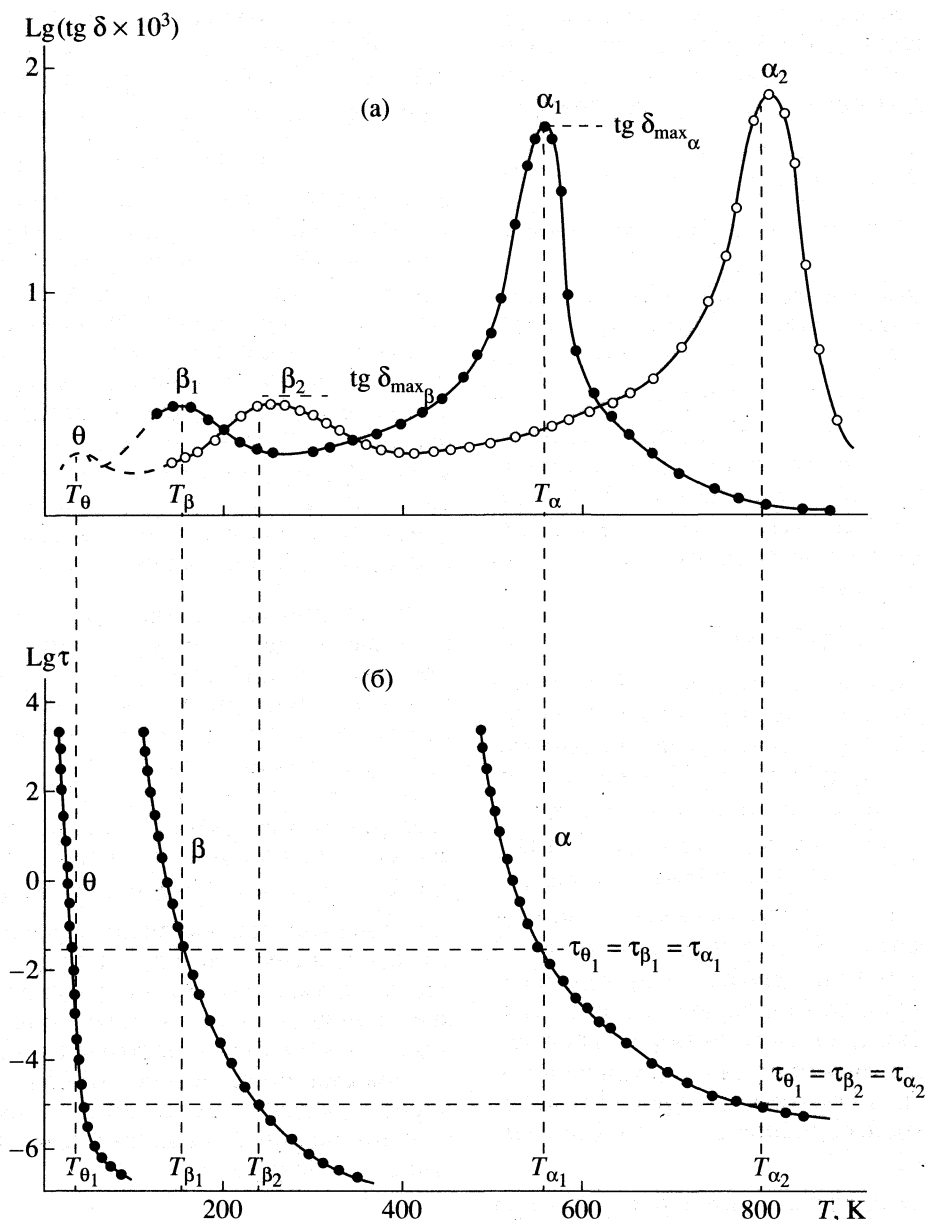
В этом контексте числа Деборы предполагалось применять для характеристики структурной релаксации. При этом полагалось также, что при температуре стеклования T_g значение $D_N = 1$. Таким образом, определив значение числа Деборы, можно было бы в первом приближении определить агрегатное состояние стеклообразующей системы. Однако такое технологическое определение агрегатного состояния не нашло широкого применения. Это вызвано тем, что значение числа $D_N = 1$ определяется условиями проведения структурного стеклования [2] (скоростью охлаждения системы, химической структурой системы и т.п.). При изменении этих условий число Деборы может принять другое значение, существенно отличающееся от единицы.

В стеклах и их расплавах кроме структурной релаксации наблюдаются и другие релаксационные явления, как при температурах выше T_g , так и ниже ее. Это отчетливо выявилось при изучении диссипативных процессов по спектрам внутреннего трения в системах различной химической природы. Сюда относятся процессы механической релаксации. Естественно возникает вопрос, в какой мере к механической релаксации применим такой параметр как “число Деборы D_N ”.

Исследование диссипативных явлений в различных по химической природе стеклообразующих системах с использованием методов релаксационной спектроскопии [4, 5], показывает, что в спектрах внутреннего трения $\text{tg} \delta - f(T)$ имеется несколько максимумов потерь энергии внешнего воздействия. В работе [6] на примере B_2O_3 была рассмотрена квазинеzáвисимость структурных подсистем, образующих в совокупности стеклообразующую систему. В данной работе в качестве модели будет взята та же система, в спектре внутреннего трения которой имеется три максимума потерь¹ (рисунок а).

Механическую релаксацию, наблюдаемую при температурах $T > T_g$ часто называют механическим стеклованием. Мы в дальнейшем постараемся избежать этого термина и под стеклованием будем понимать только структурное стеклование системы как сплошной среды. Процесс, обозначаемый в спектре внутреннего трения как α -релаксация, характеризует диссипативный отклик определенной структурной подсистемы на внешнее механичес-

¹ Исследование спектров внутреннего трения проведено по методике составного образца [7].



Спектры внутреннего трения $g\text{-B}_2\text{O}_3$ для двух частот ν : 1 – 4.5 Гц, 2 – 1.6×10^4 Гц (а) и температурные зависимости времен релаксации для α -, β - и θ -процессов релаксации $g\text{-B}_2\text{O}_3$, τ_1 – время релаксации при частоте $\nu_1 = 1.5$ Гц, τ_2 – при частоте $\nu_2 \sim 1.3 \times 10^6$ Гц (пояснения к обозначениям на рисунке даны по тексту).

кое воздействие. В работе [6] установлено, что каждый из максимумов потерь зависимости $\text{tg } \delta - f(T)$ представляет собой квазинезависимый отклик на внешнее воздействие определенной структурно-кинетической подсистемы. Одним из доказательств квазинезависимости отклика структурных подсистем было привлечение введенного в работе [8] частотно-временного соотношения Деборы D .

Рассмотрим суть отличий таких понятий как “числа Деборы” и частотно-временное соотношение Деборы.

Прежде всего, необходимо отметить, что “числа Деборы D_N ” введены в теорию стеклообразования, как уже указывалось выше, для характеристики стеклообразующей системы как сплошной среды в процессе структурного стеклования. В этом случае число Деборы не является определенным параметром системы, а зависит от скорости охлаждения.

Для диссипативных процессов механической релаксации, в отличие от структурной релаксации, значение частотно-временного соотношения Деборы всегда строго определено, т.е. $D = 1$.

В работе [6] установлено, что частотно-временное соотношение Деборы D является инвариантным и применимо к любому релаксационному переходу, наблюдаемому на спектре внутреннего трения, т.е.

$$D = \omega\tau_i = 1, \quad (2)$$

где i – индекс любого релаксационного перехода (α , β , θ и т.д.).

При постоянной частоте внешнего силового воздействия $\omega = 2\pi\nu = \text{const}$ из соотношения (2) следует: $\tau_\alpha = \tau_\beta = \tau_\theta = \dots = \tau_i$, т.е. максимумы потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}_i}$ в спектре внутреннего трения для всех наблюдаемых на нем релаксационных переходов (рисунок а) имеют одинаковые значения времени механической релаксации: $\tau_i = 1/2\pi\nu$. Зависимость времени релаксации от температуры для каждой из релаксирующих подсистем обычно описывается уравнением

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/RT). \quad (3)$$

Значения предэкспоненциальных коэффициентов B_i и энергии активации U_i для каждого из релаксационных процессов в общем случае различны. Например, для наблюдаемых в B_2O_3 релаксационных переходов для θ -релаксации $B_\theta \sim 3.0 \times 10^{-13}$ с, а $U_\theta \sim 7$ кДж/моль; для β -релаксации соответственно $B_\beta \sim 2.0 \times 10^{-13}$ с и $U_\beta \sim 34$ кДж/моль; для α -релаксации $B_\alpha \sim 6 \times 10^{-10}$ с, а энергия активации этого процесса зависит от температуры, т.е. $U_\alpha = f(T)$ [8, 9]. Температурная зависимость α -процесса релаксации характерна не только для чистого стеклообразователя B_2O_3 , но и других боратных стеклообразующих систем и описывается уравнением ФФТ, в котором для борного ангидрида предельные константы имеют значения $U_\infty = 34$ кДж/моль, а $T_0 = 340$ К [9, 10].

Таким образом, зная все параметры уравнения (3) для каждого из процессов рассчитывается температурная зависимость времени релаксации. На рисунке б представлены эти зависимости $\tau-f(T)$ для α -, β - и θ -процессов в случае двух частот внешнего воздействия $\nu_1 \sim 1.5$ Гц и $\nu_2 \sim 1.3 \times 10^6$ Гц. Согласно инвариантности частотно-временного соотношения Деборы, для частоты ν_1 имеем значение времени релаксации $\tau_1 = \tau_{\text{max}_i} = 1.1$ с, а для частоты ν_2 значение $\tau_i = \tau_{\text{max}_i} \sim 7 \times 10^{-7}$ с (рисунок б). Следовательно, независимо от температурного положения пиков потерь на спектре внутреннего трения при частоте $\nu = \text{const}$ времена релаксации в максимумах этих пиков равны между собой, т.е. $\tau_{\alpha_1} = \tau_{\beta_1} = \tau_{\theta_1} = \text{const}$ при $\nu_1 = \text{const}$, и аналогично, $\tau_{\alpha_2} = \tau_{\beta_2} = \tau_{\theta_2} = \text{const}$ при $\nu_2 = \text{const}$, где $\nu_2 > \nu_1$, а времена релаксации $\tau_{i_1} > \tau_{i_2}$.

Из теории релаксационной спектроскопии [4, 5] и ряда экспериментальных данных [11, 12] известно, что наиболее вероятные времена релаксации τ_{max_i} в максимуме пика потерь на спектре внутреннего трения ($\text{tg}\delta_{\text{max}_i}$) для любого из релаксационных переходов на этом спектре представляют собой дискретные времена релаксации соответствующих процессов, т.е. τ_i . Дискретный спектр времен релаксации всей системы представляет собой набор дискретных или наиболее вероятных времен релаксации и графически определяется как линейчатый спектр на зависимости $E(\tau)-f(\tau_i)$, где $E(\tau)$ есть собственно дискретный спектр [4, 13]. В то же время инвариантность частотно-временного соотношения Деборы показывает, что при постоянстве частоты внешнего воздействия все дискретные времена различных процессов релаксации равны между собой.

Из этого следует важный вывод, что дискретный спектр времен релаксации всей системы, представляющий собой набор дискретных времен релаксации (по одному наиболее вероятному от каждой релаксирующей структурной подсистемы), при $\nu = \text{const}$ не может быть представлен в виде линейчатого спектра [4, 13], так как $\tau_i = \text{const}$. Дискретный спектр времен релаксации вырождается в одну линию, соответствующую величине $\tau_i = \tau_{\text{max}_i}$, причем величина этой линии зависит от значения частоты внешнего воздействия. Эта частотная зависимость связана с тем, что рассматриваемые процессы имеют релаксационную природу диссипации энергии внешнего полевого воздействия и с увеличением частоты спектр внутреннего трения смещается в область более высоких температур, а время релаксации при этом уменьшается по экспоненциальному закону, в соответствии с уравнением (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от “чисел Деборы D_N ”, с помощью которых в первом приближении возможно описывать процессы структурной релаксации в стеклообразующих системах, частотно-временное соотношение Деборы D является строго фиксированной инвариантной и универсальной величиной, применение которой возможно ко всем процессам механической релаксации как в расплаве, так и в стекле. Частотно-временное соотношение Деборы показывает, что дискретный спектр времен релаксации всей стеклообразующей системы как спектр из совокупности наиболее вероятных времен релаксации каждой структурной подсистемы входящей в систему, не может быть реализован в виде линейчатого спектра на зависимости $E(\tau)-f(\tau_i)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33272).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reiner M.* // *Phys. Today*. 1964. V. 17. P. 62.
2. *Stevens J.M.* / *J. Non-Cryst. Solids*. 1971. V. 6. P. 307.
3. *Майерс Р.Р.* // Вязкоупругая релаксация в полимерах. М.: Мир, 1974. С. 9–28.
4. *Бартнев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 238 с.
5. *Бартнев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
6. *Ломовской В.А.* // Физика и химия стекла. В печати.
7. *Ломовской В.А.* Методики и устройства для исследований вязкоупругих характеристик стеклянных волокон в динамических режимах. – Деп. в ВИНТИ, 1985. № 5687-85. 35 с.
8. *Ломовской В.А.* // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 291.
9. *Бартнев Г.М., Ломовской В.А.* // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 404.
10. *Ломовской В.А., Бартнев Г.М.* // Там же. 1992. Т. 28. № 4. С. 693.
11. *Бартнев Г.М., Ломовской В.А.* // Там же. 1992. Т. 28. № 3. С. 622.
12. *Бартнев Г.М., Ломовской В.А.* // Там же. 1991. Т. 27. № 12. С. 2635.
13. *Бартнев Г.М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 621.039

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ
В СИСТЕМЕ ВОДОРОД–ТВЕРДЫЙ ГИДРИД
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

© 1999 г. А. В. Бочкарев, Э. П. Магомедбеков, А. Б. Сазонов, С. А. Самойлов

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

Поступила в редакцию 06.11.98 г.

Проведен теоретический анализ равновесия изотопного обмена водорода в системе газ–твердый гидрид интерметаллического соединения (ИМС) для случая, когда атомы водорода способны замещать в решетке вакансии нескольких различных видов. Разработан метод расчета коэффициента разделения и в приближении отсутствия взаимного влияния вакансий проведен теоретический анализ его зависимости от концентрации (давления) водорода в системе и относительного числа вакансий различного типа в решетке ИМС. Установлено, что зависимость коэффициента разделения α_{H-D} от давления газовой фазы при постоянном изотопном составе может служить индикатором того, что в поглощении водорода в данной системе принимают участие вакансии различного типа. Показано, что оценка частот колебаний атомов водорода в решетке интерметаллических соединений на основании нейтронографических данных позволяет получить усредненные эффективные частоты для каждой из позиций, причем полученные таким образом частоты удовлетворительно описывают наблюдаемый изотопный эффект. Сделан вывод, что метод усредненных эффективных частот может быть рекомендован для теоретического анализа изотопного эффекта в системах с гидридами ИМС, для которых имеет место многопозиционное замещение.

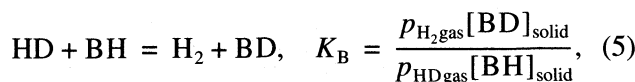
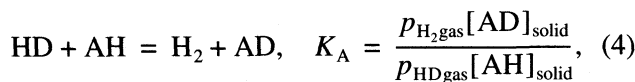
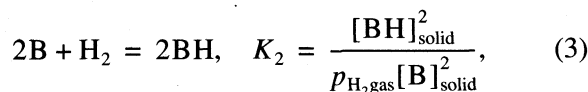
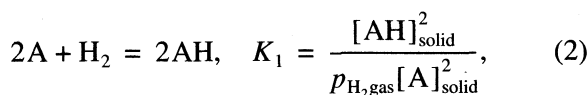
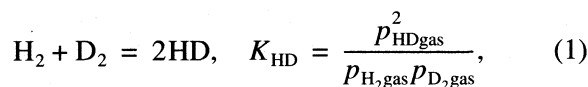
Интерметаллические соединения (ИМС) с решеткой типа $CaNi_5$ способны с высокой скоростью поглощать значительные количества водорода, что привлекло к ним большое внимание как к потенциальным аккумуляторам водорода для водородной энергетики [1]. Кроме того, в системах газообразный водород–ИМС отмечены значительные равновесные коэффициенты разделения изотопов водорода при высокой скорости изотопного обмена [2]. Последнее обстоятельство приводит к тому, что эти ИМС представляют большой теоретический и практический интерес также и для разделения изотопов водорода.

Интерметаллические соединения типа $CaNi_5$ построены весьма сложно, и, в отличие от чистых металлов, атомы водорода в решетках этих ИМС способны одновременно занимать несколько различных позиций [3]. Данное явление (многопозиционное заполнение) вносит новые особенности в изотопный эффект и резко усложняет теоретический анализ коэффициента разделения изотопов водорода.

В настоящей работе предлагается метод расчета коэффициента разделения и, в приближении отсутствия взаимного влияния вакансий, проводится теоретический анализ его зависимости от концентрации (давления) водорода в системе и числа вакансий различного типа в решетке ИМС.

ИЗОТОПНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ
ВОДОРОД–ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ (ИМС)

Рассмотрим интерметаллическое соединение с кристаллической решеткой, содержащей вакансии двух различных типов (обозначим их А и В). Фазовое и изотопное равновесие, устанавливающееся при взаимодействии этого ИМС с газовой смесью изотопов водорода, описывается следующими реакциями:



где $[AH]$ и $[BH]$ – концентрации атомов водорода в соответствующих вакансиях в твердой фазе; $[A]$ и $[B]$ – концентрации свободных вакансий, p_{igas} –

парциальное давление соответствующей изотопной формы водорода в газовой смеси.

Коэффициент разделения изотопов водорода в рассматриваемой системе по определению равен

$$\alpha_{H-D} = \frac{\{[D]/[H]\}_{in\ solid\ phase}}{\{[D]/[H]\}_{in\ gas\ phase}} = \frac{\{x_D/x_H\}_{solid}}{\{x_D/x_H\}_{gas}} = \frac{\{([AD] + [BD])/([AH] + [BH])\}_{in\ solid\ phase}}{\{(2p_{D_2,gas} + p_{HD})/(2p_{H_2,gas} + p_{HD})\}_{in\ gas\ phase}}$$

где x_i обозначает атомную долю изотопа i в соответствующей фазе.

Поскольку твердая фаза является катализатором гомомолекулярного изотопного обмена водорода, в газовой фазе всегда существует равновесие между различными изотопными формами. Принимая, что количество газовой фазы велико по сравнению с количеством водорода в твердой фазе настолько, что общая концентрация водорода и изотопный состав газовой смеси меняются лишь незначительно в ходе взаимодействия с твердой фазой, мы можем рассчитать относительные парциальные давления изотопных форм (H_2 , HD , D_2) на основании уравнения (1). Обозначим общее давление водорода как

$$P_H = p_{H_2,gas} + p_{D_2,gas} + p_{HD,gas} \quad (6)$$

и отношение концентраций изотопных атомов в газовой фазе как $\{x_D/x_H\}_{gas}$ (т.е. если, например, газовая фаза содержит 85% дейтерия и 15% протия, указанное отношение будет равно $85/15 \approx 5.67$). Мы далее имеем

$$\{x_D/x_H\}_{gas} = \frac{2p_{D_2,gas} + p_{HD,gas}}{2p_{H_2,gas} + p_{HD,gas}}$$

и, используя (1) и (6), можем записать систему уравнений

$$\begin{cases} \{x_D/x_H\}_{gas} = \frac{P_H + p_{D_2,gas} - p_{H_2,gas}}{P_H + p_{H_2,gas} - p_{D_2,gas}} \\ K_{HD} = \frac{(P_H - p_{H_2,gas} - p_{D_2,gas})}{p_{H_2,gas} p_{D_2,gas}} \end{cases} \quad (7)$$

(здесь $p_{H_2,gas}$ и $p_{D_2,gas}$ – неизвестные; после решения (7) можно рассчитать $p_{HD,gas}$ по уравнению (6)).

Уравнения (1)–(5) можно решить аналитически, получив общие формулы для $\{x_D/x_H\}_{solid}$ и коэффициента разделения α_{H-D} . Однако полученные формулы слишком громоздки и лишены наглядности, поэтому для анализа зависимости изотопного эффекта от различных факторов следует рассмотреть специальные случаи.

Рассмотрим важный частный случай, когда один из изотопов водорода присутствует в смеси в малой концентрации. Эта ситуация типична поч-

ти для всех работ с использованием трития и для многих экспериментов с использованием дейтерия (например, для исследований изотопного обмена методом лазерной десорбции LAMMA [4]). В этом случае практически весь дейтерий в газовой фазе находится в виде молекул HD . Концентрацией молекул D_2 можно пренебречь, и мы имеем

$$\begin{aligned} \{x_D/x_H\}_{gas} &\approx p_{HD,gas}/2p_{H_2,gas}, \\ [D] &\ll [H], \quad p_{H_2,gas} \approx P_H, \end{aligned}$$

и для эффективного (экспериментально определяемого) коэффициента разделения $\bar{\alpha}$

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_{HD} &= \{2(C_A K_A (K_1 K_2 P_H)^{1/2} + \\ &+ C_A K_A K_1^{1/2} + C_B K_B (K_1 K_2 P_H)^{1/2} + \\ &+ C_B K_B K_2^{1/2})\} / \{C_A (K_1 K_2 P_H)^{1/2} + \\ &+ C_A K_1^{1/2} + C_B (K_1 K_2 P_H)^{1/2} + C_B K_2^{1/2}\}, \end{aligned} \quad (8)$$

где константы K_1 , K_2 , K_A , K_B определены формулами (1)–(5), величины C_A и C_B означают общую концентрацию позиций соответствующего типа¹ в решетке ИМС. Сравним этот результат с результатом для случая, когда в металле присутствуют только вакансии одного типа (например, “А”). Для такого случая

$$\alpha_{HD}^A = 2K_A$$

(и соответственно для “В”). Подставляя этот результат в (8), мы получаем

$$\alpha_{HD} = (\alpha_{HD}^A C_A G + \alpha_{HD}^B C_B F) / (C_A G + C_B F), \quad (9)$$

где

$$G = (K_1 K_2 P_H)^{1/2} + K_1^{1/2} \quad \text{и} \quad F = (K_1 K_2 P_H)^{1/2} + K_2^{1/2}.$$

Из (9) следует, что если $K_1 = K_2$, т.е. вакансии обоих типов имеют равное сродство к водороду, коэффициент разделения выражается как

$$\bar{\alpha}_{HD} = \alpha_{HD}^A C_A / (C_A + C_B) + \alpha_{HD}^B C_B / (C_A + C_B), \quad (10)$$

где $C_A/(C_A + C_B)$ и $C_B/(C_A + C_B)$ – относительные доли соответствующих вакансий в решетке металла или ИМС. В этом случае эффективный коэффициент разделения $\bar{\alpha}_{HD}$ не зависит от общего давления газовой смеси и равен среднему арифметическому “парциальных” коэффициентов разделения α_{HD}^A и α_{HD}^B с учетом относительного

¹ Ввиду однородности по концентрации величины C_A и C_B в уравнениях (2)–(5), (8) и (9) могут быть выражены как в моль/л, так и в более привычном виде – числе позиций соответствующего типа, приходящихся на формульную единицу, или любой другой пропорциональной этому числу величине.

числа соответствующих вакансий. В реальных системах такая ситуация вряд ли возможна – с энергетической точки зрения вакансии различны, относительная роль их в поглощении водорода зависит от давления, и, как следствие, значительная зависимость $\bar{\alpha}_{\text{HD}}$ от давления газовой фазы при постоянном изотопном составе может служить индикатором того, что в поглощении водорода принимают участие вакансии различного типа. Отметим, что выражение (9) переходит в (10) также в пределе высоких давлений водорода в системе (что соответствует чистой β -фазе при высоких давлениях), поскольку при этом оказываются заполненными все возможные вакансии.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА И СТРУКТУРЫ ГИДРИДА ИМС

Теоретическая оценка зависимости коэффициента разделения от давления водорода затрудняется тем обстоятельством, что для ее проведения необходимо знать не только частоты колебаний водорода в вакансиях различного типа, но и разность энергий между минимумами соответствующих потенциальных ям. В то время как первая величина часто известна из спектров неупругого некогерентного рассеяния нейтронов, вторая величина может быть оценена лишь косвенным путем. Однако уравнение (9) позволяет рассчитать коэффициент разделения, если для данного гидрида известны заполнения различных позиций атомами водорода. Такая информация для некоторых гидридов ИМС типа CaNi_5 (LaNi_5 и некоторые его производные) имеется в литературе [5–7].

Экспериментальная зависимость коэффициента разделения от температуры в системе водород– LaNi_5 хорошо описывается моделью трехмерного гармонического осциллятора с единственной частотой (для протия) 1070 см^{-1} [2]. Очевидно, однако, что это – эффективная усредненная частота, поскольку экспериментально в колебательном спектре соответствующего гидрида она не обнаруживается [3]. Кроме того, анализ полученных нами в [2] изотерм сорбции изотопов водорода показывает хотя и незначительную ($\approx 5\%$), но, тем не менее, систематическую зависимость коэффициента разделения от давления газовой фазы.

В работе [5] приведены параметры простейшей модели колебаний атома водорода в α -фазе LaNi_5 . В этой работе предполагается, что в α -фазе заполнены два типа вакансий: октаэдрические $3f$ и тетраэдрические $6t$ (пространственная группа $P6/mmm$), причем заполнение первых втрое превышает заполнение вторых. Вакансии обоих видов несимметричны. В наиболее заселенной вакансии $3f$ атом водорода колеблется с частотами: 460, 968 и 1331 см^{-1} . Отметим, что частоты, рас-

считанные по этой модели, не совпадают с обнаруженными экспериментальными частотами.

Работы [6, 7] посвящены исследованию β -фазы LaNi_5 . В обеих работах показано, что при больших содержаниях водорода в гидридной фазе происходит упорядочивание водородной подрешетки и в результате элементарная ячейка исходного LaNi_5 (принадлежащего к пространственной группе $P6/mmm$) удваивается. В работе [7], посвященной нейтроноструктурному исследованию структуры дейтерида LaNi_5D_x ($x = 5.5\text{--}6.0$), строение дейтерида описывается в терминах пространственной группы $P6_3mc$. Согласно данным этой работы, атомы дейтерия занимают в решетке три типа позиций: тетраэдрические D1(D2) и D3(D4) и октаэдрические D5. В работе [6], выполненной независимо и одновременно с [7], для гидрида также установлена пространственная группа $P6_3mc$, однако расположение атомов водорода в решетке принципиально отличается от приведенного в [7]. Работа [6] является завершающей в серии структурных работ по гидридам ИМС типа LaNi_5 при различных содержаниях водорода, обзор результатов которых приведен в [8]. Согласно [6] и [8], атомы дейтерия в решетке β -фазы гидрида всегда занимают только тетраэдрические позиции. Во всех упомянутых работах приводятся данные по относительной заселенности позиций различного типа.

Модели сил металл–водород, предложенные в [5], позволяют рассчитать частоты колебаний атомов протия и дейтерия в решетке и величину изотопного эффекта. Однако получаемые в соответствии с этими моделями частоты слишком низки и не соответствуют экспериментальным данным по коэффициентам разделения. Для совпадения расчетных и экспериментальных данных необходимо, чтобы атом водорода хотя бы в одной из вакансий колебался со средней частотой 1070 см^{-1} или выше. Отметим, что высокие коэффициенты разделения изотопов водорода в системах типа гидрид ИМС типа $\text{LaNi}_5(\text{тв})\text{--H}_2(\text{D}_2)(\text{газ})$ наблюдались не только нами в [2], но и в работах других авторов (см. обзор данных и библиографию в [9]), что позволяет считать их надежными.

Результаты исследования неупругого некогерентного рассеяния нейтронов в гидриде LaNi_5 [3], наряду с частотами, которые совпадают с предсказанными авторами теоретически, показывают наличие в колебательном спектре как α -, так и β -фазы ряда других колебаний. В связи с этим представляется целесообразным провести независимую, не использующую приближенные модели оценку частот колебаний на основании среднеквадратичных амплитуд, приведенных в [7], и факторов Дебая–Валлера, приведенных в [6, 8].

Среднеквадратичные смещения атомов дейтерия получены в работе [7]. Так как указанные смещения определялись при температуре 276 К ,

Таблица 1. Частоты колебаний (в см⁻¹) атомов водорода и дейтерия в вакансиях кристаллической решетки β-фазы гидрида LaNi₅; рассчитанные на основании данных работы [7]

ω _i	Ni ₄ (т, 1/7)*		La ₂ Ni ₂ (т, 3/7)		La ₂ Ni ₄ (о, 3/7)	
	H	D	H	D	H	D
ω _x	1079	763	1490	1053	1817	1284
ω _y	1079	763	626	442	809	572
ω _z	1551	1097	1406	993	723	511

* В скобках указан тип межузлия (т – тетраэдр, о – октаэдр) и относительная заселенность в расчете на формулу LaNi₅H₇.

вкладом возбужденных состояний можно пренебречь. Тогда в приближении локальных мод для модели гармонического осциллятора имеем [10]

$$\omega = \hbar/2mc \langle x^2 \rangle,$$

где ω – частота колебания в см⁻¹, m – масса изотопа водорода (в данном случае D), ⟨x²⟩ – среднеквадратичное смещение атома в направлении x, c – скорость света. Рассчитанные значения частот колебаний протия в различных межузлиях с учетом того, что ω_H = ω_D√2, представлены в табл. 1. Следует сразу отметить, что высокие частоты, рассчитанные на основании среднеквадратичных амплитуд, не наблюдались в спектрах, полученных методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов, а рассчитанная с использованием этих частот теоретическая зависимость коэффициента разделения от температуры заметно расходится с экспериментальной как по самой величине изотопного эффекта, так и по его изменению с температурой. Таким образом, предложенная в [7] модель структуры гидрида LaNi₅ неспособна объяснить экспериментальные данные по коэффициенту разделения изотопов водорода и его температурной зависимости.

Поэтому нами была рассмотрена альтернативная структура гидридов ИМС типа LaNi₅, предложенная в работах [6] и [8]. К сожалению, в этих работах отсутствуют данные по среднеквадратичным амплитудам колебаний атомов водорода и определены лишь усредненные по направлению

ям величины – факторы Дебая–Валлера. Фактор Дебая–Валлера определяется как [11]

$$B = 8\pi^2(\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle),$$

где ⟨x²⟩, ⟨y²⟩, ⟨z²⟩ – среднеквадратичные амплитуды колебаний атома по осям x, y и z соответственно.

На основании данных по заполнению межузлий и факторам Дебая–Валлера для гидрида составом LaNi₅H_{6.5} (см. табл. 2) мы провели оценку величины коэффициента разделения $\bar{\alpha}_{HD}$ и его температурной зависимости. При этом для каждого межузлия в соответствии с фактором Дебая–Валлера определялась усредненная эффективная частота.

Далее мы использовали соотношение ω_H = ω_D√2 и рассчитывали коэффициент разделения по формуле (9). При этом расчете мы учли, что величина фактора Дебая–Валлера для межузлия 4h (Ni₄) определена с очень низкой точностью (см. табл. 2) и не может рассматриваться даже как оценка этой величины, тем более что соответствующая ей высокая частота не наблюдается в спектре неупругого рассеяния нейтронов. Таким образом, величина частоты колебания атома водорода в межузлии Ni₄ неизвестна, но во всяком случае (согласно данным нейтронных спектров) не может превышать 1400 см⁻¹ (для протия). С другой стороны, учитывая ограниченный объем вакансии Ni₄, эта частота вряд ли может быть меньше 500 см⁻¹. Полагая эту частоту равной 900 см⁻¹, получаем практически полное в пределах ошибок эксперимента (5%) согласие между рассчитанным и экспериментальными коэффициентами разделения для различных температур (см. табл. 3). Отметим, что ввиду незначительного заполнения позиции Ni₄, ошибка в определении частоты колебаний водорода в этой позиции слабо влияет на коэффициент разделения.

Нами также была проведена оценка “эффективной” (усредненной) частоты колебаний атома водорода в гидриде LaNi₅ по формуле

$$\bar{\omega} = \frac{1}{x} \sum_s x_i \omega_i,$$

Таблица 2. Факторы Дебая–Валлера и частоты колебаний атомов водорода и дейтерия в вакансиях кристаллической решетки β-фазы гидрида LaNi₅H_{6.5}, рассчитанные на основании данных работ [6, 8]

Межузлие	θ	B, Å ²	ν, см ⁻¹
4h(Ni ₄)	0.52(6)	0.72(1.2)	2722? (H), 1925? (D)
6m(La ₂ Ni ₂)	1.91(10)	2.31(85)	849 (H), 600 (D)
3f(La ₂ Ni ₄)	0.64(10)	5.75(2.27)	341 (H), 241 (D)
12n(LaNi ₃)	2.14(12)	1.29(14)	1519 (H), 1074 (D)
12o(LaNi ₃)	1.29(15)	1.91(1.45)	1026 (H), 725 (D)

Примечание. В скобках для заполнения (θ) и фактора Дебая–Валлера (B) приведены величины погрешностей.

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментальные коэффициенты разделения изотопов водорода α_{HD} в системе $\text{LaNi}_5\text{H}_x\text{-H}_2(\text{D}_2)$

T, K	α_{HD}	α_{1070}	α
273	1.15	1.14	1.16
253	1.21	1.21	1.24
236	1.27	1.30	1.32
218	1.45	1.41	1.42
195	1.56	1.60	1.60

Обозначения. α_{HD} – экспериментальные данные работы [2], α_{1070} – величина коэффициента разделения, рассчитанная с использованием единственной “эффективной” частоты 1070 см^{-1} , α – величина, рассчитанная по уравнению (9) на основании данных, приведенных в табл. 2.

где суммирование ведется по всем видам вакансий, x_i – число атомов водорода в вакансиях i -го вида, ω_i – средняя частота колебаний атома водорода в i -ой вакансии, x – общее число атомов водорода (сумма по всем вакансиям). Принимая для неопределенной вакансии Ni_4 частоту $\omega_{\text{H}} = 900 \text{ см}^{-1}$, получаем $\bar{\omega} = 1059 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с величиной 1070 см^{-1} , полученной в работе [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что оценка частот колебаний атомов водорода в решетке интерметаллических соединений на основании нейтронографических данных (среднеквадратичных амплитуд и факторов Дебая–Валлера) позволяет получить усредненные эффективные частоты для каждой из позиций, причем полученные таким образом частоты удовлетворительно описывают наблюдаемый изотопный эффект в системе гидрид интерметаллида–газообразный водород. Таким образом, метод усредненных эффективных частот может быть рекомендован для теоретического анализа изотопного эффекта в системах с гидридами интерметаллидов, для которых имеет место многопозиционное заполнение. Более того, показано также, что изотопный эффект в этих системах может быть инструментом изучения структуры гидридов, что является очень ценным, поскольку в сложно построенных гидридах ИМС нейтронографический метод часто не позволяет выбрать одну структуру из нескольких возможных, а при анализе спектра неупругого рассеяния нейтронов возникают трудности с отнесением наблюдаемых частот. В частности, на основании анализа изотопного эффекта установлено, что из предло-

женных в литературе двух альтернативных структур гидрида LaNi_5 предпочтение следует отдать структуре, найденной в работе [6].

Для уточнения полученных результатов, в особенности для выяснения поведения атомов водорода в позициях Ni_4 , необходимо провести дополнительные эксперименты по рассеянию нейтронов. Следует отметить также, что в настоящей работе рассмотрение ведется в гармоническом приближении, что предполагает отсутствие “структурного изотопного эффекта” (различия в относительном заполнении позиций для атомов протия и дейтерия). Структурный изотопный эффект, обнаруженный для гидридов ванадия и некоторых ИМС, будет рассмотрен в следующей публикации.

Данная работа была поддержана Минобразованием 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. Шпильрайн Э.Э., Мальшиенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику / Под ред. В.А. Легасова. М.: Энергоатомиздат, 1984. 264 с.
2. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Шутиков В.В. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2418.
3. Benham M.J., Ross D.K., Lartigue C., Percheron-Guegan A. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1986. V. 147. S. 219.
4. Karas M., Magomedbekov E.P., Sicking G.H. Determination of hydrogen isotope separation factors on a microscopic scale by laser desorption // J. Less-Common Metals. 1990. V. 159. P. 307.
5. Hempelmann R., Richter D., Eckold G. // Ibid. 1984. V. 104. № 1. P. 1.
6. Lartigue C., Percheron-Guegan A., Achard J.C., Soubeyroux J.L. // Ibid. 1985. V. 113. № 1. P. 127–148.
7. Thompson P., Reilly J.J., Corliss L.M. et al. // J. Phys. F: Met. Phys. 1986. V. 16. № 6. P. 675.
8. Melle Collete Lartigue // These presentee pour l'obtention du Diplome de Docteur 3e Cycle. L'Universite Pierre et Marie Curie. Paris, 1979.
9. Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Sicking G.H. Interaction of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and Intermetallic Compounds. Springer Tracts in Modern Physics. V. 132. B.; Heidelberg: Springer, 1996. 163 p.
10. Cyvin S.J. Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes. Oslo; Amsterdam: Elsevier, 1968. 424 p.
11. Нозик Ю.З., Озеров П.П., Хенниг К. Нейтроны и твердое тело. Т. 1. Структурная нейтронография. М.: Атомиздат, 1979. 344 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.4+661.939

СОСТОЯНИЕ АТОМОВ Ar,
ВНЕДРЕННЫХ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ОБЛАСТЯХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ Ni(100) И Ni(110) ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ Ag⁺

© 1999 г. А. М. Панеш, А. Д. Лозовский

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 09.11.98 г.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии установлено, что имплантируемые при низких энергиях (0,2–5,0 кэВ) и малых флюенсах (5×10^{12} – 1×10^{16} ионов Ar⁺/см²) в монокристаллы никеля атомы аргона имеют три различных состояния. Определена энергия активации десорбции этих состояний. Установлена природа этих состояний и ее связь с радиационными повреждениями металла. Найдены зависимости параметров различных состояний от параметров облучения и ориентации облучаемых образцов.

Преимущества низкоэнергетического пучка при исследовании процессов взаимодействия ионов с металлами состоят, в основном, в следующем:

а) отсутствуют каскады при атом-атомных соударениях при торможении в металле частиц такого пучка;

б) малы глубины проникновения (≤ 10 – 20 \AA) [1], и потому можно использовать такой высокочувствительный метод как термодесорбционная масс-спектрометрия (ТДМС) [1];

в) возможно получение прямого ответа на вопрос о существовании больших давлений во включениях благородных газов.

Известно, что состояния внедренных атомов (это нахождение внедренного атома в междоузлиях или нахождение его в вакансиях – ArV, ArV₂ и т.д.) зависят от основных параметров ионного облучения – от энергии и флюенса¹. Исследуя изменение спектров ТДМС в зависимости от этих параметров, можно судить об изменении состояния внедренных атомов в приповерхностном слое облучаемого металла.

При изучении воздействия пучков ионов аргона (Ar⁺) низких энергий (≤ 1 кэВ) на металлы (Ni, Co) в качестве основного был выбран метод ТДМС, что обусловлено следующими обстоятельствами:

1) метод термодесорбции достаточно чувствителен к изменению состояния внедренных атомов газов;

2) сравнительно небольшие изменения в состоянии внедренных атомов, связанные со структурной перестройкой, приводят к их мгновенной десорбции практически без запаздывания, так как они находятся вблизи поверхности;

3) изменение температуры (метод термодесорбции) одновременно позволяет менять состояние матрицы и внедренных атомов, т.е. изучать фазовые превращения [2].

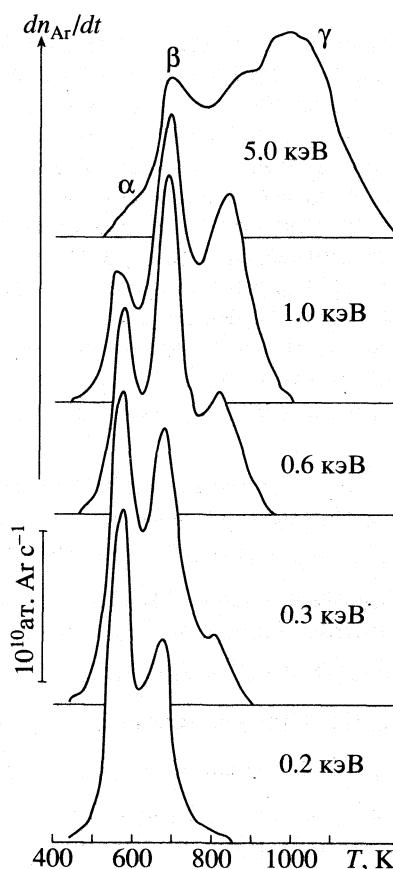


Рис. 1. ТДМС-спектры атомов Ar из Ni(100), облученного ионами Ag⁺ с различными энергиями ($\Phi_{\text{Ag}^+} = 5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T_{\text{обл}} = 300 \text{ K}$).

¹ Флюенс (Φ) – число ионов, падающих на 1 см² поверхности металла.

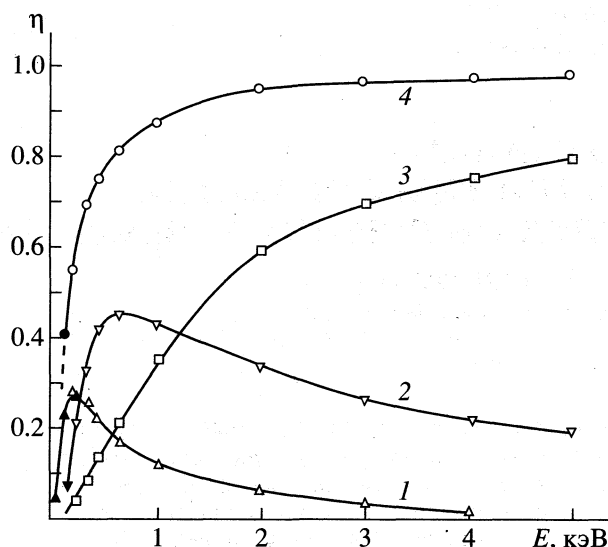


Рис. 2. Зависимости эффективности η захвата атомов Ag поверхностью Ni(100) в состояния α (1), β (2), γ (3) от энергии облучающих ионов Ag^+ ($\Phi_{\text{Ag}^+} = 5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T_{\text{обл}} = 300 \text{ К}$), темные символы – данные работы [4]; $4 - \sum \eta_i = \eta_\alpha + \eta_\beta + \eta_\gamma$

При значительных флюенсах на состояния внедренных атомов существенное влияние оказывает взаимодействие между структурными дефектами облученного вещества (вакансии, примесные атомы, собственные междоузельные атомы и пр.) [3]. Поэтому были исследованы возможные состояния внедренных атомов аргона в приповерхностных слоях ориентированных монокристаллов Ni(100), Ni(110) и Co(111) вначале при малых флюенсах. Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке (остаточное давление в камере $\sim 10^{-10}$ Торр) фирмы "Riber" (Франция). Подготовка чистых поверхностей металлов описано в [3].

На рис. 1 представлены ТДМС-спектры атомов аргона из Ni(100), облученного ионами Ag^+ с энергиями (0.2–5.0) кэВ ($\Phi_{\text{Ag}^+} = 5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T_{\text{обл}} = 300 \text{ К}$, скорость нагрева 20 К/с). Из рисунка видно, что при низких энергиях (≤ 1 кэВ) спектр состоит из трех пиков: α ($T_\alpha^m = 560 \text{ К}$), β ($T_\beta^m = 675 \text{ К}$), γ ($T_\gamma^m = 770 \text{ К}$). При увеличении энергии ионов Ag^+ ($E_{\text{Ag}^+} > 1.0$ кэВ) температуры T_α^m и T_β^m не меняются, а пик γ начинает уширяться, и его ширина растет с ростом энергии облучения. Энергии активации десорбции, рассчитанные по методике, описанной в [4], для пиков α и β составили $(1.17 \pm 0.06) \text{ эВ}$ и $(1.59 \pm 0.07) \text{ эВ}$ соответственно. Резкое уширение пика γ при росте энергии облучения (> 1 кэВ) свидетельствует, в частности, о по-

явлении ряда близких по энергии активации состояний внедренных в никель атомов Ag.

На рис. 2 представлены зависимости эффективности внедрения атомов Ag в состояния α , β , γ от энергии ионов Ag^+ при облучении Ni(100). Эффективность внедрения захвата в какое-либо состояние есть отношение числа внедренных в это состояние атомов к флюенсу облучения. Эффективности внедрения рассчитывались из ТДМС-спектров. Из рис. 2 видно, что эффективность захвата атомов Ag в Ni(100) растет с ростом энергии Ag^+ и приближается к единице при $E_{\text{Ag}^+} \rightarrow 5.0$ кэВ. Наряду с общим ростом количества захваченных атомов при увеличении энергии ионов Ag^+ происходит изменение доли атомов Ag, захваченных в различные состояния. При самых низких энергиях ионов Ag^+ доминирует захват в состояние α , причем максимальная эффективность захвата в α достигается уже при $E_{\text{Ag}^+} = 0.2$ кэВ; при дальнейшем росте энергии ионов Ag^+ количество атомов Ag в этом состоянии резко снижается и стремится к нулю при $E_{\text{Ag}^+} \rightarrow 5.0$ кэВ. Пороговая энергия захвата атомов Ag в Ni(100) в состояние α составила $\approx 50 \text{ эВ}$. Захват атомов Ag в состояние β начинается при $E_{\text{Ag}^+} \approx 0.1$ кэВ. При энергиях ионов Ag^+ , равных 0.5–0.6 кэВ, эффективность захвата атомов Ag в состояние β достигает максимальной величины и снижается при дальнейшем росте энергии ионов. В отличие от захвата в состояния α и β , эффективность захвата атомов Ag в состояние γ монотонно повышается с ростом энергии ионов Ag^+ , и при $E_{\text{Ag}^+} = 5.0$ кэВ захват атомов Ag в это состояние доминирует.

Для понимания природы состояний атомов аргона в металле была предпринята серия экспериментов по облучению ионами Ag^+ монокристаллов никеля другой ориентации: Ni(110). На рис. 3 представлены типичные ТДМС-спектры атомов Ag из Ni(110), облученного ионами Ag^+ различных энергий ($E \leq 0.6$ кэВ, $\Phi_{\text{Ag}^+} = 5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T_{\text{обл}} = 300 \text{ К}$). Видно, что ТДМС-спектр состоит из трех пиков: α , β , γ , как и в случае облучения Ni(100). Температура T_γ^m растет с увеличением энергии ионов Ag^+ .

При сравнении ТДМС-спектров рис. 1 и 3 видно их отличие: интенсивность пика α после облучения Ni(110) значительно ниже, чем в случае облучения Ni(100), тогда как интенсивность пика γ при переходе от Ni(100) к Ni(110) возрастает. Энергия активации десорбции атомов Ag из α -состояния Ni(110) меньше, чем в случае Ni(100) и составляет $(1.05 \pm 0.05) \text{ эВ}$, а для β -пика совпадает с β -пиком для Ni(100).

На рис. 4 представлены сравнительные зависимости эффективности захвата атомов Ar в Ni(100) и Ni(110) от энергии ионов Ag^+ ($\Phi_{Ag^+} = 5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T_{обл} = 300 \text{ К}$) в области (0.2–6.0) кэВ. Из рисунков видно, что суммарная эффективность захвата атомов Ar при облучении Ni(110) выше, чем для случая Ni(100) для всех энергий облучения. Так, для энергии ионов Ag^+ , равной $E = 0.6 \text{ кэВ}$, в γ -состояния захватывается $\approx 40\%$ падающих ионов в случае облучения Ni(110), а при облучении Ni(100) при той же энергии захватывается лишь $\approx 20\%$ падающих ионов. При переходе от облучения Ni(110) к облучению Ni(100) значительно снижается эффективность захвата атомов Ar в состоянии α .

На рис. 5 представлены ТДМС-спектры атомов Ar из Ni после облучения образца Ni(100) ионами Ag^+ ($E_{Ag^+} = 0.6 \text{ кэВ}$, $T_{обл} = 300 \text{ К}$) различными флюенсами. Из рисунка видно, что рост флюенса приводит к появлению в ТДМС спектрах помимо пиков α , β и γ группы плохо разрешимых высокотемпературных пиков δ .

На рис. 6 представлена зависимость числа захваченных атомов Ar от флюенса облучения Ni(100) при различных энергиях (здесь $N_{общ}$ – общее число внедренных атомов, N_γ – число атомов в состоянии γ и $N_{\gamma+\delta}$ – суммарное число атомов в состояниях γ и δ). Из рисунка видно, что после флюенса $\Phi_{Ag^+} = (4-9) \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ концентрация захваченных атомов достигает насыщающей величины, т.е. устанавливается стационарный профиль распределения внедренных атомов.

Итак, имеется две группы экспериментов: зависимость параметров состояний атомов аргона в металле от энергии и флюенса при фиксированных ориентациях и зависимость этих же величин от ориентации кристалла. Рассмотрим вначале зависимости от энергии и флюенса.

Неизменность формы пиков α и β и независимость их температур максимумов в ТДМС-спектрах от параметров ионного пучка свидетельствуют о том, что эти состояния являются поверхностными в том смысле, что десорбция атомов аргона из них происходит по одностороннему Арениусовскому механизму. Очевидно, что лимитирующей стадией выхода атомов Ar в вакуум в этом случае является отрыв атома Ar от поверхности или развал комплекса типа AgV , находящегося в первых (1–2) слоях монокристалла. Столь же очевидно, что пик γ относится к состоянию атомов аргона, внедренных в глубину монокристалла. Об этом свидетельствует рост интенсивности пика γ с ростом энергии ионов Ag^+ .

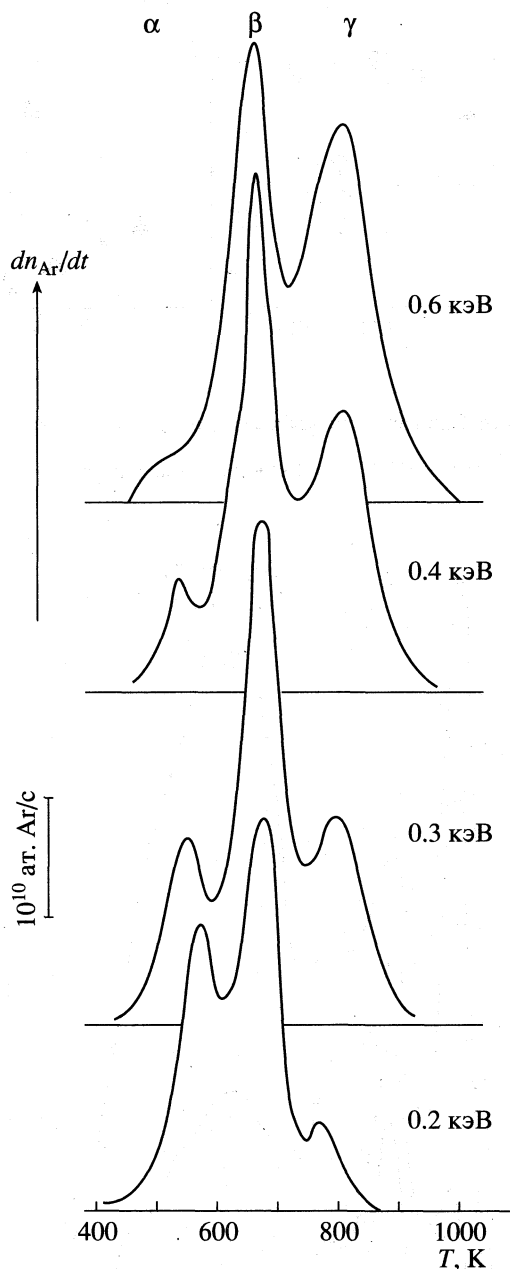


Рис. 3. ТДМС-спектры атомов Ar из Ni(110), предварительно облученного ионами Ag^+ с различными энергиями ($\Phi_{Ag^+} = 5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T_{обл} = 300 \text{ К}$).

Увеличение температуры максимума пика γ (T_γ^m) по мере роста энергии ионов Ag^+ также связано с глубиной внедрения атомов Ar и указывает (наряду с уширением пика) на диффузионный характер процессов, лимитирующих десорбцию атомов аргона в вакуум. По-видимому, указанные процессы связаны с диффузией и развалом комплекса AgV_2 , чья большая подвижность обеспечена наличием в нем двух вакансий. Энергия ми-

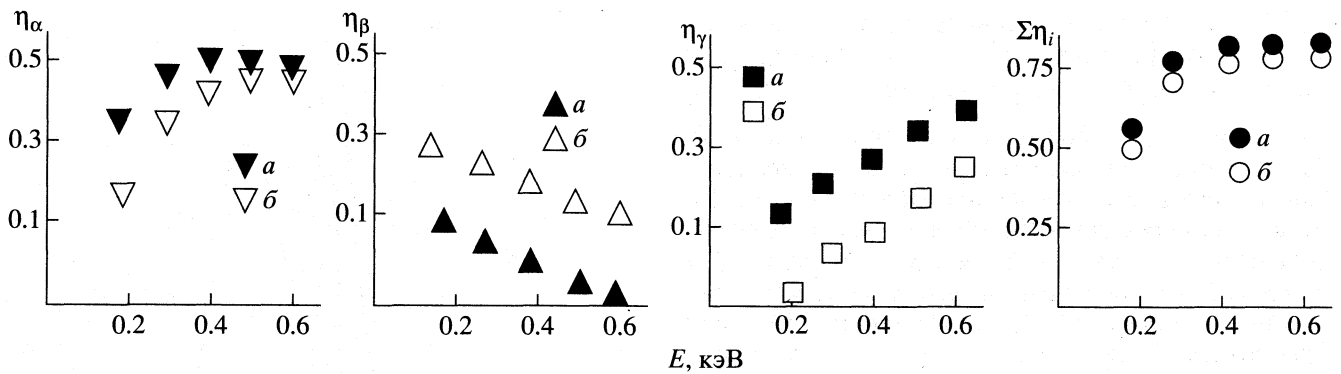


Рис. 4. Зависимости эффективностей захвата атомов Ag в состояния α , β , γ от энергии облучающих ионов Ar^+ ($\Phi_{\text{Ar}^+} = 5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T_{\text{обл}} = 300 \text{ К}$): а – поверхность $\text{Ni}(110)$, б – поверхность $\text{Ni}(100)$.

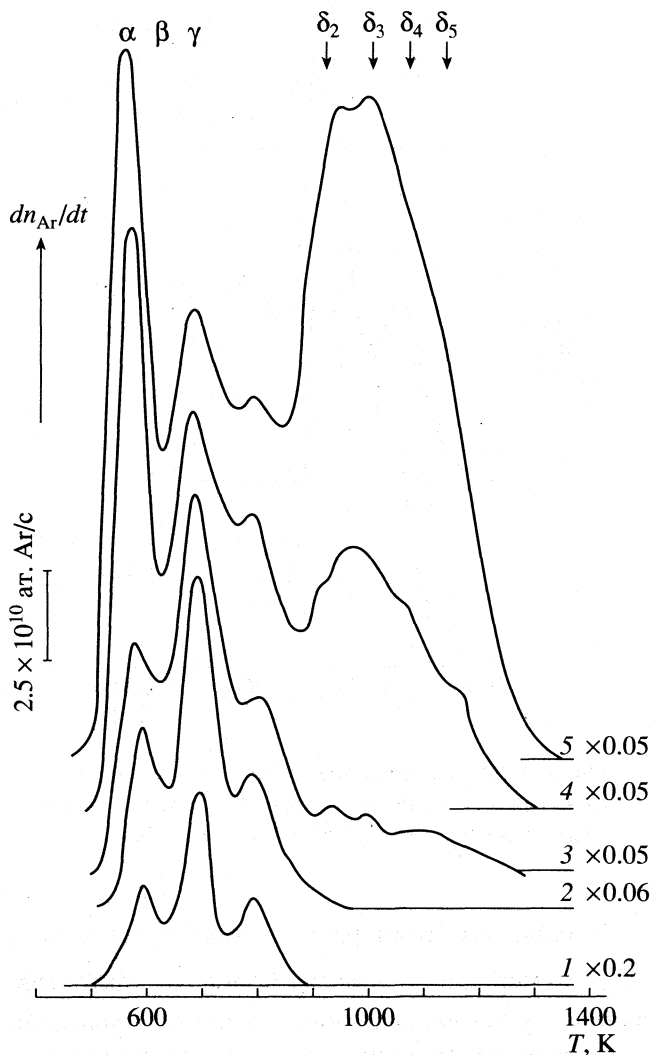


Рис. 5. ТДМС-спектры атомов Ag из $\text{Ni}(100)$, облученного ионами Ar^+ ($E_{\text{Ar}^+} = 0.6 \text{ кэВ}$) с различными флюенсами: 1 – 5×10^{12} , 2 – 5×10^{13} , 3 – 4×10^{14} , 4 – 1×10^{15} , 5 – 1×10^{16} ионов $\text{Ar}^+/\text{см}^2$.

грации комплекса AgV_2 в Ni равна $\approx 1.7 \text{ эВ}$ [5]. Наличие зависимости энергии образования (и миграции) вакансий от расстояния до поверхности [6, 7] приводит к дополнительному уширению пика γ .

Наблюдающийся эффект насыщения – независимость числа имплантированных атомов Ag от флюенса, начиная с некоторого порогового значения ($\Phi_{\text{кр}} = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) – объясняется процессом распыления поверхности: по мере роста флюенса выравниваются скорости имплантации ионов и связанного с ней распыления поверхности и имплантированных атомов в том числе. Экспериментальное распределение (рис. 7) имплантированных атомов Ag по глубине свидетельствует в пользу предложенной интерпретации природы состояний α , β , γ атомов аргона в никеле.

Появление за пиком γ широкого неразрешенного пика в высокотемпературной области спектра ТДМС по мере роста флюенса и энергии ионов Ar^+ связано с возникновением кластеров в зоне радиационного повреждения. Размер, состав и число кластеров зависят от энергии и флюенса облучения, поскольку их возникновение есть следствие каскадов атом-атомных соударений, вызванных имплантируемыми атомами.

Эксперименты показали, что от ориентации кристалла зависят только абсолютное и относительное количества захваченных в различные состояния атомов Ag. Это обстоятельство легко объясняется чисто геометрическими соображениями. Прозрачность первого слоя $\text{Ni}(100)$ составляет 26% и резко возрастает при переходе к $\text{Ni}(110)$. Прозрачность его первого слоя составляет 46%, и этот слой характеризуется наличием открытых каналов, что значительно уменьшает обратное рассеяние пучка ионов Ar^+ и приводит к увеличению абсолютного числа имплантированных атомов.

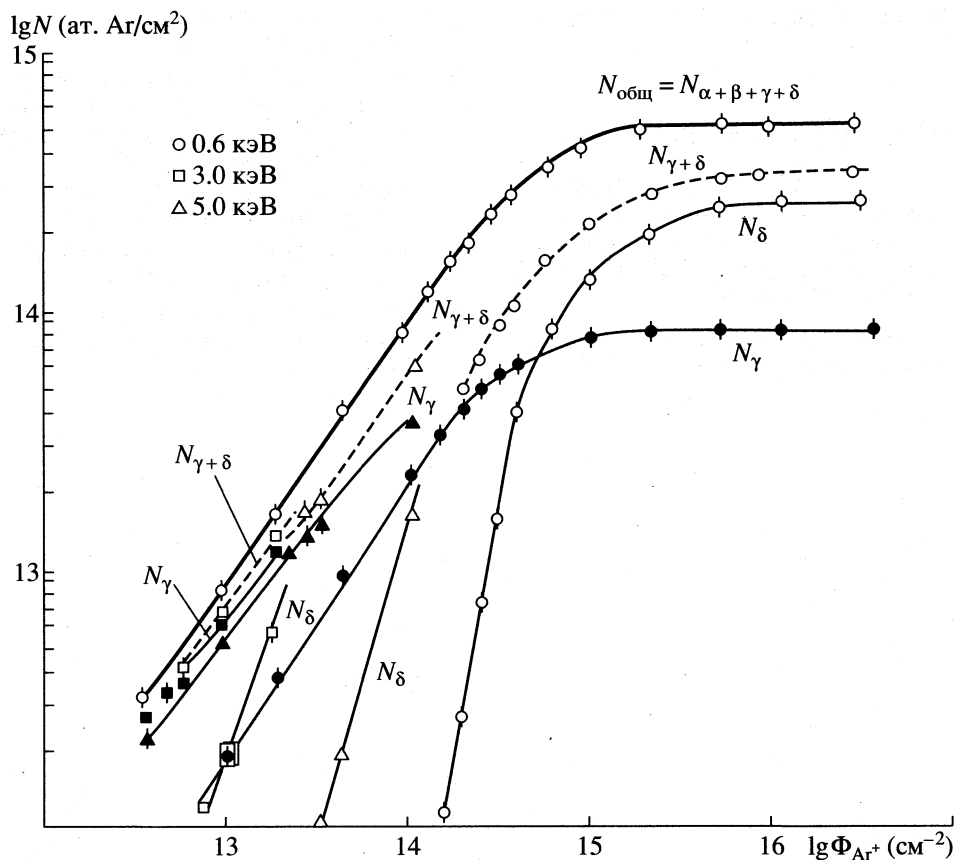


Рис. 6. Зависимости числа атомов Ar, захваченных поверхностью Ni(100), от флюенса облучения при различных энергиях ионов Ar^+ : 1 – 0.6, 2 – 3, 3 – 5 кэВ.

Известно, что растворение аргона (и других благородных газов) в металле энергетически невыгодно. Поэтому естественно, что имплантация аргона зависит пороговым образом от энергии ионов.

Наинижнее по энергии – α -состояние – возникает при энергии ионов $E_{Ar^+} \approx 50$ эВ. Близость этой величины к энергии рождения пары Френкеля в никеле ($E_{\Phi} \approx 40$ эВ) свидетельствует о том, что связанные состояния атомов аргона в металле возникают в результате радиационной перестройки, а не захвата в имеющийся дефект структуры. Очевидно, что пороговое значение энергии рождения пары Френкеля не зависит от ориентации кристалла. Это обстоятельство находит экспериментальное подтверждение в независимости порогового значения энергии ионов, приводящих к возникновению α -состояния. В то же время энергия (температура) распада в вакуум приповерхностного состояния резко зависит от ориентации кристалла. Это подтверждается экспериментально различием температур максимумов α -состояния: для Ni(100) и Ni(110) температура T_{α}^m равна

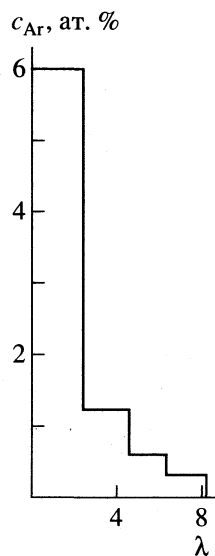


Рис. 7. Профиль распределения (λ – число параметров решетки) концентрации атомов Ar в Ni по глубине после облучения ионами Ar^+ при $T_{обл} = 300$ К ($E_{Ar^+} = 0.6$ кэВ, $\Phi_{Ar^+} = 8 \times 10^{16}$ cm^{-2}).

560 и 590 К, а энергия E_α равна 1.17 и 1.05 эВ соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Д.Б., Волков А.А., Герчиков М.Ю., Панеш А.М. Применение десорбционной масс-спектрометрии для анализа состояния фазовых переходов в системе металл-инертный газ: Препринт № 031-88. М.: МИФИ, 1988. С. 20.
2. Косевич А.М. Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наук. думка, 1981. С. 174-285.
3. Панеш А.М., Лозовский А.Д. // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 4. С. 83.
4. Панеш А.М. Явления на физической поверхности, подвергнутой воздействию ионов низких энергий: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1992. 351 с.
5. Templier C., Desoyer J.C., Garem H., Riviere J.P. // Acta Metal. 1989. V. 37. № 3. P. 933.
6. Девятко Ю.Н., Тонинская О.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 7. С. 1414.
7. Van Veen A., Butters W.Th.M., Van der Kolk G.S., Caspers L.M. // Nucl. Instrum. Meth. 1982. V. 194. P. 485.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 540.1:532.7

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

© 1999 г. В. Е. Петренко, Ю. М. Кесслер, М. Л. Дубова, Ю. П. Пуховский, М. Г. Киселев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 10.11.98 г.

Рассмотрен набор характеристик потенциальных функций взаимодействия $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ в газе, с помощью которых составлен обобщенный безразмерный параметр. Установлено наличие корреляции между ним и высотой второго максимума функции радиального распределения кислород–кислород, получаемой в компьютерном эксперименте (КЭ) при использовании различных потенциальных функций. Предложен метод пошагового преобразования модельных потенциалов, позволяющий аккуратно проследить влияние изменения параметров моделей на результаты КЭ и совместно с характеристиками потенциальных функций их предвидеть. С помощью элементарного расчета спектральных характеристик потенциальной поверхности димера и сопоставления его с литературными данными показано, что в случае фурье-преобразования корреляционных функций свойства объемной воды нивелируют различия между потенциальными функциями настолько, что результаты для них становятся практически одинаковыми.

Данная работа излагает результаты продолжающегося исследования, общие мотивы постановки которого изложены в публикации [1]. В ней было показано, в частности, что по изменению параметров функции потенциальной энергии парного взаимодействия $U(r, \vartheta)$ (r – расстояние, ϑ – символизирует угловые зависимости потенциала) таких, как глубина минимума U_m и асимметрия кривой, можно предсказать изменение высоты первого максимума функции радиального распределения (ФРР) атомов кислорода $g_{\text{OO}}^{\text{max}}$ и коэффициента самодиффузии молекул при переходе от одного модельного потенциала к другому. Мы полагаем, что обнаружение закономерностей такого рода, качественно превосходящих результаты компьютерного эксперимента (КЭ), полезно не только при параметризации функций $U(r, \vartheta)$, но существенно и для лучшего понимания природы описываемых ими явлений в жидкой фазе.

Целью данной работы было обобщенное описание моделей, пригодное одновременно и для простых трехточечных моделей типа SPC, и для значительно более сложных, типа ST2 (мы используем принятые в литературе аббревиатуры для обозначения потенциалов, расшифровка которых приведена в [1, 2]). Поэтому из параметров моделей мы использовали не только заряд на атомах водорода в долях заряда электрона q_{H} и длину связи r_{OH} , но и ввели новую характеристику d – расстояние от атома водорода до центра сосредоточения отрицательного заряда: для моделей типа SPC – $d = r_{\text{OH}}$, типа TIP4P – $d < r_{\text{OH}}$ и типа ST2 – $d > r_{\text{OH}}$. С той же целью обобщения была использована глубина минимума неэлектростатической

составляющей потенциала, U_m^{HO} , так как в ряде моделей молекула воды либо имеет более одного леннард-джонсовского (ЛД) центра взаимодействия, либо близкое действие описывается вообще не потенциалом ЛД, как, например, в потенциалах Маленкова–Полтева (МП) [3] и Дьяконовой–Маленкова (ДМ) [4].

Далее, функция $U(r, \vartheta)$ была охарактеризована положением минимума r_m и его глубиной U_m , r_σ точкой, где $U(r, \vartheta)$ равна нулю, точкой перегиба r_{inf} и r_{int} – точкой пересечения касательной в точке перегиба с осью абсцисс, а также значениями функции U_{inf} в точке перегиба и U_{int} , при $r = r_{\text{int}}$. Асимметрия кривой $U(r, \vartheta)$ учитывалась отрезками l и l_1 , параллельными оси r и проведенными на полуглубине минимума, и отрезком l_{inf} (рис. 1).

Безразмерный параметр L был составлен из этих характеристических величин методом проб и ошибок так, чтобы отражать энергию взаимодействия молекул, степень крутизны отталкивательной ветви на отрезке от r_m до r_σ и поведение функции при $r > r_m$. Он имеет вид

$$L = [U_m^{\text{HO}} q_{\text{H}}^2 / ((U_{\text{int}})^2 (r_m - r_\sigma))] \times (r_{\text{OH}} d / l l_1) [1 / ((r_m / r_\sigma) - 1)] (1/B), \quad (1)$$

где

$$B = U_m (r_{\text{int}} - r_{\text{inf}}) / U_{\text{inf}} l_{\text{inf}}, \quad (2)$$

причем $U_{\text{inf}} / (r_{\text{int}} - r_{\text{inf}}) \equiv \partial U(r, \vartheta) / \partial r |_{r=r_{\text{int}}}$.

Для расчета необходимых величин мы находили функцию $U(r, \vartheta)$ для *транс*-димера (H_2O)₂, минимизированную по расстоянию r и двум углам:

Таблица 1. Результаты минимизации энергии димеров воды в газовой фазе

Модель	SPC	TIP3P	TIPS	SPC2	TIP4P	RWK2	TIPS2	ST2	ST4	BNS
Лит. источник	[5] ¹	[7]	[8]	[9] ²	[7] ³	[11]	[7]	[12]	[13]	[12]
θ , град.	22	27	27	22	46	52.6	46	51.8	–	54.7
γ , град.	0	–	0	0	–	2.56	–	–1.1	–	~0
r_m , Å	2.750	2.740	2.780	2.750	2.750	2.770	2.790	2.852	–	2.760
$-U_m$, ккал/моль	6.610	6.500	5.700	7.170	6.240	5.900 ⁴	6.200	6.839	6.570	6.887
Данные авторов										
θ , град.	21	21	22	23	46	54	47	52	66	55
γ , град.	3	4	4	2	–1	–4	–1	1	0	0
r_m , Å	2.752	2.747	2.779	2.733	2.749	2.827	2.787	2.851	2.833	2.760
$-U_m$, ккал/моль	6.608	6.538	5.739	7.198	6.232	6.257	6.200	6.838	6.431	6.882
Модель (данные авторов)	SRWK2 [14]	МП [3]	ДМ [4]	Эванс [15]	Уолквист [16]	RWK1 ⁵				
θ , град.	91	24	55	–14	21	64				
γ , град.	–8	2	0	57	–4.26	–5				
r_m , Å	2.706	2.750	2.793	2.743	2.808	2.909				
$-U_m$, ккал/моль	5.924	–6.314	–6.343	5.976	7.327	5.041				

¹ В [6] приведено $\theta = 27^\circ$, $r_m = 2.76$ Å, $-U_m = 6.597$ ккал/моль; ² в [10] приведено $r_m = 2.73$ Å, $-U_m = 7.204$ ккал/моль; ³ в [10] приведено $r_m = 2.75$ Å, $-U_m = 6.238$ ккал/моль; ⁴ перерасчет авторами [17] дал $U_m = -6.1$ ккал/моль; ⁵ в [18] приведено $\theta = 67.38^\circ$, $\gamma = 4.01^\circ$, $r_m = 2.791$ Å, $U_m = -6.618$ ккал/моль соответственно.

θ – между осью симметрии молекулы акцептора протона и линией центров O...O, и γ – между вектором OH протона, образующего Н-связь, и этой же линией. Такая минимизация проводилась неоднократно и другими авторами, но в литературе

приводятся только величины углов, r_m и U_m . С нашими результатами сопоставлены в табл. 1. Как видно, совпадение вполне удовлетворительное, несмотря на расчетные трудности минимизации в области глобального минимума потенциальной поверхности, где она довольно плоская. Однако в двух случаях – RWK1 и RWK2 – наблюдаются заметные расхождения, которые мы можем объяснить только типографскими опечатками в значениях параметров моделей, приведенных в [18], на наличие которых указано и в работе [17].

Корреляция между значениями функций радиального распределения O...O во втором максимуме g_{OO}^{2max} и параметром L показана на рис. 2. Полученный результат можно считать достаточно приемлемым, поскольку в случае для U_m , а также семи более простых безразмерных параметров и пяти параметров разной размерности, построенных аналогично L и опробованных в ходе работы, не было обнаружено никакой корреляции с величиной g_{OO}^{2max} . Более того, мы полагаем, что сколько-нибудь существенно улучшить L , оставаясь в рамках парного взаимодействия в газовой фазе, не удастся. Очевидная причина этого заключается в том, что при переносе модели в конденсированную фазу становятся существенными многочастичные взаимодействия. Они заложены, конечно, в самой модели и частично отражены в параметре L , но экстрагировать из модели доста-

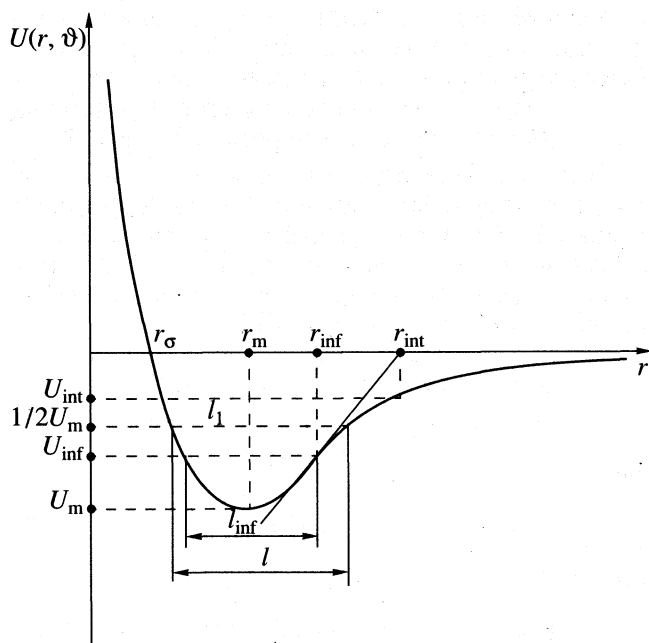


Рис. 1. Характеристики функции $U(r, \theta)$, см. текст.

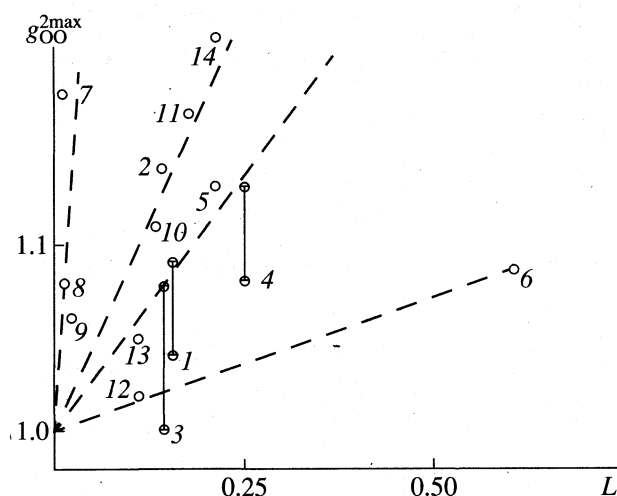


Рис. 2. Корреляция значений g_{OO}^{2max} с безразмерным параметром L , (см. текст): 1 – SPC, 2 – SPC2, 3 – TIP3P, 4 – TIP4P, 5 – TIPS2, 6 – SRWK2, 7 – BNS, 8 – ST2, 9 – ST4, 10 – Эванс, 11 – Уоллквист, 12 – ДМ, 13 – TIPSf (табл. 6), 14 – SPC2 + ЛД (Н...Н) и (Н...О), (наша модель).

точно простым образом более полную информацию, по-видимому, невозможно. Это заключение заслуживает подробной демонстрации. Мы проведем ее в несколько этапов.

Рассмотрим рис. 3. Молекула 3 находится во второй координационной сфере молекулы 1, а молекулы 1 и 2 и 2 и 3 образуют *транс*-димеры в конфигурациях, соответствующих минимизации их энергии для данного модельного потенциала в газе (цепные тримеры в газе энергетически менее выгодны, чем циклические (см., например, работы

[19–21] и ссылки в них), но для нас сейчас это не существенно). Угол $\alpha = \angle НОН + 2\gamma$, конфигурации А, В и С схематически показывают различия моделей и изображают случаи $\gamma < 0$, $\gamma = 0$ и $\gamma > 0$ соответственно (см. табл. 1). При моделировании воды значения $r_{13}^{(газ)}$ и $\alpha^{(газ)}$ изменяются вследствие многочастичных взаимодействий. Легко вычислить изменение $r^{2max} - r_{13}^{(газ)}$ и значение α из уравнения

$$2(r^{1max})^2(1 - \cos \alpha) = (r^{2max})^2, \quad (3)$$

где r^{1max} и r^{2max} (положения 1-го и 2-го максимумов $g_{OO}(r)$) определяются в КЭ методами молекулярной динамики (МД), Монте-Карло (МК) или интегральных уравнений (ИУ) – соответствующие ссылки приведены в табл. 2. Там же приведены отклонения результатов вычисления r^{2max} от экспериментального значения $r_{эксп}^{2max} = 4.50 \text{ \AA}$ [24]. Мы видим, что яркая индивидуальность моделей в газе, проявляющаяся в различии $r_{13}^{(газ)}$ и $\alpha^{(газ)}$ (рис. 3), при переходе к жидкой фазе стирается. Кроме того, отсутствуют корреляции между рядами чисел в каких-либо строках табл. 2, в том числе и с положением первого максимума по отношению к экспериментальному значению $r_{эксп}^{1max} = 2.875 \text{ \AA}$ [24]. Отсутствует и корреляция α с L (график не приводится). Ранее было показано [1], что нет корреляции и r^{1max} с r_m , и дано этому объяснение, исходя из соображений об упаковочном эффекте. Таким образом, влияние ближайших соседей, учет специфики которого не заложен достаточно определенным образом в функцию $U(r, \vartheta)$, ухудшает корреляцию g_{OO}^{2max} с L .

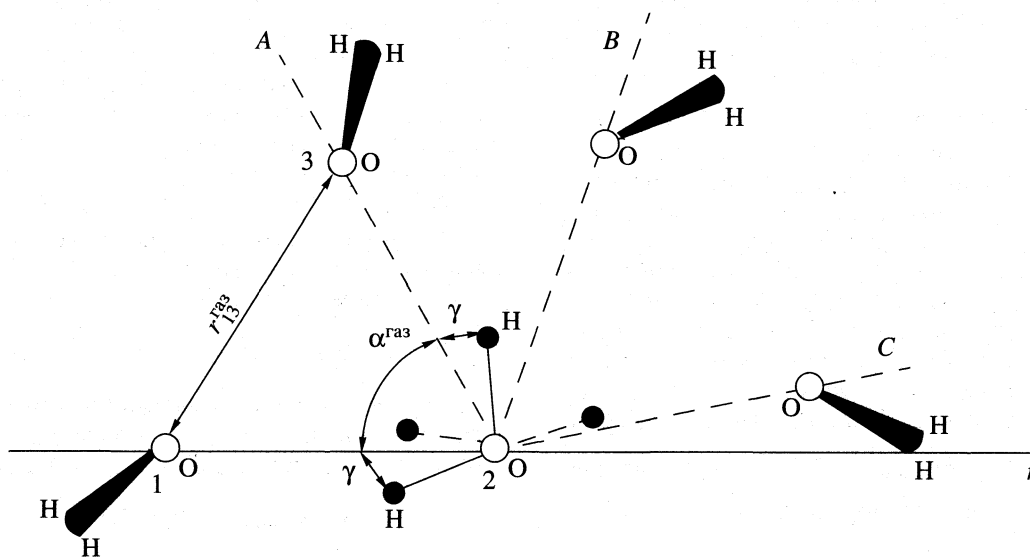


Рис. 3. Схема расположения молекулы (3) во второй координационной сфере в газе для разных потенциалов (см. текст).

Таблица 2. Изменения структуры тримера воды в газе при переносе его в жидкую фазу (см. рис. 3 и текст)

Параметр	ДМ [22]	SRWK2 [14]	Эванс [15]	Уоллквист [16]	RWK1 [18]	TIPS2 [7]	BNS [12]
$(r^{\max}-r_{13}^{\text{газ}}), \text{ \AA}$	1.940	0.723	0.564	0.338	0.227	0.152	0.143
$(r^{\max}-r_{\text{эксп}}^{\max}), \text{ \AA}$	1.900	0.000	1.160	0.000	0.000	0.000	0.150
$\alpha, \text{ град.}$		109.220			107.500	105.850	
$(r^{2\max}-r_{\text{эксп}}^{2\max}), \text{ \AA}$	0.035	-0.115	0.225	-0.065	-0.085	-0.055	0.125
$g_{\text{OO}}^{2\max}$	1.020	1.090	1.110	1.170	1.100	1.130	1.180
Параметр	TIP4P [7]	SPC2 [23]	МП [22]	ST2 [12]	TIP3P [7]	SPC [2]	ST4 [13]
$(r^{\max}-r_{13}^{\text{газ}}), \text{ \AA}$	0.133	0.070	0.001	-0.062	-0.069	-0.076	0.226
$(r^{\max}-r_{\text{эксп}}^{\max}), \text{ \AA}$	-0.080	0.140	0.100	0.150	-0.100	0.080	-0.100
$\alpha, \text{ град}$	106.400	115.050	111.650	109.900	105.85	111.520	101.56
$(r^{2\max}-r_{\text{эксп}}^{2\max}), \text{ \AA}$	-0.115	-0.125	-0.095	-0.035	-0.055	-0.115	-0.035
$g_{\text{OO}}^{2\max}$	1.130	1.140	1.110	1.180	1.060	1.090	1.060

Обозначения: $r^{1\max}$, $r^{2\max}$ и $g_{\text{OO}}^{2\max}$ – результаты МД-эксперимента для данной модели, $r_{\text{эксп}}^{1\max}$ и $r_{\text{эксп}}^{2\max}$ – положения 1-го и 2-го максимумов по данным физического эксперимента [24].

Дополнительно надо принять во внимание еще одно важное обстоятельство. Во многих работах, цитированных в табл. 2, параметризация модельных потенциалов проводилась так, чтобы получить не только совпадающие с экспериментом положения максимумов $g_{\text{OO}}(r)$, но и их высоты, приведенные в работе [24]. Тем самым, в $U(r, \vartheta)$ была невольно заложена дополнительная информация, которую удалось обобщить уравнением (1). Правда, через 11 лет после публикации [24] тот же автор пересмотрел свои результаты и нашел [25], что положения максимумов определены в [24] надежно, тогда как высоты – нет: в [24] приведены значения $g_{\text{OO}}^{1\max} = 3.092$, $g_{\text{OO}}^{2\max} = 1.14$, а в [25] дано исправленное значение $g_{\text{OO}}^{1\max} = 2.3$ и отмечено, что точность определения его высоты не лучше, чем 14%. К счастью, этот факт не затрагивает наши результаты, однако же оставляет открытым важный вопрос о том, какие артефакты в КЭ по свойствам воды вносятся параметризацией потенциала по неверным высотам максимумов ФРР. Что касается их определения в КЭ, то здесь между работами разных авторов с одним и тем же потенциалом тоже наблюдаются значительные расхождения (указаны на рис. 2). В частности, для TIP3P мы нашли (МД) значение $g_{\text{OO}}^{2\max} = 1.06$, тогда как в литературе [7] приведено значение $g_{\text{OO}}^{2\max} \approx 1.00$.

Качество описания жидкой фазы с помощью разных потенциалов можно получить, пользуясь

спектральными данными. *Транс*-димер в газе имеет шесть колебательных мод, отнесение и описание которых даны в [26, 27]. Из них трансляционная мода ν_2 соответствует колебанию вдоль линии центров O...O (ее часто называют растяжением водородной связи), остальные пять – либрационные. Их расчет с применением метода нормальных мод (МНМ) (см. описание метода, например, в [10, 27, 28]) выполнялся неоднократно для ab initio потенциальных поверхностей и, естественно, результаты существенно зависят от приближения; табл. 3 демонстрирует диапазон расхождений, в пределы которого укладываются и другие данные [29, 30]. Не менее естественно, что модельные потенциальные поверхности тоже дают очень широкий спектр значений частот (табл. 3). Отметим, что ни один расчет не дал значения $\nu_2 = 149 \text{ см}^{-1}$, полученного экспериментально в парах низкой плотности [32].

Не прибегая к трудоемким расчетам МНМ, мы можем рассчитать две частоты для *транс*-димера, ν_2 по формуле [33, 34]

$$\nu_2 = (2\pi c)^{-1} (\partial^2 U(r, \vartheta) / \partial r^2)_{r=r_m} M^{-1/2} \quad (4)$$

и ν_3 , соответствующую вращению молекулы-донора протона в своей плоскости вокруг центра атома кислорода, по приближенной формуле [35]

$$\nu_3 = (\beta c)^{-1} (V_0 / 2I_0)^{1/2} \quad (5)$$

Здесь c – скорость света, $M = m_1 m_1 / (m_1 + m_2)$ – приведенная масса, β – апертурный угол в радианах

Таблица 3. Колебательные моды димера воды в газе (см^{-1}) при разных потенциалах, рассчитанные методом нормальных мод

Моды	4-31G[27] (ab initio)	Хартри–Фок [26] (ab initio)	МСУ [31] (ab initio)	SPC2[10]	TIP4P[10]	ST2[26]	BNS[26]
ν_1	185	116	125	196	148	275	316
ν_2	204	161	167	243	236	213	185
ν_3	452	319	334	455	443	640	881
ν_4	81	127	138	52	111	269	337
ν_5	118	105	111	62	135	126	116
ν_6	536	537	583	706	686	653	775

Таблица 4. Расчет колебательных мод димера воды в газе (см^{-1}) по формулам (4)–(6)

Модель	SPC	SPC2	TIP3P	TIPS	TIP4P	RWK2	SRWK2	МП
ν_2	202	237	235	203	219	279*	234	375
ν_3	629	692	498	441	428	759	759	511
ν_t	199	304	221	296	194			167
Модель	ДМ	ST2	ST4	Эванс	BNS	TIPS2	Уоллквист	
ν_2	207	216	219	212	185	218	232	
ν_3	701	471	489	682	524	605	449	
ν_t		187	170	245				

* RWK1: $\nu_2 = 251.3 \text{ см}^{-1}$.

(угол между касательными, проведенными из точки минимума потенциальной ямы к ее стенкам), V_0 – высота потенциального барьера, I_0 – момент инерции ротатора. Кроме того, можно рассчитать частоту торсионных колебаний в конфигурации, когда ось вращения совпадает с осями симметрии обеих молекул, а их атомы водорода обращены в одну и ту же сторону, по формуле [33, 34]

$$\nu_t = (n/2\pi c)(V_0/I)^{1/2}, \quad (6)$$

где приведенный момент инерции $I = I_1 I_2 / (I_1 + I_2)$, n – число минимумов (потенциальных ям) на отрезке $0-2\pi$. Такая конфигурация соответствует возникновению на потенциальной гиперповерхности локальных минимумов и с помощью МНМ расчет соответствующих им колебательных мод невозможен. Результаты приведены в табл. 4. Сопоставление, где возможно, величин ν_2 и ν_3 с литературными данными (табл. 3) показывает корректность нашего расчета.

Экспериментальные данные для воды в области комнатных температур по ИК-, КР-спектрам и спектрам неупругого рассеяния нейтронов (N) приведены в обзорах [36, 37]. По ним и более поздним работам можно считать надежно установленным следующее. Пики поглощения при 200 см^{-1} (ИК, [38]), в области $170-190 \text{ см}^{-1}$ (КР, [39–43]), 175 см^{-1} (N, [36]) и 200 см^{-1} (N, [37]) считаются принадлежащими одной и той же моде ν_2 [36], различия частот связывают с экспериментальными

трудностями в рамках одного метода и с определенными физическими причинами – в случае разных методов (в частности, колебание, активное в ИК, может быть неактивно в КР). В области либрационных колебаний ($\nu > 300 \text{ см}^{-1}$) широкая полоса сильного поглощения имеет максимум при 685 см^{-1} (ИК, [38]), пики поглощения при $450, 550, 720-740$ и 800 см^{-1} (КР, [40, 42]), $454, 527, 590, 597, 766 \text{ см}^{-1}$ (N, [36, 37, 44]). Надежное отнесение либрационных частот колебаний нам неизвестно, но в табл. 3 и 4 им могут соответствовать моды ν_3 и ν_6 . Далее, в спектрах воды наблюдается поглощение при 50 см^{-1} (ИК, [38]) и 60 см^{-1} (Р, [39–43], N, [36, 37]), аналог которого в табл. 3 и 4 отсутствует. Оно относится к колебаниям [36], связанным с изменением угла α (рис. 3).

Спектральные характеристики жидкой фазы получают методом МД с помощью фурье-преобразования (ФП) различных временных автокорреляционных функций (АКФ). Подобрать в литературе достаточный массив сравнимых данных удалось только по ФП АКФ скорости атома кислорода или центра масс молекулы воды, которые в силу малого расстояния между ними дают практически одинаковые результаты. Они приведены в табл. 5. Снова, как и при обсуждении данных табл. 2, мы видим, что жидкая фаза как бы унифицирует потенциальные функции и, как результат, в пределах точности расчетов отсутствуют различия между ними, которые можно было бы ожидать на основании данных табл. 3 и 4.

Таблица 5. Спектральные характеристики воды (см^{-1}), полученные в МД-эксперименте (буква “F” в обозначении модели – учет внутримолекулярных степеней свободы, буква “P” – учет поляризуемости)

SPC-F [45, 46]	SPC2 [47]	TIPS2 [48]	TIP4P [49]	ST2 [50]	CF [51]	CF-F [52]	BJN [53]	MCY [54]	MCY-F [55]	MCY-FP [56]	BNS [57]
50	50	60	53	50	48	50	50	60	63	60	46
200*	200*	200	212	200	212	200	200	190	188	190*	173

* “Плечико”.

По весьма ограниченному количеству литературных данных можно, по-видимому, заключить, что различия моделей проявляются в ФП других АКФ, $C(\omega)$, особенно если они разлагаются на составляющие по осям собственной (молекулярной) системы декартовых координат. Ее начало совмещают с центром масс молекулы, ось Z совпадает с осью симметрии молекулы, ось Y лежит в плоскости молекулы. Так, для АКФ угловой скорости получены пики поглощения: ST2 – $C_x(\omega)$ – 380, $C_y(\omega)$ – 740, $C_z(\omega)$ – 380 и 480 см^{-1} [50]; BNS – 393, 847 и 419 см^{-1} [57], TIP4P – 439, 733 и 491 см^{-1} [58]. Несомненным различием является наличие двух пиков поглощения для $C_z(\omega)$ по модели ST2. Что касается самих чисел, то при неизвестной из оригинальных работ оценке точности расчета (ошибка может достигать +10%), сравнение их было бы некорректным. Возможно, для оценок различий моделей окажутся более пригодными кросскорреляционные функции (ККФ), также при разложении их по координатным осям. Намек на это можно усмотреть в данных единственной известной нам работы такого рода [59], где были рассчитаны ККФ линейной и угловой скоростей для модели SPC2 при -10°C .

Для простых потенциалов функция $U(r, \vartheta)$ зависит от 5 параметров (табл. 6). В более сложных их число значительно больше: 9 – в ST2 и BNS, 14 – в

RWK2, 15 – в RWK1. Чтобы узнать, как они влияют на результаты МД-эксперимента, можно, конечно, вычислить коэффициенты чувствительности [60], но, не говоря уже о том, что это весьма громоздкая процедура, мы при этом получим характеристику данной модели и не будем знать, откуда берется различие между разными моделями. Этот недостаток восполняется способом, который можно назвать методом пошагового преобразования моделей. Его иллюстрирует табл. 6, в которой приведены репрезентативные результаты, достаточные для нужд настоящего сообщения. Как видно из нее, метод заключается в переходе от одной известной модели к другой постепенной заменой одного из параметров модели на другой с таким расчетом, чтобы всегда нашлась пара моделей, отличающаяся по значению только одного параметра. Это позволяет оценивать чувствительность характеристик Y функции $U(r, \vartheta)$ (рис. 1) к параметрам потенциала λ через конечные разности $\Delta Y/\Delta \lambda$, которые мы назовем условными коэффициентами чувствительности (УКЧ). Сопроводив эту процедуру МД-расчетом $g_{OO}(r)$, мы получили довольно наглядную картину, представленную в табл. 6 (в ней использованы литературные данные по $g_{OO}(r)$ для моделей SPC [2], SPC2 [23] и TIPS [8, 61], остальное – наш расчет). Наглядная иллюстрация изменения функции $U(r, \vartheta)$ при переходах дана на рис. 4.

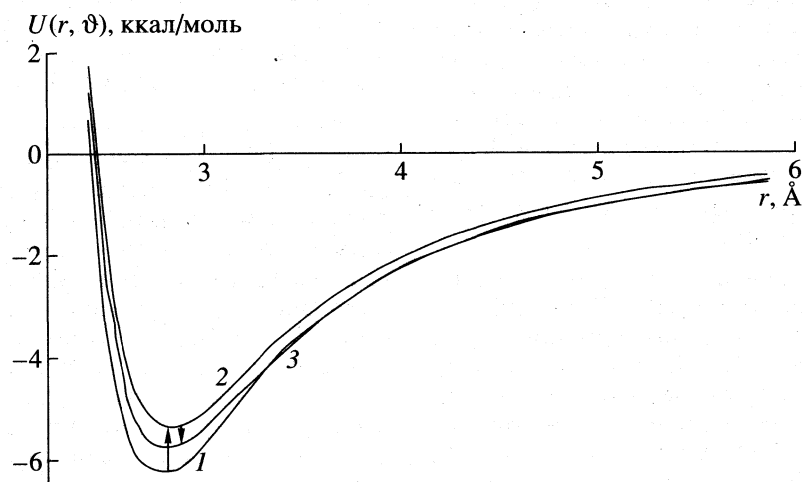


Рис. 4. Иллюстрация к табл. 6 изменений функции $U(r, \vartheta)$ при пошаговом преобразовании моделей: 1 – SPC, 2 – SPCa, 3 – SPCc.

Таблица 6. Иллюстрация к применению метода пошагового преобразования моделей (σ , ε – параметры потенциала ЛД)

Модель	SPC	SPC2	SPCa	SPCb	SPCc	SPCd	SPCe	TIPS	TIPSa	TIP Sb	TIPSc	TIPSc	TIPSe	TIP Sf	TIP3P
$q_H, e $	0.4100	0.4100	0.4100	0.4100	0.4100	0.4000	0.4000	0.4000	0.4170	0.4170	0.4170	0.4000	0.4000	0.4000	0.4170
$r_{OH}, \text{Å}$	1.0000	1.0000	0.9572	1.0000	0.9257	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572
$\angle HON, \text{град.}$	109.47	109.47	109.47	104.52	104.52	104.25	104.52	104.52	104.52	104.52	104.52	104.52	104.52	104.52	104.52
$\varepsilon, \text{кДж/моль}$	0.6502	0.6502	0.6502	0.6502	0.6502	0.6502	0.4979	0.4979	0.4979	0.4979	0.6364	0.6364	0.6364	0.6364	0.6364
$\sigma, \text{Å}$	3.166	3.1660	3.1660	3.1660	3.1660	3.1660	3.1660	3.2150	3.2150	3.1506	3.2150	3.1506	3.2150	3.1506	3.1506
$r^{1max}, \text{Å}$	2.7700	2.7500	-	-	-	-	-	2.7900	-	2.7000	-	-	-	2.9500	2.7200
r_{OO}^{1max}	2.7800	2.9600	-	-	-	-	-	2.4600	-	2.9600	-	-	-	2.9000	2.9700
$r^{2max}, \text{Å}$	4.5800	4.6400	-	-	-	-	-	Нет	-	4.3200	-	-	-	4.5600	4.4000
r_{OO}^{2max}	1.0900	1.1400	-	-	-	-	-	струк-туры	-	≈ 1.08	-	-	-	1.0500	1.0600
Переходы															
$\Delta r_{\sigma}/\Delta\sigma$	SPCe \rightarrow TIPS			TIPSc \rightarrow SPCe			TIPSc \rightarrow TIPS			TIPSc \rightarrow TIPSc			TIP3 \rightarrow TIPSc		
$\Delta r_m/\Delta\sigma$	1.057			0.974			1.037			1.031			1.047		
$2\Delta(U_i/D)/\Delta\sigma$	1.204			1.169			1.196			1.180			1.196		
Переходы	SPC \rightarrow SPC2			SPCd \rightarrow SPCc			TIPS \rightarrow TIPSc			TIPSc \rightarrow TIPSc			TIPSc \rightarrow TIP3P		
$\Delta/\Delta q_H, \text{Å}/ e $	-0.652			6.600			-0.529			-0.529			-0.647		
$\Delta r_m/\Delta q_H, \text{Å}/ e $	-1.377			-1.400			-1.412			-1.353			-1.471		
$\Delta U_m/\Delta q_H, \text{ккал/моль}/ e $	-42.753			-36.748			-38.031			-42.041			-34.812		

Таблица 7. Сравнение истинных (МД) коэффициентов чувствительности внутренней энергии $dU/d\lambda$ и условных $\Delta U_m/\Delta\lambda$ (переходы (табл. 6); U, ϵ – ккал/моль; q_H – ед. заряда электрона; r_{OH}, σ Å)

Модель	$\lambda = q_H$	$\lambda = r_{OH}$	$\lambda = \sigma$	$\lambda = \epsilon$
TIP3P [64]	-12.914	-63.505	17.182	16.864
SPC [64]	-11.450	-62.904	18.650	18.462
SPC [9]	-56.140	-	18.750*	-
SPC2 [9]	-62.620	-	20.310	-
Переходы	SPC \rightarrow SPC2	SPCa \rightarrow SPC	TIP3P \rightarrow TIPSc	TIPSa \rightarrow TIPSc
	-42.753**	-21.262	7.959	10.142

* Наш расчет с использованием ИУ RISM дает значение 2.997 ккал/моль Å.

** См. таблицу 6.

По табл. 6 видно, что на изменения $g_{OO}(r)$ реагируют только УКЧ l и l_1/l , остальные УКЧ ничего не замечают. Далее, УКЧ U_m, r_m и r_σ по углу НОН (в таблице не приведены) на 1–2 порядка меньше, чем их УКЧ по другим параметрам потенциала, тогда как УКЧ l и l_1/l сохраняют как порядок, так и знакопеременность при всех λ . Таким образом, существенно подтверждается роль асимметрии функции $U(r, \vartheta)$, учтенная в выражении для L (уравнение (1)), в формировании второго максимума $g_{OO}(r)$. Отметим здесь еще раз, что отсутствует корреляция g^{2max} с U_m . Так, например, для TIPSc, TIPScb и TIPScc величина U_m составляет 6.39, 7.01 и 5.97 ккал/моль соответственно. Кроме того, не видно корреляции и с энтальпией испарения $\Delta H_{исп}$, получаемой в МД-эксперименте. В частности, в моделях SPC, BNS и MCY величина $\Delta H_{исп} = 9.11$ [2, 62], 9.18 [57], 8.58 ккал/моль [55, 63] и есть второй максимум $g_{OO}(r)$, тогда как для SPCc величина $\Delta H_{исп} = 8.84$ ккал/моль, но второго максимума нет. Для дополнительной проверки этого обстоятельства мы сконструировали модель SPCbc, промежуточную между SPCc и SPCb с параметрами q_H, σ и ϵ как у SPC, но с $r_{OH} = 0.9772$ Å и $\angle NOH = 106.52^\circ$. Для нее $\Delta H_{исп} = 9.56$ ккал/моль, однако в интервале $r = 3.5$ – 6.0 Å значение $g_{OO}(r) < 1$. Не исключено, однако, что для моделей с достаточно низкой $\Delta H_{исп}$ будет появляться второй максимум в области $r \approx 2\sigma$, как это имеет место для простых жидкостей. Проверка этого предположения на модели TIPScg с параметрами q_H, σ и ϵ – как у TIPSc, но $r_{OH} = 0.9772$ Å и $\angle NOH = 106.52^\circ$ показала, что $\Delta H_{исп} = 7.89$ ккал/моль и $r^{2max} = 6.0$ Å при $2\sigma = 6.430$ Å.

С помощью метода пошагового преобразования моделей мы можем также оценивать порядок истинных КЧ (табл. 7). Понятно, что для приближения значений УКЧ к истинным КЧ и задавшись целью оценки УКЧ для некоторой модели, для нее всегда можно сконструировать переходы с достаточно малыми $\Delta\lambda$ и получить очень надежный результат, не прибегая к громоздким расче-

там [60], данные которых не всегда согласуются между собой (табл. 7).

Предварительные расчеты по преобразованию более сложных моделей, например, TIP4P \rightarrow SRWK2, показали, что общие закономерности, отраженные в табл. 6 и 7, сохраняются и здесь. В целом, таким образом, удалось построить некую общую схему, проясняющую причины как сходства, так и отличий в результатах КЭ с разными модельными потенциалами. Помимо этого, получены количественные характеристики чувствительности функции $U(r, \vartheta)$ к параметрам ряда моделей. Совместно с корреляциями $g^{2max}-L$ эти данные существенны для репараметризации существующих и параметризации новых эмпирических (модельных) потенциалов, позволяя отбраковывать наименее годные на стадии, предшествующей проведению КЭ.

Приложение. МД моделирование проводилось в NVT-ансамбле для системы, содержащей 216 молекул воды с периодическими граничными условиями (температура $T = 300$ К) при использовании процедуры SHAKE. Длина прогона составляла 50ps.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33763).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Дубова М.Л. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 439.
2. Zhu S.-B., Singh S., Robinson G.W. // Adv. Chem. Phys. 1993. V. 85. P. 627.
3. Poltev V.I., Grokhilina T.I., Malenkov G.G. // J. Biomol. Struct. and Dynamics. 1984. V. 2. № 2. P. 413.
4. Дьяконова Л.П., Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 5. С. 854.
5. Wallqvist A., Ahlström P., Karlström G. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 4. P. 1649.
6. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // In Intermolecular Forces / Ed. by B. Pullman. Reidel: Dordrecht, 1981. P. 331.

7. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
8. *Jorgensen W.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 2. P. 335.
9. *Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 24. P. 6269.
10. *Tanaka H., Gubbins K.E.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 4. P. 2626.
11. *Reimers J.R., Watts R.O.* // Chem. Phys. 1984. V. 85. № 1. P. 83.
12. *Stillinger F.H., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1545.
13. *Head-Gordon T., Stillinger F.H.* // Ibid. 1993. V. 98. № 4. P. 3313.
14. *Sprink M.* // Ibid. 1991. V. 95. № 9. P. 6762.
15. *Evans M.W.* // J. Mol. Liq. 1986. V. 32. № 3. P. 173.
16. *Wallqvist A., Berne P.J.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 51. P. 13841.
17. *Coker D.F., Watts R.O.* // Ibid. 1987. V. 91. № 10. P. 2513.
18. *Reimers J.R., Watts R.O., Klein M.L.* // Chem. Phys. 1982. V. 64. № 1. P. 95.
19. *Pugliano N., Saykally R.J.* // Science. 1992. V. 257. P. 1937.
20. *Cruzan J.D., Braly L.B., Liu K. et al.* // Ibid. 1996. V. 271. P. 59.
21. *Liu K., Brown M.G., Cruzan J.D. et al.* // Ibid. 1996. V. 271. P. 62.
22. *Бушуев Ю.Г., Железняк Н.И.* // Межвуз. сб. науч. тр. Иваново: ИХНП, 1991. С. 4.
23. *Ahlström P., Wallqvist A., Engström S. et al.* // Mol. Phys. 1989. V. 68. № 3. P. 563.
24. *Soper A.K., Phillips M.G.* // Chem. Phys. 1986. V. 107. № 1. P. 47.
25. *Soper A.K., Bruni F., Ricci M.A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 1. P. 247.
26. *Shipman L.L., Scheraga H.A.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 9. P. 909.
27. *Curtiss L.A., Pople J.A.* // J. Mol. Spectr. 1975. V. 55. № 1. P. 1.
28. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика. М.: ГИФМЛ, 1958. Т. 1. 207 с.
29. *Carravetta V., Clementi E.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 6. P. 2646.
30. *Feller D., Glendening E.D., Kendall R.A. et al.* // Ibid. 1994. V. 100. № 7. P. 4981.
31. *Slanina Z.* // Collection Cze. Chem. Commun. 1980. V. 45. № 12. P. 3417.
32. *Dyke T.R., Mack K.M., Muentner J.S.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 2. P. 498.
33. *Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. М.: Гостехиздат, 1949. Т. 1. С. 80.
34. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 648 с.
35. *Brot C.* The Theory of Dielectric Relaxation / Ed. by M. Davils. London: Chem. Soc., 1985. Ch. 1. P. 23.
36. *Walrafen G.E.* // J. Sol. Chem. 1973. V. 2. P. 159.
37. *Chen S.H., Teixeira J.* // Adv. Chem. Phys. 1986. V. 64. P. 1.
38. *Ohmine I., Tanaka H.* // Chem. Rev. 1993. P. 2545.
39. *Mizoguchi K., Hori Y., Tominaga Y.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 3. P. 1961.
40. *Walrafen G.E., Hokmabadi M.S., Yang W.-H.* // Ibid. 1988. V. 88. № 7. P. 4555.
41. *Walrafen G.E.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 6. P. 2237.
42. *Benassi P., Mazzacurati V., Nardone M. et al.* // Mol. Phys. 1987. V. 62. № 6. P. 1467.
43. *Castner E.W., Chang Y.J., Chu Y.C. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 2. P. 653.
44. *Toukan K., Ricci M.A., Chen S.-H. et al.* // Phys. Rev. 1988. V. 37. A. № 7. P. 2580.
45. *Marti J., Guàrdia E., Padró J.A.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 12. P. 10883.
46. *Guàrdia E., Padró J.A.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 15. P. 6049.
47. *Heyes D.M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 20. P. 3039.
48. *Saito S., Ohmine I.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 9. P. 3566.
49. *Bertolini D., Grigolini P., Tani A.* // Ibid. 1989. V. 91. № 2. P. 1191.
50. *Szász G.I., Heinzinger K.* // Ibid. 1983. V. 79. № 7. P. 3467.
51. *Townsend R.M., Rice S.A.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 94. № 3. P. 2207.
52. *Ullo J.J.* // Phys. Rev. 1987. V. 36 A. № 2. P. 816.
53. *Pálinkàs G., Bakó I., Heinzinger K. et al.* // Mol. Phys. 1991. V. 73. № 4. P. 897.
54. *Impey R.W., Madden P.A., McDonald I.R.* // Ibid. 1982. V. 46. № 3. P. 513.
55. *Lie G.C., Clementi E.* // Phys. Rev. 1986. V. 33 A. № 4. P. 2679.
56. *Corongiu G.* // Int. J. Quant. Chem. 1992. V. 42. № 5. P. 1209.
57. *Rahman A., Stillinger F.H.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 7. P. 3336.
58. *Kovacs H., Laasonen K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 15. P. 5596.
59. *Svishchev I.M., Kusalik P.G.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 215. № 6. P. 596.
60. *Петренко В.Е., Кесслер Ю.М., Дубова М.Л.* // Журн. физ. химии. 1998. Т.72. № 8. С. 1374.
61. *Provost M., van Belle D., Lippens G. et al.* // Mol. Phys. 1990. V. 71. № 3. P. 587.
62. *Van Belle D., Froeyen M., Lippens G. et al.* // Ibid. 1992. V. 77. № 2. P. 239.
63. *Lie G.C., Clementi E., Yoshimine M.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 6. P. 2314.
64. *Zhu S.-B., Wong C.F.* // Ibid. 1993. V. 98. № 11. P. 8892.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

УТОЧНЕНИЕ ТОРСИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ H_2S_2

© 1999 г. П. А. Л. Бачи-Том, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев

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

Поступила в редакцию 10.11.98 г.

Впервые получена r_e -структура для молекул H_2S_2 , хорошо согласующаяся с известными вращательными постоянными ряда торсионных уровней. Введены релаксационные поправки к r_e -структуре при изменении двугранного угла ϕ и получена зависимость $F(\phi)$ в нежестком приближении. Получен достаточно точный вид потенциала $V(\theta)$, хорошо воспроизводящий как вращательные постоянные, так и торсионные уровни энергии.

Органические соединения, содержащие S–S-связь, играют важную роль в биохимии протеинов, энзимов и антибиотиков [1, 2]. Как и пероксид водорода, H_2S_2 – одна из самых простых молекул, обладающих внутренним вращением вокруг S–S-связи. Молекула H_2S_2 также не является плоской, двугранный угол $\phi(HS-SH) \cong 90^\circ$. Хотя обе молекулы близки по строению, по физико-химическому поведению и спектроскопически они довольно разные. Как видно из работ [3–7], в молекуле H_2O_2 *транс*-барьер составляет 387 см^{-1} , тогда как соответствующий *цис*-барьер $\sim 2550\text{ см}^{-1}$. У молекулы H_2S_2 *цис*- и *транс*-барьеры существенно другие: ~ 2000 и $\sim 2800\text{ см}^{-1}$ [8–10] соответственно.

Молекула H_2S_2 в газовой фазе была предметом многих спектроскопических исследований с высоким разрешением [8–16]. В результате была определена r_s -структура, а авторы [16], используя данные для разных изотопических производных дисульфана, оценили так называемую “парциальную” r_e -структуру. Теоретические исследования дисульфана вызвали серьезную дискуссию в связи с оценкой геометрических параметров этой

молекулы [17–30] (табл. 1). Основные эмпирические исследования торсионного потенциала молекул типа X_2Y_2 рассматривались в работах [27, 35–37]. Равновесная структура молекулы H_2S_2 пока точно не определена, кроме того, имеются большие противоречия в оценках *цис*- и *транс*-барьеров.

В наших работах [6, 7] была решена задача уточнения потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) для молекул H_2O_2 и D_2O_2 . Удалось впервые найти r_e -структуру, учесть релаксационные эффекты структуры в зависимости от торсионного угла ϕ , найти такой торсионный потенциал, который одновременно хорошо описывает и вращательные постоянные и торсионные уровни, хотя и остаются еще нерешенными некоторые тонкие проблемы, связанные с так называемым “*цис*-расщеплением”.

Предложенный нами прием вычисления r_e -структуры [6] был использован в настоящей работе для молекулы дисульфана, поскольку для H_2S_2 известны вращательные постоянные $A, B, C = \Phi(n, \tau)$ для некоторых торсионных уровней (табл. 2). Это позволило вычислить равновесные

Таблица 1. Структурные параметры молекулы H_2S_2 по данным КМ-расчетов

Параметр	SCF-MO(DZ+P) [29]	3-21G* [25]	SCF (CI-SD) [30]	SCF (MP3) [31, 32]	HF/6-31G** и (6-31G**) [18, 25]	МВРТ(2)/DZP [22]	MP2/6-311+G** [21]	4-31 STO [23, 24]	cc-pVTZ (MP4) [27]
$r_{SS}, \text{Å}$	2.081	2.063	2.067 (2.074)	2.089 (2.0945)	2.064 (2.066)	2.076	2.0832	2.055	2.0825 (2.0807)
$r_{SH}, \text{Å}$	1.356	1.336	1.331 (1.337)	1.3324 (1.3497)	1.328	1.339	1.3366	1.3270	1.3444 (1.3436)
$\alpha, \text{град}$	98.3	98.9	98.2 (98.4)	97.95 (98.13)	99.0	98.1	98.05	91.33	97.71 (97.73)
$\phi, \text{град}$	91.7	90.3	89.7	90.45 (91.18)	89.9	90.1	90.893	90.60	90.55 (90.56)

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные вращательные постоянные H₂S₂ (см⁻¹) для различных уровней крутильного колебания [14]

<i>n</i>	τ	$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{расч}}$	A^*	$B_{\text{эксп}}$	$B_{\text{расч}}$	B^*	$C_{\text{эксп}}$	$C_{\text{расч}}$	C^*
0	1, 2	4.898661	4.900721	4.89866	0.232509	0.232444	0.232507	0.232417	0.2327494	0.232413
0	3, 4	—	—	4.89866	—	—	0.232507	—	—	0.232413
1	1, 2	4.871304	4.867253	4.87130	0.231581	0.231581	0.231587	0.231215	0.2311028	0.231229
1	3, 4	—	—	4.87130	—	—	0.231587	—	—	0.231229
2	1, 2	4.849766	4.850192	4.84977	0.230727	0.230721	0.230720	0.230018	0.230070	0.229997
2	3, 4	4.849642	4.850196	4.84966	0.230725	0.230721	0.230719	0.2300181	0.230070	0.230003
3	1, 2	4.829449	4.829894	4.82945	0.229904	0.2299734	0.229907	0.2287276	0.228728	0.228734
3	3, 4	4.829319	4.829968	4.82932	0.2298987	0.2299497	0.229901	0.2287533	0.228720	0.228759

Примечание. Постоянные A^* , B^* , C^* рассчитаны в настоящей работе по уравнению $Y_n^r = a + bx + cx^2 + dx^3$, где x — экспериментальные уровни, приведенные в табл. 7.

Таблица 3. Структурные параметры молекулы H₂S₂ по данным экспериментальных исследований

Параметр	[8]	[12]	[11]	[13, 16]	[14]	Данная работа
r_{SS} , Å	2.055	2.055	2.058	2.0564	2.0516	2.0564 (1)
r_{SH} , Å	1.327	1.327	1.345	1.3421	1.3421	1.3418 (2)
α , град	91.3	91.3	98.1	97.88	100.42	97.91 (5)
ϕ , град	90.4	90.75	90.8	90.34	88.68	90.40 (10)*

* Из кривых рис. 1 $\phi = 89.17$ град.

вращательные постоянные A_e , B_e и C_e , соответствующие минимуму потенциальной кривой. Затем они были использованы для оптимизации r_e -геометрических параметров по вращательным постоянным через производные от моментов инерции (табл. 3, 4).

Далее был произведен расчет приведенных моментов инерции в двух приближениях: 1) “жесткого волчка” (геометрия не изменяется при изменении угла) и 2) “нежесткого волчка” (эта зависимость учитывается). В первом приближении получилась слабая зависимость $F(\phi)$, однако, теоретические расчеты (табл. 5) [21, 25, 27, 33, 34], показывают, что изменение геометрии в зависимости от ϕ значительны. Принимая во внимание многочисленные квантово-механические (КМ) расчеты, можно увидеть, что хотя сами геометрические параметры в разных базисах заметно различаются, разности их в точках *цис*, *транс* и *гош* остаются примерно постоянными (табл. 5). Используя их усредненные значения и результаты работы [21], в который были сделаны КМ-расчеты для других углов ϕ , мы построили соответствующие графики зависимости $F(\phi)$ (рис. 1) во втором приближении (табл. 6). Решение торсионной задачи внутреннего вращения (ВВ) представлено

в виде ряда Фурье:

$$V(\theta) = \frac{1}{2} \sum V_n (1 - \cos n\theta), \quad (1)$$

$$F(\theta) = F_0 + \sum F_n \cos n\theta, \quad (2)$$

где $\theta = \pi - \phi$. Значения F_n приведены ниже ($F_{\text{min}} = 19.6414$):

<i>n</i>	0	1	2	3	4	5	6
F_n	19.5494	-0.2005	-0.0778	0.0082	0.0196	-0.0057	0.0013

Начальное значение $\theta = 0^\circ$ принято для *транс*-формы [6, 7]. Поскольку зависимость $F(\phi)$, а следовательно, и $F(\theta)$, теперь найдена, и уровни энергии известны [9], задача ВВ может быть решена. Торсионный потенциал молекулы H₂S₂ в работах [9, 10, 27] рассчитывали по уравнению

$$V(\phi) = V_0^* + \sum V_n^* \cos n\phi, \quad (3)$$

Таблица 4. Расчет вращательных и постоянных H₂S₂ (см⁻¹) по структурным параметрам (I) и экспериментальным кривым (II)

Расчет	A_e	B_e	C_e
I	4.916171	0.232977	0.232972
II (табл. 2)	4.916084 (140)	0.2329787 (2)	0.232969 (4)

Таблица 5. Сводка геометрических параметров (Å, град) H₂S₂ по данным квантово-механических расчетов

Методы	Параметр	<i>гош</i>	<i>цис</i>	Δ_1	<i>транс</i>	Δ_2
CC-PVQZ [25]	r_{SS}	2.0670	2.1232	(0.0562)	2.1120	(0.045)
	r_{SH}	1.343	1.3387	(-0.0043)	1.3399	(-0.0031)
	α	97.98	96.12	(-1.86)	92.78	(-5.2)
	φ	90.66	0	(90.66)	180	(89.34)
CC-PVTZ [25]	r_{SS}	2.0825	2.1383	(0.0558)	2.1274	(0.0449)
	r_{SH}	1.3444	1.3402	(-0.0042)	1.3414	(-0.0030)
	α	97.71	95.86	(-1.85)	92.58	(-5.13)
	φ	90.55	0	(90.55)	180	(89.04)
CC-PVDZ [25]	r_{SS}	2.1102	2.1675	(0.0555)	2.1573	(0.0471)
	r_{SH}	1.3571	1.3529	(-0.0042)	1.3536	(-0.0035)
	α	97.45	95.97	(-1.48)	92.48	(-4.97)
	φ	90.50	0	(90.50)	180	(89.10)
MP2/6-311 ++ G** [21]	r_{SS}	2.08316	2.13679	(0.0536)	2.1259	(0.04274)
	r_{SH}	1.3366	1.33353	(-0.0032)	1.3338	(0.00279)
	α	98.061	96.387	(-1.674)	92.780	(-5.28)
	φ	90.893	0	(90.89)	180	(89.11)
SCF(6-31G**) [33]	r_{SS}	2.064	2.111	(0.047)	2.102	(0.038)
	r_{SH}	1.330	1.327	(-0.003)	1.327	(-0.003)
	α	99.14	98.20	(-0.94)	94.63	(-4.51)
	φ	89.84	0	(89.84)	180	(180)
SCF + CI-SD [30]	r_{SS}	2.067	2.118	(0.051)	2.106	(0.039)
	r_{SH}	1.331	1.329	(0.002)	1.329	(-0.002)
	α	98.2	97.3	(-0.9)	94.3	(-3.9)
	φ	89.7	0	(89.7)	180	(90.3)
4-31G DF [34]	r_{SS}	2.073	2.125	(0.052)	2.116	(0.043)
	r_{SH}	1.334	1.329	(-0.005)	1.330	(-0.004)
	α	98.4	97	(-1.4)	92.3	(-6.1)
	φ	90.1	0	(90.1)	180	(89.9)
Принято	r_{SS}			(0.0544)		(0.0439)
	r_{SH}			(-0.0042)		(-0.0032)
	α			(-1.69)		(-5.43)
Расчет	r_{SS}	2.0564(1)	2.1108		2.10031	
	r_{SH}	1.3418(2)	1.33763		1.33857	
	α	97.910(5)	96.214		92.483	
	φ	90.40(10)	0		180	

Обозначения: Δ_1 и Δ_2 – разности структурных параметров *цис-гош*- и *транс-гош*-конформаций соответственно.

коэффициенты которого приведены ниже:

n	0	1	2	3	4
V_n^* [9]	811	274(5)	1219(5)	129(12)	–
V_n^* [10]	767	283.07	1210.1	159.9	–
V_n^* [27]	769	287.5	1166.9	85.2	-13.6

соответственно). Уже первое приближение потенциала показывает, что экспериментальные уровни хорошо воспроизводятся (табл. 7), если в расчете [38], исключить две сингулярные точки и использовать первые пять коэффициентов (при $\theta_{\min} = 90.83^\circ$, $\varphi_{\min} = 89.17^\circ$)

n	1	2	3	4	5
V_n	426(1)	-2401(2)	93(1)	22(5)	-59(2)

($\varphi_{\min} = 90^\circ$ [9], 87.7° [10] и 90.66° [27], $V_{\text{транс}} = 2037$ (12), 1983 (4) и 1957, $V_{\text{цис}} = 2843$ (9), 2870 (6) и 2712

($V_{\text{транс}} = 2171$ (10), $V_{\text{цис}} = 2632$ (15)). Таким образом, мы получили потенциал, который соответст-

Таблица 6. Релаксация структурных параметров H₂S₂

φ, град	θ, град	r _{SS} , Å	r _{SH} , Å	α, град	F(θ)	
					I	II
0	180	2.1108	1.3374	96.173	19.7703	19.6906
30	150	2.1025	1.3398	96.730	19.7517	19.6681
60	120	2.0672	1.3414	97.723	19.7033	19.6910
90.40	89.60	2.0564	1.3418	97.910	19.6414	19.6414
120	60	2.0695	1.3400	96.068	19.5867	19.46849
150	150	2.0897	1.3390	93.7628	19.5495	19.33197
180	0	2.1003	1.3374	92.442	19.5366	19.29453

Примечание. Зависимость F(θ) рассчитывали в приближении жесткого (I) и нежесткого (II) волчков.

Таблица 7. Сравнение вычисленных по (1) и экспериментальных торсионных уровней H₂S₂ (см⁻¹)

n	τ	V _s	V _p	Δv
0	1.2	0.00	0.00	—
0	3.4	0.00	0.000002	2.23 × 10 ⁻⁶
1	1.2	417.48	417.48	0.00
1	3.4	417.48	417.48	0.00
2	1.2	808.02	808.02	0.00
2	3.4	808.03	808.03	0.00
3	1.2	1171.47	1171.48	0.066
3	3.4	1174.78	1171.71	-0.067

Примечание. При n = 0 энергия принята равной 216.0, получено 215.89 см⁻¹.

Таблица 8. Структурные параметры H₂S₂ вблизи минимума

Параметр	r _e [*]	r _e [16]	r _z [31]	CC-PVQZ [27]	MP-2/CC-PVTZ [27]
r _{SS} , Å	2.0564	2.0564	2.061(2)	2.0670	2.0654
r _{SH} , Å	1.3418	1.3421	1.3421(5)	1.3430	1.3394
α, град	97.91	97.88	97.51(5)	97.98	97.80
φ, град	90.40	90.34	90.76(6)	90.66	90.63

* Данная работа.

вует современному виду ПФВВ (1), уровням энергии и вращательным постоянным, измеренным с большой точностью [14]¹.

Полученная нами r_e-структура оказалась близкой к “частично” равновесной [16] и к “r_z-структуре”, вычисленной в [31]. Все эти “экспериментальные комбинации” структурных параметров весьма близки к параметрам равновесной структуры, вычисленным методами CC-PVQZ и MP-2/CC-PVTZ (табл. 8). Однако следует заметить, что хотя оптимальный тип базиса оказался тем же, что и для H₂O₂, согласие “экспериментальных” величин с КМ-рассчитанным для H₂S₂ в целом несколько хуже, чем для молекулы H₂O₂ [6].

Интересно отметить, что релаксационные поправки для H₂S₂ также практически не зависят от базиса (табл. 5), как и для молекулы H₂O₂. Этот факт может оказаться важным обстоятельством, облегчающим вычисление торсионных потенциалов реальных молекул, если он подтвердится и для других молекул.

¹ При сравнении уравнений (1) и (3) и учитывая, что θ = π - φ, получаем V₀^{*} = 1/2 ∑ V_n, V₁^{*} = V₁/2, V₂^{*} = V₂/2, V₃^{*} = V₃/2, ...

Наконец, полученный вид потенциала V(θ) (рис. 2) хорошо описывает экспериментальные уровни, учитывает внутреннюю корреляцию между гармониками (поскольку в расчете учтены сингулярные точки) и учитывает в нежестком приближении кинематические изменения приведенного момента F(θ).

Таким образом, вычислительный прием, предложенный нами [6] для определения и уточнения

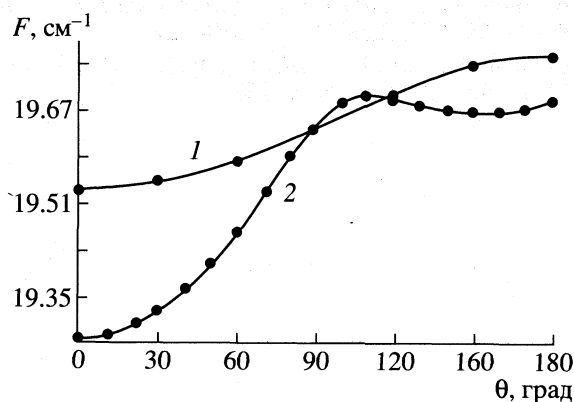


Рис. 1. Зависимости F(θ) для молекулы H₂S₂ в приближении жесткого (1) и нежесткого (2) волчков.

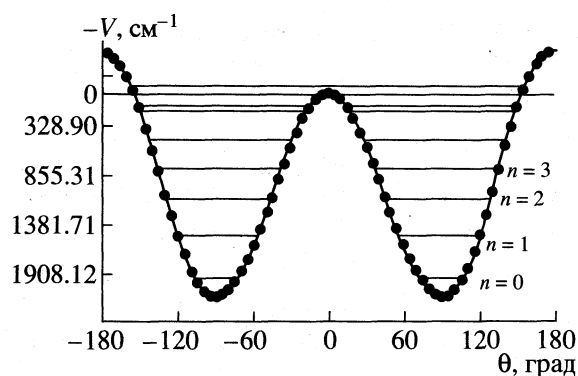


Рис. 2. Кривая ПФВВ молекулы H_2S_2 как функция угла θ .

ПФВВ для молекул типа X_2Y_2 , оказался успешным и для молекулы H_2S_2 .

Авторы благодарят В.С. Иориша за обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pericou-Cayere M., Gelize M., Dargelos A.* // Chem. Phys. 1997. V. 214. P. 81.
2. *Watson J.D.* Molecular Biology of the gene. Inc. N.Y.: Benjamin W.A., 1965.
3. *Hunt R.H., Leacock R.A., Peters C.W., Hecht K.T.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 1931.
4. *Koput J.* // J. Mol. Spectr. 1986. V. 115. P. 438.
5. *Flaud J.M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C., Carli B.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 1504.
6. *Тюлин В.И., Бачи-Том П.А.Л., Матвеев В.К.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 2. С. 75.
7. *Бачи-Том П.А.Л., Тюлин В.И., Матвеев В.К.* // Там же. В печати.
8. *Winnewisser G., Winnewisser M., Gordy W.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 3465.
9. *Urban S., Herbst E., Mitler P. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 137. P. 327.
10. *Herbst E., Winnewisser G., Yamada K.M. T. et al.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5905.
11. *Harmony M.D., Laurie V.W., Knezkowski R.L. et al.* // Ibid. 1979. Ref. Data. V. 8. P. 619-721.
12. *Coppens P., Yang Y.W., Blessing W.T. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1997. V. 99. P. 760.
13. *Winnewisser G., Yamada K.M.T.* // Vib. Spectr. 1991. V. 1. P. 263.
14. *Pelz G., Yamada K.M.T., Winnewisser G.* // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 159. P. 507.
15. *Mittler P., Yamada K.M.T., Winnewisser G., Birk M.* // Ibid. 1994. V. 164. P. 390.
16. *Behrend J., Mittler P., Winnewisser G., Yamada K.M.T.* // Ibid. 1991. V. 150. P. 99.
17. *Cardenas-Jiron G.I., Cardenas-Lailhacar C., Toro-Labbe J.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1990. V. 62. P. 279.
18. *Cardenas-Jiron G.I., Cardenas-Lailhacar C., Toro-Labbe J.* // Ibid. 1993. V. 182. P. 113.
19. *Samdal S., Mastruykov V.S., Boggs J.E.* // Ibid. 1994. V. 309. P. 21.
20. *Benassi R., Fiandri G.L., Taddei F.* // Tetrahedron. 1994. V. 50. P. 12469.
21. *Samdal S., Mastruykov V.S., Boggs J.E.* // J. Mol. Struct. 1995. V. 346. P. 35.
22. *Ferris K.F., Franz J.A., Sosa C.P., Barlett R.J.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 185(3, 4). P. 251.
23. *Alleres D.R., Cooper D.L., Cunningham T.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1995. V. 91 (19). P. 3357.
24. *Grein F.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 116 (4). P. 323.
25. *Ha T.K.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1985. V. 122 (3, 4). P. 225.
26. *Ha T.K., Cencek W.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 182 (5). P. 519.
27. *Koput J.* // Ibid. 1996. V. 259. P. 146.
28. *Block R., Jansen L.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82 (7). P. 3322.
29. *Hinchcliffe A.* // J. Mol. Struct. 1979. V. 55. P. 127.
30. *Dixon D.A., Zeroka D., Wendoloski J.J., Wasserman Z.R.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5334.
31. *Marsden C.J., Smith B.J.* // Ibid. 1988. V. 92. P. 347.
32. *Brown A.S., Smith V.H.Jr.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99 (3). P. 1837.
33. *Aida M., Nagata C.* // Theor. Chim. Acta. 1986. V. 70. P. 73.
34. *Veillard A., Desmuynck J.* // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 4. P. 476.
35. *Dreizler H.* // Z. Naturforsch. 1966. B. 21a. S. 1628.
36. *Dreizler H.* // Ibid. 1967. B. 22a. S. 828.
37. *Houden J.T.* // Can. J. Phys. 1984. V. 62. P. 1392.
38. *Абраменков А.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С.1048.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 539.194

**СТРОЕНИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ XO_2
И ИОНОВ XO_3^{2-} ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)**

© 1999 г. А. В. Маренич, В. Г. Соломоник

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 16.11.98 г.

Неэмпирическим методом Хартри–Фока, по теории возмущений второго порядка Меллера–Плессета и методом конфигурационного взаимодействия с включением одно- и двукратных возбуждений, а также с учетом поправки Дэвидсона на квартичные возбуждения рассчитаны равновесные геометрические параметры, силовые поля, частоты колебаний и интенсивности в ИК-спектрах молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Расчеты свойств молекулы SO_2 и иона SO_3^{2-} выполнены в двухэкспонентных и валентно-трехэкспонентных базисах. Расчеты свойств молекул SeO_2 , TeO_2 и ионов SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-} проведены с применением релятивистских эффективных основных потенциалов Стивенса и др. Базисные наборы для всех молекул и ионов дополнены поляризационными и диффузными функциями. На основании результатов расчетов сделан вывод о важной роли электронной корреляции при описании свойств рассмотренных молекул и ионов: корреляционные эффекты особенно велики в молекулах XO_2 . Установлено, что параметры свободных ионов XO_3^{2-} близки к соответствующим параметрам фрагментов XO_3 ранее изученных молекул M_2XO_3 сульфитов, селенитов и теллуридов щелочных металлов. Результаты расчетов сопоставлены с имеющимися в литературе экспериментальными данными о строении и колебательных спектрах молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} .

Свойства молекул XO_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ и Te) в настоящее время достаточно хорошо изучены: из микроволновых спектров найдены равновесные геометрические параметры молекул SO_2 [1] и SeO_2 [2], строение молекулы TeO_2 определено методом газовой электронографии [3], исследованы ИК-спектры этих молекул в газовой фазе [4, 5] и с использованием техники матричной изоляции [6–8], найдены величины дипольных моментов молекул SO_2 [9] и SeO_2 [10]. Достоверные сведения о геометрических параметрах ионов XO_3^{2-} в литературе отсутствуют. Частоты колебаний ионов SO_3^{2-} и SeO_3^{2-} получены при исследовании ИК-спектров кристаллических сульфитов [11] и селенитов [12] щелочных металлов, а частоты колебаний иона TeO_3^{2-} – из ИК-спектров водных растворов теллуридов щелочных металлов [12]. Опубликованы результаты неэмпирических исследований свойств молекул SO_2 [13–17], SeO_2 [17, 18] и TeO_2 [13, 17, 19], а также ионов SO_3^{2-} [13, 20], SeO_3^{2-} [21] и TeO_3^{2-} [13] в различных теоретических приближениях. Большая часть этих расчетов проведена в рамках метода Хартри–Фока с целью нахождения равновесных геометрических параметров

молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} . Неэмпирические исследования силовых полей и колебательных спектров молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} с учетом электронной корреляции до сих пор не проводились. Исключение составляет расчет частот и интенсивностей в ИК-спектре молекулы SO_2 с использованием теории возмущений второго порядка Меллера–Плессета и по методу конфигурационного взаимодействия CISD в работе [16].

В данной работе впервые на достаточно высоком теоретическом уровне определены равновесные геометрические параметры, силовые поля, частоты колебаний и интенсивности в ИК-спектрах молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} . Выявлены закономерности изменения молекулярных параметров в рядах $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$, $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{TeO}_3^{2-}$ и при переходе $\text{XO}_2 \rightarrow \text{XO}_3^{2-}$. Исследовано влияние учета электронной корреляции на результаты неэмпирических расчетов силовых полей и колебательных спектров молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} . Параметры молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} сопоставлены с параметрами фрагментов XO_3 молекул сульфитов, селенитов и теллуридов щелочных металлов

Таблица 1. Количество “замороженных” (ЗМО), активных (АМО) и свободных (СМО) молекулярных орбиталей, использованных при построении волновой функции в расчетах методом CISD, а также количество полученных конфигураций (К)

Параметр	SO ₂	SeO ₂	TeO ₂	SO ₃ ²⁻	SeO ₃ ²⁻	TeO ₃ ²⁻
ЗМО	7	—	—	8	—	—
АМО	9	9	9	13	13	13
СМО	49	43	43	63	53	53
К	26059	19951	19951	169039	119770	119770

M₂XO₃, свойства которых были изучены нами ранее в приближении Хартри–Фока [22, 23]. Получены ответы на вопросы о том, в какой степени равновесные межъядерные расстояния, валентные углы и силовые постоянные фрагментов XO₃ молекул M₂XO₃ близки к соответствующим величинам для молекул XO₂ и ионов XO₃²⁻, и каковы возможные корреляционные поправки к найденным в приближении Хартри–Фока параметрам молекул M₂XO₃.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены с помощью программы GAMESS [24] методом Хартри–Фока (HF), по теории возмущений второго порядка Меллера–Плессета (MP2) и методом конфигурационного взаимодействия с включением одно- и двукратных возбуждений и с учетом поправки Дэвидсона [25] на квартичные возбуждения (CISD + Q). Расчеты свойств молекулы SO₂ и иона SO₃²⁻ проведены с непосредственным учетом всех электронов (далее такие расчеты будут обозначены сокращением АЕ) в двухэкспонентных и валентно-трехэкспонентных базисах гауссовых функций с включением диффузных *p*-функций на атомах кислорода и серы с экспонентами 0.059 [26] и 0.041 [26] соответственно: 9s6p1d/4s3p1d – O, 12s10p1d/6s5p1d – S. Подробное описание этих базисов приведено в работе [22]. Расчеты свойств молекул SeO₂, TeO₂ и ионов SeO₃²⁻ и TeO₃²⁻ выполнены с применением релятивистских эффективных остовных потенциалов (ЕСР) Стивенса и др. для атомов селена [27], теллура [27] и кислорода [28]. Валентный базис на атоме кислорода (31G) [28] был дополнен поляризационной функцией с экспонентой 0.8. Базисы на атоме селена (41G) [27] и теллура (41G) [27] дополнены двумя поляризационными *d*-функциями с экспонентами 0.489, 0.144 [29] для Se и 0.305, 0.096 [29] для Te и диффузными *s*- и *p*-функциями с экспонентами 0.03 для атома Se и 0.026 для атома Te.

Во всеэлектронных расчетах методом MP2 использовалось приближение замороженных островов: при построении волновой функции не учитывались возбуждения электронов с орбиталей, соответствующих атомным орбиталям 1s (O) и 1s, 2s, 2p (S). При построении волновой функции в расчетах методом CISD учитывались переходы с некоторого количества верхних занятых (активных) молекулярных орбиталей на все свободные МО (см. табл. 1).

Оптимизация геометрических параметров всех изученных молекул и ионов методами HF и MP2 проведена с использованием аналитически вычисленных градиентов. Расчеты силовых постоянных и производных дипольных моментов по нормальным координатам молекулы SO₂ и иона SO₃²⁻ в приближении HF выполнены аналитически. Все остальные расчеты силовых полей и производных дипольных моментов, а также оптимизация геометрических параметров молекул XO₂ и ионов XO₃²⁻ в приближении CISD + Q проведены численным методом с использованием программ VIBMOL и FORCON [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ XO₂ И ИОНОВ XO₃²⁻

Расчитанные величины равновесных межъядерных расстояний R_e , валентных углов α_e , дипольных моментов μ_e , частот ω_i и интенсивностей A_i в ИК-спектрах, величины силовых постоянных молекул XO₂ и ионов XO₃²⁻ представлены в табл. 2 и 3.

Сопоставление результатов расчетов свойств молекулы SeO₂ и иона SeO₃²⁻ с опубликованными ранее результатами всеэлектронных расчетов свойств этих соединений [22] свидетельствует о том, что ЕСР для атомов селена и кислорода достаточно точно воспроизводят результаты всеэлектронных расчетов. Величины R_e при переходе HF/AE → HF/ЕСР изменяются в среднем на 0.0012 Å, α_e – на 0.4°, μ_e – на 0.07 D, ω_i – на 1%, A_i – на 11%.

Сопоставим результаты расчетов свойств молекул XO₂ и ионов XO₃²⁻ методом CISD + Q с экспериментальными данными. Теоретическое значение $R_e(\text{S–O})$ молекулы SO₂ на 0.025 Å выше соответствующей опытной величины, равной 1.4308 Å [1]. Остальные рассчитанные нами величины равновесных геометрических параметров молекул SO₂ и SeO₂ согласуются с экспериментальными данными: отклонение величины $R_e(\text{Se–O})$ составляет 0.007 Å (опыт – 1.6076 Å [2]), величины $\alpha_e(\text{OSO})$ – 0.9° (опыт – 119.33° [1]),

Таблица 2. Результаты расчетов свойств молекул XO_2 в различных теоретических приближениях

Свойство	SO_2			SeO_2			TeO_2		
	HF	MP2	CISD + Q	HF	MP2	CISD + Q	HF	MP2	CISD + Q
	AE			ECP (O, Se)			ECP (O, Te)		
$R_e(\text{X-O})$	1.4112	1.4758	1.4554	1.5604	1.6401	1.6142	1.7482	1.8350	1.8054
$\alpha_e(\text{X-O})$	118.4	119.0	118.4	114.8	116.2	115.3	113.1	114.2	113.5
μ_e	2.32	1.93	2.24	3.21	2.44	2.95	4.67	3.52	4.28
$-E$	547.23860	547.75628	547.75366	40.43887	40.96011	40.95072	39.12688	39.65141	39.63364
f_r	13.579	8.677	9.965	10.213	6.621	7.510	7.967	5.487	5.999
f_{rr}	0.399	-0.140	-0.045	0.337	-0.068	0.138	0.181	-0.061	0.076
f_α	2.140	1.545	1.724	1.710	1.166	1.320	1.326	0.878	1.014
$f_{r\alpha}$	0.349	0.171	0.257	0.119	0.024	0.070	-0.020	-0.023	-0.013
$\omega_1(A_1)$	1364	1069	1150	1117	880	951	965	787	833
$\omega_2(A_1)$	600	488	522	432	340	367	326	253	277
$\omega_3(B_1)$	1559	1277	1359	1160	956	1003	984	831	858
A_1	68	12	42	29	3	15	25	2	11
A_2	67	33	48	48	19	33	55	20	38
A_3	371	122	268	213	38	146	157	24	104

Примечание. Размерность: межъядерных расстояний R_e – Å, валентных углов α_e – град, дипольных моментов μ_e – D, полных энергий E – а. е., силовых постоянных f_r, f_{rr} – мдин/Å, f_α – мдин Å, $f_{r\alpha}$ – мдин, частот колебаний ω_i – cm^{-1} , ИК-интенсивностей A_i – км/моль.

Таблица 3. Результаты расчетов свойств ионов XO_3^{2-} в различных теоретических приближениях

Свойство	SO_3^{2-}			SeO_3^{2-}			TeO_3^{2-}		
	HF	MP2	CISD + Q	HF	MP2	CISD + Q	HF	MP2	CISD + Q
	AE			ECP (O, Se)			ECP (O, Te)		
$R_e(\text{X-O})$	1.5266	1.5736	1.5632	1.6620	1.7078	1.6988	1.8335	1.8845	1.8716
$\alpha_e(\text{X-O})$	107.1	106.8	106.8	106.8	107.3	107.1	106.6	107.4	107.0
$-E$	621.98106	622.69659	622.68457	56.01869	56.72008	56.70762	54.74303	55.44629	55.42488
f_r	6.541	4.780	5.128	5.756	4.623	4.749	5.113	4.162	4.308
f_{rr}	0.527	0.571	0.489	0.274	0.326	0.235	0.142	0.201	0.120
f_α	2.630	2.055	2.184	2.024	1.571	1.674	1.662	1.249	1.358
$f_{\alpha\alpha}$	0.843	0.677	0.716	0.646	0.512	0.537	0.549	0.413	0.446
$f_{r\alpha}$	0.151	0.040	0.060	0.039	-0.021	-0.003	-0.038	-0.070	-0.053
$f_{r\alpha'}$	-0.163	-0.134	-0.145	-0.038	-0.011	-0.026	0.002	0.018	0.009
$\omega_1(A_1)$	1023	915	929	856	783	779	779	716	715
$\omega_2(A_1)$	665	571	591	470	399	415	367	304	322
$\omega_3(E)$	1027	863	905	857	761	779	784	701	720
$\omega_4(E)$	502	425	442	383	327	341	304	258	270
A_1	198	136	164	79	56	60	80	69	62
A_2	60	24	42	91	38	71	130	62	106
A_3	1101	1285	1035	613	599	553	499	475	446
A_4	34	17	26	40	15	31	54	23	44

Примечание. Размерность силовых постоянных $f_{\alpha\alpha}$ – мдин Å, размерности остальных величин указаны в примечании к табл. 2.

Таблица 4

Молекула	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(A_1)$	$\nu_3(B_1)$	Условия
SO ₂	1151	518	1362	ИК-спектр (газовая фаза) [4]
SeO ₂	923	352	966	электронный спектр (газовая фаза) [5]
TeO ₂	832	294	848	ИК-спектр (азотная матрица) [8]

$\alpha_e(\text{OSeO}) - 1.5^\circ$ (опыт $- 113.83^\circ$ [2]). Рассчитанная величина межъядерного расстояния $R_e(\text{Te-O})$ в молекуле TeO₂ близка к значению $R_a(\text{Te-O}) = 1.83$ (2) Å [3], полученному методом газовой электронографии. Отличие теоретических величин дипольных моментов от экспериментальных составляет 40% для SO₂ (опыт $- 1.59$ D [9]) и 12% для SeO₂ (опыт $- 2.62$ D [10]). Главной причиной отличия теоретических величин R_e , α_e и μ_e от их опытных значений, по-видимому, является недостаточная полнота использованных базисных наборов. В работе [15] базис на атоме кислорода ($9s5p1d/5s3p1d$) был дополнен f -функцией с экспонентой 1.5, что позволило в рамках метода CISD получить значения равновесных межъядерных расстояний R_e , валентных углов α_e и дипольных моментов μ_e молекулы SO₂, более близкие к экспериментальным: $R_e(\text{S-O}) = 1.417$ Å, $\alpha_e(\text{OSO}) = 118.7^\circ$, $\mu_e = 1.9$ D [15].

Значения экспериментальных частот колебаний ν_i (см⁻¹) молекул SO₂, SeO₂ и TeO₂ представлены в табл. 4. Рассчитанные величины частот колебаний молекул XO₂ близки к опытным: среднее отклонение теоретических величин от экспериментальных составляет 0.1% для молекулы SO₂, 2.7% – для SeO₂, 2.4% – для TeO₂. При исследовании ИК-спектров кристаллических сульфитов и селенитов щелочных металлов были получены следующие значения частот колебаний ν_i ионов XO₃²⁻; 961 (A₁), 633 (A₁), 1010 (E) и 496 (E) см⁻¹ [11] для иона SO₃²⁻ и 807 (A₁), 737 (E) см⁻¹ [12] для иона SeO₃²⁻. Экспериментальные частоты колебаний иона TeO₃²⁻ были найдены из ИК-спектров водных растворов теллуридов щелочных металлов: 748 (A₁), 364 (A₁), 703 (E) и 326 (E) см⁻¹ [12]. Средние отклонения теоретических значений частот колебаний ω_i ионов XO₃²⁻ от соответствующих опытных данных составляют 8% для SO₃²⁻, 5% для SeO₃²⁻ и 10% для TeO₃²⁻. При сопоставлении данных теории и эксперимента следует учитывать, что расчеты проведены для гипотетических свободных ионов XO₃²⁻, а опытные данные известны для ионов XO₃²⁻ в кристаллах или растворах.

Частоты колебаний иона в кристалле или в растворе могут заметно отличаться от частот колебаний свободного иона, что может быть дополнительным фактором (наряду с недостаточной полнотой использованных базисов и неполным учетом электронной корреляции), увеличивающим рассогласованием данных теории и эксперимента.

В рядах SO₂ → SeO₂ → TeO₂ и SO₃²⁻ → SeO₃²⁻ → TeO₃²⁻ наблюдается возрастание равновесных межъядерных расстояний $R_e(\text{X-O})$, незначительное убывание величин валентных углов $\alpha_e(\text{OXO})$ молекул XO₂ и неизменность величин $\alpha_e(\text{OXO})$ ионов XO₃²⁻. Дипольный момент молекулы XO₂ существенно возрастает при переходе SO₂ → SeO₂ → TeO₂. При переходе от молекулы XO₂ к соответствующему иону XO₃²⁻ наблюдается возрастание величины $R_e(\text{X-O})$ (на 0.07–0.12 Å) и уменьшение величины $\alpha_e(\text{OXO})$ (на 7°–12°).

Параметры фрагментов XO₃ молекул сульфитов, селенитов и теллуридов щелочных металлов [22, 23] близки по величине к соответствующим параметрам свободных ионов XO₃²⁻. Действительно, отличие расстояний $R_e(\text{X-O})$ составляет 0.01–0.06 Å, валентных углов $\alpha_e(\text{OXO}) - 2^\circ - 9^\circ$. Диагональные силовые постоянные f_r и f_α свободного иона XO₃²⁻ и иона в молекуле M₂XO₃ отличаются на 0.2–3.0%. Сопоставление параметров молекул XO₂ с соответствующими величинами для фрагментов XO₃ молекул M₂XO₃ свидетельствует о существенном их отличии. Например, расстояние $R_e(\text{X-O})$ в молекуле XO₂ на 0.07–0.10 Å короче самой короткой связи X–O в молекуле M₂XO₃. Следовательно, строение молекул M₂XO₃ может быть приближенно описано упрощенной “ионной” схемой (M⁺)₂[XO₃]²⁻, согласно которой фрагмент XO₃ молекулы M₂XO₃ представляет собой ион XO₃²⁻, поляризованный и геометрически деформированный в поле двух катионов M⁺ [22, 23].

РОЛЬ ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ В РАСЧЕТАХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ XO_2 И ИОНОВ XO_3^{2-}

Сопоставим результаты расчетов свойств молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} методами HF и CISD + Q (см. табл. 2 и 3). При переходе HF \rightarrow CISD + Q теоретические значения межъядерных расстояний $R_e(\text{X}-\text{O})$ возрастают на 0.037–0.057 Å, величины валентных углов $\alpha_e(\text{OXO})$ изменяются незначительно, значения частот колебаний понижаются на 11–15%. Неучет электронной корреляции приводит к существенному завышению силовой постоянной f_r иона SO_3^{2-} , силовых постоянных f_{rr} молекул SeO_2 и TeO_2 и к ошибочному знаку силовой постоянной f_{rr} молекулы SO_2 . Величины корреляционных поправок к диагональным силовым постоянным f_r молекул XO_2 существенно отличаются от величин поправок к недиагональным силовым постоянным f_{rr} , тогда как значения силовых постоянных f_r и f_{rr} ионов XO_3^{2-} при учете электронной корреляции изменяются с одинаковой относительной погрешностью. Следовательно, метод масштабирования хартри-фоковских силовых полей, в основу которого положено предположение о пропорциональности величин корреляционных поправок к диагональным и недиагональным силовым постоянным, является приемлемым для ионов XO_3^{2-} , но непригодным для молекул XO_2 .

Относительные корреляционные поправки к вычисленным значениям равновесных геометрических параметров, силовых постоянных, частот колебаний и интенсивностей в ИК-спектрах молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} в рядах $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$ и $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{TeO}_3^{2-}$ изменяются незначительно.

Сравнение результатов расчетов свойств молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} в приближении MP2 и методом CISD + Q показывает, что метод MP2, как правило, несколько преувеличивает корреляционные поправки как к значениям равновесных геометрических параметров, так и к величинам силовых постоянных и частот колебаний. Тем не менее, в целом метод MP2 качественно верно описывает колебательные спектры молекул XO_2 и ионов XO_3^{2-} .

Сопоставление результатов корреляционных вычислений с результатами расчетов методом HF свидетельствует о том, что роль электронной корреляции особенно велика в расчетах свойств молекул XO_2 . В то же время метод HF приводит к заметно более удовлетворительным результатам

для ионов. Поскольку фрагмент XO_3 молекул M_2XO_3 близок по свойствам к иону XO_3^{2-} , можно ожидать для параметров фрагментов XO_3 молекул M_2XO_3 приблизительно такие же корреляционные поправки, что и для свободных ионов XO_3^{2-} : рост величин $R_e(\text{X}-\text{O})$ на ≈ 0.03 Å и очень незначительное изменение величин $\alpha_e(\text{OXO})$. Таким образом, сделанные нами ранее [22, 23] на основании расчетов методом HF выводы о строении молекул сульфитов, селенитов и теллуридов щелочных металлов останутся справедливыми и после учета электронной корреляции.

Авторы благодарят Госкомитет Российской Федерации по высшему образованию (Конкурсный Центр фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете) за финансовую поддержку этой работы (грант № 97-0-9.1-262). Выражаем также нашу благодарность А.А. Грановскому (МГУ) за предоставленную возможность использования версии программы GAMESS для персонального компьютера (PC-GAMESS).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morino Y., Tanimoto M., Saito S. // Acta Chem. Scand. 1988. V. 42A. № 6–7. P. 346.
2. Takeo H., Hirota E., Morino Y. // J. Mol. Spectrosc. 1970. V. 34. № 3. P. 370.
3. Засорин Е.З., Жарский И.М., Пинаев Г.Ф. и др. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 4. С. 691.
4. Shelton R.D., Nielsen A.H., Fletsher W.H. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 12. P. 2178.
5. King G.W., McLean P.R. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 51. № 2. P. 363.
6. Maillard D., Allavena M., Perchard J.P. // Spectr. Acta. 1975. V. 31A. № 9–10. P. 1523.
7. Cesaro S.N., Spoliti M., Hinchcliffe A.J., Ogden J.S. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 12. P. 5834.
8. Spoliti M., Cesaro S.N., Coffari E. // J. Chem. Thermodyn. 1972. V. 4. № 3. P. 507.
9. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 416 с.
10. Takeo H., Hirota E., Morino Y. // J. Mol. Spectrosc. 1972. V. 41. № 2. P. 420.
11. Evans J.C., Bernstein H.J. // Canad. J. Chem. 1955. V. 33. P. 1270.
12. Siebert H.Z. // Z. anorg. allgem. Chem. 1955. B. 275. S. 225.
13. Strömberg A., Wahlgren U., Lindqvist O. // J. Chem. Phys. 1985. V. 100. № 2. P. 229.
14. Hirao K. // Ibid. 1985. V. 83. № 3. P. 1433.
15. Ahlrichs R., Becherer R., Binnewies M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 25. P. 7905.
16. Bloor J.E. // Inter. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. 1989. № 23. P. 187.

17. *Janszky J., Bartram R.H., Rossi A.R., Corradi G.* // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 124. № 1. P. 26.
18. *Angyan J.G., Csizmadia I.G., Daudel R., Poirier R.A.* // Ibid. 1986. V. 131. № 3. P. 247.
19. *Basch H., Cohen D., Albeck M.* // Ibid. 1988. V. 144. № 5–6. P. 450.
20. *Strömberg A., Gropen O., Wahlgren U., Lindqvist O.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 7. P. 1129.
21. *Strömberg A., Strömberg D., Wahlgren U. et al.* // Acta Chem. Scand. 1986. V. 40A. № 9. P. 601.
22. *Соломоник В.Г., Маренич А.В., Слизнев В.В.* // Координац. химия. 1998. Т. 24. № 7. С. 488.
23. *Соломоник В.Г., Маренич А.В.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 3. С. 431.
24. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
25. *Уилсон С.* Электронные корреляции в молекулах. М.: Мир, 1987. 303 с.
26. *Dunning T.H., Hay P.J.* // Methods of Electronic Structure Theory / Ed. by H.F. Schaefer. V. 1. N.Y.: Plenum Publ. Corp., 1977. P. 1–27.
27. *Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G.* // Canad. J. Chem. 1992. V. 70. № 2. P. 612.
28. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6026.
29. *Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M.* // Gaussian basis sets for molecular calculations. Amsterdam e. a.: Elsevier, 1984. VIII. 426 p. (Phys. Sci. Data. V. 16).
30. *Соломоник В.Г., Озерова В.М., Слизнев В.В.* // Журн. неорганич. химии. 1982. Т. 27. № 7. С. 1636.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.182.021+536.421.1+537.312.62

**ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРА И ФОРМЫ КРИСТАЛЛА
ТЕМПЕРАТУР ДЕБАЯ, ПЛАВЛЕНИЯ И ПЕРЕХОДА
В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ СОСТОЯНИЕ**

© 1999 г. М. Н. Магомедов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт проблем геотермии, Махачкала
Поступила в редакцию 24.12.98 г.

Предложена методика расчета среднего координационного числа (k_n) в кристалле, имеющем форму параллелепипеда с произвольным отношением длин ребер. Рассчитаны зависимости от размера кристалла температуры Дебая (Θ), температуры плавления (T_m) и температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c). Получено хорошее согласие с экспериментальными данными. Показано, что любое отклонение формы кристалла от равновесной (в данном случае – от кубической) ведет к уменьшению величин Θ и T_m и к росту величины T_c при данном размере кристалла.

Изучению зависимости свойств малого кристалла (нанокристалла) от его размера посвящено много работ, часть которых отражена в обзорах [1–5]. Вместе с тем, в большинстве теоретических работ используют предположение о сферической форме нанокристалла. Вне рассмотрения до сих пор остались пластино- или стержнеобразные нанокристаллы. Для восполнения этого пробела и была поставлена задача изучения эволюции свойств нанокристалла при изменении не только его размера, но и формы. Один из вариантов решения указанной задачи и представлен в данной работе.

Рассмотрим прямоугольный параллелепипед, основанием которого является квадрат. На стороне квадрата укладывается N_{po} сферических атомов. Всего в параллелепипеде содержится N атомов

$$N = N_{po}^2 N_{ps} = f N_{po}^3, \quad (1)$$

где N_{ps} – число атомов, укладываемых на боковом ребре параллелепипеда, f – параметр формы

$$f = N_{ps} / N_{po}. \quad (2)$$

Если $f > 1$, то параллелепипед имеет стержнеобразную форму, если $f < 1$, то – пластинчатую, если $f = 1$, то – форму куба.

Определим среднее координационное число для атома в параллелепипеде [4]

$$\begin{aligned} k_n &= (k_n(\infty)/N)(N - 4N_{ss} - 2N_{so} + \\ &+ 0.5(4N_{ss} + 2N_{so}) - 8N_{fo} - 4N_{fs} + \\ &+ 0.25(8N_{fo} + 4N_{fs}) - 8 + 8/8) = \\ &= (k_n(\infty)/N)(N - 2N_{ss} - N_{so} - 6N_{fo} - 3N_{fs} - 7), \end{aligned} \quad (3)$$

где $k_n(\infty)$ – координационное число для атома в бесконечном кристалле, или число ближайших

соседних атомов для атома, находящегося внутри нанокристалла, $N_{ss} = N_{fo}N_{fs}$ – число атомов на поверхности боковой грани, $N_{so} = N_{fo}^2$ – число атомов на грани основания, т.е. в квадрате, $N_{fs} = N_{ps} - 2$ и $N_{fo} = N_{po} - 2$ – число атомов на боковом ребре (индекс “s”) или на ребре основания (индекс “o”), без учета атомов, находящихся в вершинах (т.е. на концах ребер) параллелепипеда.

Исходя из этих формул выражение (3) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} k_n &= k_n(\infty)(1 - (2f^{1/3} + f^{-2/3})(1/N)^{1/3} + \\ &+ (2f^{-1/3} + f^{2/3})(1/N)^{2/3} - 1/N). \end{aligned} \quad (4)$$

Диагональ прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием определится выражением

$$d^2 = (N_{ps}^2 + 2N_{po}^2)c^2 = c^2(N/f)^{1/3}(f^2 + 2)^{1/2}, \quad (5)$$

где c – расстояние между центрами ближайших атомов в кристалле. Из (4) и (5) можно получить зависимость относительного координационного числа ($k_n^* = k_n/k_n(\infty)$) от относительного диаметра ($d^* = d/c$) и формы нанокристалла

$$k_n^*(d^*, f) = 1 - (2 + f^{-1})z + (2f^{-1} + 1)z^2 - z^3/f, \quad (6)$$

где введено обозначение

$$z = (f^2 + 2)^{1/2}/d^* = (f/N)^{1/3}.$$

В литературе предлагалось несколько приближенных выражений для зависимости $k_n(N)$. В [6] было предложено выражение для сферически-икосаэдрического кластера с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой, имеющее вид

$$k_n(N) = 12(1 - 1.45167N^{-1/3} + 0.43833N^{-2/3}). \quad (7)$$

Выражение (7) было получено путем подгонки полинома второй степени под значения $k_n(N)$, полученные при численном моделировании кластеров с числом атомов, лежащим в интервале $13 \leq N \leq 767$. В [7] в линейном по $(1/N)$ приближении для сферического кластера было получено

$$k_n(N) = k_n(\infty)(1 - (N_k/N)^{1/3}), \quad (8)$$

где N_k – “критическое” число атомов в кластере

$$N_k = (8/k_y^2) = \begin{cases} 14.6 & \text{для ГЦК-структуры } (k_y = 0.74), \\ 17.3 & \text{для ОЦК-структуры } (k_y = 0.68), \\ 69.2 & \text{для структуры типа алмаза } (k_y = 0.34). \end{cases}$$

Здесь k_y – коэффициент упаковки структуры кристалла.

Выражения (7) и (8) имеют одну существенную некорректность, которая возникает вследствие их приближенности. Они не удовлетворяют очевидному требованию: $k_n(N=1) = 0$. Легко видеть, что выражение (4) данному требованию удовлетворяет, ибо при $N=1$ величина f тождественно равна единице.

Анализ выражения (4) показал, что функция $k_n^*(f)$ имеет два экстремума при любом значении N . Максимум функции $k_n^*(f)$ наблюдается при $f=1$, т.е. для кубической формы; минимум – при $f=N$, т.е. для моноатомной цепи. Этот результат показывает, что кубическая форма наиболее устойчива, ибо максимальное значение k_n^* предполагает наибольшую энергию статического взаимодействия атомов [4]. Моноатомная цепь наименее устойчива при данном значении N .

Анализ уравнения $(dk_n^*(N)/dN)_f = 0$, показал, что оно выполняется при двух значениях N . Минимум $k_n^*(N)$ наблюдается при $N_{\min} = f$, т.е. для моноатомной цепи, максимуму – при $N_{\max} = 27f/(1+2f)^3$. Величина N_{\max} изменяется от нуля (при $f=0$ или $f=\infty$) до $N_{\max} = 2$ при $f=0.25$. При $f=1$ (т.е. для куба) максимум сливается с минимумом: $N_{\max} = N_{\min} = 1$, при этом $k_n^*(N=1) = 0$.

Таким образом, полученная зависимость среднего координационного числа от размера и формы параллелепипеда является точной вплоть до $N=1$ при любом значении f . Это позволит использовать (4) и (6) при изучении зависимости физических свойств как от размера, так и от формы нанокристалла.

Пусть атомы в кристалле взаимодействуют посредством парного потенциала Ми–Леннарда–Джонса

$$W(r) = (D/(b-a))(a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a),$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, b и a – степени жесткости и дальности действия. Тогда, предполагая, что взаимодействуют только ближайшие соседние атомы, для температуры Дебая можно получить выражение [8] (которое справедливо вплоть до $N=3$)

$$\Theta = A_w[-1 + (1 + 8D/k_B A_w)^{1/2}],$$

где k_B – постоянная Больцмана,

$$A_w = (5/144)(\hbar^2/k_B r_0^2 m) \times k_n(ab(b+1)/(b-a))(r_0/c)^{b+2}.$$

Здесь \hbar – постоянная Планка, m – масса атома.

В случае малости энергии “нулевых колебаний” атомов по сравнению с энергией в точке минимума потенциала (т.е. при условии $8D \gg k_B A_w$), формула для температуры Дебая упрощается:

$$\Theta \approx (8DA_w/k_B)^{1/2}.$$

Отсюда следует выражение для зависимости относительной температуры Дебая как от размера, так и от формы нанокристалла

$$\Theta^*(N, f) = \Theta(N, f)/\Theta(\infty) \approx (k_n^*(N, f))^{1/2}. \quad (9)$$

Используя критерий плавления Линдемманна [2, с. 206], легко получить выражение для зависимости относительной температуры плавления

$$T_m^*(N, f) = T_m(N, f)/T_m(\infty) = (\Theta^*(N, f))^2 \approx k_n^*(N, f). \quad (10)$$

В случае термодинамического рассмотрения сферического нанокристалла диаметром d понижение температуры плавления с уменьшением размера описывается известной формулой Томсона [2, с. 101]

$$T_m^*(d) = 1 - 4\alpha v_s/\Delta h d, \quad (11)$$

где $\alpha = \alpha_s - \alpha_l$ – разность свободных поверхностных энергий кристалл–пар (α_s) и жидкость–пар (α_l), v_s – удельный (на один атом) объем твердой фазы, Δh – удельная скрытая теплота плавления. Все эти параметры полагаются не зависящими от размера нанокристалла.

“Критический диаметр” нанокристалла определяется выражением [2, 9–12]

$$d_k^* = -\lim_{d \rightarrow \infty} (dT_m^*/d(1/d)).$$

Тогда из (10) и (11) легко получить

$$d_k^* = (2 + f^{-1})(f^2 + 2)^{1/2}, \quad (12)$$

$$d_k^* = 4\alpha v_s/\Delta h c. \quad (13)$$

Из (12) можно сделать вывод, что отношение $\alpha v_s / \Delta h c$ не зависит от размера нанокристалла, а определяется только его формой (т.е. величиной f).

Как показали расчеты d_k , выполненные в [2, 9, 10], величина d_k варьирует от 4.2 Å (для лития) до 33.3 Å (для германия), причем в [9] было замечено постоянство величины d_k для некоторых групп веществ

$$d_k = \begin{cases} 10.5 \pm 0.5 \text{ \AA} & \text{для} \\ 3d\text{-элементов (т.е. от Sc до Zn),} \\ 10 \pm 2.5 \text{ \AA} & \text{для} \\ 5d\text{-элементов (т.е. от Hf до Hg).} \end{cases}$$

В [10] для металлического нанокристалла сферической формы получена оценка: $d_k \approx 6 \text{ \AA}$.

Расчеты d_k по формуле (12) для куба ($f=1$) дают: $d_k = 3^{3/2}c = 5.2c$. Так как расстояние между центрами ближайших атомов для большинства веществ изменяется в пределах: $2 \text{ \AA} \leq c \leq 4 \text{ \AA}$ [11], то величина d_k будет лежать в интервале: $10.4 \text{ \AA} \leq d_k \leq 20.8 \text{ \AA}$. Отметим, что если сопоставлять величины не диаметра куба, а его ребра ($R = d/3^{1/2}$), то согласие с оценками "критического размера" других авторов еще более улучшится: $6 \text{ \AA} \leq R_k \leq 12 \text{ \AA}$. Для 3d и 5d-элементов можно принять: $c \approx 3 \text{ \AA}$ [11]. Это дает для кубического нанокристалла $d_k \approx 15.6 \text{ \AA}$, $R_k \approx 9 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с оценками d_k для сферического нанокристалла [9].

Из формул (7) и (8), которые получены в [6] и [7], имеем

$$d_k = 1.962c,$$

$$d_k = (2/k_y)c = c \begin{cases} 2.703 & \text{для ГЦК-структуры,} \\ 2.941 & \text{для ОЦК-структуры,} \\ 5.880 & \text{для структуры алмаза.} \end{cases}$$

Эти оценки также хорошо согласуются с нашими оценками величины d_k .

Из (12) легко получить, что $d_k(f)$ имеет минимум при $f=1$, т.е. для куба. Этот результат полностью согласуется с выводом работы [12], где было показано, что отклонение формы кристалла от равновесной (в [12] равновесной была сферическая форма) усиливает зависимость T_m^* от $1/d$, т.е. увеличивает величину d_k . В нашем случае равновесной (т.е. наиболее устойчивой) является кубическая форма. Поэтому отклонение формы кристалла от кубической увеличивает значение d_k , т.е. усиливает зависимость температуры плавления нанокристалла от размера, которая в линейном по размеру приближении имеет вид

$$T_m^*(d) \approx 1 - d_k/d. \quad (14)$$

Отметим, что зависимость (14) справедлива только при больших значениях d/d_k , ибо формула (14) является линейным приближением зависимости (10). Именно поэтому величина d_k – "критический диаметр" нанокристалла – никакого физического смысла не имеет. Утверждение некоторых авторов, что это тот самый размер кристалла, при котором температура плавления становится равной нулю (как это следует из (14)), некорректно.

Для выяснения правомочности формул (6), (9), (10) были рассчитаны зависимости от размеров координационного числа для нанокристаллов в форме куба ($f=1$), пластины ($f=0.5$) и стержня ($f=2$). Используя значение расстояния между центрами ближайших атомов (c), мы рассчитали зависимость $k_n^*(d, f)$. Потом мы сопоставили ее с полученными в экспериментах зависимостями от размеров квадрата температуры Дебая $(\Theta^*(\text{эксп}))^2$ и значениями температуры плавления $T_m^*(\text{эксп})$ для девяти простых веществ. Как видно из табл. 1, согласие между рассчитанными значениями $k_n^*(d, f)$ и экспериментальными оценками как для $(\Theta^*(\text{эксп}))^2$, так и для $T_m^*(\text{эксп})$ вполне хорошее, особенно если учесть точность экспериментального определения указанных зависимостей.

Используя полученные результаты, можно рассчитать зависимость от размеров температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) для металлических нанокристаллов. Для этого используем формулу Гарлэнда с соавт. [1, 19, 20] (которая точнее известной формулы МакМиллана [1])

$$\ln T_c^* = \ln \Theta^* + F(A, \lambda) - F(A_d, \lambda_d), \quad (15)$$

где λ и λ_d – сила электрон-фононной связи в массивном металле и в нанокристалле соответственно,

$$F(A, \lambda) = (1 + \lambda)/(A(1 - 0.5\mu)\lambda - \mu),$$

Здесь μ – кулоновский псевдопотенциал, функция A_d связана с температурой Дебая соотношением [19, 20]

$$A_d(f, d) = A(\Theta^*(f, d))^\beta = A(k_n^*(f, d))^{\beta/2},$$

где A и β – постоянные для каждого металла величины.

Используя для зависимости λ_d выражение [19, 20]

$$\lambda_d(f, d) = \lambda/(\Theta^*(f, d))^2 = \lambda/k_n^*(f, d),$$

формулу (15) можно преобразовать к виду

$$T_c^* = \Theta^* \exp[F(\infty) - F(f, d^*)], \quad (16)$$

где

$$F(f, d) = (1 + (\lambda/k_n^*(f, d)))/(A\lambda(1 - 0.5\mu) \times k_n^*(f, d)^{\beta/2-1} - \mu). \quad (17)$$

Таблица 1. Сопоставление рассчитанных по формуле (6) зависимостей от размеров кристалла относительного координационного числа для куба, пластины и стержня с экспериментально определенными зависимостями квадрата температуры Дебая и температуры плавления

$d, \text{Å}$	$k_H^*, (f=1)$	$k_H^*, (f=0.5)$	$k_H^*, (f=2)$	$(\theta^*(\text{эксп.}))^2$	$T_m^* (\text{эксп.})$
$\text{Xe}, c = 4.34 \text{ Å}, \theta(\infty) = 60 \text{ K} [14], T_m(\infty) = 161.3 \text{ K}$					
50	0.613	0.560	0.554	0.423 [14]	0.548–0.826
160	0.866	0.845	0.843	0.951 [14]	0.859–0.946
$\text{Al}, c = 2.86 \text{ Å}, \theta(\infty) = 390 \text{ K}, T_m(\infty) = 933.6 \text{ K}$					
150	0.904	0.890	0.888	0.250 [1]	0.924
200	0.928	0.917	0.915	0.449 [1]	0.943
$\text{Pb}, c = 3.50 \text{ Å}, \theta(\infty) = 87 \text{ K}, T_m(\infty) = 600.65 \text{ K}$					
22	0.380	0.303	0.300	0.757 [1]	0.524
37	0.585	0.527	0.522	0.810 [1]	0.717
60	0.727	0.687	0.682	0.846–0.941 [1] 0.563–0.656 [15]	0.825
107	0.840	0.816	0.812	0.653 [1]	0.902
300	0.941	0.932	0.930	0.884 [15]	0.965
$\text{Ag}, c = 2.89 \text{ Å}, \theta(\infty) = 221 \text{ K}, T_m(\infty) = 1235 \text{ K}$					
100	0.857	0.836	0.833	0.563 [1]	0.873
300	0.951	0.943	0.942	0.689 [1]	0.958
$\text{Au}, c = 2.88 \text{ Å}, \theta(\infty) = 178 \text{ K}, T_m(\infty) = 1337.6 \text{ K}$					
20	0.423	0.349	0.345	0.476 [1]	0.52 0.31–0.36 [17]
30	0.580	0.522	0.516	0.458 [16]	0.68
80	0.824	0.798	0.795	0.541 [16]	0.88
$\text{Pd}, c = 2.75 \text{ Å}, \theta(\infty) = 275 \text{ K}, T_m(\infty) = 1827 \text{ K}$					
30	0.595	0.539	0.534	0.41–0.69 [1]	0.523–0.707
66	0.799	0.769	0.765	0.45–0.79 [1]	0.783–0.867
$\text{V}, c = 2.62 \text{ Å}, \theta(\infty) = 390 \text{ K}, T_m(\infty) = 2206–2220 \text{ K}$					
38	0.683	0.638	0.632	0.689 [1]	0.642–0.724
65	0.805	0.776	0.772	0.740 [1]	0.791–0.838
$\alpha\text{-Fe}, c = 2.48 \text{ Å}, \theta(\infty) = 388 \text{ K} [18]$					
10	0.186	0.101	0.107	0.336 [18]	
20	0.484	0.416	0.412	0.562 [18]	
30	0.629	0.577	0.572	0.689 [18]	
$\text{In}, c = 3.25 \text{ Å}, \theta(\infty) = 129 \text{ K}, T_m(\infty) = 430 \text{ K}$					
22	0.412	0.337	0.334	0.640 [1]	0.557

Примечание. Расчет $T_m^*(d)$ для Xe, Al, Ag, Pd и V выполнен по формуле (14) с рассчитанным в [9] значением d_k ; для Pb, Au и In – с экспериментально измеренным значением d_k из [9]. Для V и $\alpha\text{-Fe}$ – ОЦК-структуры, $k_H(\infty) = 8$, для In – гранецентрированная тетраэдрическая, $k_H(\infty) = 8 + 4 = 12$, для остальных веществ – ГЦК-структура, $k_H(\infty) = 12$. Значения c взяты из [9, 11], $\theta(\infty)$ и $T_m(\infty)$ – из [13].

Значения входящих в (17) постоянных для многих металлов почти одинаковые [19, 20]: $\mu \approx 0.1$; $A \approx 0.9$; $\beta \approx 0.5$. Тогда (17) примет вид

$$F(f, d) = \quad (18)$$

$$\approx [1 + \lambda/k_H^*(f, d)] / (0.855\lambda(k_H^*(f, d))^{-0.75} - 0.1).$$

Исходя из (16) и (18), были рассчитаны размерные зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние для алюминия и индия. При этом использовались следующие значения параметров:

для алюминия: $\lambda = 0.41$ [19], $T_c(\infty) = 1.16 \text{ K}$ [21].
для индия: $\lambda = 0.84$ [19, 20], $T_c(\infty) = 3.4 \text{ K}$ [11].

Расчеты были проведены для трех форм нанокристаллов: куба ($f = 1$), пластины ($f = 0.5$) и стержня ($f = 2$). Результаты расчетов для алюминия представлены на рисунке, а для индия – в табл. 2. Легко видеть, что согласие наших расчетов с экспериментальными данными для $T_c^*(d)$ вполне хорошее, как для алюминия, так и для индия.

Результаты расчета зависимостей $T_c^*(d, f)$ показали наличие максимума при малых значениях d^* . Параметры точек, где наблюдается максимум функции $T_c^*(d)$ приведены в табл. 3. Наши расчеты по индию хорошо согласуются с расчетами Уотсона [20], который обнаружил максимум функции $T_c^*(d)$ для индия при $d_{\max} \approx 22 \text{ \AA}$. Что касается алюминия, то, как видно из рисунка, максимум функции $T_c^*(d)$ для него, согласно [22], наблюдается при $d \approx 50 \text{ \AA}$, т.е. много раньше, чем указывают наши расчеты (см. табл. 3). С другой стороны, учитывая точность экспериментального определения зависимости $T_c^*(d)$, максимум, полученный в [22], (см. рисунок) можно рассматривать и как разброс экспериментальных данных.

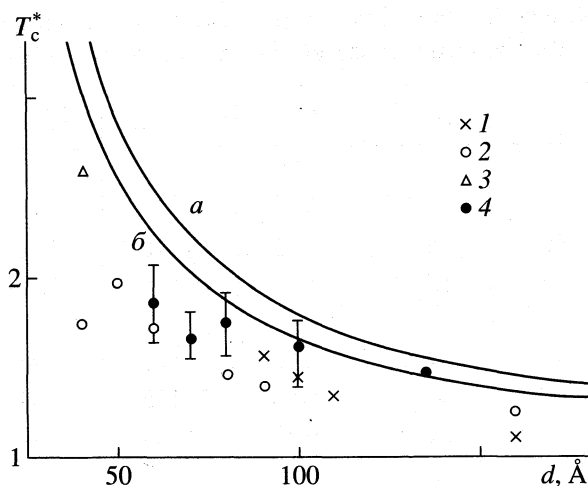
Анализ зависимостей $k_n^*(T_{c, \max}^*)$ и $T_{c, \max}^*$ от величины λ для Al и In показал, что приблизительно выполняются взаимосвязи

$$k_n^*(T_{c, \max}^*) \approx \lambda / 1.7,$$

$$T_{c, \max}^* \approx 0.63 / k_n^*(T_{c, \max}^*) \lambda \approx 1.07 / \lambda^2.$$

Из этих формул следует, что для металлов, для которых $\lambda^2 \geq 1.07$ (т.е. $\lambda \geq 1.03$) максимум функции $T_c^*(d)$ не наблюдается, ибо получается $T_{c, \max}^* \leq 1$. По данным [19] более сильная электрон-фононная связь наблюдается для ртути ($\lambda = 1.54$) и свинца ($\lambda = 1.22$). Как показывают эксперименты [1, 19], зависимость $T_c^*(d)$ для свинца практически не наблюдается. Максимум функции $T_c^*(d)$ будет значительнее для металлов с малым значением λ . Именно для них и должен наблюдаться сильный рост величины T_c^* при уменьшении размеров нанокристаллов.

Как было указано, функция $k_n^*(f)$ имеет максимум только при $f = 1$, т.е. для куба. Любое отклонение формы нанокристалла от равновесной (в данном случае – от кубической) ведет к уменьшению величины k_n^* при данном значении N (или d). Уменьшение же k_n^* ведет (в соответствии с (9)) к уменьшению Θ^* , а также к росту $\lambda(d)$ и к уменьшению значения $A(d)$. Это приводит к увеличению T_c^* с уменьшением среднего координационного числа в нанокристалле.



Зависимости от размера кристалла температуры перехода в сверхпроводящее состояние для алюминия; линии – расчет по формулам (16), (18): *a* – для пластины и стержня, *b* – для куба; точки – экспериментальные данные: 1 – [21], 2 – [22], 3 – [23], 4 – [24]. Вертикальные линии указывают точность измерения T_c^* в работе [24].

Таким образом, любое отклонение формы нанокристалла от равновесной (в данном случае – от кубической) ведет к росту T_c^* при данном значении N (или d). Поэтому при создании высокотемпературных сверхпроводящих материалов более перспективны:

- 1) разработка технологий для получения пластинчатых, игольчатых или ажурных неравновесных форм уже известных сверхпроводящих металлических кристаллов;
- 2) поиск веществ со сла-

Таблица 2. Сопоставление рассчитанных значений T_c^* для куба (I), пластины (II), стержня (III) с экспериментальными оценками (IV) зависимости от размеров кристалла температуры перехода в сверхпроводящее состояние для индия [20, 23]

$d, \text{ \AA}$	I	II	III	IV
20	1.35	1.25	1.25	1.27–1.29
22	1.38	1.31	1.31	
30	1.41	1.41	1.40	1.25
39	1.39	1.41	1.41	1.22
53	1.35	1.37	1.38	1.20–1.23
57	1.34	1.36	1.37	1.17
80	1.30	1.31	1.32	
110	1.26	1.27	1.28	1.10 [23]
123	1.25	1.26	1.26	1.10
210	1.21	1.22	1.22	1.09

Таблица 3. Параметры точек максимума зависимости $T_c^*(d^*, f)$ для алюминия и индия, полученные из (16) и (18)

f	$d_{\max}, \text{Å}$	d_{\max}^*	$k_H^*(T_{c, \max}^*)$	$T_{c, \max}^*$
Al				
1	9.867	4.35	0.218	7.26
0.5	15.02	5.25	0.218	7.26
2	15.02	5.25	0.218	7.26
In				
1	29.2	8.98	0.526	1.41
0.5	34.1	10.50	0.525	1.41
2	34.5	10.62	0.524	1.41

бым электрон-фононным взаимодействием (с малым значением λ).

Автор благодарит Международный фонд Сороса за финансовую поддержку, а также А.П. Дибирову, К.М. Магомедова и К.Н. Магомедова за всестороннюю помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
- Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 230 с.
- Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 9. С. 49.
- Смирнов Б.М. // Там же. 1994. Т. 164. № 11. С. 1165.
- Зубов В.И. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 2. С. 133.
- Natanson G., Amar F., Berry R.S. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 1. P. 399.
- Магомедов М.Н. // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28. № 6. С. 1112.
- Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003.
- Wautelet M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. V. 24. № 3. P. 343.
- Коверда В.П. // Физика металлов и металловед. 1981. Т. 51. № 3. С. 569.
- Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics. N.Y., 1978. 790 p.
- Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П. // Физика металлов и металловед. 1981. Т. 51. № 6. С. 1238.
- Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
- Коваленко С.И., Крайнюкова И.В. // Физика низких температур. 1981. Т. 7. № 1. С. 111.
- Скоков В.Н., Дик А.А., Коверда В.П., Скрипов В.П. // Физика металлов и металловед. 1983. Т. 56. № 4. С. 767.
- Коваленко С.И., Крайнюкова И.В., Пугачев А.Т. // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 5. С. 1101.
- Castro T., Reifenberger R., Choi E. et al. // Surf. Sci. 1990. V. 234. № 1-2. P. 43.
- Childress J.R., Chien C.L., Zhou M.Y. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. № 21. P. 11689.
- Garland J.W., Bennemann K.H., Mueller F.M. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. № 18. P. 1315.
- Watson J.H.P. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. № 5. P. 1282.
- Matsuo S., Miyata H., Noguchi S. // Jap. J. Appl. Phys. 1974. V. 13. № 2. P. 351.
- Pettit R.B., Silcox J. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. № 7. P. 2865.
- Abeles B., Cohen R.W., Cullen G.W. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. № 12. P. 632.
- Ohshima K., Kuroishi T., Fujita T. // J. Phys. Soc. Jap. 1976. V. 41. № 4. P. 1234.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183+547.633.6

**ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ
ДЕЦИЛОВЫХ ЭФИРОВ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ**

© 1999 г. В. И. Алексеева*, Н. Х. Ибраев**, Е. А. Лукьянец*,
Л. Е. Маринина*, Л. П. Саввина*, Д. Ж. Сатыбалдина**

* Государственный научный центр Российской Федерации “НИОПиК”, Москва

** Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

Поступила в редакцию 18.09.98 г.

Приведены результаты исследования поведения монослоев на границе раздела вода/воздух трех амфифильных производных флуоресцеина, эозина и родамина С. Определены условия формирования пленок Ленгмюра–Блоджетт на твердой подложке. Показано, что спектрально-люминесцентные свойства пленок зависят от условий получения и структуры монослоев. Экспериментальные результаты интерпретированы с привлечением квантово-химических расчетов.

Несмотря на значительное число публикаций (см. обзоры [1–3]), в настоящее время не ослабевает интерес к пленкам Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ-пленки). Это связано с тем, что, вследствие особенностей структуры ЛБ-пленки проявляют специфические свойства, которые интересны как в фундаментальном, так и в практическом аспектах. Значительная часть ранних исследований оптических свойств ЛБ-пленок посвящена пленкам на основе цианиновых красителей [4] и азокрасителей [5]. В этих работах рассмотрены как общие вопросы формирования моно- и мультислоев Ленгмюра–Блоджетт, так и способность молекул люминофоров к образованию агрегированных форм в пленках. Кроме того, показана возможность создания молекулярных комплексов с внутри- и межслойным переносом энергии электронного возбуждения от сенсibilизатора к акцептору по типу Ферстера.

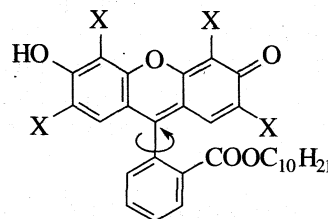
Известно, что ксантеновые красители, характеризующиеся высоким квантовым выходом свечения как с синглетного, так и триплетного уровней, были предметом многочисленных исследований спектрально-кинетическими методами в различных средах [6–10]. Интерес к данному классу люминофоров обусловлен тем, что они широко используются в перестраиваемых лазерах на красителях и в качестве фотосенсibilизаторов. В то же время их поведение в ЛБ-пленках изучено недостаточно. Основная часть спектрально-кинетических исследований [11–14] была выполнена с ЛБ-пленками, синтезированными на основе родамина С.

В настоящей работе приводятся результаты исследований условий получения и спектрально-люминесцентных свойств пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе синтезированных дециловых эфиров флуоресцеина, эозина и родамина С.

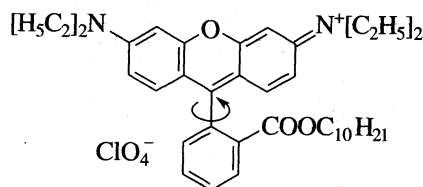
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез люминофоров

Структурные формулы дециловых эфиров флуоресцеина (I, X = H), эозина (II, X = Br) и родамина С (III) показаны ниже:



(I, II)



(III)

Соединения I–III получены по методике, описанной в работе [15] для октиловых эфиров указанных красителей. Красители I–III представляют собой индивидуальные вещества, что было подтверждено данными элементного анализа и тонкослойной хроматографии. Максимумы длинноволновых полос поглощения и соответствующие коэффициенты экстинкции красителей в этаноле составляют:

Краситель	I	II	III
λ_{\max} , нм	488	540	558
$\epsilon \times 10^{-3}$, М ⁻¹ см ⁻¹	30	75	98

Условия получения пленок на твердой подложке

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства монослоев
на границе раздела вода–воздух

Мультимолекулярные пленки были сформированы на подложках из нелюминесцирующего кварца с помощью установки Ленгмюра–Блоджетт. Использована бидистиллированная деионизованная вода. Поверхностное натяжение воды составляло 72.8 дин/см при рН 5.6 и 20°C. Для нанесения на поверхность субфазы использованы растворы красителей и стеариновой кислоты в хлороформе. Концентрация красителей ($c_{кр}$) в монослое варьировалась в пределах 2–100 мол. %. Стеариновая кислота очищалась перекристаллизацией из этанольного раствора. Перенос монослоев на подложку осуществлялся вертикальным методом по Z-типу при скорости движения пластинки 0.02 мм/с. Давление переноса $\pi_{пер}$ (значение, соответствующее наиболее конденсированному состоянию пленки) и средняя площадь σ на одну молекулу в монослое (значение рассчитывалось экстраполяцией участка кривой от $\pi_{пер}$ до $\pi = 0$) для каждого красителя и его смесей со стеариновой кислотой определялись из соответствующих π -A-изотерм. Данный прием используется и в случае пологих изотерм [16]. Коэффициент переноса (K) определяется отношением площади подложки к изменению площади рабочей зоны ванны. Условия получения ЛБ-пленок на основе дециловых эфиров ксантеновых красителей приведены в табл. 1. Спектры поглощения и флуоресценции измерялись на установке КСВУ-23.

Дециловый эфир флуоресцеина (I) без стеариновой кислоты (рис. 1а, кривая 3) образует жидкорастянутую пленку с неявно выраженным коллапсом. Такие пленки нестабильны и плохо переносятся на подложку. Удельная площадь, приходящаяся на одну молекулу красителя, при давлении переноса $\pi = 16$ дин/см равна $\sigma = 78 \pm 5 \text{ \AA}^2$ и совпадает с расчетным значением $\sigma = 75 \text{ \AA}^2$, когда плоскость ксантенового фрагмента расположена параллельно водной поверхности, а гидрофобный хвост ориентирован в газовой фазе под некоторым углом.

π -A-изотермы (кривая 2), полученные путем растекания раствора, состоящего из красителя I и стеариновой кислоты, сильно отличаются от соответствующей изотермы чистого красителя I. Смесью стеариновой кислоты и красителя I при низких давлениях ведет себя так, словно поверхность пленки определяется размерами молекулы I, а при высоких давлениях дециловый эфир флуоресцеина как бы выжимается пленкой стеариновой кислоты. При этом площадь пленки уменьшается, а давление резко увеличивается до тех пор, пока слой стеариновой кислоты тоже не начнет коллапсировать. Такая ситуация характерна для смеси двух взаимно нерастворимых компонентов [17].

Из теории несмешивающихся слоев [18] следует, что при постоянном давлении средняя площадь σ должна быть аддитивной величиной или

$$\sigma = N_1\sigma_{01} + N_2\sigma_{02}, \quad (1)$$

где σ_{01} и σ_{02} – удельные площади в соответствующих чистых монослоях при данном π ; N_1 , N_2 – мольные доли компонентов смеси.

Из рис. 1а видно, что изотерма (кривая 4), вычисленная как сумма площадей слоя чистой стеариновой кислоты (кривая 1) и слоя чистого красителя I (кривая 3), соответствует измеренной π -A-изотерме их эквимольной смеси (кривая 2). Это показывает, что мы имеем не однородно смешанную пленку, а кластерную структуру из островков чистого люминофора и чистой стеариновой кислоты. Сохраняется ли при этом в кластерах параллельная ориентация молекул красителя, пока не ясно. Форма изотерм не зависит от соотношения концентраций компонентов смеси, увеличение мольной доли стеариновой кислоты приводит лишь к изменению длины горизонтального участка.

Дециловый эфир эозина (II). Изотерма для монослоя чистого красителя II представлена на рис. 1б (кривая 3). При прикапывании раствора красителя на поверхности воды образуется не-

Таблица 1. Условия получения ЛБ-пленок красителей I–III (n – число слоев)

$c_{кр}$, мол. %	n	$\pi_{пер}$, дин/см	σ , \AA^2	K
Краситель I, ($n = 30$)				
10	30	32	24	0.90
33	30	30	25	0.77
50	30	30	26	0.73
70	30	23	75	0.61
100	30	16	78	0.44
Краситель II, ($n = 20$)				
10	20	32	33	0.95
33	20	32	35	0.88
50	20	30	44	0.87
70	20	38	48	0.67
100	20	36	50	0.63
Краситель III, ($n = 20$)				
2	20	26	31	0.97
10	20	26	33	0.93
50	20	36	48	0.86
100	20	26	55	0.67

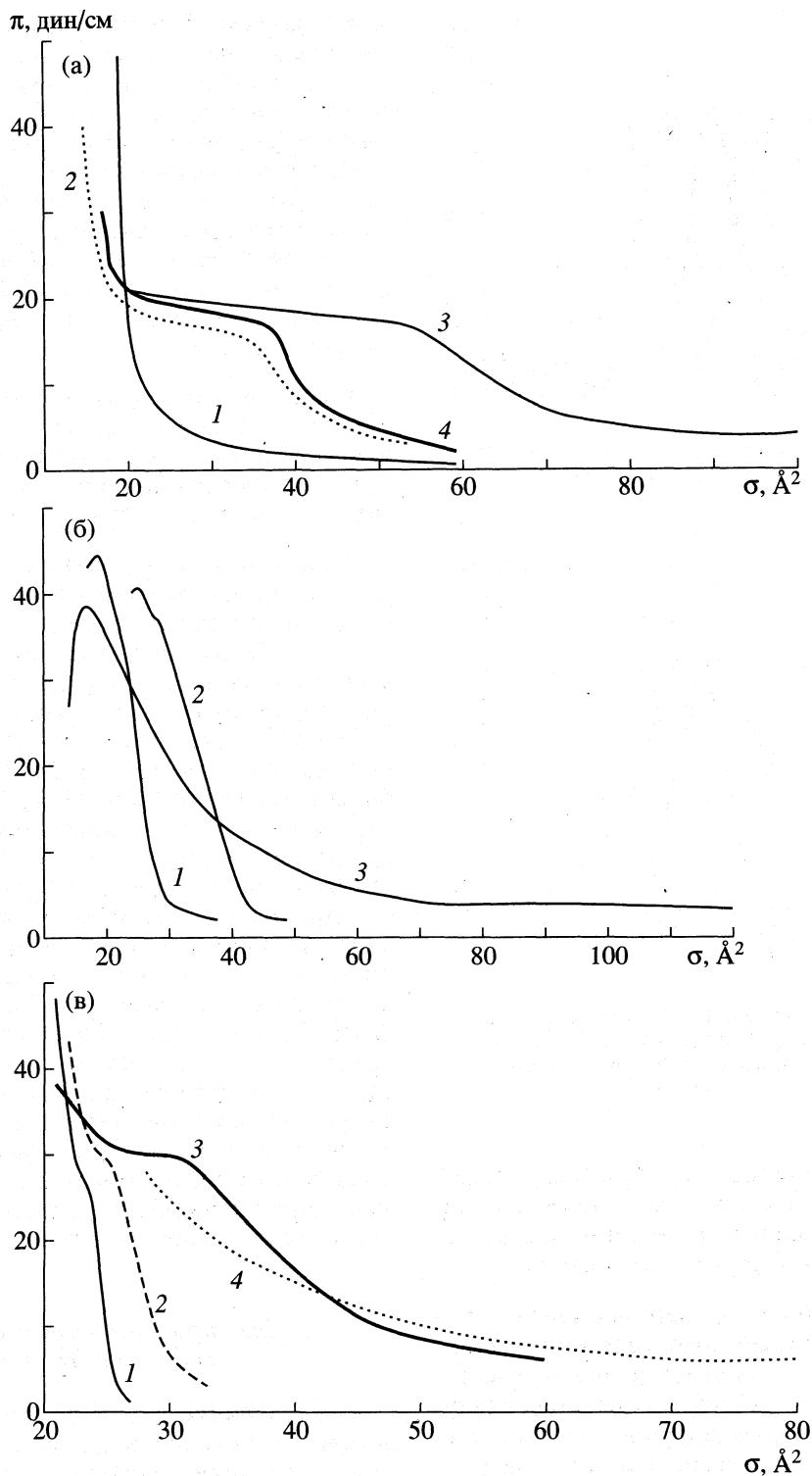


Рис. 1. π - A -изотермы монослоев красителей: I (а), II (б) и III (в) при различных концентрациях красителей (а: 1 – 0, 2 – 50, 3 – 100 мол. %, 4 – “сумма” кривых 1 и 3; б: 1 – 10, 2 – 50, 3 – 100; в: 1 – 2, 2 – 9.2, 3 – 50, 4 – 100 мол. %).

равномерная пленка с разводами. Более однородная пленка образуется при выдерживании несжатого монослоя в течение 1 ч. При сжатии монослоя в интервале от $\pi = 0$ до $\pi = 10$ дин/см длительное

время сохраняется газовая фаза. Затем наблюдается переход от жидкорастянутой пленки (при $\pi = 10$ –17 дин/см) к жидкоконденсированному состоянию с давлением коллапса 38 дин/см. Следует

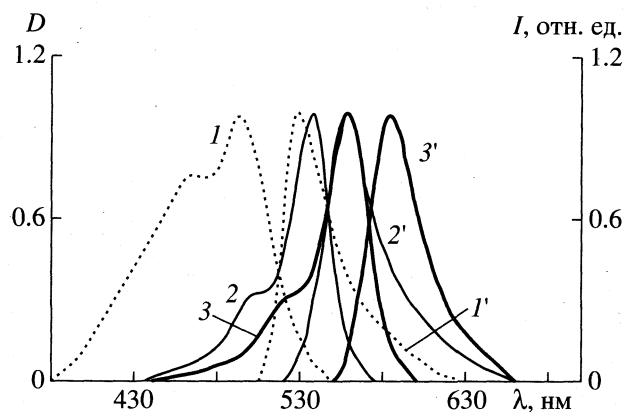


Рис. 2. Спектры поглощения (1–3) и флуоресценции (1'–3') этанольных растворов красителей I (1, 1'), II (2, 2') и III (3, 3').

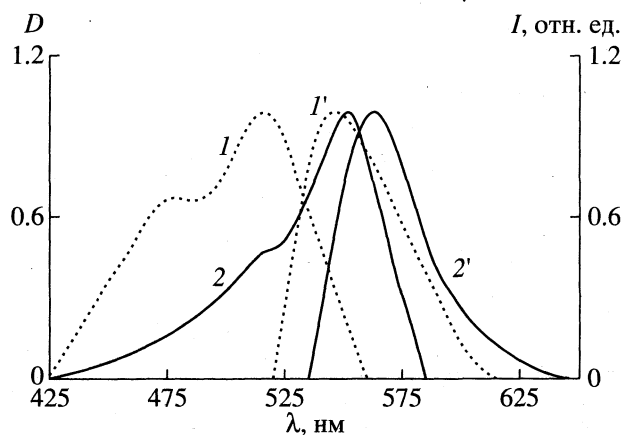


Рис. 3. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (1', 2') ЛБ-пленок красителей I (1, 1') и II (2, 2'), полученных при $\pi_{\text{пер}} = 30$ дин/см и концентрации люминофора $c = 50$ мол. %.

отметить, что для децилового эфира эозина переход от газовой фазы к жидкому состоянию наблюдается при большем изменении площади монослоя по сравнению с другими красителями.

Из π -A-изотерм была оценена площадь, занимаемая одной молекулой красителя при различных состояниях. В газовой фазе она оказалась больше, чем $\sigma = 130 \pm 5 \text{ \AA}^2$, что соответствует ситуации, когда плоскость хромофорной части молекулы лежит на поверхности воды, а их углеводородный хвост произвольно ориентирован над водой. При этом мономолекулярный слой не является сплошным, молекулы практически не взаимодействуют друг с другом. При давлении 15 дин/см величина $\sigma = 72 \pm 5 \text{ \AA}^2$ (амфифильные молекулы сближаются, приобретая ориентационную упорядоченность). При дальнейшем сжатии монослоя хромофорная часть молекулы частично выходит из плоскости поверхности воды ($\sigma = 57 \pm 5 \text{ \AA}^2$,

$\pi = 22$ дин/см). В жидкокристаллическом состоянии предельная площадь, равная $\sigma = 50 \pm 5 \text{ \AA}^2$, соответствует более плотной упаковке перпендикулярно ориентированных молекул в монослое. Это способствует сближению плоскостей хромофоров и благоприятствует образованию сэндвичевых димеров уже в монослое. Вопросы о том, сохраняются ли описанные конструкции монослоев при их переносе на твердую подложку и каковы оптические свойства ЛБ-пленок, приготовленных при различных значениях π , будут рассмотрены ниже.

Смеси красителя II и стеариновой кислоты образуют более конденсированные слои (кривые 1, 2), причем переход из газообразной фазы в кристаллическую происходит практически сразу, минуя жидкорастянутую фазу.

Дециловый эфир родамина С (III). π -A-изотермы для монослоев стеариновой кислоты с различным содержанием красителя III (от 0 до 100 мол. %) сильно отличаются друг от друга (рис. 1в). Изотерма пленки чистого красителя (кривая 4) представляет собой случай жидкорастянутого слоя. Резкое увеличение поверхностного давления, указывающее на образование компактного монослоя, наблюдалось при ≤ 10 мол. % (кривые 1, 2). Наличие перегибов и горизонтального участка на изотермах для смешанных слоев (особенно на кривой 3), как и в случае с красителем I, может быть связано с несмешиванием компонентов. Однако вычисления не выявили соответствия с правилом аддитивности (1). Из полученных изотерм была оценена площадь, занимаемая одной молекулой красителя III. Как и в случае с красителем II, можно предположить, что полученное значение $\sigma = 55 \pm 5 \text{ \AA}^2$ соответствует проекции площади молекулы, когда хромофорная часть молекулы выходит из плоскости поверхности воды. Наблюдение плато на кривой 3, вероятно, показывает наличие перехода от параллельной к перпендикулярной ориентации молекул в монослое при сжатии.

Спектрально-люминесцентные свойства ЛБ-пленок

Исследование спектров поглощения и флуоресценции синтезированных люминофоров показало, что присоединение длинных алкильных групп не изменяет положения и интенсивности полос в спектрах "материнского" красителя (рис. 2). В ЛБ-пленках полосы поглощения и флуоресценции (рис. 3, 4) значительно уширены и батохромно сдвинуты относительно спектров этанольных растворов, что свидетельствует о присутствии в пленках мономеров и молекулярных агрегатов. "Красный" сдвиг спектров усиливался по мере увеличения концентрации красителя в пленке.

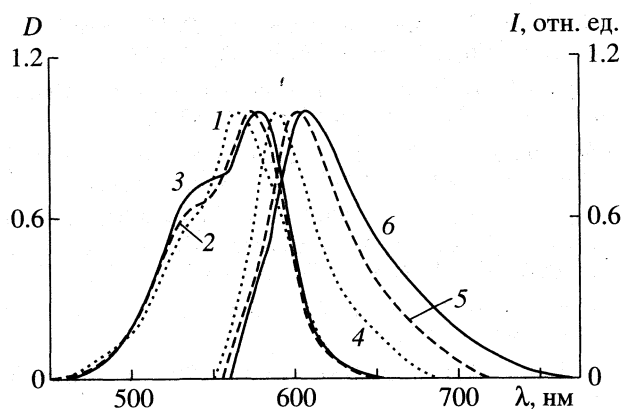


Рис. 4. Спектры поглощения (1–3) и флуоресценции (4–6) ЛБ-пленок красителя III, полученных при разных значениях $\pi_{\text{пер}}$: 1, 4 – 8; 2, 5 – 16; 3, 6 – 26 дин/см.

Структуру ЛБ-пленок можно менять, не только изменяя концентрацию молекул красителя в монослое, но и в процессе переноса мономолекулярной пленки на подложку при варьировании значения давления переноса π . Поэтому представлялось интересным исследовать спектрально-люминесцентные свойства пленок, полученных при переносе монослоя с водной поверхности на твердую подложку при значениях $\pi_{\text{пер}}$, соответствующих различным участкам π -А-изотермы.

Рассмотрим результаты спектральных измерений на примере ЛБ-пленок красителя III, так как для двух других люминофоров были получены такие же зависимости. На рис. 4 приведены спектры поглощения и флуоресценции ЛБ-пленок децилового эфира родамина С, сформированные на твердой подложке при трех значениях давления переноса ($\pi_{\text{пер}} = 8, 16$ и 26 дин/см). В спектрах поглощения полученных ЛБ-пленок обнаруживается плечо, относящееся к сэндвичевым димерам [19] при $\lambda = 530$ нм. Увеличение давления переноса приводит к длинноволновому сдвигу как спектров поглощения, так и флуоресценции. Оптическая плотность в полосе поглощения димеров относительно мономерной полосы возрастает по мере увеличения давления пленки.

Анализ полученных спектральных данных и π -А-изотерм дает основание предположить, что в

пленках с $\pi_{\text{пер}} = 8$ и 16 дин/см сэндвичевы димеры образуются молекулами, находящимися в соседних монослоях. Это следует из того, что при указанных значениях π величина площади, занимаемой одной молекулой ($\sigma > 55 \text{ \AA}^2$), показывает параллельную ориентацию плоскости хромофорной части молекулы относительно водной поверхности. При $\pi_{\text{пер}} = 26$ дин/см, когда происходит переход от параллельной к перпендикулярной ориентации молекул, димеры образуются преимущественно внутри монослоя. Из этого эксперимента видно, что ориентация молекул красителя в монослое при разных значениях π сохраняется и при переносе монослоев на твердую подложку.

В работах [12, 13] при объяснении концентрационной зависимости спектров поглощения и испускания родамина С в ЛБ-пленках предполагалось, что в монослоях могут присутствовать молекулы с различной ориентацией фенильного кольца относительно плоскости верхней хромофорной части молекулы. С учетом этого нами были выполнены расчеты длины волны электронного перехода S_0 - S_1 от угла поворота фенильного кольца (φ) методом Паризера–Парра–Поппла. В табл. 2 приведены данные для децилового эфира родамина С.

Конформационный анализ изолированной молекулы родамина С методом ММР-2 [20] показал, что минимум конформационной энергии имеет место при $\varphi = 36.3^\circ$ между плоскостями фенильного кольца и остова молекулы. Из табл. 2 видно, что уменьшение угла φ приводит к увеличению длины волны перехода.

Исходя из результатов квантово-химического расчета, спектральных данных и π -А-изотерм можно сделать следующее заключение. Увеличение поверхностного давления в монослое приводит к сближению молекул. Вследствие этого фенильное кольцо вынуждено изменять свою ориентацию вплоть до $\varphi = 0$, когда молекулы в слое расположены наиболее плотно параллельно друг к другу. Такая конструкция, видимо, сохраняется и при переносе монослоя на твердую подложку. Увеличение числа молекул в пленке с более низким значением высоты S_1 -уровня и вызывает длинноволновый сдвиг спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Л.М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1263.
2. Арсланов В.В. // Там же. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
3. Гольденберг Л.М. // Там же. 1997. Т. 66. № 12. С. 1141.
4. Kuhn H. // Pure and Appl. Chem. 1971. V. 27. P. 421.
5. Heesemann J. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102:7. P. 2176.
6. Кецле Г.А., Левшин Л.В., Сойников Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. № 9. С. 1840.

Таблица 2. Зависимость длины волны S_0 - S_1 -перехода (λ , нм) от угла (φ , град) между плоскостями фенильного кольца и хромофорной части молекулы децилового эфира родамина С

φ	λ	φ	λ	φ	λ
0	582	30	568.7	60	535.8
10	580.3	40	559.2	70	524.4
20	575.9	50	548.1	80	515.8

7. Брюханов В.В., Кецле Г.А., Левшин Л.В., Минаев Б.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. № 6. С. 1090.
8. Рыльков В.В., Чешев Е.А. // Там же. 1987. Т. 63. № 4. С. 778.
9. Rubinov A.N., Tomin V.I., Bushuk V.A. // J. Luminesc. 1982. V. 26. P. 377.
10. Ибраев Н.Х., Кецле Г.А., Левшин Л.В., Соиников Ю.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 36. С. 750.
11. Van der Auweraer M., Verschuere B., De Schryver F.C. // Langmuir. 1988. V. 4. P. 583.
12. Tamai N., Yamazaki T., Yamazaki I. // Thin Solid Films. 1989. V. 179. P. 451.
13. Tamai N., Yamazaki T., Yamazaki I. // Can. J. Phys. 1990. V. 68. P. 1013.
14. Ballet P., Van der Auweraer M., De Schryver F.C. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13701.
15. Brown L., Halling P.J., Jonston G.A. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1990. № 12. P. 3349.
16. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Смирнова Т.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1292.
17. Kuhn H., Mobius D., Bucher H. Physical Methods of Chemistry / Ed. by A. Weiseberger, B. Rossiter. V. I. Pt. IIIB. Ch. VII. N.Y.: Wiley-Interscience, 1972. 577 p.
18. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 87–161.
19. Южаков В.И. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 6. С. 1114.
20. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. С. 381.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ
АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ**

© 1999 г. Н. К. Шоня, Е. В. Власенко, Г. Н. Филатова,
В. В. Авдеев, И. В. Никольская, И. Ю. Мартынов

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

Поступила в редакцию 12.10.98 г.

Проведено адсорбционно-структурное исследование углеродных материалов – пенографитов, полученных на основе природного графита путем окислительного интеркалирования с последующей термообработкой. Из изотерм адсорбции бензола определены структурные характеристики окисленного графита (ОГ), пенографитов, полученных при 600 и 1000°C (ПГ-600 и ПГ-1000) и фольги, изготовленной вальцеванием последнего. Проведена оценка влияния способа получения пенографитов на их пористую структуру. На основании данных по адсорбции паров воды исследованными образцами сделан вывод о зависимости химии поверхности от условий синтеза пенографитов. Показано, что температура термообработки, не влияя на величину объема микропор, в значительной мере определяет характер мезопористой структуры и наличие ультрамикропористости. В то же время отмечено, что рост температуры синтеза и процесс вальцевания способствуют гидрофобизации поверхности.

В последние десятилетия в технологии получения неорганических материалов весьма активно развивается направление, связанное с синтезом на основе природного графита низкоплотного пористого углеродного материала – терморасширенного графита (ТРГ) или пенографита [1–3]. Известно, что благодаря своей химической инертности, термостойкости, упруго-пластическим свойствам ТРГ давно и успешно используется в технике. На его основе изготавливаются антифрикционные, огнезащитные и прокладочные изделия, а также углеродные мембраны.

В некоторых случаях поверхность ТРГ обладает высокой степенью химической и геометрической однородности [4, 5], поэтому на протяжении многих лет терморасширенный (расщепленный) графит служит модельным адсорбентом для экспериментального и теоретического изучения структуры и свойств адсорбированных моно- и полислоев, а также фазовых переходов в них на примере адсорбции малых молекул некоторых органических соединений и благородных газов [6–10]. В то же время сведений об адсорбционных свойствах, пористой структуре и химии поверхности ТРГ, зависящих от условий синтеза и важных для практического применения этого материала, в литературе недостаточно. Мало исследована и возможность получения на основе ТРГ фильтрующих и сорбционно-активных материалов, хотя работа в этой области уже начата [11]. Можно отметить ряд патентов, свидетельствующих об эффективности ТРГ в некоторых адсорбционных процессах [12–14].

В настоящей работе проведено адсорбционно-структурное исследование низкоплотных пористых углеродных материалов – пенографитов, полученных в АО “Унихимтек” (Москва).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе образцов пенографита в качестве исходного использовали окисленный графит (ОГ), который, в свою очередь, получали из природного графита марки ГТ ОСЧ Кыштымского месторождения (Россия). Крупнокристаллический природный графит с дисперсностью ≥ 200 мкм и удельной поверхностью по азоту $s_{N_2} = 0.7$ м²/г обрабатывали концентрированной серной кислотой в присутствии окислителя – бихромата калия. Полученное соединение внедрения в графит (бисульфат графита) подвергали гидролизу, в результате которого образуется нестехиометрический продукт – ОГ, обладающий способностью терморасщепления, т.е. многократного увеличения в объеме при термообработке. Термообработку ОГ (насыпная плотность 315 г/л, $s_{N_2} = 1$ м²/г) проводили в статических условиях при двух температурах – 600 (время термоудара 15 с) и 1000°C (время термоудара 4 с), в результате чего были получены пенографиты ПГ-600 и ПГ-1000 с плотностью ~3 и 1.5 г/л соответственно. На основе образца ПГ-1000 двукратным вальцеванием без добавления связующих изготавливали графитовую фольгу ПГФ.

Для определения параметров пористой структуры полученных углеродных материалов статическим весовым методом изучали адсорбцию

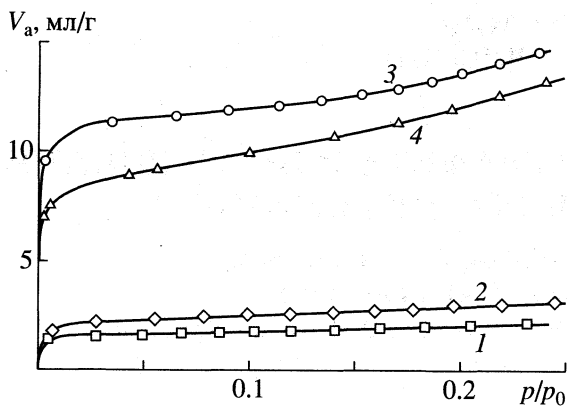


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на графите при 77 К; 1 – природный графит; 2 – окисленный графит, 3 – ПГ-1000, 4 – ПГФ.

бензола. На основании измеренных изотерм адсорбции–десорбции бензола рассчитывали величины удельной поверхности $s_{C_6H_6}$, общий объем пор V_Σ , объем микропор W_0 и распределение пор по размерам. Удельную поверхность по азоту s_{N_2} определяли как из статических изотерм адсорбции, так и методом тепловой десорбции [15]. Для оценки гидрофильности образцов пенографитов измеряли изотермы адсорбции паров воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция азота. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота при 77 К образцами графита, измеренные объемным методом для определения удельной поверхности по БЭТ (s_{N_2}), представлены на рис. 1. Соответствующие величины s_{N_2} приведены в табл. 1. Из вида изотерм адсорбции азота следует, что образцы пенографита представляют собой материалы с более развитой, но геометрически более неоднородной (по сравне-

Таблица 1. Удельная поверхность s_{N_2} (m^2/g) пенографитов по азоту (t_T – температура вспенивания, I и II – результаты последовательных первого и второго измерений)

Образец	I	II
$t_T = 600^\circ C$		
1	34	21
3	42	22
$t_T = 1000^\circ C$		
2	61	54
Фольга	20	20
4	51	46
Фольга	31	30

нию с природным и окисленным графитами) поверхностью. Резкий рост величин адсорбции при малых заполнениях ($p/p_0 \leq 0.01$) свидетельствует о формировании в процессе синтеза пенографита микропористой структуры; ход же изотерм адсорбции по мере дальнейшего роста p/p_0 характерен для неоднородно-пористых сорбентов, содержащих как микро-, так и мезопоры разных размеров.

Дополнительные измерения s_{N_2} , проведенные методом тепловой десорбции для шести образцов пенографитов и трех образцов фольги, показали, что независимо от температуры и времени синтеза пенографита данные двух последовательно проведенных серий измерений удельной поверхности для каждого из образцов ПГ не совпадают. При этом значения s_{N_2} во второй серии на 10–50% ниже первоначальных значений (табл. 1). Это типично для сорбентов, содержащих ультрамикропоры, соизмеримые с размером молекул адсорбата, десорбция из которых затруднена или невозможна. В то же время для образцов фольги подобные эффекты не наблюдаются, и значения воспроизводятся в обеих сериях измерений.

Адсорбция бензола. На рис. 2 представлены полные изотермы адсорбции–десорбции бензола всеми изученными образцами пенографитов. Окисленный графит, в соответствии с малой удельной поверхностью, сорбирует бензол в ничтожно малых количествах во всем интервале p/p_0 . В табл. 2 приведены параметры пористой структуры образцов, рассчитанные из этих изотерм. Рассмотрение формы и хода изотерм, а также данные табл. 2 позволяют сделать некоторые выводы об изменениях в адсорбционных и структурных свойствах пенографита в зависимости от условий их получения.

Изотермы для всех образцов характеризуются невысокими значениями адсорбции в интервале малых и средних относительных давлений p/p_0 ,

Таблица 2. Адсорбционно-структурные характеристики образцов графита

Образец	s_{N_2}	$s_{C_6H_6}$	$C_{БЭТ}$	W_0	V_Σ	\bar{d} , Å	a_m
ПГ-600	–	35.6	330	0.020	0.52	410	0.152
ПГ-1000	47	30.5	98.4	0.022	0.225	~400	0.127
ПГФ	41	38.0	63.4	0.025	0.66	~400	0.158

Обозначения: s_{N_2} – удельная поверхность по азоту, $s_{C_6H_6}$ – по бензолу, m^2/g ; $C_{БЭТ}$ – энергетическая константа; W_0 – объем микропор, cm^3/g ; V_Σ – общий объем пор при $p/p_s = 0.995$, cm^3/g ; \bar{d} – средний диаметр пор в максимуме распределения; a_m – предельная монослойная адсорбция по БЭТ, ммоль/г.

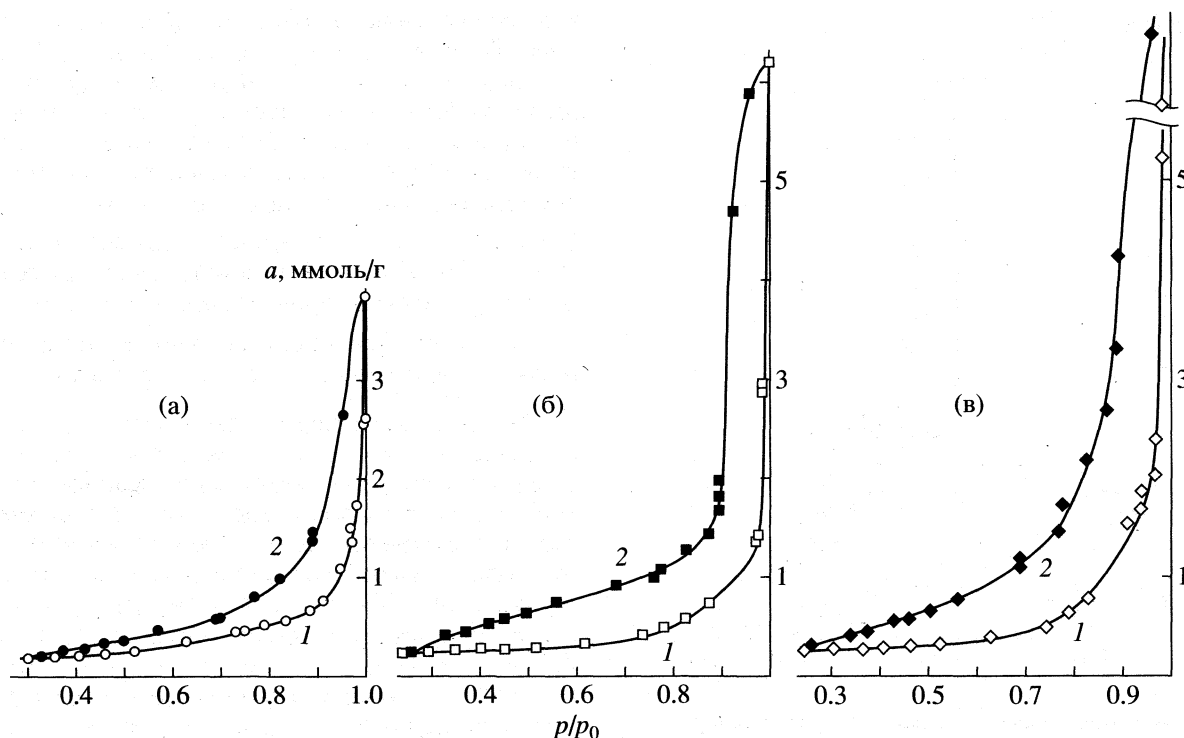


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1) – десорбции (2) бензола на пенографите при 25°C; а – ПГ-600, б – ПГ-1000, в – ПГФ.

что соответствует их невысоким удельным поверхностям по азоту. Заметный рост величин адсорбции наблюдается при $p/p_0 \geq 0.7$, причем для всех изотерм характерно наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса, форма петель которого отражает геометрическую неоднородность структуры адсорбентов. По мере роста p/p_0 изотермы для образцов ПГ-600 и ПГФ в области средних p/p_0 сближаются, и адсорбция бензола на этих образцах немного превышает соответствующие значения для ПГ-1000.

Начальные области изотерм адсорбции бензола пенографитами приведены на рис. 3. Можно отметить, что при общем сходстве этих кривых форма изотермы для образца ПГ-600 в области очень малых значений $p/p_0 \leq 0.05$ отличается более крутым изгибом и большими значениями адсорбции. Такая форма изотерм в начальной области позволяет предположить, что образец ПГ-600 либо обладает более развитой микропористостью, либо на его поверхности имеются более активные центры иной, чем углерод, природы. Приведенные в табл. 2 данные о структуре образцов показывают, что значения $s_{C_6H_6}$ и объема микропор W_0 довольно близки, особенно для ПГ-600 и ПГФ. В то же время константа $C_{БЭТ}$ из уравнения БЭТ для ПГ-600 значительно выше. Отсюда следует, что более верным является предположение о химической неоднородности поверхности ПГ-600, т.е. наряду с доминирующим на поверхности

ПГ-600 углеродом имеется некоторое количество адсорбционных центров, энергия взаимодействия которых с молекулами бензола выше.

Из табл. 2 следует, что величины удельных поверхностей $s_{C_6H_6}$ изученных образцов довольно близки между собой. Однако можно отметить, что рост температуры синтеза от 600 до 1000°C

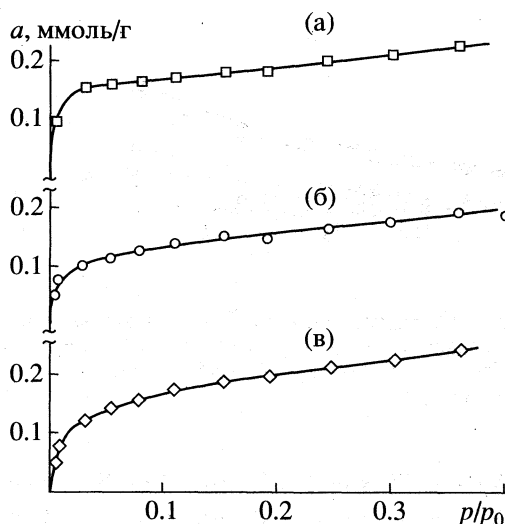


Рис. 3. Начальные области изотерм адсорбции бензола на пенографите; а-в – см. рис. 2.

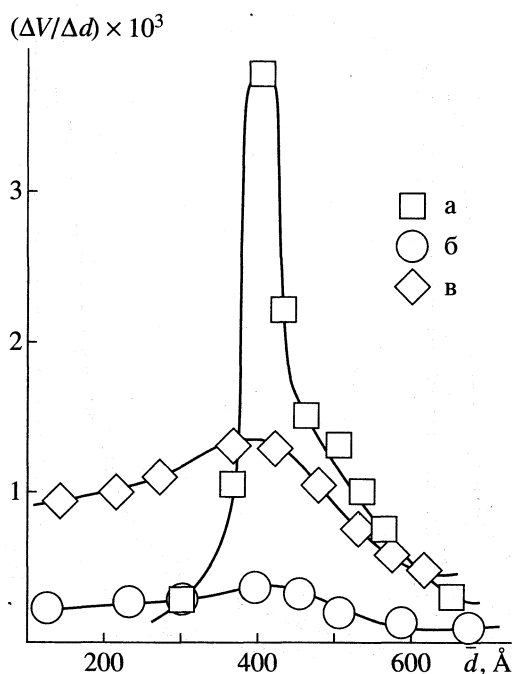


Рис. 4. Кривые распределения пор по размерам у образцов пенографита; а-в – см. рис. 2.

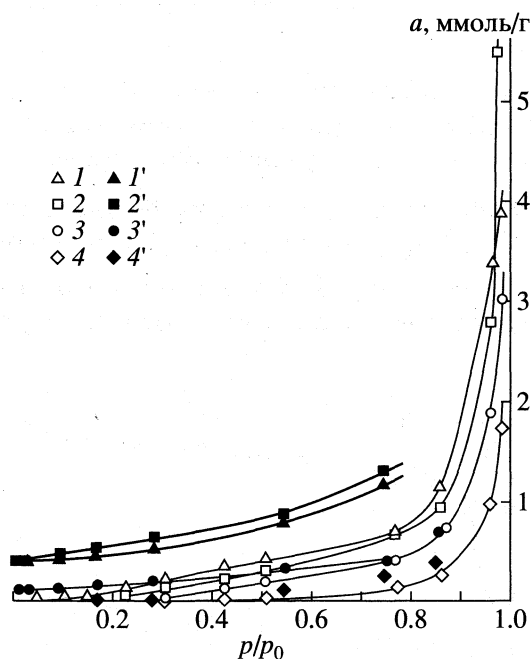


Рис. 5. Изотермы адсорбции (1–4) воды на окисленном графите и пенографите при 25°C; 1 – окисленный графит, 2 – ПГ-600, 3 – ПГ-1000; 4 – ПГФ; 1'–4' – десорбция.

приводит к снижению $s_{C_6H_6}$, а процесс прокатки ПГ-1000 в фольгу увеличивает ее. Различие величин $s_{C_6H_6}$ и s_{N_2} для ПГ-1000 означает, что в этом образце имеется определенное количество

ультрамикропор, недоступных для адсорбции бензола. В то же время у образца фольги ПГФ это различие невелико. По-видимому, в процессе получения фольги количество ультрамикропор существенно уменьшается. Отметим, что полученный результат хорошо совпадает с данными по воспроизводимости измерений s_{N_2} этих материалов (табл. 1). В то же время, поскольку при переходе от ПГ-1000 к ПГФ наблюдается рост величин $s_{C_6H_6}$, можно предположить, что в процессе вальцевания образуется заметное количество дополнительных новых пор иного размера.

Это предположение находит подтверждение при анализе мезо- и макропористых структур образцов. Петли капиллярно-конденсационного гистерезиса и их форма свидетельствуют о том, что для пенографитов характерно наличие мезо- и макропор. Адсорбционная емкость образцов различна: из рис. 2–4 видно, что при $p/p_0 \rightarrow 1$ больше всего бензола поглощает образец ПГФ, затем ПГ-600, а наименьшей емкостью обладает ПГ-1000. Поскольку адсорбционные методы малочувствительны к адсорбции в макропорах (их роль в адсорбции мала, и они имеют только транспортное значение для переноса молекул к зернам адсорбента), не всегда можно достоверно определить величины адсорбции при $p/p_0 = 1$. Поэтому значения общего объема пор V_Σ сопоставлены при $p/p_0 = 0.995$. Из табл. 2 видно, что V_Σ образца ПГ-600 более чем в 2 раза превышает объем пор ПГ-1000. При получении фольги из ПГ-1000 объем пор увеличивается в ~ 3 раза, по-видимому, за счет образования дополнительных мезопор. Сдвиг петли гистерезиса на изотерме образца ПГФ в сторону меньших p/p_0 (по сравнению с образцом ПГ-1000) также свидетельствует об изменении мезопористой структуры пенографита после вальцевания.

Довольно малые значения p/p_0 , отвечающие точке начала гистерезисной петли, и форма петель соответствуют существованию в структурах этих образцов мезопор разных размеров: от двух десятков до нескольких сотен ангстрем по радиусу пор. В отличие от прочих у образца ПГ-600 в области высоких p/p_0 (рис. 2а) петля гистерезиса почти вертикальна, что позволяет предположить большую однородность мезопористой структуры этого образца в области крупных мезопор.

Рассчитанные по уравнению Томсона–Кельвина кривые распределения пор по размерам представлены на рис. 4. Как и следовало ожидать, для ПГ-1000 и ПГФ наблюдается ярко выраженная неоднородность пористой структуры. При переходе от ПГ-1000 к ПГФ заметно растет общий объем пор, причем в основном за счет формирования мезопор диаметром до 400–500 Å.

В соответствии с вертикальной формой петли гистерезиса в области высоких p/p_0 распределение мезопор большого размера у образца ПГ-600 резко отличается от остальных образцов и типично для близкой к однороднопористой структуре. Образец ПГ-600 в целом остается неоднороднопористым с широким набором микро- и мезопор, но в нем присутствует значительная доля пор одного размера, средним диаметром 410 Å.

Адсорбция воды. Для оценки гидрофильности поверхности материалов из графита изучалась адсорбция молекул воды всеми четырьмя образцами. На рис. 5 представлены измеренные изотермы адсорбции воды. Для всех образцов ПГ характерна вогнутая к оси p/p_0 форма изотерм адсорбции воды. Это свидетельствует о слабом взаимодействии адсорбата с поверхностью адсорбента и сильном взаимодействии адсорбированных молекул друг с другом. Такая картина типична, в частности, для адсорбции молекул, способных к образованию водородных связей на углеродных поверхностях.

В области малых p/p_0 адсорбция воды на всех образцах, кроме окисленного графита, крайне незначительна. По мере роста p/p_0 накапливающиеся на поверхности молекулы воды промотируют дальнейшую адсорбцию в основном за счет взаимодействий адсорбат-адсорбат и далее наблюдается капиллярная конденсация молекул воды в порах образцов, проявляющаяся в резком росте величин адсорбции.

Окисленный образец адсорбирует воду активнее остальных, что соответствует его химической природе – наличию на его поверхности сильных гидрофильных центров. Образцы пенографита проявляют сродство к воде в порядке: ПГ-600 > ПГ-1000 > ПГФ.

Важно отметить, что обратимость изотерм адсорбции воды различна для пенографитов. В то время как адсорбция на ПГФ носит полностью обратимый характер, для ПГ-600 и ПГ-1000 наблюдается необратимость изотерм во всем интервале p/p_0 вплоть до нуля, связанная, вероятно, с хемосорбцией молекул воды на адсорбционных центрах иной, чем углерод, природы. В случае ПГ-1000 эта необратимость значительно меньше, чем для образца ПГ-600. Десорбционная ветвь изотермы адсорбции воды на поверхности ПГ-600 практически совпадает с аналогичной ветвью для окисленного графита. Как было показано

выше, при адсорбции бензола на образце ПГ-600 также предполагалось наличие подобных центров, способных к более сильным, чем углерод, взаимодействиям с молекулами бензола. Результаты по адсорбции воды подтверждают это предположение. По-видимому, химия поверхности ПГ-600 характеризуется высокой степенью остаточной неоднородности. Получение ПГ-1000 при 1000°C снижает эту неоднородность, а вальцевание фольги из него сопровождается полной гидрофобизацией материала.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что условия синтеза существенным образом определяют адсорбционные и структурные свойства пенографитов. Это, в свою очередь, создает возможности для разработки методов направленного синтеза сорбционно-активных материалов с требуемыми свойствами на основе природного графита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rudolff W., Hofmann U. // Z. anorg. allgem. Chem. 1938. В. 238. № 1. S. 1.
2. Balfour A.E., Blayden H.E., Carter A.H., Riley H.L. // J. Soc. Chem. Ind. Trans. and Commun. 1938. № 1. P. 5.
3. Убеллоде А.П. Графит и кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. С. 17.
4. Авгуль Н.Н., Ковалева Н.В., Марьясин И.Л., Мишина Г.А. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 2. С. 311.
5. Туров В.В., Погорелый К.В., Миронова Н.А., Чуйко А.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 170.
6. Duval X., Thomy A. // Acad. Sci. Paris. 1964. V. 259. P. 4007.
7. Larher Y. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1970. V. 760. P.320.
8. Peters C., Morrison J.A., Klein M.L. // Surf. Sci. 1986. V. 165. № 2–3. P. 355.
9. Ser T., Lahrer Y., Gilguin B. // Mol. Phys. 1989. V. 67. № 5. P. 1077.
10. Hanono F., Gatts C.E.N., Lerner E. // J. Low Temp. Phys. 1985. V. 60. № 1–2. P. 73.
11. Аварбэ Р.Т., Карпов О.П., Кондрашева Л.М., Мазаев А.П. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 12. С. 2065, 2068.
12. Евр. пат. 0435766A2. 1992. МКИ С01В31/00.
13. Евр. пат. 0596801A2. 1993. МКИ С01В31/00.
14. US Patent. 3357929. 1967. НКИ 252–444.
15. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. С. 65, 144.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 542.61:547.56

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИСОРБА С НА ЭКСТРАКЦИЮ ФЕНОЛА СМЕСЯМИ
РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТРИАЛКИЛ- И ТРИАРИЛФОСФАТОВ**

© 1999 г. Я. И. Коренман, А. Т. Алымова, И. В. Ватутина

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 28.10.98 г.

Изучено распределение фенола в экстракционно-хроматографических системах со смесями растворителей на основе триалкил- и триарилфосфатов, импрегнированных в полисорб С. Установлены термодинамические характеристики процесса до и после нанесения смеси экстрагентов на поверхность полисорба С – коэффициенты распределения и синергетности, константы вхождения эфиров в сольваты и соответствующие числа сольватации.

Для экстракции фенолов из водных растворов в качестве экстрагентов успешно применяются несколько типов нейтральных фосфорорганических соединений [1, 2]. В варианте колоночной экстракционной хроматографии нами предложено смеси эфиров фосфорной кислоты (трибутилфосфат, трикрезилфосфат) с неактивными и малоактивными по отношению к фенолу экстрагентами наносить на пористые полимерные сорбенты в качестве жидких неподвижных фаз [3, 4].

Цель работы состояла в систематическом исследовании влияния полимерного сорбента, природы фосфорорганического растворителя (ФОР) и второго компонента смеси (разбавитель) на количественные характеристики распределения фенола в экстракционно-хроматографических системах на основе триалкил- и триарилфосфатов.

В качестве экстрагентов применяли эфиры фосфорной кислоты с алкильным (трибутилфосфат, ТБФ) и арильным (трифенилфосфат, ТФФ) радикалами, а также эфир, содержащий радикалы обоих типов (трикрезилфосфат, ТКФ). Выбор этих экстрагентов позволяет изучить влияние алкильного и арильного радикалов, а также их сочетания на энергетические и пространственные межмолекулярные взаимодействия в экстракционных и экстракционно-хроматографических системах.

Разбавителями служили органические растворители разных классов [5]:

- гексанол, октанол (содержат активные атомы водорода и полярные атомы кислорода);
- пентилацетат, дидецилсебацатат ДДС (содержат полярный атом кислорода, но отсутствуют активные атомы водорода);
- хлороформ (содержит активный атом водорода);
- гексан, нонан, тетрахлометан, толуол (не способны образовывать водородные связи, не содержат активных атомов водорода).

Введение в смесь экстрагентов нейтрального полимерного адсорбента (полисорб С) оказывает дополнительное воздействие на экстракционную систему, в результате которого появляется возможность регулировать их состав с целью повышения эффективности и селективности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полисорб С – неполярный пористый сорбент (сополимер стирола и дивинилбензола) модификации 60/100; удельная поверхность 500 м²/г. На поверхности такого носителя отсутствуют адсорбционно-активные центры, поэтому фенол практически не адсорбируется на носителе.

В качестве неподвижной фазы применяли смеси растворителей на основе ТБФ, ТКФ, ТФФ, способных к специфическим взаимодействиям с фенолом.

Смешивали предварительно очищенный от примесей мономер полимер (1 г) со смесью растворителей (1 мл). С увеличением объема экстрагента часть его стекала по поверхности носителя, при уменьшении содержания экстрагента не все частицы полисорба С покрывались слоем растворителя.

Фенол экстрагировали из водных растворов в делительных воронках вместимостью 50 см³, снабженных плотно пришлифованными пробками. В сосуд помещали 10 см³ раствора фенола и 1 см³ смеси экстрагентов (в экстракционно-сорбционном варианте смесь наносили на полисорб С) и встряхивали на вибровстряхивателе. Для устранения влияния взаимной растворимости фаз на распределение фенола смесь экстрагентов предварительно насыщали водой; одновременно воду насыщали соответствующей смесью растворителей. Установлено, что в течение 15-минутной экстракции достигается межфазное равновесие.

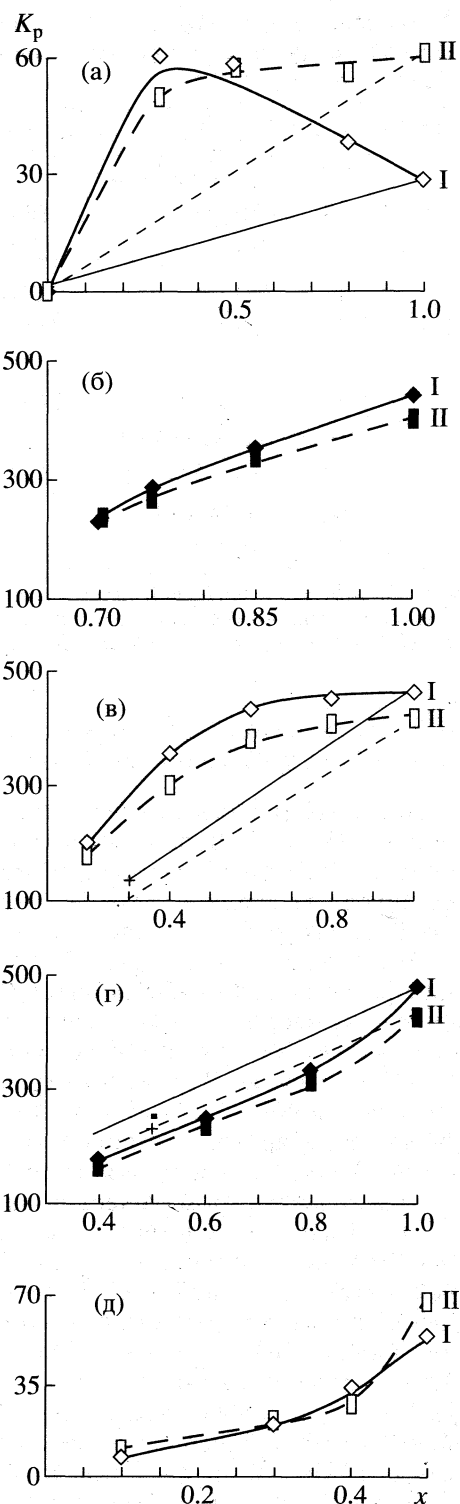
Для получения сопоставимых результатов экстракцию проводили в идентичных условиях: температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$, соотношение исходных объемов органической и водной фаз 1 : 10; pH водного раствора 3–4; низкие исходные концентрации фенола $(1-5) \times 10^{-3}$ мг/см³, исключающие его димеризацию в обеих фазах. Содержание фенола в равновесном водном растворе (c_v) находили фотометрически по реакции с 4-аминоантипирином (КФК-2, $\lambda = 460$ нм). Количество экстрагированного фенола вычисляли по разности между его исходным содержанием и c_v . По экспериментальным данным рассчитывали коэффициенты распределения и синергетности, константы вхождения алкил- и арилфосфатов в сольват и числа сольватации [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние полисорба С на распределение фенола между изученными смесями экстрагентов и водой подтверждается характером изотерм, описывающих зависимость коэффициентов распределения (K_p) от состава смеси экстрагентов до и после нанесения на полисорб С (изотермы экстракции). Выполненное исследование позволяет классифицировать изученные смеси экстрагентов по типу изотерм экстракции на три группы.

К I группе относятся смеси ТБФ с гексаном, нонаном, тетрахлолметаном, толуолом и пентилацетатом, а также смеси ТФФ и ТКФ с толуолом (рисунок, а–в). До нанесения таких смесей на полисорб С отмечаются известные типы синергетических изотерм: с двумя восходящими ветвями (смесь ТКФ с толуолом); пологие (смеси ТБФ с пентилацетатом, ТБФ с ДДС, ТФФ с толуолом); с горизонтальным участком в области высоких содержаний эфира (смеси ТБФ с гексаном, тетрахлолметаном, толуолом). Группу II составляют смеси, при экстракции которыми наблюдается аддитивность величин K_p , например смесь ТКФ с хлороформом. К III группе относятся смеси, экстракция которыми сопровождается антагонистическим эффектом, например смеси ТБФ с гексаном, октанолом, ТБФ или ТФФ с хлороформом (рисунок, г, д). Такое явление объясняется взаимной сольватацией растворителей и соответственно вытеснением фенола разбавителем из смешанного сольвата.

Различный вид изотерм, описывающих зависимость коэффициентов K_p от состава смеси до нанесения на полисорб С, обусловлен характером межмолекулярных взаимодействий (фенола с индивидуальным растворителем, а также между растворителями смеси), доминирующим в данной экстракционной системе. В результате происходят следующие процессы: сольватация (универсальная и специфическая) фенола компонентами бинарной



Зависимости коэффициентов межфазного распределения фенола K_p от содержания ФОР (x , мол. доли) в смесях: ТКФ с толуолом (а), ТБФ с ДДС (б), ТБФ с толуолом (в), ТБФ с гексаном (г), ТФФ с хлороформом (д) до (I) и после (II) нанесения смеси на полисорб С; тонкими линиями указаны линии аддитивности в экстракционной хроматографии; штриховые кривые – жидкостная экстракция, штриховые прямые – линии аддитивности в жидкостной экстракции.

Таблица 1. Влияние природы разбавителя на коэффициенты распределения фенола при экстракции смеси экстрагентов ($n = 3, p = 0.95$)

Разбавители	Без полисорба	С полисорбом
Смеси на основе ТБФ		
Гексан	210 ± 6	180 ± 5
Пентилацетат	205 ± 6	125 ± 4
Толуол	200 ± 6	180 ± 5
Тетрахлорметан	195 ± 6	185 ± 5
Нонан	155 ± 5	135 ± 5
ДДС	345 ± 7	340 ± 5
Смесь на основе ТКФ		
Толуол	60 ± 2	50 ± 2
Смесь на основе ТФФ		
Толуол	30 ± 2	29 ± 2

Примечание. Для ДДС значения K_p при высоком содержании ТБФ, поскольку для данной системы характерна неполная изотерма вследствие малой растворимости ДДС в ТБФ.

смеси, взаимная сольватация растворителей, частичная либо полная десольватация фенола [7].

Вид изотерм экстракции фенола смесями растворителей на основе ФОР до и после нанесения на полисорб С позволяет контролировать влияние поверхности на границе раздела твердой и жидкой фаз на экстракцию фенола из водного раствора. Во-первых, все выпуклые изотермы экстракции фенола смесями растворителей после нанесения на полисорб С располагаются ниже, чем в жидкостных экстракционных системах с аналогичными смесями. Это можно объяснить тем, что на неполярной поверхности полисорба С сорбируются неполярные компоненты смесей экстрагентов. Толуол сорбируется за счет образования π -комплексов с ароматической матрицей полисорба С, нонан – вследствие более слабого дисперсионного взаимодействия с углеводородной частью матрицы полисорба С. Тетрахлорметан удерживается на поверхности полисорба С за счет капиллярных сил. В соответствии с этим уменьшается влияние разбавителей как менее вязких растворителей, например в смеси с ТВФ, что уменьшает площадь непосредственного контакта фенола с ТБФ. Во-вторых, при добавлении полисорба С к смесям ТБФ–углеводород (гексан, нонан, тетрачлорметан, толуол) изотермы с горизонтальным участком трансформируются в пологие. Это объясняется нарушением соотношения компонентов в пленке смеси растворителей на поверхности сорбента по сравнению с экстрагентом в объеме жидкости. Горизонтальный участок на изотерме свидетельствует о том, что возрастание доли ФОР после определенного предела не влияет на коэффициенты распределения фенола.

При таком составе смеси практически все ее компоненты участвуют в образовании сольвата.

При нанесении смеси ТКФ–толуол на сорбент изотерма с максимумом превращается в синергетическую кривую с обширным горизонтальным участком.

Для экстракционных и экстракционно-хроматографических систем со смесями ТБФ–пентилацетат, ТБФ–ДДС и ТФФ–толуол характер изотерм идентичен (пологая синергетическая кривая). Это свидетельствует о неспецифическом характере взаимодействия компонентов смеси с полисорбом С. Природа их взаимодействия с фенолом остается прежней, однако при введении полисорба С количественные характеристики экстракции фенола (K_p) уменьшаются.

Для II группы смесей (ТКФ–хлороформ) в отличие от жидкостной экстракции (аддитивность K_p) добавление полисорба С (экстракционно-сорбционная система) обуславливает синергетический эффект.

Для III группы смесей (ТБФ с гексанолом, октанолом, ТБФ или ТФФ с хлороформом) влияние полисорба С проявляется в следующем. При нанесении на полисорб С спирты взаимодействуют с поверхностью сорбента за счет высокого поверхностного натяжения, что приводит к уменьшению их доли в составе соответствующего сольвата. Поэтому экстракционная эффективность смеси в присутствии адсорбента возрастает по сравнению с экстракционной системой и, как следствие, ослабевает антагонистический эффект (изотерма приближается к линии аддитивности). Такое влияние характерно, например, для смеси ТБФ–хлороформ, импрегнированной в полисорб С. Это свидетельствует о специфическом характере взаимодействия компонентов смеси растворителей с сорбентом.

Известно, что распределение вещества между смесями растворителей и водой зависит от состава смесей [6]. Коэффициенты распределения фенола при максимальном синергетическом эффекте до и после нанесения смесей на полисорб С приведены в табл. 1. В экстракционно-сорбционных системах часть растворителей расходуется на адсорбцию носителем, что снижает их растворяющую способность по отношению к фенолу. Это подтверждается уменьшением коэффициентов распределения фенола после нанесения смесей на полисорб С.

Установлено, что относительное уменьшение K_p в системах с ТБФ при введении сорбента зависит от величины сорбции разбавителя на полисорбе С, обусловленной его поверхностным натяжением (σ). Максимальные изменения K_p наблюдаются при экстракции смесями ТБФ с тетрачлорметом и толуолом ($\sigma = 26$ и 28 Н/м соответственно), минимальное – для смеси ТБФ–пен-

Таблица 2. Коэффициенты синергетности (K_s) для смесей ТБФ с разбавителями

Разбавители	η	Без полисорба	С полисорбом
Гексан	0.29	0.377	0.342
Тетрахлорметан	0.97	0.364	0.414
Толуол	0.59	0.328	0.329
Нонан	0.71	0.241	0.228
Пентилацетат	0.73	0.237	0.178

тилацетат ($\sigma = 12$ Н/м). Промежуточное положение занимают алифатические углеводороды ($\sigma = 18$ и 23 Н/м для гексана и нонана). Таким образом, характер влияния полисорба С на распределение фенола в исследованных экстракционных системах определяется природой поверхностно-адсорбционных процессов на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Синергизм при экстракции смесями растворителей обусловлен уменьшением вязкости более активного экстрагента (эффект разбавления) и изменением сольватации растворенного вещества в смеси по сравнению с сольватацией индивидуальными растворителями. Синергетические эффекты оценивали по коэффициентам синергетности K_s [6]:

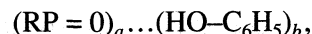
$$K_s = \lg(K_p/K_p'),$$

где K_p – экспериментально найденный коэффициент распределения фенола, K_p' – аддитивный коэффициент распределения.

При экстракции смесями на основе ТБФ синергетический эффект снижается с возрастанием вязкости (η) разбавителя до и после нанесения на полисорб С (табл. 2). Исключение составляет экстракция смесями ТБФ с тетрахлорметаном – синергизм возрастает после нанесения такой смеси на полисорб С. Это объясняется более высокой плотностью тетрахлорметана по сравнению с другими изученными растворителями, а также

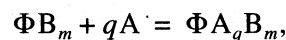
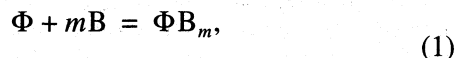
его большей растворимостью в воде. Правильность сделанных предложений подтверждается сопоставлением чисел сольватации фенола в бинарных смесях на основе ТБФ до и после нанесения смесей на поверхность полисорба С.

Экстрагирующие свойства триалкил- и триарилфосфатов обусловлены в первую очередь наличием координационно-активного центра (фосфорильный кислород), характеризующегося сильными электронодонорными свойствами. Схема сольватации фенола ФОР с учетом отсутствия их ионизации в органической фазе:



где R – заместитель в молекуле эфира, a и b – стехиометрические коэффициенты.

Схема взаимодействия фенола Ф с компонентами смеси растворителей (в условиях превалирования в смеси менее активного компонента) при образовании сольвата [1]:



где А и В – активный и менее активный компоненты смеси, q и m – стехиометрические коэффициенты (числа сольватации).

Межфазное распределение фенола описывается уравнением

$$\lg(K_p/K_B - 1) = \lg K_A + q \lg [A]_o, \quad (2)$$

где K_p – коэффициент распределения фенола при определенном составе смеси экстрагентов, K_B – коэффициент распределения фенола между менее активным компонентом смеси В и водой, K_A – константа образования смешанного сольвата. Индекс “о” обозначает органическую фазу. Константу образования смешанного сольвата находят графически по отрезку, отсекаемому прямой $\lg(K_p/K_B - 1) = f(\lg [A]_o)$ на оси ординат, числа сольватации – по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс.

Таблица 3. Константы образования смешанных сольватов (K_A) и коэффициенты вхождения ФОР в сольваты (q) ($n = 3, p = 0.95$)

Смесь	Без полисорба		С полисорбом	
	K_A	q	K_A	q
ТБФ–пентилацетат	11 ± 1	0.62 ± 0.02	25 ± 8	0.97 ± 0.03
ТБФ–нонан	780 ± 20	0.80 ± 0.02	1900 ± 60	0.75 ± 0.02
ТБФ–тетрахлорметан	990 ± 30	0.60 ± 0.02	3540 ± 100	0.51 ± 0.02
ТБФ–толуол	360 ± 10	0.74 ± 0.02	420 ± 10	0.70 ± 0.02
ТКФ–толуол	3300 ± 100	1.65 ± 0.02	660 ± 20	0.98 ± 0.03
ТФФ–толуол	65 ± 2	0.72 ± 0.02	25 ± 5	0.30 ± 0.01

Анализ констант образования смешанных сольватов (табл. 3) показывает, что с уменьшением активности второго компонента смеси константы вхождения триалкил- и триарилфосфатов в смешанный сольват возрастают [1]. Полученные числа сольватации ФОР позволяют заключить, что образуются сольваты составов $A_3\Phi_3B_m$, $A_4\Phi_5B_m$, $A_3\Phi_4B_m$, $A_3\Phi_2B_m$ (для смесей ТБФ с пентилацетатом, нонаном и тетрачлорметаном; ТБФ, ТКФ и ТФФ с толуолом соответственно) до нанесения и $A\Phi B_m$, $A_3\Phi_4B_m$, $A\Phi_2B_m$, $A\Phi_4B_m$, $A\Phi B_m$, $A\Phi_3B_m$ после нанесения таких же смесей на сорбент.

Приведенные составы сольватов показывают, что при нанесении смесей растворителей на полисорб С идет перераспределение компонентов сольвата в пленке по сравнению со смесью растворителей. При этом составы сольватов в пленке на поверхности полисорба С характеризуются преимущественным содержанием компонента с более высокой отрицательной энергией Гиббса (ТБФ). Для смесей ТБФ с ДДС сольватные числа установить указанным способом не представляется возможным, поскольку ДДС мало растворим в органических растворителях и изотерма экстракции не имеет начального участка.

Адсорбция органических растворителей на пористой поверхности полисорба С определяется силами межмолекулярных взаимодействий растворителя с ароматическими и углеводородными фрагментами полимера, а также капиллярными силами [8]. Для смесей на основе ТБФ адсорбция обусловлена углеводородными фрагментами полисорба С, на основе ТФФ – ароматическими; для смесей на основе ТКФ – адсорбция фрагментами обоих типов. В результате взаимодействия между смесями, содержащими ТФФ, и сорбентом приводят к тому, что константы образования сольватов фенола с ТФФ в экстракционно-хроматографиче-

ских системах значительно ниже констант в экстракционной системе, поскольку затрудняется сольватация фенола трифенилфосфатом (табл. 3).

Выполненное исследование подтверждает более высокую экстрагирующую способность алкилфосфатов (ТБФ) по сравнению с фосфатами, содержащими арильные группы (ТФФ, ТКФ). Это можно объяснить более сильным диполь-дипольным взаимодействием фенола с ФОР (дипольные моменты равны 3.05 и 2.89 для ТБФ и ТФФ соответственно). Существенное влияние на экстракцию оказывает вязкость экстрагента. Введение полисорба С в смеси на основе ФОР уменьшает вязкость экстрагентов и влияет на межмолекулярное взаимодействие фенола с растворителями, что подтверждается изменением коэффициентов распределения фенола и чисел сольватации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коренман Я.И., Минасянц В.А., Ермолаева Т.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 7. С. 1572.
2. Коренман Я.И., Крюков А.И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 733.
3. Коренман Я.И., Алымова А.Т., Хизвер Д.Р. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 5. С. 995.
4. Алымова А.Т., Коренман Я.И., Бобринская Е.В. и др. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 11. С. 1197.
5. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973. 216 с.
6. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
7. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
8. Экстракционная хроматография / Под ред. Т. Браун, Г. Герсини. М.: Мир, 1978. 628 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544:543.45

**ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ
ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 1999 г. О. Б. Рудаков, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 06.11.98 г.

Рассмотрены зависимости показателя преломления некоторых бинарных подвижных фаз для нормально- и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии от объемной доли модификаторов, для описания которых предложены параболические функции, содержащие только один эмпирический коэффициент, скомбинированный с величинами показателя преломления исходных растворителей. Обсуждены отклонения рефракции подвижных фаз от аддитивности.

В [1] описаны количественные критерии выбора оптимальных растворителей для нормально- и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), в том числе приведены частные и обобщенные критерии желательности разбавителей и модификаторов для хроматографии с рефрактометрическим детектированием. При определении рейтинга хроматографических растворителей в [1] была рассмотрена база данных по свойствам индивидуальных растворителей, в то время как в качестве подвижных фаз (ПФ) при использовании рефрактометрических детекторов (РМД) часто применяют двухкомпонентные смеси. Представляется актуальным при проведении оптимизационных процедур включать в базы данных, наряду с хроматографическими свойствами индивидуальных растворителей, свойства бинарных ПФ, тем более, что многие важные для жидкостной хроматографии параметры имеют отклонения от аддитивности, в частности, показатель преломления.

Рефрактометрические детекторы являются неспецифическими (универсальными) детекторами [2]. Важность определения эмпирических зависимостей показателя преломления от состава ПФ обусловлена тем, что чувствительность РМД определяется разностью между коэффициентами n ПФ и сорбата. В случае использования эквиобъемных бинарных ПФ, особенно в обращенной ВЭЖХ, нижний предел обнаружения РМД (минимальное изменение показателя преломления, способное вызвать изменение выходного сигнала и достаточное для его надежного распознавания на фоне шумов нулевой линии) может быть заметно искажен, если не будет учтен эффект отклонения величины n от аддитивности. Кроме того, по величине показателя преломления двухкомпонентной ПФ можно достаточно точно и аппаратно просто определять концентрацию модификатора, если известна частная зависи-

мость " n – состав ПФ". В справочной литературе приводятся величины n , как правило, отнесенные к молярной или массовой концентрациям компонентов, а для практики ВЭЖХ необходимы зависимости n от объемной доли модификатора, поскольку состав ПФ в современных хроматографах формируется автоматическим смешиванием заданных объемов разбавителя и модификатора. Другое неудобство при работе с литературными источниками – данные по рефракции водных и неводных бинарных систем, пригодных для применения в качестве ПФ, разрознены. Скажем, в [3] приведены свойства только неводных, а в [4], напротив, только водных бинарных растворов. Нет в общедоступной литературе данных для систем тетрагидрофуран – вода и ацетонитрил – вода, нашедших широкое применение в жидкостной хроматографии.

Цель данной работы – проанализировать и обобщить с точки зрения практической ВЭЖХ влияние объемной доли модификаторов на показатель преломления ряда бинарных ПФ, определить составы с максимальным отклонением рефракции от аддитивности.

При выборе ПФ предпочтение отдают смесям растворителей с низкими значениями n и по умолчанию исходят из того, что n есть объемно-аддитивная функция состава, т.е.

$$n_{\text{адд}} = n_2\varphi_2 + n_1(1 - \varphi_2), \quad (1)$$

где $n_{\text{адд}}$ – рассчитанный суммарный показатель преломления ПФ, а n_1 и n_2 – показатели преломления разбавителя и модификатора, φ_2 – объемная доля модификатора.

Действительно, анализ изотерм более чем 150 двойных систем [3–7] указывает на то, что в большинстве бинарных смесей неидеальность систем приводит к относительным отклонениям экспериментальных значений n_{12} от рассчитан-

Таблица 1. Значения эмпирических коэффициентов α уравнения (2) для изотерм показателя преломления бинарных систем при 298 К

Система ($\varphi_2 = 0-1$)	α	r	n	Ссылка
Гептан–диоксан	0.024 ± 0.001	0.9999	12	[3]
Циклогексан–диоксан	0.0021 ± 0.0001	0.9997	13	[3]
Гексан–1,2-дихлорэтан	0.047 ± 0.001	0.9994	9	[3]
Гексан–этилацетат	-0.012 ± 0.001	0.9893	22	[3]
Циклогексан–этанол	-0.059 ± 0.001	0.9998	28	[3]
Дихлорметан–1-пропанол	-0.033 ± 0.001	0.9999	13	[3]
Этилацетат–метанол	-0.029 ± 0.001	0.9999	12	[3]
Диэтиловый эфир–метанол	-0.0068 ± 0.0005	0.9976	21	[3]
Бензол–метанол	-0.118 ± 0.001	0.9999	27	[3]
Ацетонитрил–метанол	-0.0111 ± 0.0001	0.9997	13	[3]
Тетрагидрофуран–метанол	-0.0546 ± 0.0001	0.9999	15	[3]
Вода–этанол (293 К)	0.057 ± 0.001	0.9920	11	[7]
Вода–этанол	0.055 ± 0.001	0.9928	11	[12]
Вода–метанол	0.028 ± 0.001	0.9248	12	[12]
Вода–метанол (293 К)	0.032 ± 0.002	0.9209	11	[4]
Вода–тетрагидрофуран (293 К)	0.074 ± 0.001	0.9991	11	–
Вода–ацетон (293 К)	0.062 ± 0.002	0.9849	11	[4]
Вода–ацетонитрил (293 К)	0.032 ± 0.001	0.9987	11	–
Вода–2-пропанол (293 К)	0.064 ± 0.001	0.9989	11	[4]

ных по (1) не более, чем на 1.0%. Положительные и отрицательные отклонения Δn примерно равновероятны, для водных смесей отклонения от аддитивности по абсолютной величине выражены сильнее, чем для неводных [4, 7].

Подобный же характер отклонений от аддитивности имеет место в изотермах плотности бинарных жидкостей [3, 5, 8, 9]. Небольшие отклонения $\Delta \rho$ (0.3–1.0%) дают изотермы неводных смесей (нормальные ПФ) и максимальные отклонения (1.0–4.0%) наблюдаются у водных смесей (обращенные ПФ) [9]. Аналогии вытекают из зависимости показателя преломления от объемных свойств. В соответствии с формулой Лорентца–Лоренца [10], величина n зависит от числа частиц в единице объема. В системах со сжатием Δn обычно положительны, а при расширении отрицательны.

В связи с тем, что плотность линейно связана формулой Лорентца–Лоренца с функцией показателя преломления, при нахождении эмпирических зависимостей $n_{12} = f(\varphi_2)$ в настоящей работе применили параболические функции (2), аналогичные описанным в [9] для плотности. С другой стороны, величины диэлектрической проницаемости (ϵ) и n , измеренные при одинаковых частотах, связаны соотношением $\epsilon = n^2$ (в случае показателя преломления речь идет только об оптической области спектра [10]), и для диэлектрической проницаемости

так же характерны параболические зависимости от φ_2 следующего типа [11]:

$$n_{12} = n_1 + \alpha n_1 \varphi_2 + (n_2 - \alpha n_1 - n_1) \varphi_2^2, \quad (2)$$

где α – эмпирический коэффициент. Уравнение (2) привлекательно тем, что содержит только один эмпирический коэффициент, ограничивает оптимизированную функцию при $\varphi_2 = 0$ или $\varphi_2 = 1$ значениями n исходных растворителей и адекватно аппроксимирует изотермы (коэффициент корреляции в большинстве случаев $r > 0.99$). Справедливости ради, следует отметить, что в некоторых системах изотермы $n_{12} = f(\varphi_2)$, $\epsilon_{12} = f(\varphi_2)$ и $\rho_{12} = f(\varphi_2)$ лучше аппроксимируются полиномом третьей степени. Поэтому для изотермы $n_{12} = f(\varphi_2)$ важнейшей обращенной ПФ вода–метанол наряду с бинарным полиномом (2), имеющим не очень высокий коэффициент парной корреляции $r \approx 0.92$, предлагаем для прецизионных расчетов полином третьей степени (3), имеющий такие же граничные условия, как и (2)

$$n_{12} = n_1 + \alpha n_1 \varphi_2 + (bn_2 - \alpha n_1 - n_1) \varphi_2^2 + (n_2 - bn_2) \varphi_2^3, \quad (3)$$

где эмпирический коэффициент α равен 0.0077 и 0.0123, а коэффициент b равен 1.0418 и 1.0379 при 298 и 293 К соответственно ($r = 0.9975$ и 0.9991).

Таблица 2. Экспериментальные значения n и ρ (кг/м³) для систем вода–тетрагидрофуран и вода–ацетонитрил при 293 К

Φ_2	n	ρ	Φ_2	n	ρ
вода–тетрагидрофуран			вода–ацетонитрил		
0.0000	1.3330	998.5	0.0000	1.3330	998.5
0.0996	1.3410	991.4	0.1032	1.3370	984.0
0.2077	1.3500	986.4	0.2121	1.3410	967.5
0.3527	1.3598	976.0	0.3097	1.3430	946.2
0.4093	1.3670	966.5	0.4129	1.3450	926.7
0.5206	1.3778	962.0	0.5234	1.3460	911.3
0.6124	1.3848	946.8	0.6117	1.3460	883.1
0.7128	1.3908	934.4	0.7124	1.3461	859.0
0.8130	1.3970	923.0	0.8208	1.3455	841.7
0.9026	1.4018	903.8	0.9066	1.3448	810.8
1.0000	1.4060	889.7	1.0000	1.3424	783.5

В табл. 1 приведены коэффициенты α уравнения (2) для ряда ПФ. Экспериментальные значения n_{12} взяли из [3, 4, 12], величины Φ_2 рассчитали по (4), (5) с учетом эффекта сжатия или расширения объема смеси. Плотности смесей ρ_{12} заимствовали из [3, 8, 9, 12]

$$\Phi_2 = m_2(\rho_{12}/\rho_2), \quad (4)$$

$$m_2 = 1/\{1 + [(1 - x_2)/x_2](M_1/M_2)\}^{-1}, \quad (5)$$

где m_2 и x_2 – массовая и молярная доля модификатора, ρ_{12} – плотность бинарной смеси, ρ_2 – плотность модификатора, а M_1 и M_2 – соответствующие молекулярные массы.

Для систем вода–тетрагидрофуран и вода–ацетонитрил использовали собственные измерения величин n_{12} и ρ_{12} . Показатель преломления измеряли рефрактометром Аббе (ИРФ-454). Плотность ρ_{12} для точного определения Φ_2 определяли

объемно-весовым методом с использованием микробюреток (табл. 2).

В обращенных ПФ взаимодействия, связанные с образованием гетеромолекулярных ассоциатов, приводят к сжатию смеси и, в результате, к отрицательным значениям относительного отклонения от аддитивности δ . Для таких смесей $\Delta n = n_{12} - n_{\text{адд}} > 0$, а изотерма $n_{12} = f(\Phi_2)$ имеет вид выпуклой кривой относительно оси состава [5]

$$\delta = (1 - n_{12}/n_{\text{адд}}) \times 100. \quad (6)$$

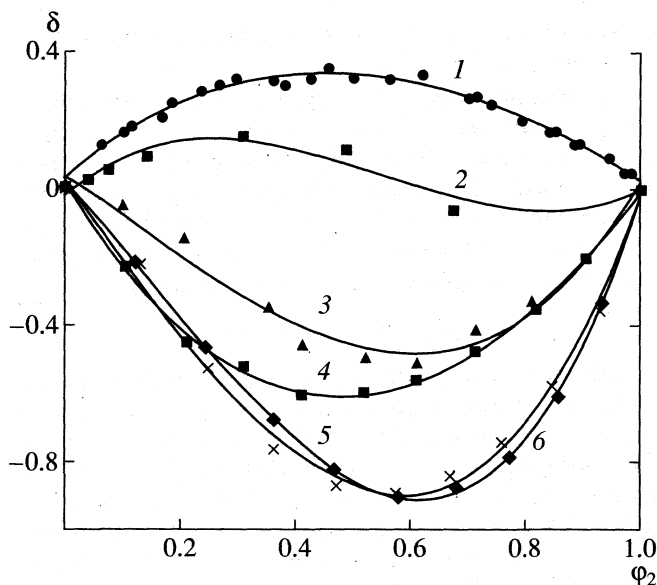
Максимальные по абсолютной величине отклонения δ наблюдали в области эквиобъемных составов ($\Phi_2 = 0.40-0.60$). Их положение для рассмотренных систем с точностью ± 0.05 объемных долей совпадает с положением максимальных отклонений объемных свойств от аддитивности [9], т.е. оно обусловлено в конечном итоге стехиометрией ассоциатов и конкуренцией гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий двух растворителей.

В нормальных ПФ, напротив, диссоциация гомомолекулярных ассоциатов полярного модификатора, не взаимодействующего с разбавителем, может приводить к расширению, которое можно охарактеризовать значениями $\delta > 0$ (см. табл. 3) и отрицательной разностью между экспериментальным и аддитивным показателями преломления ($\Delta n < 0$). В отдельных случаях, по-видимому, могут иметь место S-образные изотермы, наиболее заметные в зависимостях δ от состава ПФ. Такой ход изотерм возможен в системах и с взаимодействующими, и с не взаимодействующими компонентами [5]. Как видно из табл. 3 и рисунка, подобный характер изотермы имеет место в системе гексан–1,2-дихлорэтан, причем не только для показателя преломления, но и для плотности [9].

С точки зрения физико-химического анализа отклонения n_{12} от аддитивности порядка 1% могут показаться не очень существенными. Но для рефрактометрического метода детектирования изменениями n во втором знаке после запятой

Таблица 3. Максимальные отклонения δ для различных бинарных систем при 298 К

Система	$\delta, \%$	Φ_2	Система	$\delta, \%$	Φ_2
Гептан–диоксан	0.2	0.50	Тetraгидрофуран–метанол	-0.04	0.47
Циклогексан–диоксан	-0.01	0.40	Вода–этанол (293 К)	-0.9	0.58
Гексан–этилацетат	0.3	0.49	Вода–этанол	-0.9	0.58
Гексан–1,2-дихлорэтан	0.2 и -0.1	0.30 и 0.67	Вода–метанол	-0.8	0.55
Циклогексан–этанол	0.3	0.46	Вода–метанол (293 К)	-0.9	0.57
Дихлорметан–1-пропанол	0.2	0.50	Вода–ацетон (293 К)	-0.8	0.58
Этилацетат–метанол	-0.1	0.42	Вода–ацетонитрил (293 К)	-0.6	0.50
Диэтиловый эфир–метанол	0.3	0.60	Вода–2-пропанол (293 К)	-0.7	0.47
Бензол–метанол	0.1	0.61	Вода–тетрагидрофуран (293 К)	-0.5	0.60
Ацетонитрил–метанол	-0.2	0.50			



Изотермы отклонения экспериментального показателя преломления от аддитивного $\delta = f(\phi_2)$ при 298 К для систем: циклогексан-этанол (1), гексан-1,2-дихлорэтан (2), вода-тетрагидрофуран при 293 К (3), вода-ацетонитрил при 293 К (4), вода-этанол (5), вода-метанол (6).

пренебрегать нельзя. Такие изменения показателя преломления соответствуют, например, увеличению концентрации сахарозы в воде с 0 до 10% [4], в то время как нижний предел обнаружения современных РМД составляет примерно 1×10^{-8} единиц n . В общем случае отклонения от аддитивности даже на 1×10^{-4} единиц n имеют аналитическое значение. Популярным примером служит величина n_D при 293 К 0.1%-ного водного раствора сахарозы, равная 1.3331 и отличающаяся от n_D чистой воды (1.3330) на 1×10^{-4} единицы n .

Известно, что нижний предел обнаружения РМД может искажаться температурной зависимостью n (увеличение на 1 К приводит к изменению n на $(2-4) \times 10^{-4}$ единицы) и влиянием давления, которое составляет около 5×10^{-4} единиц n на 1 МПа (диапазон рабочего давления насоса для ВЭЖХ равен 1–20 МПа) [2, 13].

Таким образом, при оптимизации качественного и количественного состава подвижных фаз, при сопоставлении и интерпретации хроматографических данных для систем жидкостной хроматограф – РМД, следует учитывать не только побочные эффекты температуры и давления, но и неаддитивность рефрактометрических свойств подвижных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Селеменев В.Ф. // Теория и практика сорбционных процессов. Межвузовский сборник научных трудов. Воронеж, 1998. № 23. С. 251.
2. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др. Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.
3. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей: Справ. изд. Л.: Химия, 1988. 688 с.
4. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983. 352 с.
5. Фиалков Ю.Я. Двойные жидкие системы. Киев: Техника, 1969. 220 с.
6. Иоффе Б.В. // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 2. С. 137.
7. Анисимов В.И. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 5. С. 674.
8. Справочник химика. М.–Л.: Химия, 1964. Т. 3. 1005 с.
9. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В. // Тр. VI региональной конференции "Проблемы химии и химической технологии". Воронеж, 1998. Т. 1. С. 33.
10. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. 880 с.
11. Рудаков О.Б. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2245.
12. Гуськова Т.В. Дис. ... канд. техн. наук. Воронеж: ВТИ, 1987. 198 с.
13. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии: Пер. с англ. / Под ред. А. Хеншен и др. М.: Мир, 1988. 688 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.543.544

ОПТИМИЗАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
СМЕСИ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В СИМПЛЕКС-МЕТОДОМ

© 1999 г. М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили,
Ш. И. Сидамонидзе, Т. Г. Махарадзе, Н. Г. Кокиашвили

Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию 23.12.98 г.

Проведен трехфакторный эксперимент для оптимизации разделения смеси витаминов группы В методом последовательного симплекс-планирования с применением сорбента Сепарон-С₁₈ и подвижной фазы на основе мицеллярного раствора додецилсульфата натрия. В качестве основных факторов выбраны концентрация мицеллярного раствора, количество органического модификатора и pH подвижной фазы. Установлен оптимальный состав подвижной фазы для трудноразделяемых компонентов. Достигнуто удовлетворительное разделение витаминов В₁₂, В₂, В₆ и В₁ методом мицеллярный жидкостной хроматографии.

Улучшение селективности и разрешения в мицеллярной хроматографии путем изменения одного из факторов, влияющих на разделение при фиксированном значении остальных факторов, представляет трудоемкую работу, и во многих случаях оптимум разделения остается за пределами экспериментов. Сложность в достижении приемлемого разрешения обусловлена множеством факторов, влияющих на разделение (концентрация мицеллярного раствора, концентрация ион-парного поверхностно-активного реагента, pH подвижной фазы, количество органического модификатора и т.д.), а также взаимодействием этих факторов. Следовательно, исследование мицеллярных систем с применением методов математического планирования представляет актуальную задачу [1–3]. Для изучения механизма хроматографического удерживания и проблемы оптимизации процесса разделения в мицеллярных системах в качестве модельных соединений часто обращаются к барбитуратам (анионные образцы) и витаминам группы В (катионные образцы) [4–9].

Настоящая работа посвящена оптимизации разделения витаминов группы В с применением метода последовательного симплекс-планирования в мицеллярной жидкостной хроматографии с использованием анионного поверхностно-активного вещества линейного строения – додецилсульфата натрия. Выбор симплекс-метода, подразумевающего проведение опытов в таких условиях, которые в факторном пространстве соответствуют вершинам регулярного симплекса, обусловлен следующими обстоятельствами: метод отличается простотой, обеспечивает достижение цели в результате проведения сравнительно малого числа опытов. При этом он не требует какую-нибудь

аппроксимацию поверхности отклика гиперплоскостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика симплекс-планирования. Как известно, симплекс Σ в пространстве с числом измерений l представляет простейший выпуклый многогранник с числом вершин $l + 1$. В двумерном пространстве регулярный симплекс является равнобедренным треугольником, в трехмерном – правильным тетраэдром и т.д.

В начале исследования в l -размерном пространстве (l -число основных факторов) строят исходный симплекс Σ_0 , центр которого обычно совпадает с началом координат. В вершинах этого симплекса, как в точках плана, проводят соответствующие опыты. По полученным результатам определяют ту вершину симплекса (с координатами X_1^* , X_2^* , ..., X_l^*), которой соответствует наилучший результат (в нашем случае – минимальное значение отклика). После этого проводят зеркальное отражение отмеченной вершины по отношению к противоположной грани симплекса и фиксирование полученной точки. Таким путем в факторном пространстве получается новый симплекс Σ_1 , который является отражением симплекса Σ_0 . В отраженной точке проводят следующий опыт, и на основании анализа результатов, соответствующих вершинам симплекса Σ_1 , выбирают следующий “наилучший” результат и т.д. Описанная процедура последовательно продолжается до получения желаемого значения отклика.

Хроматографический анализ проводили на микроколоночном жидкостном хроматографе “Милихром-4” с автоматическим детектированием

Таблица 1. Условия трехфакторного эксперимента

Основные факторы	Z^0	h
Концентрация мицеллярного раствора (додецилсульфат натрия) Z_1 , ммоль/л	100	30
Количество органического модификатора (смесь пентанол–гептанол (3 : 1)) Z_2 , мл/л	30	20
Значение pH подвижной фазы Z_3	5	3

Таблица 2. Условия опытов и значения откликов в эксперименте, проведенном на основе симплекс-планирования

Опыт	X_1	X_2	X_3	Y	Опыт	X_1	X_2	X_3	Y
1	+0.500	+0.289	+0.204	0.32	5	-0.833	-0.482	-0.344	0.57
2	-0.500	+0.289	+0.204	0.48	6	-0.055	-0.995	-0.709	0.67
3	0	-0.578	+0.204	0.55	7	-0.592	-1.369	+0.052	0.64
4	0	0	-0.612	0.52	8	-0.987	-1.320	-0.871	1.00

ем. Длина волны детектирования 210 нм. Металлическую хроматографическую колонку заполнили стационарной фазой Сепарон- C_{18} (“Лахема”, Брно, Чехия). Подвижная фаза представляла мицеллярный раствор додецилсульфата натрия (ДДС) в 0.05 М NaH_2PO_4 , который модифицировали смесью пентанола с гептанолом в соотношении 3 : 1. Хроматографирование проводили при комнатной температуре.

Выбор основных факторов и их уровней. В качестве основных факторов выбирали следующие параметры подвижной фазы: концентрация мицеллярного раствора (Z_1 , ммоль/л), количество органического модификатора (Z_2 , мл/л), pH подвиж-

ной фазы (Z_3). Соответствующие базисные уровни (Z^0) и интервалы варьирования (h) представлены в табл. 1.

С целью стандартизации анализа результатов эксперимента от натуральных переменных переходили на безразмерные кодированные переменные X_1, X_2 и X_3 с помощью следующих простых соотношений:

$$X_j = (Z_j - Z_j^0)/h_j, \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

После проведения четырех начальных опытов в качестве параметра оптимизации выбирали разделение для витаминов B_{12} и B_2 ; $Y = R_s(B_{12}, B_2)$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Условия проведения опытов и полученные результаты представлены в табл. 2. При расположении вершин начального симплекса Σ_0 в факторном пространстве использовали существующие в литературе рекомендации [2].

Условия начальных опытов 1–4 соответствовали вершинам симплекса Σ_0 , центр которого расположен в начале координат факторного пространства, а расстояние между вершинами равнялось единице, как это показано на рис. 1. В таких условиях наиболее плохое разделение получили на опыте 1 ($Y = 0.32$). Поэтому осуществили зеркальное отражение точки 1 с использованием следующей формулы [2] ($l = 3$):

$$\tilde{X}_j = \frac{2}{l} \sum_{i=1}^{l+1} X_j^{(i)} - \left(1 + \frac{2}{l}\right) X_j^*, \quad j = 1, 2, \dots, l, \quad (2)$$

где $X_j^{(i)}$ представляет координату X_j i -й вершины симплекса, а X_j^* – соответствующую координату “наихудшей” вершины. Суммирование проводи-

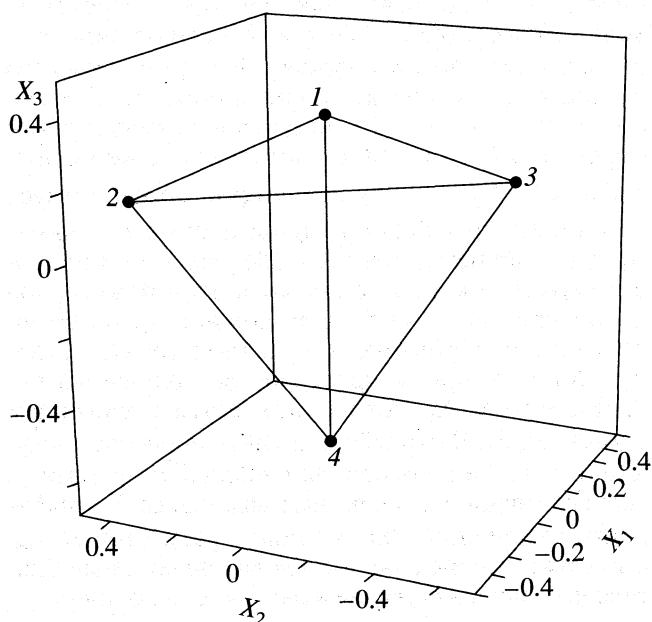


Рис. 1. Расположение вершин исходного симплекса Σ_0 в трехмерном пространстве.

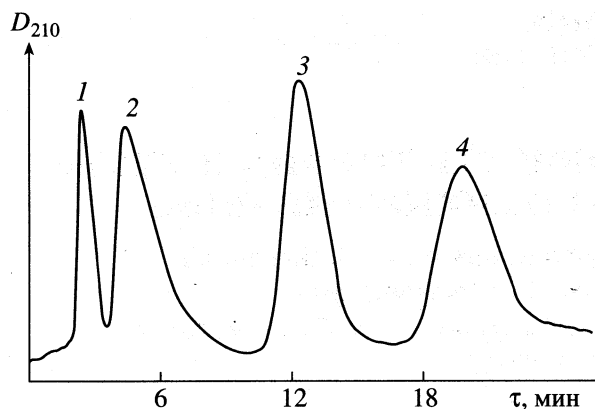


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси витаминов в условиях $Z_1 = 70.4$ ммоль/л, $Z_2 = 36$ мл/л, $Z_3 = 2.4$; 1 – B_{12} , 2 – B_2 , 3 – B_6 , 4 – B_1 .

ли по всем вершинам симплекса, \tilde{X}_j – соответствующая координата отраженной точки. Таким путем получили отраженную точку 5 и соответственно новый симплекс Σ_1 (с вершинами 2, 3, 4 и 5). В условиях опыта 5 значение отклика составило $Y = 0.57$. Из вершин симплекса Σ_1 “наихудший” результат уже соответствует вершине 2. С помощью формулы (2) провели отражение этой точки в точку 6, т.е. получили симплекс Σ_2 с вершинами 3, 4, 5 и 6. Опыт, проведенный в точке 6, несколько улучшил значение разрешения $Y = 0.67$. Наиболее “худший” результат в этом случае соответствовал точке 4 ($Y = 0.52$), в связи с чем провели отражение этой точки в точку 7, т.е. получили симплекс Σ_3 с вершинами 3, 5, 6, 7. Оказалось, что в соответствующих этой точке условиях параметр оптимизации $Y = 0.64$. Для дальнейшего улучшения параметра оптимизации провели отражение точки 3 в точку 8, т.е. получили симплекс Σ_4 с вер-

шинами 5, 6, 7, 8. Опыт, проведенный в точке 8 дал вполне удовлетворительный результат $Y = 1.0$, в связи с чем серию экспериментов завершили. Как показывает хроматограмма, в этих условиях удовлетворительно разделяются не только витамины B_{12} и B_2 , но и смесь всех четырех витаминов: B_{12} , B_2 , B_6 и B_1 (рис. 2).

Таким образом, математический метод последовательного симплекс-планирования можно применять для улучшения разделения веществ в мицеллярной жидкостной хроматографии. Путем проведения активного многофакторного эксперимента симплекс-метод дает возможность определения оптимального состава подвижной фазы, которая обеспечивает удовлетворительное разделение трудно разделяемых компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир. 1989. С. 399.
2. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. школа. 1985. С. 228.
3. Безарашвили Г.С. Планирование эксперимента. Тбилиси: Изд. ТГУ, 1989. С. 107.
4. Рухадзе М.Д., Безарашвили Г.С., Сидамонидзе Ш.И., Кутхашвили М.Г. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2066.
5. Рухадзе М.Д., Безарашвили Г.С., Сидамонидзе Ш.И., Кокиашвили Н.Г. // Там же. В печати.
6. Окуджава В.М., Рухадзе М.Д., Себискверадзе М.В. // Там же. 1996. Т. 70. № 11. С. 2076.
7. Рухадзе М.Д., Окуджава В.М., Себискверадзе М.В., Рогавя М.М. // Там же. 1998. Т. 72. № 9. С. 1712.
8. Jandera P., Fischer J. // J. Chromatogr. 1996. V. 728. P. 279.
9. Fischer J., Jandera P. // Ibid. 1996. V. 681. P. 3.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 539.211:541.148

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК АЗАЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНОВ

© 1999 г. В. А. Илатовский, Г. П. Шапошников, И. Б. Дмитриев,
В. М. Рудаков, С. Л. Жильцов, Г. Г. Комиссаров

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

Поступила в редакцию 07.10.98 г.

Исследована зависимость фотокаatalитических и полупроводниковых свойств тонких пленок тетрабензопорфиринов от количества азазамещений в *мезо*-положениях макрокольца молекул пигментов. Показано, что увеличение π -электронных зарядов связей и кольцевых токов при последовательном замещении углерода в *мезо*-положении на азот до перехода к структуре фталоцианина (Pc, тетраазазамещение) приводит к значительному усилению межмолекулярного взаимодействия, следствием чего являются: батохромное смещение и уширение спектров действия; увеличение коэффициентов экстинкции; уменьшение межатомных расстояний в элементарной ячейке молекулярного кристалла; увеличение окислительных потенциалов; уменьшение ширины запрещенной зоны; понижение энергетического уровня потолка валентной зоны; увеличение фототоков в 8–10 раз, фотопотенциалов – в 1.6–1.8 раза, квантового выхода по току – в 2–4 раза, к.п.д. преобразования световой энергии (по поглощенному свету) – в 5–6 раз.

При сравнении фотокаatalитической активности тонких пленок тетрапиррольных соединений (ТПС) с различным строением макрокольца [1–3] было отмечено, что максимальные фототоки (I_{ph}) и фотопотенциалы (U_{ph}) дают пигменты, в которых модификация электронной структуры макрокольца вызвана воздействием на атом углерода в *мезо*-положении (например, в тетрафенилпорфирине (TRP)). В связи с этим представлялось интересным проследить изменение свойств порфирина при значительно более сильном изменении конфигурации молекул – последовательным замещением на азот атомов углерода в *мезо*-положении. В применении к тетрабензопорфиринам (ТВР) это обеспечивает плавный переход к структуре фталоцианина (Pc, тетраазазамещение) и сжатие кольца сопряжения с уменьшением диаметра координационного пространства на ~31%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами исследована фотокаatalитическая активность производных $CuPc$ -ТВР, $CuGa$ -ТВР, Zn -ТВР, H_2 -ТВР, синтезированных и очищенных по методикам [4–7]. Пленки пигментов толщиной 50 нм наносили на полированные платиновые подложки диаметром 11 мм методом термической вакуумной возгонки [8]. Гомогенность исходных соединений и сохранность молекулярной структуры после сублимации контролировали спектральными методами. При записи спектров поглощения параллельно определяли спектры действия пигментных пленок, показатель люкс-амперной характеристики, порог генерации носителей тока и ширину запре-

щенной зоны. Фотоактивность пленок сравнивали по величине эффекта Беккереля, измеряя значения фототока и фотопотенциала (I_{ph} и U_{ph}) относительно насыщенного $Ag/AgCl$ -электрода в азрированном 1.0 н. KCl -электролите, меняя рН от 1 до 14 титрованием 1.0 н. растворами KOH или HCl . Пигментированные электроды освещали дуговой ксеноновой лампой ДКСШ-120 со стабилизированным питанием, световой поток с плоскости электрода 100 мВт/см². Для каждой модификации пигмента измеряли параметры 30 электродов и проводили статистическую обработку. В приводимых экспериментальных данных среднеквадратичный разброс параметров $\sigma = 5.6\%$.

Для измерения квантового выхода по току η пигментные пленки толщиной d от 2 до 300 нм наносили на полированные кварцевые подложки, покрытые проводящим слоем платины. Методика измерений и установки для определения η приведены в [9]. Величину η (%) определяли из соотношения

$$\eta = 6.25 \times 10^7 [hcI_{ph}/W\lambda],$$

где h – постоянная Планка; I_{ph} – фототок, мкА; W – поглощенная световая мощность, Вт; λ – длина волны, нм; c – скорость света, м/с. Измерения проводили в области максимума поглощения пигментов, выделяя из спектра лампы ДКСШ-120 полосы шириной 10 нм с помощью интерференционных светофильтров при световом потоке в плоскости электрода 10 мВт/см².

К.п.д. преобразования световой энергии в электрическую определяли по упрощенной методи-

Таблица 1. Основные спектральные параметры пленок азазамещенных производных тетрабензопорфирина

№	ТПС	λ_s	λ_f	λ_r	$\Delta\lambda_s$	$\Delta\lambda_f$	ΔE	W	s
1	Zn-TBP	625	655	690	11	124	1.79	16.0	0.92
2	Zn-MATBP	647	670	720	19	142	1.72	12.0	0.95
3	Zn-DATBP	654	674	742	23	165	1.67	10.0	0.96
4	Zn-TATBP	662	679	760	28	180	1.63	9.2	0.96
5	Zn-Pc	675	685	780	34	250	1.59	8.6	0.97
6	H ₂ -TBP	643	658	687	31	110	1.80	20.0	0.82
7	H ₂ -MATBP	664	671	708	44	135	1.75	15.0	0.86
8	H ₂ -DATBP	669	677	715	49	150	1.73	13.0	0.87
9	H ₂ -TATBP	674	681	721	56	168	1.71	11.0	0.89
10	H ₂ -Pc	663	687	738	62	200	1.68	10.5	0.91
11	ClIn-TBP	621	774	815	15	190	1.52	12.0	0.93
12	ClIn-MATBP	649	787	840	25	230	1.48	9.0	0.95
13	ClIn-DATBP	793	851	853	31	245	1.46	8.0	0.96
14	ClIn-TATBP	683	798	869	38	270	1.43	7.0	0.97
15	ClIn-Pc	709	815	890	46	340	1.39	6.0	0.98
16	ClGa-TBP	632	705	732	13	120	1.69	11.0	0.92
17	ClGa-MATBP	647	719	755	23	155	1.64	9.0	0.94
18	ClGa-DATBP	649	725	763	28	175	1.62	8.0	0.95
19	ClGa-TATBP	672	732	787	32	190	1.57	7.5	0.96
20	ClGa-Pc	689	750	810	45	230	1.53	6.5	0.96

Обозначения: Me-TBP – тетрабензопорфирин, Me-MATBP – моноазазамещенный TBP, Me-DATBP – диазазамещенный TBP, Me-TATBP – триазазамещенный TBP, Me-Pc – тетраазазамещенный TBP (фталоцианин); λ_s – главный максимум спектра поглощения раствора пигмента в диметилформамиде, нм; λ_f – главный максимум спектра поглощения пленки пигмента, полученной термической возгонкой в вакууме, нм; λ_r – красная граница спектра действия пигментной пленки, нм; $\Delta\lambda_s$ – ширина основной полосы поглощения раствора пигмента в диметилформамиде, нм; $\Delta\lambda_f$ – ширина основной полосы поглощения пигментной пленки, нм; ΔE – ширина запрещенной зоны пигмента, эВ; W – пороговая мощность излучения при переходе в зону насыщения, эВ; s – показатель люкс-амперной характеристики при освещении монохроматическим светом ($\lambda = 628$ нм).

ке как отношение максимальной электрической энергии, выделяемой во внешней нагрузке (рассчитывали по нагрузочным характеристикам), к поглощенной в пленке энергии монохроматического света, соответствующего максимуму полосы поглощения. При этом электролит заменяли на феррицианидный (10^{-4} М $K_3Fe(CN)_6 + 10^{-3}$ М $K_4Fe(CN)_6 + 1.0$ М KCl) и деаэрировали аргоном, а хлорсеребряный электрод сравнения заменяли на платиновый. В этом случае в элементе идет замкнутый окислительно-восстановительный процесс, что позволяет исключить из расчетов изменение химической энергии. Полная методика измерений приведена в [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения показателя люкс-амперной характеристики, уровень перехода в насыщающий режим, а также основные полосы поглощения, красная граница спектра действия и ширина запрещенной зоны для исследованных пигментов приведены в

табл. 1, а на рис. 1 для примера приведены полностью спектры поглощения азапроизводных Zn-TBP, показывающие уширение полосы поглощения пигмента по мере упорядочивания структурной организации и усиления межмолекулярного взаимодействия. Как следует из приведенных спектральных характеристик, уже в спектрах растворов пигментов заметны сильное bathochrome смещение красных максимумов поглощения при азазамещении, снятие вырождения и расщепление спектральных полос в результате нарушения симметрии молекул, сдвиг в коротковолновую область и относительное уменьшение полосы Core с одновременным уширением полос и увеличением коэффициентов экстинкции в видимой области. Взаимодействие молекул в пленках приводит к сильному уширению полос поглощения и еще более значительному bathochrome смещению, причем эффект тем значительнее, чем выше степень азазамещения. Это приводит к сдвигу красной границы генерации носителей тока и к уменьшению ширины запрещенной зоны пигментов.

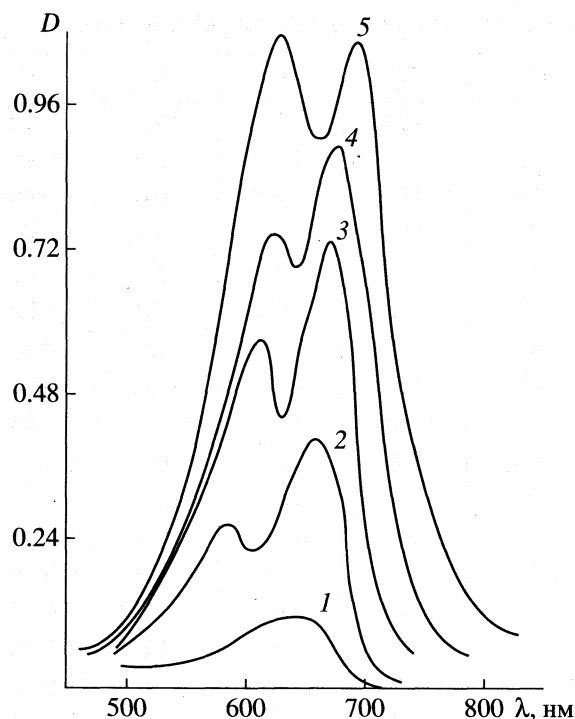
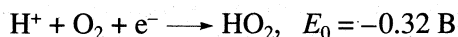


Рис. 1. Спектры поглощения пленок азапроизводных Zn-ТВР. 1 – Zn-ТВР, 2 – Zn-МАТВР, 3 – Zn-ДАТВР, 4 – Zn-ТАТВР, 5 – Zn-Рс.

Характерно, что результирующее действие зависит и от природы центрального атома, взаимодействие которого с лигандом существенно меняет распределение электронной плотности в макрокольце и уменьшает его внутренний диаметр за счет усиления ионного взаимодействия в последовательности H_2 -Pc, Zn-Pc, ClGa-Pc, ClIn-Pc. В экстраординированных пигментах дополнительное усиление взаимодействия молекул связано с положением экстралиганда (Cl) вне плоскости молекулы, что создает сильное перекрытие π -орбиталей между параллельными слоями пигмента [11]. В свою очередь, это приводит к уширению полос в зоне проводимости, имеющей у молекулярных органических полупроводников несплошную структуру [12], увеличению подвижности носителей и фототока.

Сравнение фотокаталитической активности пигментов проводили по фотопотенциалам и фототокам, полученным при восстановлении кислорода на поверхности пигментированного электрода (эффект Беккереля). Первый одноэлектронный этап этой реакции имеет отрицательное значение E_0 :



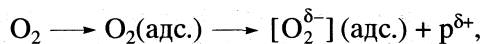
и требует значительной энергии активации. Фотогенерированные в объеме пленки экситоны мигрируют к поверхности раздела пигмент-электрод. Высокая концентрация адсорбированно-

го на пленке кислорода (10^{15} см^{-2}) создает благоприятные условия для разделения возникающих при развале экситонов электронно-дырочных пар благодаря эффективному захвату электронов с образованием заряженной формы адсорбции O_2^- . Увеличение концентрации водородных ионов способствует завершению процесса восстановления и переносу продуктов реакции в электродит. Однако для зависимостей $I_{ph}(pH)$, $U_{ph}(pH)$ существует оптимальная зона pH, за пределами которой дальнейшее увеличение концентрации H^+ приводит к уменьшению фототоклика. Это связано с фотохимической устойчивостью пигментов, прежде всего с возможностью протонирования в кислой среде, в значительной мере определяемой окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) и потенциалом ионизации. В связи с этим сравнение фотоактивностей проводили по максимальным значениям I_{ph} и U_{ph} , приведенным в табл. 2.

Для всех исследованных соединений наблюдается однотипное влияние азазамещения, причем наиболее сильные изменения фототока (в 4–5 раз) и фотопотенциала (в 1.3–1.5 раза) вызывает первый шаг – переход от ТВР к моноазазамещенным производным. Каждый последующий шаг вносит меньший вклад, но суммарное увеличение при переходе к структуре фталоцианина для U_{ph} достигает 185%, а для I_{ph} – 1000%. Существенно меняется и устойчивость пигментов: показатель pH, при котором начинается протонирование молекул, понижается на 4–5 единиц по мере увеличения доли атомов азота в макрокольце. Как показали измерения окислительно-восстановительных потенциалов ТВР и Рс, это связано с увеличением ОВП при азазамещении. Окислительные потенциалы относительно насыщенного каломельного электрода E приведены в табл. 3.

Данные табл. 3, полученные при независимых электрохимических измерениях, хорошо согласуются с изменениями положений точек перегиба на зависимостях $U_{ph}(pH)$, $I_{ph}(pH)$. Изменение устойчивости пигментов проявляется и в стабильности работы электродов. Пленки ТВР теряли фотоактивность через 10–12 ч освещения насыщенным светом, при этом спектрально регистрировали выход дикатионов пигментов в раствор. Пленки фталоцианинов (независимо от природы центрального атома) не меняли свои характеристики после сотен часов освещения в тех же условиях. Немаловажное значение имеет и такой показатель, как отношение фототока к темновому току I_{ph}/I_d . С увеличением степени азазамещения он возрастает почти на порядок, что в первую очередь связано с изменением положения акцепторного уровня кислорода по отношению к по-

толку валентной зоны пигментов. На рис. 2 показано положение энергетических зон для предельных случаев замещения (отсутствие замещения – ТВР, полное замещение – Рс) и положение акцепторного уровня кислорода в соответствии с его ОВП. Если поверхностный уровень заполнен, т.е. кислород захватывает электрон и образует комплекс с переносом заряда



концентрация заряженных адсорбированных молекул определяется общепринятым выражением [13]

$$\begin{aligned} \vartheta^- &= \vartheta [1 + (1/2) \exp(W/kT)] = \\ &= \vartheta [1 + (1/2) \exp(E_a - F_s/kT)], \end{aligned}$$

где ϑ – полная концентрация адсорбированных молекул, W – энергия активации перехода в заряженную форму, F_s – расстояние от уровня Ферми на поверхности до E_v , E_a – расстояние от поверхностного акцепторного уровня до E_v (E_v – потолок валентной зоны). Следовательно, приведенные энергетические диаграммы исходно предопределяют повышенную заселенность акцепторных уровней в темноте и меньший фотоотклик ТВР по сравнению с Рс. Кроме того, на различие в фотоактивности пигментов влияют три фактора – эффективность переноса энергии (заряда), ширина запрещенной зоны, область и степень поглощения света. Все они в конечном итоге определяются распределением электронной плотности в молекулах.

Так, на примере азапроизводных Zn–ТВР видно, как в результате перехода от структуры чистого порфирина к фталоцианину в результате усиления фотохромных свойств молекул и межмолекулярного взаимодействия происходит одновременное расширение полосы поглощения, увеличение коэффициента экстинкции и батохромное смещение, приводящее к сужению запрещенной зоны. Однако соответствующее 10-кратное увеличение фототока включает в себя и вклад изменения эффективности генерации и переноса заряда, которую можно оценить путем измерения квантового выхода по току (η) и к.п.д. преобразования энергии. Как показали измерения η пигментных пленок различной толщины (d), независимо от структуры молекул максимальные значения этого параметра достигаются при $d \sim 2$ нм, что соответствует примерно одному монослою пигмента. Во всех рассмотренных случаях зависимости $I_{ph}(d)$, $\eta(d)$ показывают, что для пленок характерен одноквантовый механизм генерации носителей тока с дезактивацией экситонов на поверхностных ловушках. В силу малой подвижности носителей тока (диффузионная длина экситонов $L_d \sim 50$ нм) эффективность их переноса через объем пленки

Таблица 2. Изменение фотопотенциалов, фототоков, квантового выхода по току и к. п. д. преобразования световой энергии тонкопленочных электродов на основе азамещенных производных тетрабензопорфирина 1–20 (см. табл. 1) в зависимости от степени замещения

ТПС	U_{ph}	pH	I_{ph}	pH	I_{ph}/I_d	η	к. п. д.
1	308	5	5.2	5	4	9	0.9
2	431	4	20.0	4	14	13	2.6
3	500	3	32.0	3	19	15	4.8
4	540	2	46.0	2	23	17	5.4
5	570	2	54.0	2	27	18	5.6
6	162	4	1.0	3	3	2	0.3
7	227	3	4.0	2	9	4	0.8
8	260	2	6.2	2	12	5	1.3
9	285	1	7.7	1	14	6	1.5
10	300	1	8.2	0	16	6	1.6
11	302	4	7.0	3	10	7	1.4
12	423	3	30.0	2	45	13	5.2
13	483	2	49.0	1	62	18	6.8
14	540	1	56.0	1	75	24	7.3
15	560	1	62.0	1	80	26	7.8
16	243	5	4.0	4	11	5	1.2
17	347	3	20.0	3	38	10	3.0
18	400	2	31.0	2	52	14	5.1
19	435	1	35.0	1	68	18	6.2
20	450	1	38.0	1	76	21	6.8

Обозначения: U_{ph} – максимальные значения фотопотенциала, мВ; I_{ph} – максимальные значения фототока, мкА; pH – значения pH, при которых достигаются максимальные U_{ph} , I_{ph} ; I_{ph}/I_d – отношение максимального фототока к темновому току при том же значении pH электролита; η – квантовый выход по току; к.п.д. – к.п.д. преобразования, вычисленный при учете только поглощенного пленкой монохроматического света в максимуме полосы поглощения в видимой области спектра (%).

Таблица 3. Окислительные потенциалы относительно насыщенного каломельного электрода для ряда ТПС (см. табл. 1)

ТПС	E , В	ТПС	E , В
1	0.42	11	0.47
5	0.71	15	0.84
6	0.52	16	0.50
10	0.91	20	0.87

уменьшается с увеличением d . Максимум I_{ph} достигается при $d \sim L_d$ (~ 50 нм), для η максимум сильно сдвинут в область $d \ll L_d$. Коэффициенты экстинкции исследованных пигментов очень велики ($\epsilon \sim 10^5$), и количество поглощенного в пленке света $W = W(1 - \exp(-\epsilon d))$ убывает с d зна-

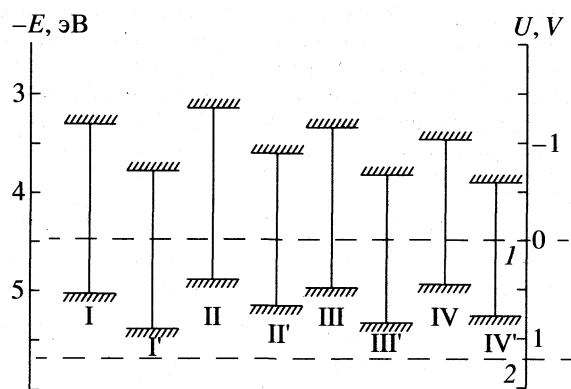


Рис. 2. Диаграмма энергетических зон Me-TBP (I-IV) и Me-Pc (I'-IV'); Me: I, I' - H₂; II, II' - Zn; III, III' - Ga; IV, IV' - In; штриховые линии 1 и 2 относятся соответственно к H₂/H⁺ и OH/O₂.

чительно быстрее, чем I_{ph} , так как одновременно уменьшается вероятность рекомбинации носителей тока в объеме пленки. По расчетам Симпсона, константа скорости рекомбинации для Pc составляет $\sim 10^{-6} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ [14], и рекомбинация становится пренебрежимо малой при $d \sim 1 \text{ нм}$. Экспериментально полученные положения максимумов η соответствуют этой величине, по порядку близкой к толщине монослоя пигмента.

Количественные изменения квантового выхода по току (табл. 2) при последовательном азазамещении менее значительны, чем для фототока, но все же суммарное увеличение η достигает 300%, причем наибольшее возрастание эффективности наблюдается на первом шаге – моноазазамещении. Для фототоков это можно было объяснить резким повышением коэффициента экстинкции, т.е. фотохромными свойствами на молекулярном уровне. При измерениях η это свойство не влияет на конечный результат, и повышенный квантовый выход можно связать только с высокой эффективностью переноса энергии и заряда между молекулами, а также с более выгодным расположением энергетических уровней зонной структуры.

Постоянные решеток в плоскости преимущественной ориентации кристаллов (параллельно подложке) – 1.98 нм для H₂-Pc и 2.19 нм для H₂-TBP, что соответствует оси a элементарной ячейки, соединяющей центры молекул, лежащих в одной плоскости. С учетом почти одинаковых размеров молекул (расстояние между крайними атомами бензольных колец за счет сжатия координационной сферы в результате азазамещения у Pc на 0.13 нм меньше) минимальное расстояние между ближайшими атомами для H₂-Pc составляет $\sim 0.34 \text{ нм}$, а для H₂-TBP $\sim 0.42 \text{ нм}$.

Таким образом, за счет усиления взаимодействия молекул межатомные расстояния сокращаются на $\sim 20\%$, что, безусловно, способствует уве-

личению эффективности межмолекулярного переноса энергии и заряда (для тетрапиррольных соединений характерен “прыжковый” механизм переноса заряда [12], при котором особенно важны межмолекулярные расстояния) и росту квантового выхода по току, максимальное значение которого для CIn-Pc достигает 26%.

В табл. 2 приведены также данные по к.п.д. преобразования световой энергии в электрическую, однако, в отличие от технических применений, он рассчитан с учетом только поглощенного пленкой монохроматического света. Это позволяет более наглядно сравнивать эффективность процессов в пленках, поскольку исключает из рассмотрения различия в коэффициентах поглощения и ширинах спектральных полос пигментов. Значения максимальной выделяемой во внешнюю нагрузку энергии получали по нагрузочным характеристикам. Различия параметров для исследованных пигментов сводятся к величинам предельных напряжений и токов и вариации внутреннего сопротивления пленок, определяющего амплитуду и положение максимума мощности. Последний зависит также от освещенности, определяющей концентрацию свободных носителей в объеме, причем к.п.д. возрастает с увеличением светового потока до порогового значения, различного для всех пигментов. При столь сложной зависимости от нескольких факторов точность приводимых значений к.п.д. невелика и среднеквадратичное отклонение достигает 30% (в основном вследствие ошибки в определении оптимальной освещенности). Однако исследуемая зависимость проявляется настолько сильно, что и в этом случае можно сделать вывод об увеличении эффективности работы пленок при переходе от тетрабензопорфиринов к азапроизводным с предельным замещением.

Совокупность рассмотренных результатов измерений параметров пленок азазамещенных производных тетрабензопорфирина позволяет сделать заключение, что последовательное замещение атомов углерода в мезо-положении на азот, приводящее к переходу от структуры порфирина к структуре фталоцианина с соответствующим увеличением π -электронных зарядов связей, сжатием кольца и увеличением кольцевых токов, значительно усиливает межмолекулярное взаимодействие, следствием чего являются батохромное смещение красных максимумов поглощения, увеличение коэффициентов экстинкции и уширение полос поглощения в видимой части спектра; увеличение окислительных потенциалов, хемо- и светостойкости пигментов; уменьшение ширины запрещенной зоны, понижение энергетического уровня потолка валентной зоны, увеличение глубины акцепторных уровней, образованных адсорбированным кислородом; увеличение фототоков в 8–10 раз, фотопотенциалов – в 1.6–1.8 раза,

квантового выхода по току – в 2–4 раза, к.п.д. преобразования световой энергии (по поглощенному свету) – в 5–6 раз. Таким образом, наиболее перспективные с точки зрения преобразования световой энергии соединения, вероятно, могут быть найдены среди металлокомплексов фталоцианинов или других производных тетраазпорфина.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32061а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamashita K., Masnobe K., Fajer J. // Chem. Lett. 1980. № 3. P. 307.
2. Илатовский В.А., Рудаков В.М., Комиссаров Г.Г. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 7. С. 913.
3. Илатовский В.А., Рудаков В.М., Комиссаров Г.Г. // Биофизика. 1993. Т. 38. С. 555.
4. Moser F.H., Thomas A.L. Phthalocyanines / A.C.S. / Monograph (157). N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1963.
5. Шапошников Г.П., Бородкин В.Ф., Альянов М.И. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. № 2. С. 184.
6. Шапошников Г.П., Бородкин В.Ф., Альянов М.И. // Органические полупроводники. Киев: Наук. думка, 1976. С. 44–46.
7. Альянов М.И., Бородкин В.Ф., Бендерский В.А. и др. А.с. 311937 СССР // Б.И. 1976. № 25. С. 103.
8. Илатовский В.А., Апресян Э.С., Комиссаров Г.Г. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 6. С. 1612.
9. Илатовский В.А., Дмитриев И.Б., Комиссаров Г.Г. // Там же. 1978. Т. 52. № 1. С. 126.
10. Илатовский В.А., Апресян Э.С., Комиссаров Г.Г. // Там же. 1989. Т. 63. № 8. С. 2242.
11. Илатовский В.А., Шапошников Г.П., Осипов Ю.М. // Там же. 1989. Т. 63. № 8. С. 2237.
12. Simon J., Andre J.-J. Molecular Semiconductors. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1985. P. 340.
13. Волькенштейн Ф.Ф. Физикохимия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. С. 398.
14. Connolly J.S. // Photochem. convers and storage sol. energy. 1982. Pt. A. Jerusalem, 1983. P. 175–204.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 543.8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
КАТАЛАЗНО-ИМИТАЦИОННЫХ СЕНСОРОВ

© 1999 г. Т. М. Нагиев, М. Т. Аббасова, С. Н. Баба-заде, Э. В. Степанова, Л. М. Агамамедова

*Академия наук Азербайджана, Институт теоретических проблем химической технологии
им. акад. М.Ф. Нагиева, Баку*

Поступила в редакцию 06.11.98 г.

На основе моделирования определенных функций каталазных биосенсоров исследованы физико-химические свойства нового типа каталазных датчиков, так называемых миметических сенсоров. Показано, что по сравнению со своими биологическими аналогами эти датчики обладают рядом технологических преимуществ, обычно характерных для химических сенсоров. Установлено, что разработанная электрохимическая система занимает промежуточное положение между био- и химическими сенсорами.

Конструирование систем, обладающих ферментативными свойствами, – одно из важнейших направлений современной биотехнологии. Биосенсоры успешно применяются для контроля загрязненности окружающей среды, в медицинской диагностике, в промышленности для производства широкого класса продуктов [1]. Активными компонентами биосенсоров являются ферменты. Высокая чувствительность и субстратная специфичность датчиков на основе биологических систем делают их очень интересными в практическом плане. Но высокая уязвимость к воздействию внешней среды, короткий срок работы, дороговизна являются недостатками биологических систем. Заменяв активную часть (биополимеры) биосенсоров их химическими аналогами – биомимиками, созданием которых занимается имитационный катализ [2], можно избавиться от многих из этих недостатков.

Проникновение биосенсоров и их миметических аналогов на аналитический рынок целиком определяется их ценой и простотой использования. Для конкурентоспособности биосенсоров с существующими методами анализа цена одноразовых биосенсоров должна быть менее \$2, а для приборов многократного использования – менее 50 центов для одного определения [3]. Цель данной работы – изучение физико-химических основ конструирования биомиметического сенсора для определения H_2O_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предложена электрохимическая система–модель каталазного биомиметического сенсора, состоящая из электрода сравнения ($Ag/AgCl/Cl^-$) и биомиметического электрода. В этой системе изменение электрохимического потенциала возни-

кало в результате взаимодействия миметического электрода с добавленным в систему H_2O_2 . Сначала измеряют потенциал системы в бидистиллированной воде (фоновый раствор) и затем, добавляя определенное количество H_2O_2 , наблюдают изменение потенциала водного раствора H_2O_2 .

Биомиметический электрод готовили двумя способами: 1) склеиванием неорганического биомимика каталазы с поверхностью алюминиевой фольги; 2) на основе активного фрагмента каталазы (наиболее сложный путь получения рабочего элемента биомиметического датчика).

Для получения фрагмента каталазы его иммобилизацию осуществляли методом адсорбции на различные органические и неорганические носители (такие как оксид алюминия, диасорб DEAE, агароза) с последующей обработкой его трипсином. В качестве электрода мы использовали алюминиевую проволоку и алюминиевую фольгу. Выбор электрода определялся его относительно низкой ценой и инертностью по отношению к пероксиду водорода. В качестве сцепляющего агента между ним и биомиметиком, состоящим из каталитически активного фрагмента каталазы, сорбированного на различные носители, использовали клей "Pattex" и 7.5%-ный полиакриламидный гель.

Неорганический мимик каталазы готовили по известной методике [4, 5]. В качестве источника каталазы использовали частично очищенную каталазу эритроцитов крови человека и продажный препарат каталазы (фирмы "Sigma"), трипсин.

Для получения активного центра биоимитатора, состоящего из фрагмента энзима, включающего простетическую группу, препарат каталазы подвергали диализу против 0.1 М калийфосфатного буфера (pH 7.0) в соотношении 1 : 10 в течение 18 ч при 4°C, центрифугировали, затем добавляли равное по массе количество различных но-

сителей (оксид алюминия, диасорб DEAE) и инкубировали при постоянном перемешивании в течение 24 ч при 4°C. Этот способ адсорбционной иммобилизации обеспечивает более равномерное заполнение поверхности носителя адсорбированным ферментом.

Энзим, иммобилизованный на носителе, отмывали от несорбированного белка многократным добавлением дистиллированной воды, и затем к осадку приливали 0.2 М *трис*-HCl-буфер (pH 8.0) и обрабатывали 0.025%-ным раствором трипсина в соотношении 1 : 1 в течение 1 ч при 37°C. По завершении гидролиза осадок многократно промывали дистиллированной водой и сушили на фильтровальной бумаге при комнатной температуре.

Для создания биомиметического сенсора в качестве электрода мы использовали алюминиевую проволоку (диаметром 2 мм) и алюминиевую фольгу (размером 20 × 10 × 1 мм), на которые двумя способами наносили рабочий элемент: 1) поверхность клея нанесенного тонким слоем на электрод; 2) в смеси с клеем.

Изменение электродного потенциала (*E*) каталазной реакции в зависимости от времени измеряли вольтметром типа В7 22А и Ф 4834. Одновременное определение значений pH и *E* водного раствора пероксида водорода проводили для возможных корреляций между результатами pH-метрических и потенциометрических измерений ферментативной активности каталазных биомиметических сенсоров. Электрохимическая установка для исследования была снабжена магнитной мешалкой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения низких концентраций пероксида водорода на основе иммобилизованных имитаторов каталазы нами были созданы и разработаны наиболее дешевые и простые в использовании потенциометрические биомиметические сенсоры с хорошими гидродинамическими свойствами и наибольшей быстротой отклика. На рис. 1 представлены экспериментальные данные о каталазной активности биомиметического электрода в 0.03%-ном водном растворе H₂O₂. Для сравнения показаны также каталазные активности алюминиевого электрода и алюминиевого электрода с нанесенным клеем.

Как видно из рис. 1, присутствие пероксида водорода в системе во всех трех случаях (Al, Al с клеем и биомиметический электрод) вначале приводит к резкому повышению потенциала системы. Это связано прежде всего с формированием нового поверхностного слоя на границе электрод-раствор. Через некоторое время устанавливается равновесный поверхностный слой, и потенциал на границе Al-раствор и Al + клей – раствор практи-

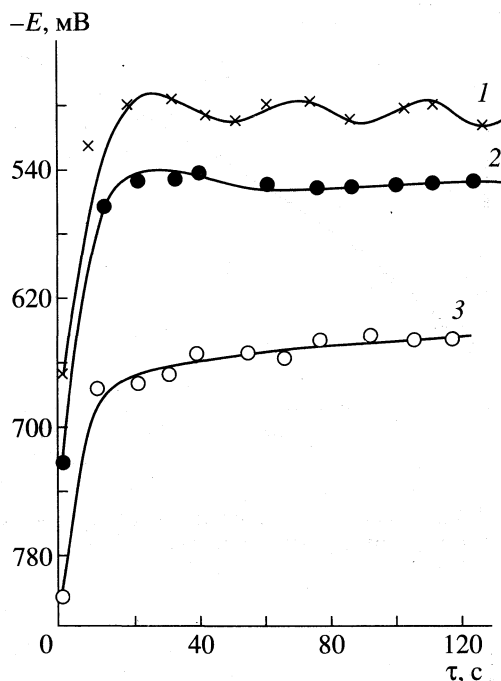
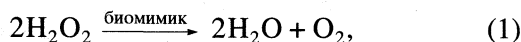


Рис. 1. Изменение электрохимического потенциала системы в зависимости от времени; 1 – биомиметический; 2 – алюминиевый электрод; 3 – алюминиевый электрод с клеем; 20°C, 0.03 мас. % H₂O₂.

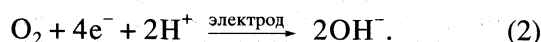
чески не меняется. Рефрактометрические измерения показывают, что Al практически не разлагает H₂O₂ при низких концентрациях H₂O₂, в то время как электрохимический потенциал в системе биомиметический электрод/H₂O₂/Cl⁻/AgCl/Ag продолжает синусоидально изменяться до практически полного разложения H₂O₂ (рис. 1). (Разложение H₂O₂ тестировалось титрованием раствора перманганатом калия.)

По нашим представлениям (как показали следующие опыты) в электрохимической системе протекают следующие реакции:

каталазная реакция



электрохимическая реакция



Как известно, пероксид водорода является слабой двухосновной кислотой. Поэтому в результате каталазной активности биомиметических электродов pH раствора H₂O₂ должно изменяться как по реакции (1), так и по реакции (2). Если указанные реакции имеют место на биомиметическом электроде, то в конце реакции раствор должен иметь значение pH, характерное для дистиллированной воды.

Таким образом, для установления механизма реакции разложения H₂O₂ на электроде мы про-

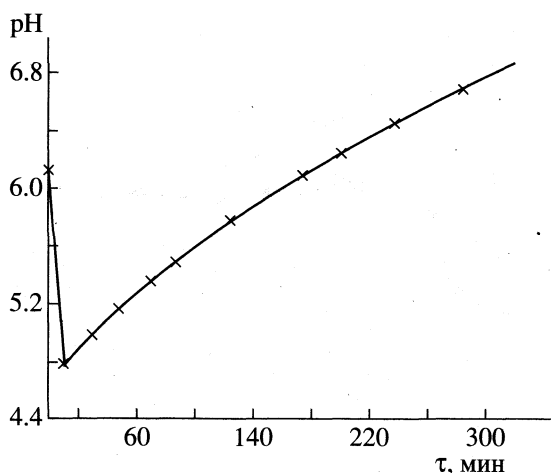


Рис. 2. Изменение pH водного раствора H_2O_2 в зависимости от времени; $20^\circ C$, 0.01 мас. % H_2O_2 .

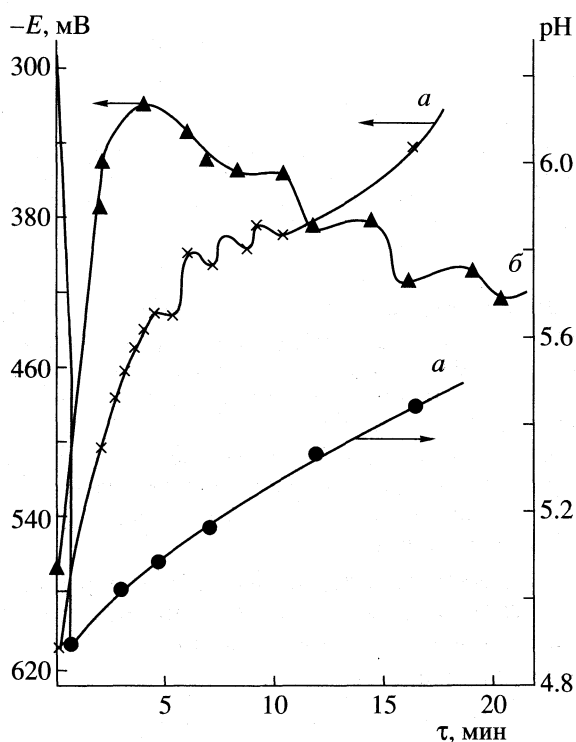


Рис. 3. Изменение электрохимического потенциала системы и pH водного раствора H_2O_2 в зависимости от времени: *a* – биомимик склеен с алюминиевой фольгой; *б* – биомимик находится в водном растворе H_2O_2 ; $20^\circ C$, 0.01 мас. % H_2O_2 .

следили динамику изменения pH в системе до полного разложения. Ход кривой рис. 2 показал, что через определенный промежуток времени величина pH раствора становится выше, чем для бидистиллированной воды (фоновый раствор), и приближается к 7. Титрование $KMnO_4$ показало, что в растворе остается не определяемое биомиметическим электродом следовое количество пероксида водорода.

метическим электродом следовое количество пероксида водорода.

Тот факт, что pH реакционной среды превышает значение для бидистиллята, несомненно, свидетельствует о том, что наряду с реакцией (1), в системе идет и реакция (2). Заметим, что при отсутствии реакции (2) и при полном разложении H_2O_2 наблюдаемые значения pH раствора должны соответствовать значению pH бидистиллята (pH 6.2).

Важность полученных результатов заключается в экспериментальном доказательстве протекания процессов (1) и (2) на миметическом электроде и в вытекающих отсюда следствиях:

1) определенное количество аккумулируемых на поверхности биомиметического электрода молекул кислорода (катализная реакция) должны диффундировать в объем, через слой склеивающего материала к поверхности электрода. Отсюда особые требования к материалу склеивающего вещества: с одной стороны, он должен обеспечить достаточную прочность связи мимика с электродом, с другой стороны, – обладать низкой адсорбционной способностью по отношению к молекулам кислорода;

2) склеивающее вещество должно быть достаточно инертным в катализной реакции;

3) образованные в результате электродной реакции (2) анионы OH^- должны обладать более высокой адсорбционной способностью по отношению к склеивающему веществу;

4) исключительная роль поверхностного кислорода в электрохимической реакции (2).

Дополнительным экспериментальным доказательством правомерности пункта 4 являются данные рис. 3. На рис. 3а показано изменение pH и потенциала в системе миметический электрод $/H_2O_2//Cl^-/AgCl/Ag$, а на рис. 3б отражены результаты опытов проведенных на мимике, не нанесенном на поверхность электрода, т.е. присутствующим в объеме реакционной среды. Из кривых рис. 3б видно резкое снижение потенциала в системе, в то время как потенциал, согласно данным рис. 3а, повышается.

В связи с изложенным выше представляют определенный интерес результаты опыта без перемешивания (во всех опытах производили перемешивание раствора магнитной мешалкой). Дело в том, что часть молекулярного кислорода, образованного по катализной реакции (1), покидает твердую фазу и образует в пограничном слое между твердой фазой и объемом реакционной среды газообразный “чехол” вокруг миметического электрода. Это обстоятельство будет тормозить процесс диффузии H_2O_2 на биомиметический электрод и снижать скорость катализной реакции (1), способствуя снижению электрического потенциала. В значительной степени снять такого рода

препятствия на пути каталазной реакции удается перемешиванием раствора. Эффективность использования перемешивания раствора следует из анализа данных рис. 4.

Хотя использование перемешивания раствора способствует уменьшению влияния диффузии на ход каталазной реакции, тем не менее требуется постановка специального опыта, позволяющего определить доминирующую роль одного из двух возможных ограничений – диффузионного и кинетического характера. С этой целью, зная, что скорость процесса диффузии слабо зависит от температуры реакционной среды, а скорость химической реакции изменяется с повышением температуры на 10 К, по меньшей мере, в 2–4 раза, мы изучили влияние температуры реакционной среды на изменение потенциала и pH системы. Результаты опытов отражены на кривых рис. 5. Кривые pH остаются практически неизменными, хотя температура среды увеличилась в 2 раза. Такая закономерность характерна для реакций, протекающих в условиях диффузионного осложнения, и скорость каталазной реакции будет лимитироваться диффузией (т.е. подводом и отводом H_2O_2 к миметическому электроду), а не кинетикой каталазной реакции. Электрохимические показатели ухудшаются вероятно вследствие ускорения процесса десорбции молекулярного кислорода в объем, что снижает скорость электрохимической реакции (2). Возможно, температура еще каким-то образом влияет на физическое состояние самого электрода.

Электрохимические потенциалы на всех рисунках имеют ярко выраженные максимумы и минимумы. Подобный ход кривых находится в хорошем согласии с установленной выше для каталазной и электрохимической реакций диффузионной области их протекания. Как отмечалось выше, накапливающийся на поверхности миметического электрода в ходе каталазной реакции (1) молекулярный кислород, не покидая поверхности, диффундирует через слой склеивающего вещества и миметика к поверхности электрода, и там происходят его активация и взаимодействие с H^+ . Образованные при этом анионы OH^- только путем диффузионного процесса могут освободить поверхность электрода для следующей порции молекулярного кислорода. Таким образом, скорость электрохимической реакции (2) будет определяться соотношением скоростей диффузии молекулярного кислорода к поверхности электрода и обратной диффузии продукта реакции анионов OH^- .

Наблюдаемым максимумам на E -кривых соответствуют наибольшие скорости протекания электрохимической реакции (2), которые являются функцией концентрации O_2 на электроде и свидетельствуют о ее наиболее высоких для данных условий значениях. В ходе реакции (2) концентрация O_2 уменьшается, и одновременно с этим сни-

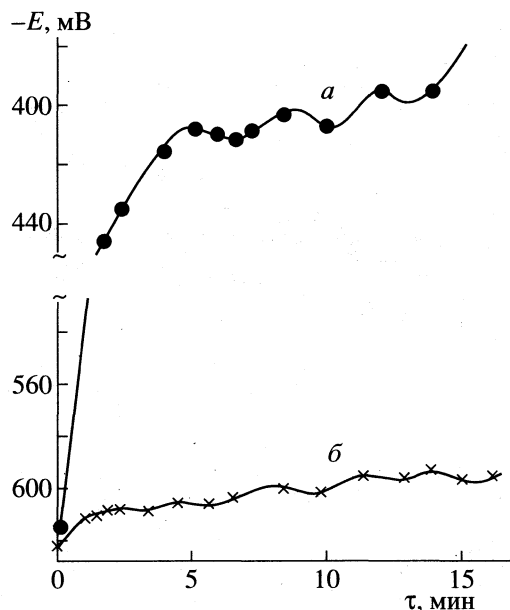


Рис. 4. Влияние перемешивания на изменение электрохимического потенциала системы: а – с перемешиванием, б – без перемешивания; 20°C, 0.01 мас. % H_2O_2 .

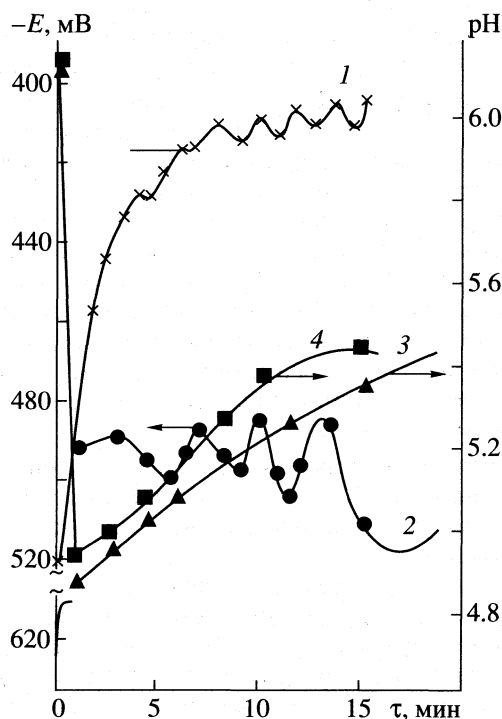


Рис. 5. Влияние температуры на изменение электрохимического потенциала (1, 2) и pH системы (3, 4), при 20 (1, 3) и 40°C (2, 4); 0.01 мас. % H_2O_2 .

жается скорость электрохимической реакции (2) до минимума и начинает увеличиваться с того момента, как только новая порция молекулярного кислорода не займет место покинувшего в ре-

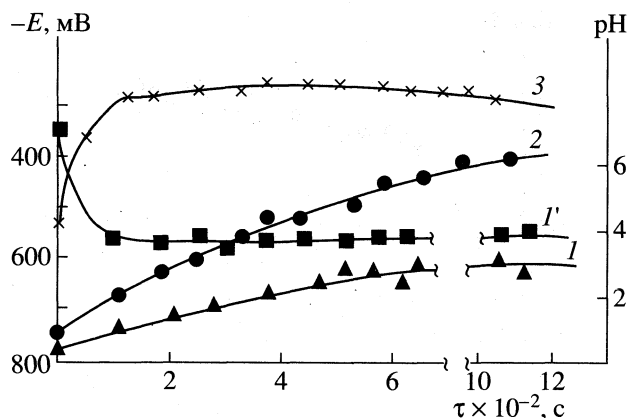


Рис. 6. Изменение электрохимического потенциала системы (1–3) и pH водного раствора H_2O_2 (1') в зависимости от времени; 1 – каталаза адсорбирована на диасорбе (1, 1') или на Al_2O_3 (2, 3), обработана трипсином и склеена с поверхностью алюминиевой фольги 7.5%-ным полиакриламидным гелем (1, 1', 2) или клеем "Pattex" (3); 20°C, 0.06 мас. % H_2O_2 .

зультате диффузии поверхности электрода анионов OH^- . Итак, этот каталитический процесс, связанный с диффузионными явлениями, будет носить синусоидальный характер до тех пор, пока не прекратится вследствие полного разложения H_2O_2 .

На основании анализа полученных экспериментальных закономерностей электрохимического процесса приходим к фундаментальному заключению о том, что процесс на электроде протекает по автоколебательному механизму. Безусловно, автоколебания происходят за счет внутренней диффузии компонентов поверхности миметического электрода, на которую интенсивность перемешивания раствора не может оказывать существенного влияния. Перемешивание оказывает сильное влияние на внешнюю диффузию и отвод анионов OH^- пограничного слоя.

Биомиметические сенсоры, изготовленные из каталазы, адсорбированной на диасорбе и Al_2O_3 , обработанной трипсином и склеенной с поверхностью алюминиевого электрода 7.5%-ным полиакриламидным гелем или клеем "Pattex", оказались наиболее эффективными среди подобного рода сенсоров (рис. 6). Эти биомиметические сенсоры отличались хорошими гидродинамическими свойствами, стабильностью в работе и быстротой отклика. Тенденция к увеличению электродного потенциала наблюдалась у биомиметических сенсоров, изготовленных на основе каталазы, адсорбированной на диасорбе (без обработки трипсином), на агарозе (обработанной трипсином и без

него) и склеенной с поверхностью алюминиевого электрода 7.5%-ным полиакриламидным гелем, а также у биомиметических сенсоров, изготовленных на основе каталазы, адсорбированной на диасорбе (без обработки трипсином), на Si_2O_3 (обработанной трипсином и без него) и склеенной с поверхностью алюминиевого электрода клеем "Pattex".

У биомиметических сенсоров, изготовленных путем адсорбции каталазы на диасорбе и агарозе (с обработкой трипсином) и склеенных с поверхностью алюминиевого электрода клеем "Pattex", наблюдалось резкое уменьшение электродного потенциала. У биомиметических сенсоров, изготовленных путем адсорбции каталазы на Al_2O_3 (без обработки трипсином) и склеивания с поверхностью алюминиевого электрода клеем "Pattex", наблюдалось сильное колебание электродного потенциала, и сенсоры работали очень нестабильно. Причем следует отметить, что сенсоры работали лучше во всех случаях, когда адсорбированный фермент подвергался обработке трипсином.

При выборе носителя следует отдать предпочтение оксиду алюминия, так как биомиметические сенсоры с его использованием показывают хорошие характеристики (рис. 6). Кроме того, они отличаются своей относительной дешевизной (из-за длительности работы), стабильностью и хорошими гидродинамическими свойствами.

Клей "Pattex" хорошо сочетается с такими носителями как Al_2O_3 и Si_2O_3 и совершенно непригоден для агарозы и диасорба.

Таким образом, в электрохимической системе биомиметический электрод/ H_2O_2 /Cl⁻/AgCl/Ag протекают две реакции – каталазная и электрохимическая. В случае с неорганической подложкой доминирует не кинетический, а диффузионный (внешний и внутренний) фактор, благодаря которому электрохимическая реакция носит автоколебательный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология / Под ред. С.Д. Варфоломеева. М.: ВИНТИ, 1988. Т. 13. С. 31.
2. Нагиев Т.М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 967.
3. Biotech. News. 1989. № 4. P. 4.
4. Bergmeyer H.U. // Biochem. Z. 1955. № 327. S. 255.
5. Филипович Ю.Б., Егорова Т.А., Севастьянова Г.А. Практикум по общей биохимии. М.: Просвещение, 1982. 312 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 621.315.592

ОЦЕНКА ГЛУБИНЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ,
ОБРАЗУЕМЫХ ЭЛЕМЕНТАМИ II И VI ГРУПП,
ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© 1999 г. В. М. Глазов

Московский государственный институт электронной техники (Технический университет)

Поступила в редакцию 16.09.98 г.

При оценке величины глубоких уровней, образуемых элементами донорного и акцепторного типа соответственно VI и II групп Периодической системы сделано допущение, что примесные атомы, попадая в решетку соединений $A^{III}B^V$, оказываются под воздействием эффективного заряда электрического поля соединения, который оказывает поляризующее воздействие на примесные атомы легирующих элементов. Предложено положение глубоких донорных и акцепторных уровней в запрещенной зоне полупроводника оценивать по энергии взаимодействия заряда поляризации атомов легирующих элементов с электрическим полем соединений $A^{III}B^V$. На основании проведенного в соответствии с этим элементарного электростатического расчета получено выражение для оценки значений энергий глубоких уровней в ряде соединений $A^{III}B^V$. С помощью полученного выражения рассчитаны значения энергий глубоких уровней, образуемых цинком, кадмием и теллуром в соединениях InP, GaAs, AlSb, GaSb, которые сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными. Отмечено достаточно хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений.

При “сильном” [1] легировании достаточно широкозонных (типа германия, кремния) полупроводников элементами донорного и акцепторного типа могут возникать не только “мелкие”, но и “глубокие” донорные и акцепторные уровни [2]. Первая попытка оценки энергии глубоких уровней в сравнительно широкозонных полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$ была предпринята нами ранее [3]. В дальнейшем этот подход оправдал себя для целого ряда систем типа полупроводник–акцептор–донор [4–7].

Следует отметить, что причины возникновения глубоких уровней при сильном легировании еще не выяснены однозначно, хотя давно уже стало очевидным, что природа их является многоэлектронной. В настоящей работе в развитие полуэмпирического подхода, использованного в работах [3–7], предпринята попытка оценить величины энергий глубоких уровней в соединениях $A^{III}B^V$, отличающихся сравнительно широкой (более 0.5 эВ) запрещенной зоной при сильном легировании их элементами донорного и акцепторного типа – соответственно элементами VI и II групп Периодической системы.

При решении уравнения Шредингера с привлечением водородоподобной модели атома Бора в рамках элементарной квантовой теории твердого тела получается известное выражение, согласно которому, энергия примесного уровня обратно пропорциональна квадрату диэлектрической проницаемости. Однако, как известно, это

уравнение является приближенным и работает лишь при слабом легировании и низких температурах. Попытки его модифицировать путем привлечения гелиеподобных или даже литиеподобных моделей за счет введения поправки на заряд ядра [8], хотя и дали в отдельных случаях хорошие результаты [9, 10], однако, в целом себя не оправдали. В работе [11] сделана попытка определения энергий глубоких уровней в арсениде галлия, однако, предложенный авторами эмпирический метод применим только для переходных металлов.

Проблему расчета энергий глубоких уровней в полупроводниках можно свести к решению задачи взаимодействия заряда поляризации примесных атомов с электрическим полем кристалла соединения. Атомы легирующих элементов VI и II групп, растворяясь в решетке соединений $A^{III}B^V$, оказываются под воздействием эффективного заряда электрического поля соединения. Кроме того, делается также очевидное допущение о том, что заряд поляризации локализован в пределах первой координационной сферы ближайшего окружения атома легированного элемента. Размеры примесного атома, в соответствии с преобладающим типом межатомной связи в соединениях $A^{III}B^V$, в алмазоподобной структуре сфалерита должны определяться величиной тетраэдрических радиусов. На основании этих физически разумных допущений предлагается расположение глубоких донорных и акцепторных уровней в запрещенной зоне

Таблица 1. Исходные данные для расчета энергий глубоких уровней, образуемых цинком, кадмием и теллуром в соединениях $A^{III}B^V$

Соединение	a	ϵ_0	ϵ_1	ϵ_2	$-\epsilon_4$
InP	0.49	10.9	1.37	3.91	2.97
GaAs	0.51	11.6	1.52	2.40	2.47
GaSb	0.49	12.5	0.82	1.43	2.25
AlSb	0.48	11.6	0.65	2.95	2.68

полупроводника оценивать по энергии взаимодействия заряда поляризации атомов легирующих элементов с электрическим полем соединения $A^{III}B^V$. В этом случае можно записать

$$E_{A,D} = q_{A,D} U_{A^{III}B^V}, \quad (1)$$

где $q_{A,D}$ – заряд поляризации атомов легирующих элементов донорного либо акцепторного типа; $U_{A^{III}B^V}$ – падение потенциала электрического поля соединения $A^{III}B^V$ в пределах атома примеси, которое можно определить обычным в электростатике путем

$$U_{A^{III}B^V} = ae/\epsilon(T)r_{A,D}, \quad (2)$$

где a – эффективный заряд кулоновского поля соединения $A^{III}B^V$; $r_{A,D}$ – тетраэдрический радиус атома легирующего элемента; e – заряд электрона; $\epsilon(T)$ – диэлектрическая проницаемость.

Согласно [12], величину $\epsilon(T)$ при каждой данной температуре можно рассчитать при помощи выражения

$$\epsilon(T) = \epsilon_0 / [\epsilon_1 \pm (\epsilon_2 + 0.5\epsilon_3(T) + \epsilon_4 \lg T) T \times 10^{-4}]^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость при абсолютном нуле; $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$ – параметры, зависящие от физико-химической природы полупро-

водника. Заряд поляризации атомов легирующих элементов определяется по формуле:

$$q_{A,D} = (1 - a)e. \quad (4)$$

Подставляя в формулу (1) выражения потенциала поля и заряда поляризации атомов легирующих элементов, получаем следующее выражение для оценки энергий глубоких уровней:

$$\Delta E_{A,D} = a(1 - a)e^2/\epsilon(T)r_{A,D} \quad (5)$$

или с учетом выражения (3):

$$E_{A,D} = a(1 - a)e^2 \times \quad (6)$$

$$\times [\epsilon_1 \pm (\epsilon_2 + 0.5\epsilon_3 T + \epsilon_4 \lg T) \times 10^{-4} T]^{1/2} / \epsilon_0 r_{A,D}.$$

При помощи выражения (6) мы произвели расчеты энергий глубоких уровней, образуемых атомами цинка, кадмия и теллура при их растворении в соединениях $A^{III}B^V$, отличающихся достаточно высокими значениями ширины запрещенной зоны (они могут быть отнесены к широкощелевым). Значения тетраэдрических радиусов цинка, кадмия и теллура равные соответственно 1.31, 1.48 и 1.36 Å, были взяты из работ [13, 14]. В табл. 1 представлены другие исходные данные для расчетов по формуле (6).

Значения эффективных зарядов соединений, указанных в табл. 1, были взяты из работ [13–15], а величины параметров, входящих в уравнение (3), представлены по данным [12]. Учитывая, что величина параметра ϵ_3 для рассматриваемых веществ близка к нулю [12], мы пренебрегли вторым членом в скобке подкоренного выражения уравнений (3), (6).

Результаты расчетов по уравнению (6) энергий глубоких уровней, образуемых указанными выше элементами в соединениях $A^{III}B^V$, представлены в табл. 2 в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными [2, 15, 16].

Таблица 2. Расчетные (I) и экспериментальные (II) значения энергий глубоких уровней цинка, кадмия и теллура в некоторых соединениях группы $A^{III}B^V$

Легирующий элемент	T, K	GaAs		InP	AlSb		GaSb	
		I	II	I	I	II	I	II
Цинк	300	0.25	0.26	0.24	0.25	–	0.22	–
	1000	0.34	0.43	0.33	0.35	–	0.25	–
Кадмий	300	0.22	–	0.21	0.22	–	0.19	–
	1000	0.31	–	0.29	0.31	–	0.22	–
Теллур	300	0.27	0.30	0.24	0.27	0.14	0.22	0.17
	1000	0.34	0.37	0.38	0.35	0.31	0.25*	0.31*

* 900 K.

Как видно из табл. 2, результаты расчетов по уравнению (6) качественно совпадают с найденными экспериментально значениями энергий глубоких уровней в рассматриваемых соединениях $A^{III}B^V$. В некоторых случаях наблюдаются расхождения, по-видимому, вследствие неточностей экспериментальных измерений. Наблюдаемая картина в целом указывает на достаточную адекватность принятой модели. Поэтому рассчитанные по уравнению (6) величины можно рекомендовать для практического использования.

К сожалению, более свежих данных об энергиях глубоких уровней элементов, указанных в табл. 2, для соединений $A^{III}B^V$ мы не обнаружили. Имеются данные только по глубоким примесным уровням в нитриде алюминия [17], но пока мы не имеем возможности провести по ним расчеты предлагаемым методом, так как для этого соединения отсутствуют другие данные, необходимые для расчета.

В заключение отметим, что широкое использование описанного метода оценки энергий глубоких уровней легирующих элементов донорного и акцепторного типа в соединениях $A^{III}B^V$ при расчетах совместной растворимости дало весьма обнадеживающие результаты [18, 19]: получено прекрасное совпадение расчетных и экспериментальных данных по совместной растворимости легирующих элементов в тройных системах типа полупроводник-акцептор-донор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фистуль В.И.* Сильно легированные полупроводники. М.: Наука, 1967. 416 с.
2. *Карагеоргий-Алкалаев П.М., Лейдерман А.Ю.* Глубокие примесные уровни в широкозонных полупроводниках. Ташкент: ФАН, 1971. 201 с.
3. *Глазов В.М., Киселев А.И.* // Физика и техника полупроводников. 1975. Т. 9. № 11. С. 2209.
4. *Глазов В.М., Киселев А.И.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 10. С. 2592.
5. *Глазов В.М., Киселев А.И.* // Там же. 1977. Т. 51. № 1. С. 51.
6. *Глазов В.М., Киселев А.И.* // Там же. 1976. Т. 50. № 3. С. 602.
7. *Глазов В.М., Киселев А.И.* // Там же. 1977. Т. 51. № 8. С. 1962.
8. *Ройцын А.Б.* // Физика и техника полупроводников. 1974. Т. 8. № 3. С. 1326.
9. *Ильченко Л.Н., Миргаловская М.С., Комова Э.М., Стрельникова И.А.* // Тез. II Всесоюз. совещания по физико-химическим основам легирования полупроводников. М.: РИО ИМЕТ им. А.А. Байкова АН СССР, 1972. С. 45-47.
10. *Арифов А.А., Абдинов К.А., Зырина В.А., Назиров Б.* // Там же. С. 62-64.
11. *Баженов В.К., Соловьев Н.Н.* // Физика и техника полупроводников. 1971. Т. 5. № 9. С. 1828.
12. *Маслов П.Г., Маслов Ю.П.* // Химическая связь в полупроводниках. Минск: Наука и техника, 1969. С. 71-79.
13. *Хилсум Л., Роус-Инс А.* Полупроводники $A^{III}B^V$. М.: Мир, 1967.
14. *Горюнова Н.А.* Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. радио, 1968.
15. *Маделунг О.* Физика полупроводниковых соединений элементов III и V группы. М.: Мир, 1967.
16. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969.
17. *Добырин А.В., Найда Г.А., Пундур П.А.* // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. М.: Наука, 1988. С. 20-21.
18. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 273.
19. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* // Там же. 1986. Т. 60. № 3. С. 529.

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОКСИДОВ

© 1999 г. В. Н. Дибривный*, Г. В. Луцив*,
Ю. Я. Ван-Чин-Сян*, А. П. Ювченко**, Е. А. Дикусар**

* Государственный университет “Львовская политехника”

** Академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 10.11.98 г.

Эффузионным методом Кнудсена определены температурные зависимости давления насыщенного пара и энтальпии испарения пяти ацетиленовых γ -кремнийсодержащих пероксидов.

Ацетиленовые пероксиды обладают устойчивостью к гидролизу, стабильны при хранении и могут быть использованы в качестве высокотемпературных инициаторов при получении резиновых изделий и отверждающих агентов лаковых композиций [1, 2].

В данной работе впервые приведены результаты экспериментального определения энтальпии испарения пяти ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов:

I – 3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-трифенилсилил-1-бутина $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$,
II – 3-метил-3-*трет*-амилперокси-1-трифенилсилил-1-бутина $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$,
III – 3-метил-3-*трет*-гексилперокси-1-трифенилсилил-1-бутина $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$,
IV – диметилди[3-метил-3-*трет*-амилперокси-1-бутил]силана $([\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\equiv\text{C}]_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$,
V – 3-метил-3-[2-циклогексилпропилперокси]-1-триметилсилил-1-бутина (цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

Образцы исследованных соединений синтезировали через пероксиацетилениды лития по методике [3]. Очистку кристаллического соединения I проводили низкотемпературной перекристаллизацией из гексана. Жидкие вещества II, III очищали удалением летучих примесей вакуумированием в течение 3–4 ч при температуре 323 К и давлении 0.3 кПа, а жидкие соединения IV, V – перегонкой в вакууме.

Идентификацию образцов проводили при помощи элементного анализа на содержание углерода, водорода, кремния и активного кислорода, а также ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии и определением молекулярных масс криоскопическим методом. Индивидуальность соединений подтверждали методом тонкослойной хроматографии на пластинках “Silufol UV-254”. Чистоту соединений определяли методом жидкостной хро-

матографии высокого давления с помощью системы, состоявшей из насоса, УФ- и рефрактометрического детекторов, колонки “Separon SGX CN” (длина – 150 мм, диаметр – 3.3 мм, размер частиц 7 мкм). Элюент: смесь гептан–изопропанол в соотношении 98 : 2 (об. ч.). Содержание основного компонента составляло не менее 99.2 мас. % для всех исследованных соединений. Природу примесей установить не удалось.

Температурную зависимость давления насыщенного пара соединений определяли интегральным эффузионным методом Кнудсена. Конструкция экспериментальной установки заимствована из [4]. Особенности конструкции камеры и методики проведения опыта выбирали согласно рекомендациям [5].

Надежность работы установки проверяли по эталонной бензойной кислоте марки К-1. В камерах с эффузионными отверстиями диаметром 0.5903 и 0.3247 мм были проведены две серии опытов по определению температурной зависимости давления пара бензойной кислоты в интервале 318–348 К. Результаты измерений обрабатывали методом наименьших квадратов при 95%-ном доверительном интервале с учетом критерия Стьюдента и представляли в форме следующих линейных уравнений

$$\ln p_k = (34.8 \pm 0.4) - (111.1 \pm 1.3) \times 10^2 T^{-1},$$

$$\ln p_k = (35.0 \pm 0.5) - (111.5 \pm 1.5) \times 10^2 T^{-1}.$$

Значения энтальпии сублимации, рассчитанные на основе этих уравнений, совпадают в пределах погрешности эксперимента (92.4 ± 1.1 и 92.7 ± 1.3 кДж/моль) и согласуются с имеющимися литературными данными [6]. Давление насыщенного пара бензойной кислоты определяли согласно рекомендациям [7], экстраполируя значения давления пара в камерах с различной

Таблица 1. Результаты экспериментального определения температурной зависимости давления насыщенного пара исследованных соединений

τ , с	$\Delta m \times 10^3$, г	T , К	p_k , Па	p , Па	τ , с	$\Delta m \times 10^3$, г	T , К	p_k , Па	p , Па
I					IV				
3666	1.085	378.1	0.233	0.266	3624	0.790	318.2	0.177	0.202
3667	0.975	378.0	0.230	0.262	3625	0.780	318.0	0.174	0.198
3672	0.985	378.1	0.232	0.264	3621	1.295	323.1	0.293	0.334
3668	1.545	383.2	0.367	0.418	3620	1.340	323.1	0.303	0.345
3682	1.560	383.2	0.369	0.421	3622	2.235	328.0	0.508	0.579
3712	2.410	388.1	0.569	0.649	3021	1.860	328.0	0.507	0.578
3666	2.375	388.0	0.568	0.648	3620	2.175	328.0	0.495	0.564
1867	1.945	393.0	0.919	1.048	2721	2.725	333.1	0.831	0.947
1868	2.005	393.1	0.946	1.078	2721	2.640	333.0	0.805	0.918
1867	3.200	398.2	1.522	1.735	1822	3.030	338.0	1.391	1.586
II					1821	2.930	338.0	1.346	1.534
3680	0.950	378.0	0.219	0.250	V				
3673	0.950	378.0	0.220	0.251	3628	1.705	307.2	1.524	1.585
3669	1.400	382.7	0.327	0.373	3628	2.055	309.1	1.841	1.915
3688	2.400	388.0	0.561	0.640	2728	1.865	311.1	2.232	2.321
2263	1.550	387.8	0.552	0.629	2728	2.245	313.2	2.694	2.802
3668	2.400	388.0	0.564	0.643	1828	1.720	314.7	3.088	3.212
1866	2.050	393.1	0.953	1.086	2728	2.480	314.6	2.986	3.105
1876	2.100	393.2	0.972	1.108	2733	2.790	315.7	3.356	3.490
III					2728	3.180	317.2	3.841	3.995
3717	1.150	383.1	0.260	0.296					
3711	1.100	383.0	0.249	0.284					
3720	1.100	383.0	0.249	0.284					
3756	3.100	393.2	0.704	0.803					
3709	2.900	393.0	0.667	0.760					
3716	2.950	393.0	0.678	0.773					
1928	2.500	398.0	1.114	1.270					
1923	2.600	398.1	1.161	1.324					
2005	2.600	398.0	1.114	1.270					

площадью отверстий на “нулевую” площадь. Поправочный множитель для мембраны с диаметром 0.3247 мм составил 1.04, а для мембраны с диаметром 0.5903 мм – 1.14, что впоследствии использовали для расчета давления насыщенного пара кремнийорганических пероксидов.

Для каждого из соединений проводили серию из восьми–одиннадцати опытов. Легколетучие примеси, которые могли бы существенно исказить результаты эксперимента, удалялись на стадии “формовки” образца. Образец считали “сформованным” при воспроизведении скорости испарения в пределах 1% при фиксированной температуре. Погрешности определения давления, которые могли бы внести примеси в количестве до 0.8 мас. % с

меньшим, чем у исследованных веществ давлением насыщенного пара, лежат в пределах точности измерений.

Вакуумная система установки обеспечивала достижение разрежения 0.1 Па за 45 ± 10 с. Массу эффундировавшего вещества Δm определяли взвешиванием эффузионной камеры с точностью $\pm 5 \times 10^{-6}$ г. Точность термостатирования, определения температуры и времени эффузии составляла ± 0.1 К, ± 0.05 К и ± 1 с соответственно. Эффективное время (расчетное время эффузии в стационарном режиме, при котором масса эффундировавшего вещества равна таковой в нестационарном режиме) определялось для каждого из соединений в отдельных сериях опытов и составля-

Таблица 2. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара и энтальпия испарения исследованных соединений

Соединение	ΔT , К	A	$-B \times 10^{-2}$, К	ρ , %	$\Delta_v H$, кДж/моль
I	378–398	35.5 ± 1.0	139.4 ± 3.9	99.93	115.9 ± 3.2
II	378–393	36.9 ± 1.8	144.7 ± 7.0	99.86	120.3 ± 5.8
III	383–398	38.4 ± 0.9	151.9 ± 3.6	99.97	126.3 ± 3.0
IV	318–338	33.2 ± 0.6	110.7 ± 1.9	100.00	92.0 ± 1.6
V	307–318	29.5 ± 0.8	89.2 ± 2.4	99.94	74.2 ± 2.0

ло 20–107 с. Температурный интервал, в котором удалось исследовать соединение I ($T_{пл} = 344$ К), соответствует его жидкому агрегатному состоянию.

Результаты эффузионных измерений исследованных веществ, включая давление насыщенного пара p и давление пара в камере p_k , представлены в табл. 1. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара $\ln p = A + B/T$ и энтальпия испарения $\Delta_v H$, средняя в исследованном интервале температур ΔT , приведены в табл. 2. Другие принятые обозначения: T – температура опыта, τ – общее время эффузии, ρ – коэффициент корреляции.

В гомологическом ряду соединений I, II, III наблюдается увеличение энтальпий испарения, которое соответствует групповому вкладу CH_2 -инкремента, равному 4.8 кДж/моль [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виленская М.Р., Петровская Г.А., Мамчур А.Н. и др. // Журн. орган. химии. 1978. Т. 48. № 9. С. 1735.
2. Виленская М.Р., Петровская Г.А., Карпенко А.И. и др. А.С. 596588(1977 // МКИ С07Г 7/08, С08 К 5/54.
3. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А. и др. // Журн. орган. химии. 1993. Т. 63. № 1. С. 143.
4. Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M. // Thermochemical Acta. 1990. V. 171. P. 169.
5. Красулин А.П., Козыро А.А., Кабо Г.Я. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 6. № 1. С. 104.
6. Kruij G.G., Block J.G. // J. Chem. Thermodyn. 1982. № 14. P. 201.
7. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. С. 216.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ
ПЕРОКСИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОРАНОВ-12© 1999 г. В. Н. Дибривный*, З. Е. Пистун*,
Ю. Я. Ван-Чин-Сян*, А. П. Ювченко**, Т. Д. Зверева**

* Государственный университет "Львовская политехника"

** Академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 10.11.98 г.

Эффузионным методом Кнудсена определены температурные зависимости давления насыщенного пара и энтальпии парообразования пяти ацетиленовых пероксидсодержащих производных карборанов-12. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены энтальпии и температуры плавления кристаллических, а также температуры начала разложения жидких соединений.

Использование карборансодержащих пероксидов в качестве инициаторов радикальной полимеризации позволило повысить устойчивость некоторых полимеров к термоокислительной деструкции, УФ- и γ -облучению [1–3].

В данной работе приведены результаты экспериментального определения энтальпий парообразования пяти ацетиленовых пероксидсодержащих производных карборанов-12: I – 3-метил-3-(*m*-карбораноилперокси)-1-бутина ($\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{O})\text{C}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{CH}$), II – 3-метил-3-(*o*-карбораноилперокси)-1-бутина ($\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{O})\text{C}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{CH}$),

III – 3-метил-3-(7-изопропил-*m*-карбораноилперокси)-1-бутина ($\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{O})\text{C}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}$),

IV – 3-метил-3-(2-изопропил-*o*-карбораноилперокси)-1-бутина ($\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{O})\text{C}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}$),

V – 2,5-диметил-(2-*трет*-бутилперокси-5-*m*-карбораноилперокси)-3-гексина ($(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{CH})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{O})\text{C}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{CH}$).

Методики синтеза соединений и данные о их термической устойчивости и очистке приведены в [4, 5]. Твердые образцы очищали низкотемпературной перекристаллизацией из пентана, жидкие – хроматографированием на силикагеле. Строение веществ подтверждали результатами элементного анализа на содержание углерода, бора, активного кислорода и данными ИК-спектроскопии, а их индивидуальность – методом тонкослойной хроматографии. Чистоту соединений определяли методом жидкостной хроматографии высокого давления при помощи системы, состоявшей из насоса, колонки "Separon SGX CN", УФ- и рефрактометрического детекторов. Чистота исследованных образцов составляла 99.0–99.5 мол. %. В качестве

основной примеси в соединениях I–IV присутствовали остатки 3-метил-3-гидрокси-1-бутина, а в соединении V-2,5-диметил-(2-*трет*-бутилперокси-5-гидроперокси)-3-гексина.

Температурные зависимости давлений насыщенного пара и энтальпии парообразования соединений определяли интегральным эффузионным методом Кнудсена. Конструкция установки аналогична, описанной в [6]. Особенности изготовления камеры и мембраны, а также методику проведения опытов подбирали согласно рекомендациям [7].

Давление пара обнаруженных примесей предположительно больше, чем у исследованных соединений. Для устранения их влияния все опыты для каждого из исследованных соединений проводили на "сформованных образцах" [8]. Под "формированием образца" подразумевается серия предварительных опытов по удалению легколетучих примесей при постоянной температуре. Образцы считались "сформированными" при достижении постоянной (в пределах 1%) скорости испарения.

Температурные зависимости давления насыщенного пара исследованных веществ определяли в серии из пяти – десяти опытов.

Вакуумная система установки обеспечивала достижение разрежения 0.1 Па за 62 ± 10 с. Точности термостатирования, измерения температуры и времени составили: ± 0.1 К, ± 0.05 К и ± 0.5 с соответственно. Массу эффундировавшего в опыте вещества Δm определяли по разнице массы эффузионной камеры до и после опыта с точностью $\pm 5 \times 10^{-6}$ г. Поправка на определение времени эффузии в стационарном режиме для всех исследованных веществ в их температурных интервалах составила 41 ± 7 с. Давление насыщенного пара исследованных соединений рассчитывали, согласно рекомендациям [7, 8], экстраполяцией

Таблица 1. Результаты экспериментального определения температурной зависимости давления насыщенного пара исследованных соединений

τ , с	$\Delta m \times 10^3$, г	T , К	P_k , Па	P , Па	τ , с	$\Delta m \times 10^3$, г	T , К	P_k , Па	P , Па
I					II				
2943	1.240	329.0	0.421	0.480	4121	0.810	317.2	0.193	0.220
2921	1.250	329.1	0.427	0.487	6641	1.520	320.0	0.224	0.225
2486	2.445	336.2	0.998	1.138	3251	1.785	322.9	0.302	0.344
1661	3.100	340.3	1.897	2.163	3972	1.220	323.0	0.305	0.348
1815	4.565	343.0	2.567	2.926	2951	1.735	328.9	0.531	0.605
1970	4.825	343.1	2.499	2.849	2764	1.480	329.0	0.534	0.609
					1571	1.370	333.6	0.825	0.941
III					IV				
2805	1.275	352.9	0.445	0.507	3671	2.410	344.5	0.625	0.713
2002	1.760	353.2	0.439	0.500	1991	1.825	347.3	0.875	0.998
1403	2.340	358.0	0.861	0.981	1971	2.995	351.7	1.460	1.664
1609	5.005	363.1	1.644	1.874	1127	3.485	357.0	2.994	3.413
1300	4.100	367.8	3.094	3.527	1841	9.150	361.7	4.845	5.523
1295	4.065	368.1	3.081	3.512					
V									
1841	2.175	353.3	1.005	1.146					
1941	3.280	357.5	1.446	1.648					
1941	3.870	360.3	1.713	1.953					
2018	4.170	360.3	1.775	2.024					
1821	4.560	363.1	2.160	2.462					
1810	4.650	363.1	2.216	2.526					
1743	5.270	365.2	2.616	2.982					
1828	6.030	365.9	2.856	3.256					

Таблица 2. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара и энтальпия парообразования исследованных соединений

Соединение	$T_m(T^*)$, К	ΔT , К	A	$-B \times 10^{-2}$, К	ρ	$\Delta_p H$, кДж/моль	$\Delta_m H$, кДж/моль
I (кр)	360 ± 1.0	329–343	43.4 ± 2.6	145.2 ± 8.9	0.9986	120.7 ± 7.4	29.4 ± 0.1
II (кр)	374 ± 1.0	317–334	28.8 ± 2.3	96.4 ± 7.4	0.9972	80.1 ± 6.1	16.0 ± 0.1
III (ж)	$395^* \pm 1.0$	353–368	47.2 ± 1.5	169.2 ± 5.3	0.9996	140.6 ± 4.4	–
IV (кр)	368 ± 1.0	345–362	43.3 ± 2.4	150.5 ± 8.4	0.9993	125.1 ± 7.0	32.4 ± 0.1
V (ж)	$370^* \pm 1.0$	353–366	29.7 ± 1.8	104.4 ± 6.6	0.9982	86.8 ± 5.4	–

значений давления пара в камерах с различной площадью эффузионного отверстия на “нулевую площадь”¹.

Результаты эффузионных измерений, включая давление пара в камере p_k и давление насыщенного пара p исследованных соединений, представлены в табл. 1. Температурные зависимости

давления насыщенного пара исследованных соединений обработали методом наименьших квадратов при 95%-ном доверительном интервале с учетом критерия Стьюдента и представили в форме линейного уравнения: $\ln p = A + B/T$. Коэффициенты A , B и энтальпия парообразования $\Delta_p H$, средняя в исследованном интервале температур ΔT , представлены в табл. 2.

¹ Более подробно методика определения давления насыщенного пара и проверка надежности работы установок описаны в [9].

При помощи дифференциального сканирующего калориметра “Perkin-Elmer DSC-1B” в ин-

тервале температур 320–450 К определили энтальпии плавления $\Delta_m H$ и температуры плавления T_m кристаллических соединений, а также температуры начала разложения T^* жидких соединений (табл. 2). Обозначения, принятые в таблицах: T – температура опыта; T_m – температура плавления; τ – время эффузии в стационарном режиме; ρ – коэффициент корреляции.

Полученные данные по энтальпиям парообразования и плавления (табл. 2) позволили рассчитать энтальпии испарения ($\Delta_v H$) исследованных соединений:

Соединение	I	II	III	IV	V
$\Delta_v H$, кДж/моль	91.3 ± 7.4	64.2 ± 6.1	140.6 ± 4.4	94.8 ± 6.5	86.8 ± 5.5

а для соединений I и II, с учетом энтальпий их образования в кристаллическом состоянии (-316 ± 16 и -209 ± 14 кДж/моль [10]) рассчитать их энтальпии образования (-195 ± 18 и -129 ± 15 кДж/моль), а также энтальпию орто–мета-изомеризации в газовой фазе (-66 ± 23 кДж/моль). Последняя величина сопоставима с известными величинами энтальпий изомеризации производных карборанов [11, 12]. Сопоставление энтальпий испарения, определенных в данной работе, подтверждает выводы исследований [11, 12] о неаддитивном характере межмолекулярного взаимодействия в карборанах и их производных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ольдекоп Ю.П., Наумова С.Ф., Чуркина Л.А. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1979. № 1. С. 45.
2. Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1981. № 3. С. 125.
3. Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д. и др. // Там же. 1982. № 3. С. 108.
4. Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Жуковская И.А. и др. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 4. С. 855.
5. Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Чуркина Л.А. и др. // Там же. 1991. Т. 61. № 8. С. 1804.
6. Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M. // Thermochemical Acta. 1990. V. 171. P. 169.
7. Красулин А.П., Козыро А.А., Кабо Г.Я. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 6. № 1. С. 104.
8. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
9. Дибривный В.Н., Луцив Г.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
10. Дибривный В.Н., Пистун З.Е., Зверева Т.Д. и др. // Там же. 1997. Т. 74. № 9. С. 1581.
11. Гальченко Г.А. // Химическая термодинамика / Под ред. Я.И. Герасимова, П.А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1984. 320 с.
12. Тамм Р.Б. Определение энтальпий сгорания низших карборанов и некоторых С–замещенных карборанов-12: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1994. 18 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
ГЕКСАБОРИДОВ CeB₆, NdB₆ И GdB₆

© 1999 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 07.12.98 г.

Энтальпии образования гексаборидов церия, неодима и гадолиния вычислены с использованием термодинамической модели связи, учитывающей распределение валентных электронов металла и бора по разным энергетическим зонам. Обращено внимание на ошибочность значений энтальпий образования некоторых боридов редкоземельных элементов, вычисленных из масс-спектрометрических исследований и приводимых в справочной литературе.

Термодинамическая модель связи в бориды была использована ранее для вычисления энтальпий образования некоторых боридов лантанидов [1, 2]. Модель учитывает распределение валентных электронов металла и бора по разным энергетическим зонам: зоне проводимости, зоне валентных связей металл–бор (M–B) и зоне связей бор–бор в высших бориды с большим числом атомов бора. Энтальпию атомизации таких боридов в состоянии одноатомного газа можно представить суммой энергий разрыва всех связей

$$\Delta_a H(MB_x) = E_{св} + E(M-B) + E(B-B),$$

где $E_{св}$ – парциальный вклад свободных электронов проводимости, $E(M-B)$ – вклад связей металл–бор, $E(B-B)$ – вклад связей бор–бор в высших бориды с большим числом атомов бора MB₆, MB₁₂. В таких бориды ковалентные связи металл–металл отсутствуют. С другой стороны,

$$\Delta_a H(MB_6) = 6\Delta_a H(B) + \Delta_a H(M) - \Delta_f H(MB_6) \text{ и}$$

$$\Delta_f H(MB_6) = \Delta_a H(MB_6) - 6\Delta_a H(B) - \Delta_a H(M).$$

Наиболее надежные калориметрические определения энтальпий образования боридов выполнены недавно для небольшого числа соединений методом высокотемпературной калориметрии растворения. Эти публикации были использованы в работе [2] для определения энергий связи $\epsilon(M-B)$, кДж/г-эл в бориды разного состава, M = Pr, Ce, Nd, Gd, Y, La, Sc. В справочнике [3] приведены энтальпии образования некоторых боридов лантанидов, вычисленные с использованием данных о составе пара и теплотах испарения боридов, полученных масс-спектрометрическим методом при высоких температурах (1900–2300 К). Эти величины $\Delta_f H$ гораздо менее отрицательны, чем надежно определенные калориметрические данные. Поэтому представляет интерес вычисле-

ние энтальпий образования гексаборидов церия, неодима и гадолиния с использованием энергий связей $\epsilon(M-B)$, рассчитанных для CeB₄, NdB₄ и GdB₅ в [2]. Энергии связей металл–бор являются приблизительно постоянными для соединений в одной системе, что отвечает принципу переносимости (трансферабельности), используемому в методе валентных связей. В таблице приведены величины $\Delta_a H(M)$, $\epsilon(M-M)$ и $\epsilon(M-B)$ по данным [2], а также вычисленные значения $\Delta_a H(MB_6)$ и $\Delta_f H(MB_6)$, приведенные в справочнике [3] по данным масс-спектрометрических исследований.

Вычисленные значения $\Delta_f H(CeB_6)$ и $\Delta_f H(NdB_6)$ оказываются гораздо более отрицательными, чем полученные из масс-спектрометрических данных, как и для других боридов редкоземельных элементов. Согласие величин для GdB₆ более удовлетворительное. Следует отметить значительное уменьшение по абсолютной величине энтальпии образования $\Delta_f H_{расч}(GdB_6)$ по сравнению с другими гексабориды; возможно, это является проявлением “гадолиниевой аномалии”, известной для физико-химических свойств соединений лантанидов.

Энтальпии атомизации простых веществ $\Delta_a H$, кДж/моль, энергии связей $\epsilon(M-M)$ и $\epsilon(M-B)$, кДж/г-эл, энтальпии образования гексаборидов Ce, Nd и Gd, $\Delta_f H$, кДж/моль

M	$\Delta_a H$	$\epsilon(M-M)$	$\epsilon(M-B)$	$-\Delta_f H$ (расчет)	$-\Delta_f H$ [3]
B	561.5	187.2			
Ce	417.1	139.0	230	268	105
Nd	326.8	108.9	215	268	159
Gd	398.7	132.9	198	152	167

В работе [4] приведена величина $\Delta_f H(\text{NdB}_6) = -165.9$ кДж/моль со ссылкой на работу [5]. Однако в [5] приведены только значения $\Delta_f H$ гексаборидов Ce, Sm, Gd и Tb, определенные из масс-спектрометрических данных. Отсутствие калориметрических определений энтальпий образования боридов Sm и Tb не дает возможности вычислить величина $\epsilon(\text{Sm-B})$ и $\epsilon(\text{Tb-B})$, а затем энтальпии образования гексаборидов SmB₆ и TbB₆.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1800.
2. Резницкий Л.А. // Там же. 1997. Т. 71. № 4. С. 765.
3. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко, В.А. Медведева и др. М.: ВИНТИ, 1965–1982.
4. Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антипов С.В. // Неорганические материалы. 1988. Т. 34. № 9. С. 1086.
5. Гордиенко С.П., Фесенко В.В., Феночка Б.В. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 11. С. 3092.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.764:542.97

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ
ХОЛЕСТЕРИНА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОДИМЕРА
Mn–Cu-бис-ЭТИОПОРФИРИНАТА ЭТАНА**

© 1999 г. О. В. Череменская*, А. Б. Соловьева*, В. В. Боровков**,
Г. В. Пономарев***, Д. В. Яшунский***, С. Ф. Тимашев****

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

** Национальный институт ресурсов и окружающей среды, Оногава, Япония

*** Российская академия медицинских наук, Институт биологической и медицинской химии, Москва

**** Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 11.01.99 г.

Исследована каталитическая активность гетеродимера Mn–Cu-бис-этиопорфирината этана в реакции гидроксилирования холестерина в присутствии борогидрида натрия. Показано, что эффективная константа скорости $k_{эф}$ гидроксилирования холестерина в присутствии указанного несимметричного димера на порядок выше, чем для его симметричного димерного аналога Mn–Mn-бис-этиопорфирината этана и на два порядка превосходит соответствующее значение для мономерного аналога. Предположено, что наблюдаемый эффект связан с возрастанием в случае гетеродимера константы скорости лимитирующей стадии рассматриваемого процесса – формирования в ходе реакции промежуточного тройного комплекса “восстановленный центральный ион Mn^{2+} –диоксигород в синглетоподобном состоянии–субстрат”. Сделан вывод, что фактором, определяющим указанный рост константы скорости, является внутреннее асимметричное электрическое поле гетеродимера, способствующее поляризации реагентов, формирующих промежуточный комплекс.

Интерес к изучению функциональных свойств димерных металлопорфиринов (МП) связан с тем, что они являются простетическими группировками катализ, разлагающих пероксид водорода, и биосистем, участвующих в процессах выделения кислорода [1]. При этом функционирование ряда важнейших биологических макромолекул (хлорофилла, гемоглобина, каталаз и др.) происходит в условиях, когда моно- и димерные МП, входящие в небелковые центры этих систем, находятся в ассоциированном состоянии.

В [2] при проведении сопоставительного анализа каталитической активности моно- и димерных порфиринатов марганца в реакции гидроксилирования холестерина было сделано заключение, что образование ассоциатов моно- и димерных МП может происходить и в модельных системах: наблюдаемые кинетические закономерности могли быть поняты в предположении, что при увеличении концентрации моно- и димерных МП их молекулы образуют ассоциаты. При ассоциировании мономерных МП их удельная (отнесенная к одному молю) каталитическая активность уменьшалась [2, 3], а удельная активность димеров при образовании ассоциатов путем связывания двух макроциклов, принадлежащим разным молекулам, напротив, увеличивалась на порядок [2].

Можно было полагать, что механизм ассоциирования менялся в зависимости от природы заместителей порфиринового цикла. Связывание двух макроциклов осуществлялось либо вдоль их аксиальной оси – в случае молекул МП с боковыми заместителями, не содержащими кислородных фрагментов (ТФП, тетра-*n*-NH₂ТФП, этиопорфиринаты марганца), либо по периферии макроциклов – в случае МП с кислородсодержащими заместителями (копро-, мезо-, гематопорфиринаты марганца) [2].

В данной работе обнаружен новый эффект – повышение в несколько раз удельной каталитической активности гетеродимера Mn–Cu-этиопорфирината этана по сравнению с симметричным димерным Mn–Mn аналогом в тестовой реакции гидроксилирования холестерина в этанол-хлороформной смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали холестерин производства фирмы “Sigma” ($t_{пл} \sim 150^\circ C$) и борогидрид натрия фирмы “Koch–Light”. В качестве катализаторов использовали: 1) гетеродимер Mn–Cu-бис-этиопорфирината этана ЭПМn–(CH₂)₂–ЭПСu; 2) этиопорфиринат марганца ЭПМn; 3) этиопорфиринат меди ЭПСu. Мономерные металлопорфирины

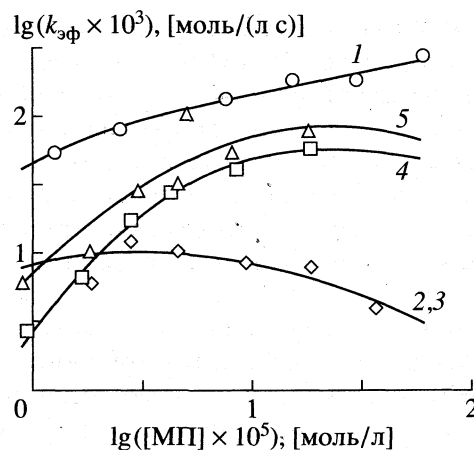
получали из свободных порфириновых оснований (ИРЕА, Ереван) и ацетатов металлов по стандартным методикам, димерные МП синтезировали согласно [4]. В качестве восстановителя использовали борогидрид натрия.

За кинетикой процесса каталитического гидроксиглирования холестерина следили методом тонкослойной хроматографии (Silufol, система гексан–этилацетат 7 : 3, проявитель – 5%-ный раствор фосфорномолибденовой кислоты в этаноле). Окисление холестерина (Ch) кислородом воздуха в системе хлороформ – этанол (1 : 1) при комнатной температуре осуществляли в условиях интенсивного перемешивания в реакторе объемом 10 мл, снабженном магнитной мешалкой. К 2.5 мл раствора катализатора в хлороформе (о концентрациях растворов см. ниже) добавляли 2.5 мл раствора холестерина в хлороформе и 5 мл этанола. Смесь перемешивали в течение 5 мин, а затем добавляли 0.8 мг NaBH_4 и начинали отсчет времени реакции.

Для каждой из каталитических смесей проводили серию из 6–8 опытов, в которых концентрацию растворов катализаторов меняли от 6.0×10^{-4} до 1.5×10^{-5} моль/л. Количество субстрата брали с большим избытком (молярное соотношение между концентрацией субстрата и катализатора составляло 40 : 1 для мономерных и 80 : 1 для димерных МП), что обуславливало нулевой порядок реакции по субстрату. Для сопоставления активности порфириновых катализаторов использовали эффективные константы скорости [5]: $k_{\text{эф}} = k_0/[\text{МП}]$, где $[\text{МП}]$ – начальная концентрация раствора металлопорфирина. Величины наблюдаемых констант скоростей k_0 процесса рассчитывали по начальной скорости образования продуктов реакции [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке приведены концентрационные зависимости $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg [\text{МП}]$ при выборе в качестве катализаторов гетеродимера $\text{ЭПМn}-(\text{CH}_2)_2\text{-ЭПСu}$, мономера ЭПМn [2], равномолярной смеси мономеров ЭПМn и ЭПСu , а также симметричных димеров $(\text{ЭПМnCH}_2)_2$ и $(\text{ЭПМnCH})_2$ [2]. Мономер ЭПСu не проявлял каталитической активности. В соответствии с [5], процесс гидроксиглирования холестерина, катализируемый системой МП–восстановитель, начинается с обратимого восстановления центрального иона в молекуле МП и образования каталитически активной формы катализатора PMn^{2+} , способной связывать молекулярный кислород, активируя его до синглетоподобного состояния с формированием промежуточного тройного комплекса PMn^{2+} –субстрат–синглетоподобный кислород. Конечным продуктом реакции является $3\beta,5\alpha$ -холестандиол [5].



Зависимости $k_{\text{эф}}$ от концентрации МП при использовании в качестве катализаторов $\text{ЭПМn}-(\text{CH}_2)_2\text{-ЭПСu}$ (1), ЭПМn (2), ЭПМn в присутствии ЭПСu (3), $(\text{ЭПМnCH}_2)_2$ (4) и $(\text{ЭПМnCH})_2$ (5).

Возрастание каталитической активности в случае Mn-Cu -гетеродимера (1) по сравнению с симметричным аналогом $(\text{ЭПМnCH}_2)_2$ (4) может быть связано с поляризующим влиянием внутреннего неоднородного электрического поля в гетеродимере на диоксигород и субстрат при формировании промежуточного тройного комплекса. Электрическое поле, создаваемое распределенными зарядами в одиночном порфириновом цикле при простых модельных предположениях о распределении зарядов в случае цилиндрической симметрии задачи рассчитывалось в [6–8]. Найденное поле имело сложную конфигурацию и на расстоянии $\sim 0.3\text{--}0.5$ нм от плоскости макроцикла (область локализации промежуточного комплекса) характеризовалось значениями напряженности $\sim 10^6\text{--}10^7$ В/см. В случае гетеродимера общая конфигурация поля заметно усложняется, цилиндрическая симметрия нарушается вследствие различия эффективных зарядов центральных ионов смежных порфириновых циклов, приводящего к появлению компоненты электрического поля, параллельной плоскости макроциклов. Именно такая компонента поля (величина ее в области локализации промежуточного комплекса составляет $\sim 10^6$ В/см) должна способствовать возникновению асимметрии в распределении электронной плотности на диоксигороде и субстрате, что необходимо при образовании промежуточного комплекса. Дополнительная поляризация химических связей во внешнем электрическом поле может приводить также к тому [8, 9], что энергия активации химического процесса может не коррелировать с величинами прочности химических связей, а определяться профилем энергетических термов на нижних участках в окрестности минимума.

Таким образом, обнаруженные нами в данной работе и в работе [2] эффекты возрастания на порядок удельной каталитической активности порфиринов Мп в последовательности от мономера к симметричному димеру, а затем к гетеродимеру мы связываем с существованием локальных неоднородных электрических полей в области макроцикла, где формируется промежуточный комплекс. Очевидно, что асимметрия внутреннего электрического поля в ходе реакции возникает и в молекуле симметричного димера (ЭПМнСН₂)₂, поскольку каталитически активен в процессе центральный ион только одного порфиринового цикла димерных МП [2]. Согласно [2], в этом случае второй макроцикл ответствен за образование межмолекулярной координационной связи (ЭПМнСН₂)₂... (ЭПМнСН₂)₂ так, как это предполагается для каталитического центра псевдокатализ in vivo [10].

Обнаруженные закономерности открывают новые пути регулирования каталитической активности металлокомплексных соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33064).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Natura Y., Maruyama K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3595.
2. *Соловьева А.Б., Череменская О.В., Боровков В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1601.
3. *Соловьева А.Б., Лукашова Е.А., Иванова А.И., Вольфсон С.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 6. С. 1242.
4. *Ponomarev G.V., Borovkov V.V., Shul'ga A.M., Sakata Y.J.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 1927.
5. *Лукашова Е.А., Соловьева А.Б., Пивницкий К.К.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 385.
6. *Тимашев С.Ф.* // Биофизика. 1981. Т. 26. С. 642.
7. *Тимашев С.Ф.* // Там же. 1981. Т. 26. С. 1027.
8. *Тимашев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 237 с.
9. *Казанский В.Б., Чувьлкин Н.Д.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. С. 910.
10. *Барынин В.В., Гребенко А.Н.* // Там же. 1986. Т. 286. С. 461.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128.26:546.5

ОКИСЛЕНИЕ СО НА ТАНТАЛЕ, НИОБИИ И ОКСИДЕ НИОБИЯ

© 1999 г. А. Исса, И. Г. Братчикова, И. И. Михаленко

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 20.01.99 г.

Обнаружено увеличение каталитической активности Ta и Nb в реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ после их термоградиентной обработки в реакционной среде, сопровождающееся ростом экспериментальной энергии активации реакции. Установлено, что на оксиде ниобия такой эффект отсутствовал, а реакция протекала на двух типах центров с различными экспериментальными энергиями активации реакции – низкой ($E_{a,1} \sim 15$ кДж/моль) и высокой ($E_{a,2} \sim 100$ кДж/моль); значения E_a реакции на Nb и Ta до и после активации близки к значениям $E_{a,1}$ и $E_{a,2}$ соответственно. Показано влияние на адсорбцию CO термообработок Ta в вакууме, в CO и O_2 .

Каталитические свойства тантала и ниобия изучены мало. Поверхность этих металлов отличается химической инертностью вследствие образования оксидных и карбидных слоев. Использование оксида ниобия в качестве катализатора, носителя, а также промотора обсуждается в [1, 2].

Цель данной работы – изучение свойств тантала и ниобия в сравнении с оксидом ниобия как катализаторов окисления CO и влияния специальной термообработки на их активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторами служили фольги-спирали Ta и Nb с поверхностью 120 см^2 и оксид ниобия “х. ч. а.”. Реакцию $\text{CO} + \text{O}_2$ проводили в проточной газохроматографической установке при 300–773 К в смеси состава 10 об. % CO –5% O_2 –85% He. Перед началом каталитических опытов образцы выдерживали в реакционной среде при 673 К в течение 2 ч. В условиях стационарной активности катализаторов получили зависимости выхода CO_2 от температуры и скорости подачи смеси в реактор. Адсорбцию CO изучали с использованием вакуумной установки методом натекания CO через калиброванный термостатированный капилляр. Предварительно образец-адсорбент восстанавливали в водороде в течение 2 ч, а затем выдерживали в CO при 673 К в течение 1 ч. Термогради-

ентную обработку катализаторов (далее термообработку) проводили прямо в реакционной среде. Адсорбент подвергали аналогичной обработке в различных средах – вакууме, атмосфере CO и кислороде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Катализ. Из рис. 1а видно, что активность исходных образцов Ta и Nb очень низкая: конверсия $\text{CO}(\alpha)$ не превышает 5%, реакция протекает при высоких температурах – образование CO_2 начинается при ~ 443 К, а температура предельного выхода (T_m) составляет ~ 653 К. После термообработки активность Ta и Nb резко возрастает, и при $T \approx 523$ К конверсия составляет 100%. На оксидном катализаторе реакция начинается при ~ 333 К, а $T_m \approx 513$ К при $\alpha = 100\%$. После термообработки оксида ниобия температура начала реакции даже повышается на 60 К, а T_m не изменяется. В табл. 1 приводятся температуры полупревращения ($T_{1/2} = T_m/2$).

Эффект активирования металлов термоградиентной обработкой устойчивый – зависимости I' и I'' хорошо воспроизводятся в течение длительного времени (недели). Температурные зависимости выхода CO_2 на активированном Nb приближаются к полученным для оксида ниобия. В случае оксида ниобия аналогичная термообработка не

Таблица 1. Каталитические свойства до (1–3) и после (1'–4') активирования (E_a – энергия активации, кДж/моль)

Образец	$T_{1/2}$, К	E_a	Образец	$T_{1/2}$, К	E_{a1}	E_{a2}
Ta (1)	343	20	Nb (3)	213	13	94
Ta (1')	243	80	Nb (3')	215	38	120
Nb (2)	333	11	Nb (4')	223	30	102
Nb (2')	253	110				

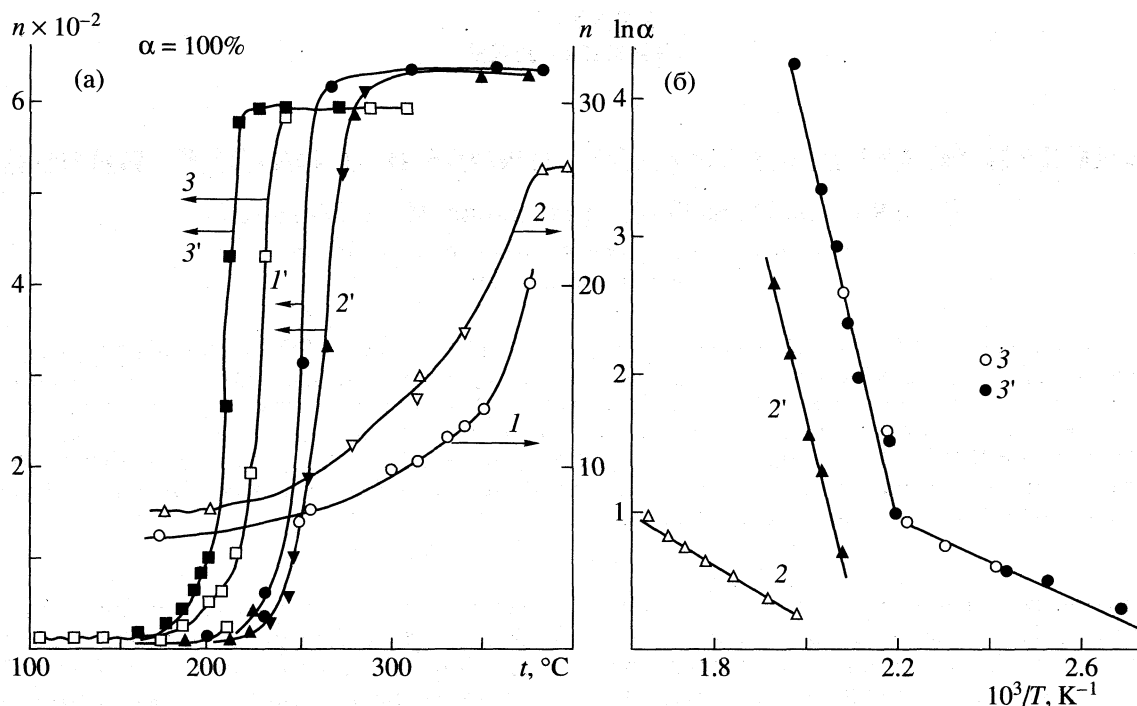


Рис. 1. Температурные зависимости выхода CO₂ (n , мкмоль/ч) в реакции CO + O₂ на тантале (1, 1'), ниобии (2, 2') и оксиде ниобия (3, 3') до (1–3) и после (1'–3') термоградиентной обработки (а); зависимости от $1/T$ степени превращения (α) CO в CO₂ (б) для ниобия до и после активирования (2 и 2' соответственно) и для оксида ниобия (3); 2', 3' – режим нагрева, 2, 3 – режим охлаждения катализатора.

оказывает существенного влияния, независимо от того проводилась ли она до начала каталитических опытов или же для “работавшего” катализатора.

Отметим, что опыты выполнялись в режиме нагрева и в режиме охлаждения катализаторов. Из рис. 1 видно, что кривые $n(\text{CO}_2) - T$ полностью совпадали в случае Ta и Nb (гистерезис отсутствовал), а на оксидном катализаторе расхождение кривых при $T_{1/2}$ не превышало 15 К. Ранее в тех же условиях на массивном Rh-катализаторе был обнаружен значительный гистерезис [3].

Из зависимостей $\ln \alpha - 1/T$, построенных для области низкой конверсии CO ($\alpha < 30\%$), были определены экспериментальные энергии активации реакции E_a с относительной ошибкой, не превышающей 5% (рис. 1б и табл. 1).

Реакция на поверхности исходных неактивированных металлов протекает на небольшом числе центров, с низким значением E_a . После термоградиентной обработки металлов число активных центров резко увеличивается, изменяется их природа, поскольку экспериментальная энергия активации реакции увеличивается в несколько раз – от 20 до 80 кДж/моль (Ta) и от 11 до 110 кДж/моль (Nb). Из рис. 1б видно, что на зависимостях $\ln \alpha - 1/T$ оксидного катализатора в области 343 К имеется излом, указывающий на существование

двух типов центров – с низким (E_1) и высоким (E_2) значениями экспериментальной энергии активации. Те же значения E_a характеризуют протекание реакции на металлическом катализаторе до (E_1) и после активирования (E_2). Для активной поверхности металлов $E_2(\text{Nb}) > E_2(\text{Ta})$, а соотношение для исходного состояния обратное, но эти различия небольшие. Термообработка оксидного катализатора приводит к увеличению значений E_{a1} и E_{a2} на ~ 25 кДж/моль, причем E_{a1} увеличивается в 3 раза.

Величины E_a и логарифма предэкспоненциального множителя $\ln \alpha_0$ находятся в линейной зависимости $\ln \alpha_0 = A + BE_a$ с коэффициентом корреляции 0.998 и параметрами регрессии $A = 0.35$ и $B = 0.275$. Следовательно, на поверхности первоначально неактивных металлов после термоградиентной обработки образуются активные центры, сходные с каталитически активными центрами оксидного катализатора, на которых реакция CO + O₂ протекает с более высокой кажущейся энергией активации реакции $E_a = E^0 - E_{\text{CO}} - E_{\text{O}}$. Возможно, на активированной поверхности металлов в реакции участвуют частицы O(адс) и CO(адс) с более низкими энергиями связи с поверхностью (E_{O} и E_{CO}) по сравнению с неактивированным состоянием.

Таблица 2. Данные изотерм адсорбции СО на Та-фольге до ($1^0, 2^0, 3^0$) и после термообработок в вакууме (1), СО (2) и O_2 (3)

Образец	$T_{\text{адс}}, \text{K}$	$N_{a1} \times 10^{-15}$	$N_{a2} \times 10^{-15}$	$N_{m1} \times 10^{-15}$	$K_1, \text{Па}^{-1}$	$K_1 \times 10^4$
1^0	293	10.4	14.8	8.5	9.4	5.8
1	293	9.4	13.5	9.1	5.5	4.8
2	293	9.0	11.5	6.1	14.0	5.1
2^0	443	8.0	10.5	7.3	4.8	5.1
2	443	12.0	16.0	9.4	5.8	7.5
3^0	293	6.2	7.5	9.8	5.8	—
3	293	8.3	—	14.2	4.5	—
3^0	443	4.8	9.0	15.0	2.5	—
3	443	4.4	—	9.1	4.0	—

Метод РФА для образцов катализаторов Та, Nb и оксида ниобия показал отсутствие каких-либо изменений после проведения опытов без активации термообработкой и с активацией.

Адсорбция СО. Изотермы адсорбции СО на Та-фольге были получены в интервале давлений 0.01–1 Па при комнатной температуре и температуре каталитической реакции (443 К). Адсорбция СО при 443 К не сопровождается образованием CO_2 . Изотермы (рис. 2) имеют два участка: начальный нелинейный участок (1) до $p_{CO} \approx 0.46$ Па, после которого количество адсорбата с ростом p_{CO} увеличивается линейно (участок 2). Форма изотерм объясняется наличием двух типов адсорбированного СО. Начальный участок описывается модельным уравнением изотермы Ленгмюра, второй участок – уравнением Генри. Пунктирными линиями на рис. 2 показаны изотермы Ленгмюра, выделенные из экспериментальной изотермы. Термообработки в вакууме и в СО не изменяют вида изотерм, но после термообработки в кислороде линейный участок на изотермах отсутствует.

В табл. 2 приведены величины адсорбции СО (N , молек.) для двух равновесных давлений газа – N_{a1} для $p_1 = 0.33$ Па и N_{a2} для $p_2 = 0.66$ Па, а также параметры изотерм – емкость монослоя N_{m1} и адсорбционный коэффициент K_1 уравнения Ленгмюра, а также константа Генри (K_2).

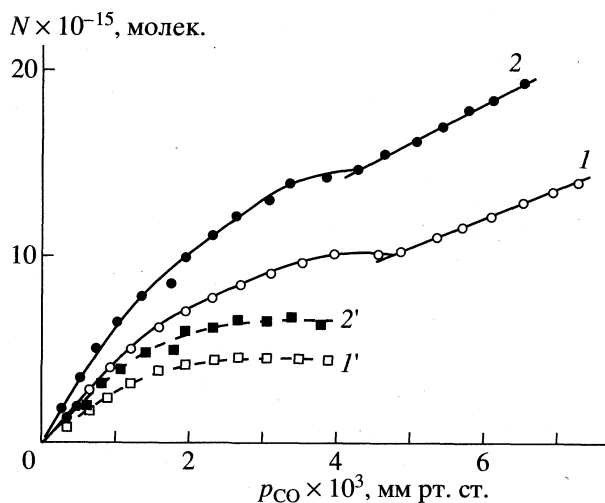
Термообработки тантала в вакууме и в СО мало влияют на адсорбцию СО при 293 К (значения N_a уменьшаются на 10–20%). При $T_{\text{адс}} = 473$ К наблюдается увеличение адсорбции в 1.5 раза после термообработки в СО.

Обработки в вакууме и СО не влияют существенно на константу Генри K_2 , полученную при комнатной температуре, но при $T_{\text{адс}} = 473$ К константа Генри увеличивается в 1.5 раза. Значения K_1 (293 К) уменьшаются в 1.7 раза после термовакуумной обработки и увеличиваются в 1.5 раза после обработки в СО. С повышением температу-

ры адсорбции предварительная обработка в СО вызывает, как и в случае K_2 , рост K_1 . В тех же условиях адсорбции активация в кислороде также приводит к увеличению K_1 .

Из табл. 2 видно также, что величина N_{m1} не сохраняет своего значения. После термообработки поверхности тантала в СО при $T_{\text{адс}} = 293$ К она уменьшается, а после термообработки в O_2 увеличивается в 1.5 раза. При повышенной температуре адсорбции (443 К) емкость монослоя поверхности после термообработки в O_2 даже уменьшается. Наибольший рост адсорбции, наблюдаемый при $T_{\text{адс}} = 443$ К после термообработки в СО, связан с увеличением всех трех параметров – N_{m1} , K_1 и K_2 .

Таким образом, нами показана возможность повышения каталитической активности тантала и ниобия в реакции $CO + O_2$, при которой на неактивной поверхности металлов образуются активные центры оксидной природы. Адсорбционные

**Рис. 2.** Изотермы обратимой адсорбции СО при 443 К на тантале до (1) и после (2) термоградиентной обработки в СО; 1', 2' – изотермы адсорбции Ленгмюра.

ми измерениями установлено, что после термоградиентной обработки Ta в атмосфере CO и O₂ не наблюдается значительного увеличения (разработки) поверхности, которое могло бы объяснить многократное увеличение каталитической активности. Адсорбция CO при температуре катализа характеризуется *увеличением констант адсорбционного равновесия* после активирования поверхности тантала в CO и в O₂. По-видимому, в случае обработки катализаторов в реакционной среде действие CO и O₂ на последующую адсорбцию CO аддитивно. Многократное увеличение

каталитической активности после термоградиентной обработки Ta и Nb может быть связано с образованием и участием в реакции кислородных вакансий поверхностного оксида, а также изменением состояния активного кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanabe K. // Catal. Today. 1990. V. 8. № 1.
2. Чернышкова Ф.А. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 8. С. 788.
3. Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 821.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11:541.49

N,N-ДИ(2-КАРБОКСИЭТИЛ)-3,4-КСИЛИДИН: СИНТЕЗ, ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ МЕДИ(II)

© 1999 г. Ю. А. Скорик*, Л. К. Неудачина*, А. А. Вшивков*, Ю. Г. Ятлук**, Н. В. Герт*

* Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

** Российская академия наук, Уральское отделение, Институт органического синтеза, Екатеринбург

Поступила в редакцию 20.01.99 г.

Впервые синтезирован N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин (H₂L). Изучены его протолитические равновесия в водных растворах: определены константы кислотной ионизации ($pK_0 = 2.83 \pm 0.06$, $pK_1 = 3.90 \pm 0.04$, $pK_2 = 7.14 \pm 0.07$, $\mu = 0.1$ М (KCl), 20°C), показано, что соединение существует в растворе в виде цвиттер-иона. Установлено образование комплексного соединения H₂L с ионами меди(II) состава 1 : 1 ($\lg K_{CuL} = 7.15 \pm 0.07$, $\mu = 0.1$ М (KCl), 20°C), комплексообразование с ионами никеля(II) и кобальта(II) не обнаружено.

Ранее [1–3] нами были синтезированы девять N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными заместителями в бензольном ядре, изучены их кислотно-основные и комплексообразующие равновесия с ионами Cu²⁺, Ni²⁺ и Co²⁺ в водных растворах. Показано, что *мета*- и *пара*-замещенные соединения, содержащие электронодонорные заместители, избирательны к ионам меди(II), а устойчивость их комплексов изменяется симбатно с увеличением основности атома азота. С целью получения соединения с более высокоосновным атомом азота нами синтезирован N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин (H₂L), который содержит два электронодонорных заместителя. Данная работа посвящена изучению протолитических и комплексообразующих свойств этого соединения в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение H₂L (C₁₄H₁₉NO₄) получено нами по реакции карбоксиэтилирования 3,4-ксилидина акриловой кислотой, выход составлял 50%. Соединение очищали перекристаллизацией из дихлорэтана ($t_{пл} = 134^\circ\text{C}$). Найдено (вычислено), %: C – 62.87 (63.38), H – 6.57 (7.22), N – 5.24 (5.28).

Спектр ¹H ЯМР (δ , м.д.): 2.09 с (3H, CH₃), 2.15 с (3H, CH₃), 2.42 т (4H, $J = 7.0$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 3.51 т (4H, $J = 7.0$ Гц, $=\text{N}-\text{CH}_2-$), 6.39–6.53 м (2H, H_{аром}), 6.89–6.97 м (1H, H_{аром}), 12.1 уш. (2H, $-\text{COOH}$).

Индивидуальность соединений доказана методом ТСХ и определением молярной массы методом потенциометрического титрования. Вычислено (найденно), г/моль: 265.3 (268 ± 3).

Потенциометрическое титрование водных растворов проводили в инертной атмосфере азота при ионной силе $\mu = 0.1$ М (KCl) и температуре 20 ± 1°C, используя иономер И-130М со стеклянным (ЭСЛ-43-07) и насыщенным хлорсеребряным (ЭВЛ-1МЗ.1) электродами. Ионмер калибровали по стандартным буферным растворам. Были изучены 1, 2 и 3 мМ растворы H₂L в присутствии эквимольного количества хлороводородной кислоты или хлорида металла. Концентрацию металла в стандартном растворе устанавливали комплексонометрически [4]. В качестве титранта использовали свободный от карбонатов 0.1 М раствор гидроксида калия.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-46 в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1.0 см.

Спектры ¹H ЯМР записаны на спектрофотометре “Tesla BS-587A” в ДМСО-*d*₆, рабочая частота 80 МГц, внутренний стандарт – ТМС.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединение N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин – двухосновная кислота, способная к присоединению дополнительного протона с образованием катиона H₃L⁺. Поэтому для определения полного набора констант ионизации в титруемый раствор добавляли эквимольное количество хлороводородной кислоты. Потенциометрически определены константы кислотной ионизации ($pK_0 = 2.83 \pm 0.06$, $pK_1 = 3.90 \pm 0.04$, $pK_2 = 7.14 \pm 0.07$) при 20°C и $\mu = 0.1$ М (KCl). Расчеты проводили по авторской программе [2].

Изучение механизма кислотной ионизации проведено нами методом УФ-спектроскопии, по-

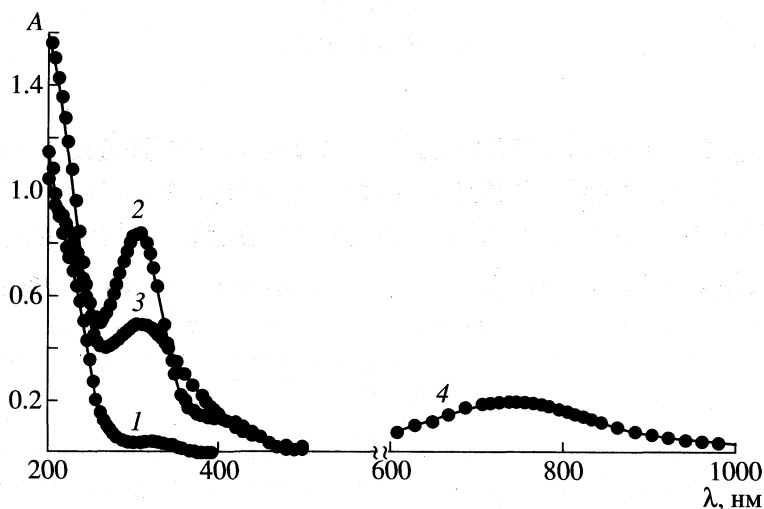


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ($l = 1.0$ см, СФ-46) водных растворов N,N-ди(2-карбоксиил)-3,4-ксилидина: 1 – pH 1.73, $c(\text{H}_2\text{L}) = 1.2 \times 10^{-4}$ М (протонированная форма); 2 – pH 9.65, $c(\text{H}_2\text{L}) = 1.2 \times 10^{-4}$ М (депротонированная форма); 3 – pH 7.0, $c(\text{H}_2\text{L}) = c(\text{CuSO}_4) = 1.2 \times 10^{-4}$ М; 4 – pH 7.0, $c(\text{H}_2\text{L}) = c(\text{CuSO}_4) = 2.0 \times 10^{-3}$ М.

сколькx поглощение бензольного хромофора чувствительно к процессу протонирования непосредственно конъюгированного с ним атома азота. Анализ спектров изучаемого соединения в зависимости от pH раствора подтвердил теоретические представления о наличии двух светопоглощающих частиц: первая объединяет в себе все протонированные формы, имеющие бетайновое строение (H_3L^+ , H_2L , HL^- , рис. 1, кривая 1), вторая соответствует депротонированной форме (L^{2-} , рис. 1, кривая 2).

Проведено разделение спектральных кривых на гауссовы составляющие с помощью программы "PeakFit v.2.01" (Jandel Scientific). Характеристики УФ-спектров представлены в таблице, отношения полос поглощения проводили на основании сравнения с известными данными о бензоле, анилине и катионе анилина [5, 6].

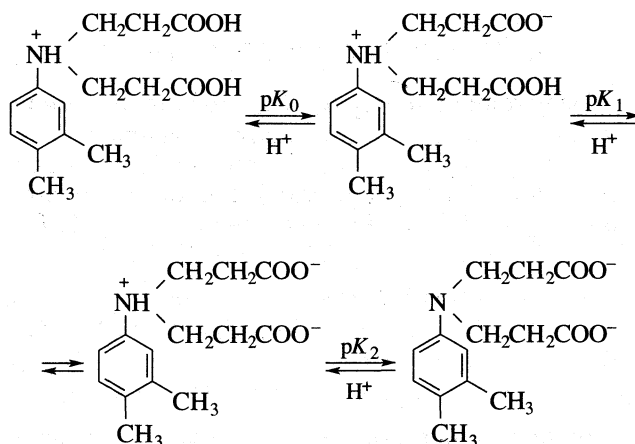
Константы кислотной ионизации из спектрофотометрических данных находили расчетным методом с помощью программы "TableCurve v.1.10" (Jandel Scientific), в которой экспериментальная

зависимость оптической плотности от pH аппроксимировалась теоретической функцией:

$$A = A_{\text{HL}} + (A_{\text{L}} - A_{\text{HL}})/(1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}) \quad \text{или}$$

$$y = a + b/(1 + 10^{c-x}),$$

где A – измеряемая оптическая плотность, A_{HL} – оптическая плотность протонированной формы, A_{L} – оптическая плотность депротонированной формы. Коэффициент c представляет искомую величину $\text{p}K_a = 7.26 \pm 0.08$. Одна из зависимостей представлена на рис. 2 (кривая 1). Сравнив полученную спектрофотометрически константу, характеризующую процесс ионизации аммонийной группы, с набором потенциометрических констант, можно сделать заключение о механизме ионизации изучаемого соединения:



Такой порядок ионизации типичен для всех N,N-ди(2-карбоксиил)анилинов, содержащих электронодонорные группы [1, 2].

Характеристики электронных спектров водных растворов N,N-ди(2-карбоксиил)-3,4-ксилидина

Полоса	ν , cm^{-1}	ϵ , л/(моль см)	$\nu_{1/2}$, cm^{-1}
H_3L^+ , H_2L , HL^-			
$^1B_{1u}$	>50000	–	–
$^1B_{2u}$	38220 ± 100	367 ± 13	1360 ± 100
L^{2-}			
$^1B_{1u}$	39610 ± 50	8550 ± 100	2160 ± 70
$^1B_{2u}$	32940 ± 210	1240 ± 110	1690 ± 230

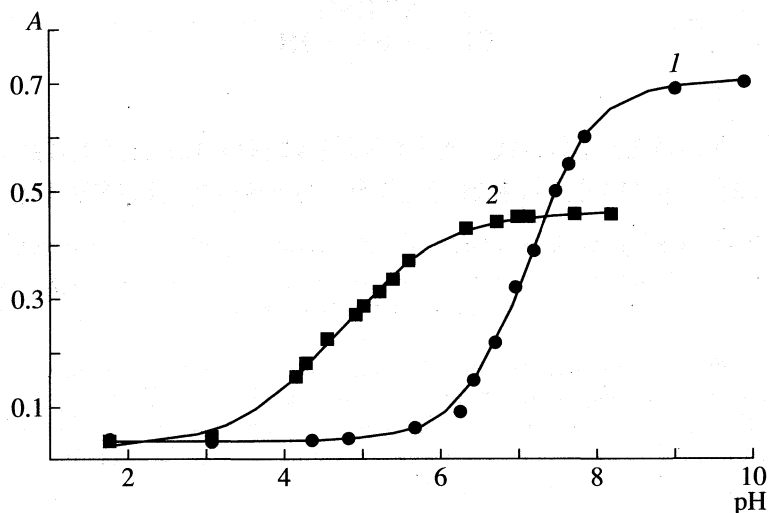


Рис. 2. Зависимости светопоглощения водных растворов N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидина от pH при $\lambda = 252$ нм в отсутствие (1) и в присутствии (2) эквимолярного количества CuSO_4 ($c(\text{H}_2\text{L}) = c(\text{CuSO}_4) = 1.0 \times 10^{-4}$ М, $l = 1.0$ см, СФ-46).

Комплексообразование H_2L с ионами Cu^{2+} изучали спектрофотометрическим и потенциометрическим методами. В электронных спектрах наблюдали нарушение закона аддитивности, что подтверждает образование комплексного соединения. Характер зависимости величины оптической плотности от pH растворов, содержащих эквимолярную смесь хлорида меди и H_2L (рис. 2, кривая 2), показывает, что в системе образуется единственное комплексное соединение, процесс комплексообразования сопровождается отщеплением протонов от молекулы лиганда, а область pH существования нормального комплекса составляет 6–8. Изучение изомолярных серий растворов показало, что максимум отклонения от аддитивного значения оптической плотности находится при молярном соотношении компонентов, равном 1 : 1. Аналогичные результаты получены с использованием метода молярных отношений при переменной концентрации одного из компонентов. Электронный спектр комплекса меди(II) с H_2L представлен на рис. 1 (кривые 3, 4) в оптимальной области pH образования комплекса.

Константа устойчивости образующегося комплекса рассчитана алгебраическим методом из данных pH-метрического титрования растворов, содержащих эквимолярные количества хлорида меди и H_2L , исходя из предположения, что в системе образуется единственное комплексное соединение состава CuL ($\lg K_{\text{CuL}} = 7.15 \pm 0.07$, $\mu = 0.1$ М (KCl), $t = 20^\circ\text{C}$). Расчеты проводили на персональном компьютере по авторской программе.

Нами также изучены УФ-спектры H_2L в присутствии двухзарядных катионов никеля и кобаль-

та, которые наиболее близки к ионам меди по комплексообразующей способности. Оказалось, что во всем исследуемом интервале pH 1–8 спектры в присутствии ионов Ni^{2+} и Co^{2+} в пределах погрешности метода совпадают со спектрами свободного лиганда. Последнее свидетельствует об отсутствии координации атома азота этими катионами. Это подтвердилось данными pH-метрического титрования растворов H_2L в присутствии хлоридов никеля и кобальта при описанных выше условиях: кривые титрования до начала гидролиза катионов в пределах погрешности измерения pH 0.05 повторяют кривые титрования H_2L . Это согласуется с общей закономерностью [2] об избирательности *мета*- и *пара*-N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов к ионам меди(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы “Университеты России” (грант № 449, 1998–2000 гг.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мелкозеров В.П., Неудачина Л.К., Вишников А.А. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 1. С. 98.
2. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вишников А.А. // Там же. 1999. Т. 69. № 2. С. 296.
3. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вишников А.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. № 3. С. 119.
4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
5. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 248 с.
6. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. 390 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 536.722:547.979.733

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ
И ОБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

© 1999 г. Д. Р. Закиров, Д. Б. Соломин, А. В. Волков, А. С. Семейкин, М. И. Базанов

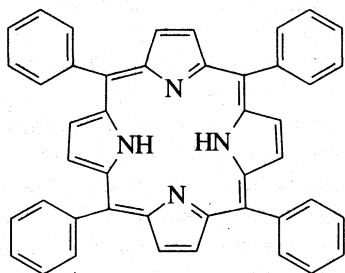
Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 08.02.99 г.

В жидкостном калориметре с изотермической оболочкой определена энергия сгорания тетрафенилпорфина. Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания ($\Delta_c H^\circ = -22971.7 \pm 33.6$ кДж/моль) и образования ($\Delta_f H^\circ = 1174.8 \pm 33.7$ кДж/моль) исследуемого порфирина. Показано, что полученная величина $\Delta_c H^\circ$ в пределах 0.61% совпадает с рассчитанной по методу Хендрика.

Широкое практическое применение порфиринов вызвало интенсивное исследование их физико-химических свойств. Однако такие важные для многих термодинамических расчетов характеристики как стандартные энтальпии сгорания и образования для большинства порфиринов до настоящего времени не определены.

Цель настоящей работы – экспериментальное определение стандартных энтальпий сгорания и образования тетрафенилпорфина:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоту сгорания исследуемого порфирина измеряли в жидкостном калориметре типа В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой. В работе использовали усовершенствованную измерительную схему. Подъем температуры в калориметрическом сосуде регистрировали с помощью платинового термометра сопротивления, включенного в мостовую схему. Измеряемая характеристика–на-

пряжение разбаланса моста (Р-4053). Энергетический эквивалент калориметра, который определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1, составлял 8348.5 ± 2.8 кДж/В. Кислота аттестована на содержание основного компонента $99.995 \pm 0.001\%$ при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460.4 ± 4.5 кДж/кг при взвешивании в воздухе или 26434.4 ± 4.5 кДж/кг при приведении к массе в вакууме.

Исследуемый порфирин высушивали при 353 К, прессовали в виде таблетки и вновь подвергали термической обработке при той же температуре. Навеску исследуемого образца помещали в платиновый тигель. Тигель устанавливали в калориметрической бомбе, в которую вводили 1.0 см^3 дистиллированной воды для насыщения атмосферы водяными парами. Сжигание препарата проводили при давлении кислорода в бомбе 2.9×10^6 Па. Калориметрический сосуд заполняли постоянным количеством дистиллированной воды (2985.0 ± 0.1 г), которую взвешивали на весах ВЛКТ-2М. Иницирование реакции проводили путем разрядки конденсатора на медную проволоку, удельная теплота сгорания которой составляла 2510 кДж/кг.

Температура термостата в течение всего опыта был несколько выше температуры в калориметрическом сосуде во избежание конденсации паров воды из калориметрического сосуда на поверхность внутренней оболочки. После загрузки калориметра включали цепь автоматического термо-

Таблица 1. Теплота сгорания тетрафенилпорфина

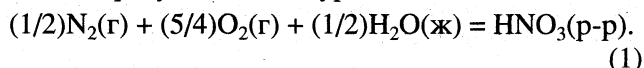
m , г	$\Delta T_{\text{испр}}$, мКВ	$q_{\text{HNO}_3} \times 10^2$, кДж	$m_{\text{оп}}(\text{CO}_2)/m_{\text{расч}}(\text{CO}_2)$	$-\Delta U^B$, кДж/моль
0.09572	430.37	1.603	1.0005	22959.8
0.10273	461.49	1.712	1.0011	22941.3
0.11976	537.35	1.756	0.9995	22927.8
0.13007	584.70	1.809	0.9986	22976.2
0.14617	657.62	1.897	1.0004	23002.2

статирования внешней водяной оболочки термостата, подогревали воду в калориметрическом сосуде с помощью электрического нагревателя до температуры, близкой к начальной (≈ 298 К).

Калориметрический опыт проводили по методике, используемой ранее [1]. Результаты опытов по определению теплоты сгорания исследуемого соединения представлены в табл. 1. По окончании опыта калориметрическую бомбу присоединяли к системе из поглотительных трубок для определения диоксида углерода. Анализ на содержание CO_2 в продуктах сгорания, который проводили по методике Россини [2], показал, что отношение $m_{\text{он}}(\text{CO}_2)/m_{\text{расч}}(\text{CO}_2)$ близко к единице и свидетельствует о полноте сгорания исследуемого образца. Количество образовавшейся азотной кислоты определяли титрованием промывных вод из бомбы раствором КОН.

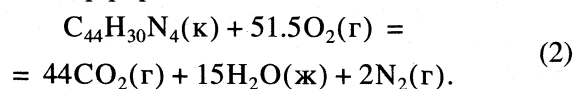
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Входящий в состав соединения азот в результате реакции сгорания выделяется в свободном виде (N_2) и лишь небольшая его часть обнаруживается в конечных продуктах в виде азотной кислоты, образующейся по уравнению



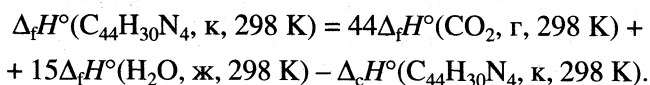
Тепловой эффект реакции (1) при 298.15 К и разведении 500 H_2O равен 64.0 кДж/моль [3]. Поправка на теплоту образования раствора азотной кислоты не превышала 0.4% от измеряемого теплового эффекта.

Величина $\Delta_c U^\circ$ (к, 298 К) относится к реакции сгорания порфирина:



Стандартную энтальпию сгорания рассчитывали с учетом поправки Уошберна [4] и величины ΔnRT . (Δn – изменение количества молей газа в уравнении (2)).

Энтальпию образования исследуемого соединения рассчитывали из соотношения



Величины стандартных энтальпий образования углекислого газа и воды взяты из справочника [3].

Полученные таким образом величины $\Delta_c U^\circ$, $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ составили -22961.4 , -22971.7 и 1174.8 кДж/моль соответственно.

Величины стандартных энтальпий сгорания и образования исследуемого порфирина были также рассчитаны по методу Хендрика [5]. В работе [6] приведены стандартные энтальпии сгорания тетрафенилпорфина. Сопоставление величины $\Delta_c H^\circ$ исследуемого соединения, рассчитанной по мето-

Таблица 2. Расчетные (метод Хендрика) и экспериментальные величины теплот сгорания ТПФ (δ – отклонение экспериментальных данных от расчетных величин)

Источник	$-\Delta_c H^\circ$, кДж/моль	δ , %
Метод Хендрика	23112.5	–
Данные [6]	22223.2 ± 16.3	3.85
Данные авторов	22971.7 ± 33.6	0.61

ду Хендрика, полученной нами и в работе [6], приведено в табл. 2.

В настоящей работе данные анализа продуктов реакции сгорания, проведение которого мы считали необходимым, показывает, что отношение $m_{\text{он}}(\text{CO}_2)/m_{\text{расч}}(\text{CO}_2)$ лежит в пределах 1.0011–0.9986 (табл. 1). Это является надежным критерием полноты протекания реакции сгорания. В работе [6] данного анализа не проводилось, также не учитывались неизбежные погрешности, вносимые следующими факторами.

1. Ввиду трудности получения препаратов в большом количестве, температурный подъем в течение калибровки калориметра и самого эксперимента составил ~ 1 К.

2. В экспериментах с соединениями порфина как инициатор реакции сгорания была использована бензойная кислота.

3. Давление кислорода в бомбе в каждом опыте для каждого вещества было различным и составляло от 13 до 20 атм, что дает повод сомневаться в полноте сгорания веществ.

4. Количество воды, вводимое в бомбу для насыщения ее объема водяными парами, было на порядок выше регламентируемого общепринятыми стандартными условиями сжигания.

В связи с этим достоверность приведенных авторами [6] величин вызывает сомнение. Кроме того, экспериментальные величины $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ для тетрафенилпорфина, полученные нами, лучше согласуются с рассчитанными по методу Хендрика. Это позволяет сделать вывод о том, что полученные в настоящей работе величины стандартных энтальпий сгорания и образования тетрафенилпорфина более достоверны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Волков А.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1514.
2. Rossini F.D. Experimental thermochemistry. / Ed. by F.D. Rossini N.Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
3. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Изд-во ВИНТИ, 1968.
4. Александров Ю.И., Олейник Б.Н., Усвяцева Т.Р. // Тр. метрологических институтов СССР. М.; Л.: Изд-во стандартов. 1971. Вып. 29. (189). С. 155.
5. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1981. С. 242–255.
6. Xue R., Zhang F. // Thermochem. Acta. 1989. V. 154. № 2. P. 233.

УДК 538.915

ВОЗМОЖНЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВ
С ВЫСОКОЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

© 1999 г. И. И. Амелин

Мордовский государственный университет, Саранск

Поступила в редакцию 24.12.98 г.

Рассмотрены возможные причины образования локальных электронных пар в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП), связанные с нестабильностью электронной плотности анионной подсистемы CuO_2 -плоскостей. На основе данного механизма спаривания электронов даны рекомендации по получению ВТСП, содержащих анионы углерода, азота и кислорода. Такие вещества должны иметь частично заполненные A^k -состояния анионов вблизи уровня Ферми не слишком широкой гибридизированной зоны проводимости с достаточно большой концентрацией носителей n .

В кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ с увеличением δ происходит переход антиферромагнитный диэлектрик (АФД)–металл. При низких температурах $T < T_c$ (T_c – критическая температура) вещество переходит в сверхпроводящее состояние (СП). Установлено, что переход АФД – металл при увеличении δ связан с образованием дырок на анионах кислорода в CuO_2 -плоскостях [1]. В [2] показано, что в АФД-состоянии вблизи уровня Ферми в CuO_2 -плоскости преобладают в основном d -состояния с небольшим вкладом p -состояний. В этом состоянии в CuO_2 -плоскости ионы меди и анионы кислорода близки к конфигурациям Cu^{2+} , O^{2-} . В металлическом состоянии в плоскости вблизи уровня Ферми преобладают в основном p -состояния с небольшим вкладом d -состояний. Полученная из расчетов перестройка электронной зоны CuO_2 -плоскости при допировании подтверждена экспериментальными исследованиями. С помощью фотоэлектронных спектров тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ установлено повышение плотности d -состояний меди и уменьшение плотности p -состояний кислорода около уровня Ферми по сравнению с пленками $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [3]. Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что при допировании в плоскостях кислород стремится к необычной степени окисления O^{1-} .

Из расчетов [2] кластера кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ методом CNDO следует, что в CuO_2 -плоскостях в металлическом состоянии ионы меди и анионы кислорода близки к конфигурациям Cu^{1+} , O^{1-} . Поэтому вблизи уровня Ферми имеется незначительное количество свободных $3d$ -состояний. Отсюда следует, что $3d$ -электроны практически не участвуют в ковалентной связи. Расстояние между ядрами кислорода в CuO_2 -плоскостях равно $\sim 7.2a_0$, где a_0 – радиус Бора. В этом случае p -подзона анионов O^{1-} имеет не-

значительную ширину вследствие слабого перекрытия волновых функций.

Во-вторых, в ВТСП частично заполненные p -состояния анионов O^{k-} ($k < 2$) в CuO_2 -плоскостях находятся вблизи уровня Ферми. В-третьих, в ВТСП имеем уменьшение энергии кулоновского отталкивания двух валентных p -электронов I анионов при переходе от O^{2-} к O^{k-} -состоянию. Из атомных расчетов получаются следующие значения параметра I . У O -атома $I = 20.873$ эВ, у O^{1-} -аниона $I = 17.982$ эВ и $I \sim 13.46$ эВ для O^{2-} -состояния. В таких условиях электронная p -подсистема плоскостей является нестабильной системой, и в ней образуется волна зарядовой плотности (ВЗП) [2, 4, 5].

В $3d$ -подсистеме из-за отсутствия условий ВЗП не образуется. При образовании ВЗП в p -подзоне возникает энергетическая щель, но наличие незначительного количества свободных $3d$ -состояний вблизи уровня Ферми обеспечивает металлическое состояние p - d -зоны плоскостей [2].

В [5] выполнены молекулярные расчеты методом *ab initio* циклических цепочек, состоящих из атомов водорода. Такие цепочки моделируют свойства бесконечных одномерных кристаллов. Показано, что в случае узких зон при уменьшении параметра I в цепочках возникает диэлектрическое состояние с ВЗП, характеризуемое параметром порядка m . Параметр m равен разности электронной плотности на соседних атомных центрах. Для атома H параметр $I = 20.917$ эВ. При значении параметра $0.5I$ в цепочке с межъядерным расстоянием $r_0 = 2.0a_0$ на атомных центрах возникает ВЗП с параметром порядка $m = 2$ [5]. Параметр $m = 2$ соответствует наличию в системе локальных электронных пар. С увеличением параметра I от $0.5I$ до I для расстояния $r_0 = 2.0a_0$ происходит уменьшение параметра m от $m = 2$ до $m = 0$ и диэлектрической щели $\Delta E \sim m$. При уши-

рении s -зоны с $r_0 < 2a_0$ также происходит резкое уменьшение параметра m и щели $\Delta E(m)$. В [6] показано, что переход из состояния с $m < 2$ в состояние с $m = 2$ в p -подсистеме CuO_2 -плоскостей может происходить при незначительном смещении ионов Cu , причем данный переход сопровождается уменьшением щели кластера кристалла. Это позволяет предположить, что в образовании электронных пар в ВТСП могут принимать участие колебания атомов. Образованию локальных пар также способствует незначительное различие параметров a и b элементарной ячейки и низкая степень вырождения орбиталей CuO_2 -плоскостей.

По-видимому, нестабильность p -подсистемы способствует образованию СП-состояния с высокой $T_c \sim n$ с относительно небольшой концентрацией n в ВТСП. В настоящее время экспериментальные исследования ВТСП указывают на то, что носителями являются локальные электронные пары, подчиняющиеся статистике Бозе–Эйнштейна [7, 8]. Образование локальных пар происходит при $T^* > T_c$ и сопровождается возникновением псевдощели в электронном спектре.

По всей вероятности, аналогичные условия для образования ВЗП в анионной подсистеме существуют в соединениях M_xC_{60} [9] и $\text{VaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (ВРВ) [10]. Если проанализировать физические свойства керамики ВРВ [10], то можно отметить, что многие ее свойства похожи на свойства металлооксидных ВТСП. В [10] было предположено, что сверхпроводимость обязана движению электронных пар в обычном пространстве, причем $T_c \sim n$. С нашей точки зрения, механизм спаривания в системах ВТСП, M_xC_{60} и ВРВ имеет одну и ту же природу, связанную с частично заполненными состояниями A^k -анионов вблизи уровня Ферми. Для $x = 0$ p -подзона анионов кислорода в ВРВ полностью заполнена. При увеличении x от 0 до 0.25 в ВРВ, по-видимому, происходит незначительная перекачка p -электронной плотности с анионов O^{2-} на ионы Bi . Такая перекачка вызовет появление частично заполненных p -состояний вблизи уровня Ферми. Перераспределение электронной плотности может быть связано с электроотрицательностью Bi , которая равна $\chi = 1.9$. У свинца $\chi = 1.8$. В результате перекачки вблизи уровня Ферми кроме электронов s -типа появятся электроны p -типа. Электроны p -типа, возможно, обуславливают появление ВЗП и, как следствие, специфику сверхпроводимости ВРВ.

По-видимому, доля электронов проводимости p -типа в ВРВ небольшая. Кроме этого, гибридная s - p -зона проводимости, включая p -подзону, в ВРВ гораздо шире p - d -зоны проводимости CuO_2 -плоскостей ВТСП. В ВРВ ширина зоны составляет 16 эВ, а в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ширина p - d -зоны плоскостей оценивается величиной

~ 1 эВ. По-видимому, оба эти фактора являются причинами небольшой критической температуры $T_c = 13$ К в ВРВ. При значении $x > 0.25$ система ВРВ претерпевает структурный переход. Происходит резкое уменьшение $n(x) \sim T_c(x)$. Затем при $x = 0.4$ кристалл переходит в диэлектрическое состояние. Диэлектризация электронного спектра связана с дальнейшим ростом концентрации ионов Bi , которые могут находиться в двух состояниях Bi^{3+} и Bi^{5+} . Для BaBiO_3 с помощью рентгеновского спектра поглощения установлено, что пик, соответствующий положению анионов кислорода, имеет дублетную структуру. Это свидетельствует о том, что при $x > 0$ p -подсистема анионов O имеет ВЗП. Вероятно, при малых x кристалл будет иметь очень малую диэлектрическую щель $\Delta E(m)$ и ВЗП с небольшим параметром порядка m в p -подсистеме. С ростом x происходит увеличение параметра m , диэлектрической щели $\Delta E(m)$ и срыв сверхпроводящего состояния при $x > 0.25$.

В сверхпроводниках NbN и MoN температура T_c имеет значение 12–16 К. В данных сверхпроводниках с относительно большой концентрацией носителей n состояния анионов N^{k-} заполнены и лежат ниже уровня Ферми. По-видимому, данные вещества можно взять за основу получения сверхпроводников с высокими $T_c \sim n$ с помощью процессов напыления чередующихся тонких слоев NbN или MoN , оксидов, металлов M с большой электроотрицательностью. Речь идет о создании веществ наподобие слоистых ВТСП, но с большой концентрацией n [11]. В присутствии соседних слоев металлов, оксидов, включающих атомы металла с большой электроотрицательностью, в монопленках анионы азота будут отдавать электроны соседним слоям. Слои оксидов можно расположить между сверхпроводящими монослоями NbN или MoN . Можно сделать окисление поверхности пленки NbN или MoN с толщиной слоя окисла в несколько ангстрем. Между слоями оксидов можно ввести слой атомов металла M или углеродный слой графита. По-видимому, необходимое перетекание электронов можно получить и без включения диэлектрических слоев оксидов. В таких слоистых системах можно регулировать уменьшение электронной плотности анионов азота и возникновение ВЗП. Однако реализация создания таких сверхпроводников осуществима, если не будет происходить диэлектризация электронного спектра.

Анализируя содержание работы, можно дать рекомендации по получению веществ с более высоким значением температуры T_c . Такие вещества должны обладать следующими свойствами: а) присутствие частично заполненных A^k -состояний анионов вблизи уровня Ферми; б) наличие не очень широкой гибридной зоны прово-

димости; в) концентрация электронных пар n должна быть больше концентрации известных ВТСП. Такие вещества должны содержать азот либо кислород или углерод, имеющих высокую электроотрицательность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grader G.S., Gallagher P.K., Fiory A.T. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 844.
2. Амелин И.И. // Физика низких температур. 1996. Т. 22. С. 539.
3. Лихачев Е.Р., Курганский С.И., Дубровский О.И. и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 437.
4. Shubin S.P., Vonsovskii S.V. // Proc. Roy. Soc. 1934. V. 145. P. 159.
5. Ionov S.P., Amelin I.I., Lubimov V.S. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 77. P. 441.
6. Амелин И.И. // СФХТ. 1994. Т. 7. С. 788.
7. Uetura Y.J. // Physica C. 1997. V. 282–287. P. 194.
8. Аншукова Н.В., Головашкин А.И., Иванова Л.И. и др. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. С. 887.
9. Амелин И.И. // СФХТ. 1993. Т. 6. С. 1567.
10. Габович А.М., Мусеев Д.П. // Успехи физ. наук. 1986. Т. 150. С. 598.
11. Амелин И.И. Моделирование на ЭВМ процессов нестабильности электронной плотности в твердых телах на основе хартри-фоковских атомных и молекулярных расчетов. Саранск: Средневолжское математическое общество. Препринт № 1, 1998.

УДК 541.183

ПРОГНОЗ ПРОНИЦАЕМОСТИ АНИОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАН МА-41 ДЛЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

© 1999 г. И. В. Аристов, В. Ю. Хохлов, О. В. Бобрешова, О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.02.99 г.

На основании экспериментальных данных по параметрам ионообменной сорбции аминокислот (фенилаланина, тирозина, триптофана, гистидина) анионообменниками АВ-17 выполнен прогноз проницаемости анионообменных мембран МА-41. Для проведения оценок проницаемостей использован многомерный регрессионный анализ.

Свойство вещества (или компонента) проходить через другое вещество посредством диффузии (или миграции) называется проницаемостью [1]. С точки зрения физической химии, прохождение вещества через полупроницаемую мембрану есть специфический процесс, не сводимый к привычным понятиям диффузии и миграции [2]. Даже в простейшем случае процесс переноса является двухступенчатым, включающим в себя переход вещества из раствора на поверхность мембраны (что определяется значением коэффициента распределения K_p) и собственно внутримембранный транспорт (диффузия, миграция), зависящий от структуры мембраны и внутримембранных физико-химических взаимодействий проникающего компонента с матрицей мембраны.

Поток вещества через мембрану может быть записан с использованием коэффициента проницаемости (P) в виде

$$J = PX/l, \quad (1)$$

где X – движущая сила процесса переноса (разность концентраций, потенциалов, температур и давления), l – толщина мембраны. Величина X в уравнении (1) определяется за пределами мембраны и может быть измерена экспериментально. Вследствие этого проницаемость P учитывает влияние на процесс переноса компонента как фазы мембраны, так и пограничных областей мембрана/раствор.

Коэффициент P может быть оценен при помощи соотношения [1, с. 133]

$$P = \bar{D}K_p, \quad (2)$$

Коэффициент диффузии \bar{D} показывает, как быстро проникающий компонент проходит через мембрану, а коэффициент распределения K_p – как

много проникающего компонента содержится в мембране. Для того, чтобы иметь большие значения потока компонента через мембрану, значения обоих параметров – коэффициентов диффузии и распределения – должны быть высокими.

Во многих мембранных процессах разделения компоненты смеси проходят через мембрану со скоростями, не зависящими от присутствия других компонентов, поэтому знания проницаемостей чистых компонентов часто достаточно для того, чтобы прогнозировать процесс разделения многокомпонентных смесей [1].

Известно, что ароматические и гетероциклические аминокислоты (Тур–тирозин, Phe–фенилаланин, Тгр–триптофан и His–гистидин) наиболее селективно поглощаются высокоосновным анионообменником типа АВ-17 [3, 4], который является исходным компонентом при синтезе ионообменных мембран МА-41. Поэтому приводимые ниже расчеты проницаемостей данного типа мембран для изучаемых аминокислот на основе сорбционных данных [5] можно считать адекватными, по крайней мере, как первое приближение. Это означает, что коэффициенты диффузии \bar{D} и распределения K_p аминокислот в мембране МА-41 должны, в основном, проявлять те же тенденции, что и в анионите АВ-17.

Полная таблица экспериментальных значений \bar{D} и K_p , а также условия, в которых они получены, приведены в [5]. На основании этих результатов по уравнению (2) оценивались величины проницаемости P для каждого из 52 экспериментов.

С использованием процедуры множественного регрессионного анализа [6] было получено аппроксимирующее полиномиальное уравнение,

Таблица 1. Кодировка независимых переменных в уравнении (3)

Переменная	Кодированное значение			
	-1	-0.5	+0.5	+1
pH	7	-	-	11
T, K	293	-	-	333
Ф	Cl	-	-	OH
A	Phe	His	Trp	Tyr

Обозначения: ф – форма мембраны, А – тип аминокислоты

статистически значимое на 5%-ном уровне доверия:

$$P = 214.0(\text{pH})^2 + 86.8\text{pH} + 51.1\text{Trp} - 48.1\text{ФA} - 24.9\text{Ф} - 34.6\text{ApH} + 29.9\text{A} \quad (3)$$

Независимыми переменными в полученном уравнении являются кодированные значения pH, температуры *T* внешнего раствора, типа аминокислоты (A) и ионной формы мембраны МА-41 (Ф). Кодировка независимых переменных представлена в табл. 1.

Эффекты двойных взаимодействий независимых переменных и квадратичный терм для pH раствора показывают сложную структуру уравнения (3). Поэтому его содержательный анализ, хотя и возможен, но приведет к значительному увеличению объема публикации. Основные моменты физико-химической интерпретации влияния всех исследуемых переменных на \bar{D} и K_p можно найти в [3, 4]. В данной работе мы применим уравнение (3) для поиска условий проведения процесса для наилучшего разделения смесей ароматических и гетероциклических аминокислот с использованием анионитовой мембраны МА-41.

Подстановка кодированного значения для каждой аминокислоты (табл. 1) позволяет получить четыре уравнения:

$$P(\text{Phe}) = -29.9 + 214.0(\text{pH})^2 + 121.4\text{pH} + 23.2\text{Ф} + 51.1\text{Trp}, \quad (4)$$

$$P(\text{His}) = -15.0 + 214.0(\text{pH})^2 + 104.1\text{pH} + 51.1\text{Trp}, \quad (5)$$

$$P(\text{Trp}) = 15.0 + 214.0(\text{pH})^2 - 69.5\text{pH} - 49.0\text{Ф} + 51.1\text{Trp}, \quad (6)$$

$$P(\text{Tyr}) = 29.9 + 214.0(\text{pH})^2 + 52.2\text{pH} - 73.0\text{Ф} + 51.1\text{Trp}. \quad (7)$$

Таблица 2. Расчетные значения коэффициента проницаемости мембраны МА-41 ($P \times 10^8$, см²/с) для индивидуальных аминокислот

A	1	2	3	4	5	6	7	8
Phe	35	137	91	0	213	333	278	380
His	44	146	146	44	252	354	352	354
Trp	59	162	260	157	198	399	296	301
Tyr	68	170	316	241	318	421	172	274

Примечание. Условия эксперимента: pH 7 (1–4) и 11 (5–8); 293 (2, 3, 5, 7) и 333 К (1, 4, 6, 8); Cl- (3–6) и OH-форма мембраны (1, 2, 7, 8).

Результаты расчетов величин *P* по уравнениям (4)–(7) представлены в табл. 2. Используя данные табл. 2, мы можем целенаправленно осуществлять выбор условий для выделения и разделения ароматических и гетероциклических аминокислот в водных смесях с использованием анионообменной мембраны МА-41.

Так, например, для того чтобы отделить любую из изученных аминокислот от фенилаланина, необходимо проводить процесс в условиях 4 табл. 2, т.е. pH 7, 333 К и мембрана в хлоридной форме. В этом случае фенилаланин имеет практически нулевую проницаемость, тогда как проницаемости других аминокислот, в особенности тирозина и триптофана, значительны.

Если же встает задача разделения смеси His–Trp, наилучшими для разделения также будут условия 4. Для них наблюдается превышение проницаемости триптофана над проницаемостью гистидина в 3.6 раза. Однако в целом проницаемости анионита по этим аминокислотам не самые большие (табл. 2). Интенсификация процесса разделения в таком случае может быть достигнута увеличением площади поверхности мембраны МА-41. Наиболее сложно разделить смесь тирозина и триптофана с использованием мембранных методов. Максимальное отношение проницаемостей тирозина и триптофана составляет 1.6 при pH 11, 293 К и хлоридной форме мембраны. Но в этом случае величины проницаемостей *P* для обеих аминокислот достаточно большие (табл. 2, столбец 5). Эффективность процесса разделения данных аминокислот может быть повышена введением нескольких ступеней разделения [1].

Таким образом, теоретический расчет коэффициентов проницаемости *P* мембраны МА-41 для ароматических и гетероциклических аминокислот (фенилаланин, гистидин, тирозин, триптофан) показал принципиальную возможность использования мембранных методов для их эффективного разделения. При этом важен подбор условий для проведения процесса (pH, температура, ионная форма мембраны). Правильный выбор условий

приводит к росту селективности процесса разделения многокомпонентных смесей ароматических и гетероциклических аминокислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
2. *Кагава Я.* Биомембраны. М.: Высш. школа, 1985. 303 с.
3. *Селеменов В.Ф.* Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит–вода–аминокислота: Дис. ... докт. хим. наук. Воронеж, 1993. 653 с.
4. *Хохлов В.Ю.* Физико-химические процессы при неизотермической сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 1997. 140 с.
5. *Аристов И.В., Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н. и др.* // Журн. физ. химии. В печати.
6. *Себер Д.* Линейный регрессионный анализ. М.: Мир, 1980. 456 с.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОДНОЗАРЯДНЫХ ОДНОАТОМНЫХ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1999 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 07.04.99 г.

На основе новых модельных представлений теоретического описания предельных значений эквивалентной электропроводности, предложенного автором ранее, показана возможность прогноза температурного изменения исследуемых характеристик. Эффективность прогноза проиллюстрирована описанием зависимости $\lambda_i^\circ(T)$ ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^- в интервале температур 0–100°C. В большинстве случаев отмечено хорошее согласие между рассчитанными величинами и их опытными значениями.

В [1] на основе новых модельных представлений было выведено уравнение взаимосвязи эквивалентной электропроводности λ_i° со свойствами ионов и растворителя

$$\lambda_i^\circ = 96.617x \{ r_D \eta_{1,1} [0.5y \times \left(1 + \frac{4r_p^2 \sqrt{2}}{(r_2 + r_p^*)^2 (1 + M_2/M_p)^{1/2}} \right) + r_p] \}^{-1} \quad (1)$$

Символы в формуле соответствуют следующим обозначениям: λ_i° – предельное значение эквивалентной электропроводности, $\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г-экв}^{-1}$; x – среднее расстояние между молекулами в системе, определяемое из равенства Å

$$x = \left(\frac{M_p}{d_p N_A} \right)^{1/3},$$

M_p – молекулярная масса растворителя, d_p – его плотность, N_A – число Авогадро; r_D – наиболее вероятный радиус “дырки”, который рассчитывается из соотношения

$$r_D, \text{Å} = 0.6410(T/\sigma)^{1/2}.$$

Здесь T – температура, К; σ – поверхностное натяжение, эрг/см^2 ; $\eta_{1,1}$ – вязкость чистого растворителя, сПз ; M_2 – молекулярная масса иона; r_p – молекулярный радиус растворителя, Å ; y – радиус комплекса ион–растворитель, Å . Величины радиусов растворителей определялись по общей схеме – через значения критических объемов растворителя (для воды эта характеристика равна 1.2276 Å).

При расчете величин λ_i° в водных растворах была учтена асимметрия диполя молекул воды введением параметра $r_p^* = 1.2276 + \Delta$ (для катионов) и $r_p^* = 1.2276 - \Delta$ (для анионов). Величина Δ составляет 0.275 Å .

Характеристика y соответствовала для всех ионов ряда K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^- : $y = r_2 + r_p^*$; для сильно гидратированных ионов лития и натрия: $y = r_2 + 2.5r_p^*$ (Li^+) и $y = r_2 + 2r_p^*$ (Na^+). В приведенных выше характеристиках параметры r_2 означают кристаллохимические радиусы по Гольдшмидту, их величины взяты из [2].

Совокупность членов в фигурной скобке уравнения (1) не зависит от температуры, она является функцией геометрических параметров и масс ионов и растворителя. Обозначим ее символом A_i . В табл. 1 приведены значения A_i различных ионов в водных растворах.

От температуры зависят следующие величины: x (через плотность растворителя), r_D (через T и σ), $\eta_{1,1}$. Введем обозначение:

$$96.617x/r_D \eta_{1,1} = a(T),$$

Таблица 1. Значения характеристик A_i (Å) для разных ионов

Ион	A_i	Ион	A_i	Ион	A_i
Li^+	6.6492	Rb^+	3.3182	Cl^-	3.5045
Na^+	5.0470	Cs^+	3.2710	Br^-	3.3116
K^+	3.4890			I^-	3.2806

Таблица 2. Значения характеристик $a(T)$, $\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г-экв}^{-1} \text{А}$

$t, ^\circ\text{C}$	$a(T)$	$t, ^\circ\text{C}$	$a(T)$	$t, ^\circ\text{C}$	$a(T)$
0	137.38	18	222.00	45	364.39
5	159.86	25	257.45	55	419.60
15	207.25	35	310.04	100	664.05

причем характеристика $a(T)$ не зависит от свойств ионов, она является функцией свойств растворителя. При расчете $a(T)$ значения $d_p(T)$, $\sigma(T)$ и $\eta_{1,1}(T)$ были взяты из [2]. В табл. 2 приведены величины $a(T)$ для разных температур, необходимые для вычислений $\lambda_i^\circ(T)$.

В сжатой форме уравнение (1) может быть представлено следующим образом:

$$\lambda_i^\circ = a(T)/A_i.$$

В табл. 3 приведены результаты вычислений $\lambda_i(T)$ для разных ионов при различной температуре, где они сравниваются с опытными величинами, взятыми из литературы [3–5]. Как видно из таблицы, согласие рассчитанных величин и их опытных характеристик в ряду ионов $\text{K}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+ - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ за исключением $\lambda_i^\circ(\text{Cl}^-, 100^\circ\text{C})$ – хорошее: различие между сравниваемыми величинами не превышает 6%.

Таблица 3. Сравнение теоретически рассчитанных величин $\lambda_i^\circ(T)$ с экспериментальными литературными данными

Метод	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	I^-
0°C								
Расчет	20.66	27.2	39.4	41.4	42	39.2	41.5	41.9
Опыт [3]	19.4	26.5	40.7	43.9	44	41.0	42.6	41.4
Опыт [5]				43.5				
5°C								
Расчет	24.04	31.67	45.82	48.18	48.87	45.62	48.27	48.73
Опыт [3]	22.76	30.30	46.75	50.13	50.03	47.51	49.25	48.57
15°C								
Расчет	31.17	41.06	59.40	62.46	63.36	59.14	62.58	63.47
Опыт [3]	30.20	39.77	59.66	63.44	63.16	61.41	63.15	62.17
18°C								
Расчет	33.39	43.99	63.63	66.90	67.87	63.35	67.03	67.67
Опыт [3]	32.8	42.8	63.9	66.5	67	66.0	68.0	66.5
Опыт [5]	33.4	43.5			68	65.5	67.6	
25°C								
Расчет	38.72	51.01	73.79	77.59	78.71	73.46	77.74	78.48
Опыт [3]	38.68	50.10	73.50	77.81	77.26	76.35	78.14	76.84
35°C								
Расчет	46.63	61.43	88.86	93.44	94.79	88.47	93.62	94.51
Опыт [3]	48.00	61.54	88.21	92.91	92.10	92.21	94.03	92.39
45°C								
Расчет	54.80	72.20	104.44	109.81	111.40	103.98	110.03	111.07
Опыт [3]	58.04	73.73	103.49	108.55	107.53	108.92	110.68	108.64
55°C								
Расчет	63.10	83.14	120.26	126.45	128.28	119.73	126.71	127.90
Опыт [3]	68.74	86.88	119.29	124.25	123.66	126.40	127.86	125.44
100°C								
Расчет	100	132	190	–	203	190	–	–
	(115)	(153)						
Опыт [3]	115	145	195	–	–	212	–	–
Опыт [4]	120	150	200		200	207		

В случае ионов лития и натрия помимо расчетов с указанным выше значением u при 100°C были проведены вычисления с $u = r_2 + 2r_p^*$ (для лития) и $u = r_2 + 1.5r_p^*$ (для натрия). Эти результаты вычислений в табл. 3 представлены в скобках. Изменение параметров " u " для ионов Li^+ и Na^+ с температурой логически вытекает из предположения о частичной дегидратации этих ионов с нагреванием раствора.

Как было указано в [1], при выводе формулы (1) при описании коэффициента сопротивления для изолированного иона вклад диэлектрической релаксации молекул растворителя не был учтен. Можно предположить, что учет этого эффекта позволит еще больше сблизить сравниваемые величины и обнаружить некоторые нюансы, которые предлагаемая формула пока не дает.

В целом же можно утверждать, что впервые предложена формула для температурного описания $\lambda_i^\circ(T)$, не требующая каких-либо подгоночных коэффициентов и даже самих экспериментальных данных по электропроводности ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Е.М., Кирсанов Р.С. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1776.
2. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1.
3. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 537 с.
4. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 76.
5. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.

УДК 536.7

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ С ТРУДНОРАЗДЕЛЯЕМЫМИ ФАЗАМИ

© 1999 г. Ю. А. Кокотов

Российская академия сельскохозяйственных наук,
Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург
Поступила в редакцию 23.11.98 г.

Введены гетерофазные инварианты-характеристики гетерофазных систем, не зависящие от соотношения фаз и пригодные для описания состояния равновесия, прежде всего в системах с трудноисследуемой фазой. Они позволяют обойтись без полного экспериментального разделения фаз и без трудноизмеримых свойств фаз, необходимых при обычном описании. Инварианты находятся из уравнений баланса экстенсивных свойств фаз и характеризуют не какую-либо из фаз, а всю систему фаз в целом. Важнейшие из инвариантов возникают при термодинамическом описании смещения равновесия в гетерофазных системах как коэффициенты фундаментального уравнения для системы в целом (коэффициенты смещения равновесия). Гетерофазные инварианты, получаемые теми же способами при учете поверхности раздела как фазы (большинство характеристик которой нельзя изучить макроскопическими методами) и используемые для тех же целей – хорошо известные в теории адсорбции относительные адсорбции (поверхностные избытки). Они также являются термодинамическими характеристиками системы как целого, а не собственно поверхности. Для их введения нет необходимости в произвольных гипотезах (определяющих положение поверхности раздела и систему сравнения), традиционно используемых для определения относимых к гипотетической поверхности раздела поверхностных избытков.

В некоторых гетерофазных системах точное разделение фаз затруднено. В них трудно оценить экстенсивные свойства отдельных фаз – их объемы и массы, количества веществ и т.п. Для этого используются весьма сложные и в основном чисто эмпирические методы (см., например, [1]). Часто нельзя определить и интенсивные свойства (например, концентрации компонентов) в одной из фаз системы или хотя бы в какой-либо ее части, удаленной от границы раздела. Примеры таких фаз – зерна набухшего слабосшитого гидрогеля, частицы сорбента с развитой пористостью или просто фазы из мелкодисперсных и легкопептизирующихся частиц; важнейший пример – поверхность раздела фаз, рассматриваемая как фаза. Поверхностный слой нельзя точно отделить от объемных фаз и исследовать его состав макроскопическими методами. В таких случаях возможности изучения и описания межфазного равновесия сужаются. Для этого малоприспособны традиционные уравнения изотермы распределения вида

$$c_i^{(1)} = f_i(c_1^{(2)}, \dots, c_m^{(2)}), \quad i = 1, \dots, m, \quad (1)$$

где (1) и (2) – фазы системы, m – число ее компонентов.

Существует и иная возможность описания собственно равновесного состояния – уравнениями, связывающими концентрации веществ в фазах системы с суммарными содержаниями компонен-

тов в системе в целом, n_1^*, \dots, n_m^* (брутто-представление изотермы):

$$c_i^{(1)} = f_1(n_1^*, \dots, n_m^*), \quad (2)$$

$$c_i^{(2)} = f_2(n_1^*, \dots, n_m^*). \quad (3)$$

Ясно, что в случае невозможности исследования фазы 1 практически применимо лишь только уравнение (3), относящееся к легкоисследуемой фазе. Часто для нас важна именно такая фаза (например, подвижная фаза в равновесной хроматографии, отделяемая часть одной из фаз при экстракции или сорбционном разделении). Тогда описание с помощью только уравнения (3) в принципе соответствует практическим нуждам, хотя и является *неполным*.

В практике сорбционных измерений свойства трудноисследуемой фазы 1 обычно оценивают косвенно – на основании общего состава системы и равновесного состава фазы 2. Таковы, например, расчеты по известным формулам теории адсорбции из растворов

$$\Gamma_{i,1} = (c_i^{0(2)} - c_i^{(2)})V/d, \quad (4a)$$

$$\Gamma_{i,1} = (n_i^* - n_1^* c_i^{(2)}/c_1^{(2)})/n_a^*, \quad (4б)$$

$$\Gamma_{i,n} = n^*(x_{i0}^{(2)} - x_i^{(2)})/n_a^*, \quad (4в)$$

где $c_i^{0(2)}$ – начальная концентрация раствора вещества i до сорбции, $c_i^{(2)}$ – равновесная концентрация после сорбции, V – объем добавленного к сорбенту раствора, d – навеска сорбента, n_i^* – число молей вещества i в системе, n_1^* – число молей компонента сравнения 1 в системе, $c_i^{(2)}$ и $c_1^{(2)}$ – концентрации тех же веществ в фазе раствора (2), $x_{i0}^{(2)}$ и $x_i^{(2)}$ – начальная и равновесная мольные доли компонентов в растворе, n^* – суммарное число молей компонентов в системе, n_a^* – число молей сорбента (фаза 1), $\Gamma_{i,1}$ и $\Gamma_{i,n}$ – сорбции на единицу массы или на моль сорбента. Лишь в определенных условиях они могут приближенно рассматриваться как реальные содержания в поверхностном слое. Однако часто эти условия выполняются весьма грубо или явно не выполняются (компонент сорбируется, отношение v/d слишком мало). Тогда указанные величины должны рассматриваться только как относительные сорбции, как полные содержания они могут стать физически бессмысленными (например, отрицательными). Возникает вопрос: являются ли такого рода относительные величины реальными характеристиками фазы 2 или они имеют какой-либо иной смысл?

У представления результатов в форме уравнений (2) и (3) есть важный недостаток – неоднозначность связи между функцией и аргументами.

Одни и те же величины $c_i^{(1)}$ и $c_i^{(2)}$ могут соответствовать множеству различных значений аргументов, относящихся к разным соотношениям фаз в системе. Поэтому в разных экспериментах получаются разные функции (2) и (3), справедливые лишь для конкретной постановки опыта. Желательно представление данных о состоянии равновесия через такие его характеристики, которые не зависят от соотношения фаз, не включают интенсивных свойств трудноисследуемой фазы и рассчитываются на основе тех же данных, что и соотношения (2) и (3). Их можно назвать *инвариантами гетерогенного равновесия*.

Такие величины существуют, и их можно найти из системы уравнений баланса экстенсивных свойств фаз. Они возникают благодаря взаимосвязи экстенсивных свойств, позволяющей выразить все эти свойства через одно из них. Так, для двухфазной системы (одной из фаз может быть и сорбент) при использовании объемов и объемных концентраций как характеристик фаз справедлива система уравнений баланса:

$$\begin{aligned} n_i^* &= c_i^{(1)}V^{(1)} + c_i^{(2)}V^{(2)} \quad (i = 1, \dots, m), \\ V^* &= V^{(1)} + V^{(2)}, \\ \Lambda_i^* &= \lambda_i^{(1)}V^{(1)} + \lambda_i^{(2)}V^{(2)} \quad (l = 1, \dots, L), \end{aligned} \quad (5)$$

где n_i^* , V^* , Λ_i^* – суммарные числа молей компонента i , объем и любое l -е из остальных L экстенсивных свойств системы в целом, $V^{(1)}$, $V^{(2)}$, $c_i^{(1)}$, $c_i^{(2)}$ и $\lambda_i^{(1)}$, $\lambda_i^{(2)}$ – объемы, объемные концентрации компонентов и удельные значения остальных экстенсивных свойств фаз 1 и 2.

Система (5) позволяет найти искомые характеристики равновесия, не включающие в себя объемы и другие экстенсивные свойства фаз, концентрации компонентов в фазе 1 ($c_i^{(1)}$) и локальные значения иных экстенсивных свойств в этой фазе ($\lambda_i^{(1)}$). На основе уравнений для объемов фаз и любого иного из уравнений (5), образующих систему *трех* уравнений с *четырьмя* неизвестными $V^{(1)}$, $V^{(2)}$, $c_1^{(1)}$ и $c_i^{(1)}$ или $\lambda_i^{(1)}$, получаются равенства, определяющие через экспериментально определяемые характеристики системы выражения, включающие в себя две неизвестные переменные: $c_1^{(1)}$ и $c_i^{(1)}$ или $\lambda_i^{(1)}$

$$I_{i,1,V} = \frac{n_i^* - c_i^{(2)}V^*}{n_1^* - c_1^{(2)}V^*} = \frac{c_i^{(2)} - c_i^{(1)}}{c_1^{(2)} - c_1^{(1)}}, \quad (i = 2, \dots, m) \quad (6)$$

$$I_{i,1,V} = \frac{\lambda_i^* - \lambda_i^{(2)}V^*}{n_1^* - c_1^{(2)}V^*} = \frac{\lambda_i^{(2)} - \lambda_i^{(1)}}{c_1^{(2)} - c_1^{(1)}}.$$

Таким образом находятся искомые инварианты I (с конкретными индексами, определяемыми использованными уравнениями) в двух формах, описываемых их левой и правой частями. Левые части равенств рассчитываются на основе тех же данных, что и зависимости (3), и не содержат объемов фаз и концентраций в фазе 1. Они не зависят от соотношения фаз ни прямо, ни косвенно, поскольку правые части равенств содержат только интенсивные величины и являются очевидными инвариантами. Так как это интенсивные характеристики *обеих* фаз, то инварианты характеризуют систему фаз в целом, а не какую-либо одну из фаз. Аналогичные по свойствам инварианты получаем на основе первого уравнения системы (5) при $i = 1, 2$:

$$I_{i,1,2} = \frac{n_i^* - n_1^*c_i^{(2)}/c_1^{(2)}}{n_2^* - n_1^*c_2^{(2)}/c_1^{(2)}} = \frac{c_i^{(1)} - c_1^{(1)}c_i^{(2)}/c_1^{(2)}}{c_2^{(1)} - c_1^{(1)}c_2^{(2)}/c_1^{(2)}}, \quad (i = 3, \dots, m)$$

$$I_{V,1,2} = \frac{V_1^*c_1^{(2)} - n_1^*}{n_2^* - n_1^*c_2^{(2)}/c_1^{(2)}} = \frac{c_1^{(2)} - c_1^{(1)}}{c_2^{(1)} - c_2^{(2)}c_1^{(1)}/c_1^{(2)}}, \quad (7)$$

$$I_{\Lambda_i,1,2} = \frac{\Lambda_i^* - n_1^*\lambda_i^{(2)}/c_1^{(2)}}{n_2^* - n_1^*c_2^{(2)}/c_1^{(2)}} = \frac{\lambda_i^{(1)} - \lambda_i^{(2)}c_1^{(1)}/c_1^{(2)}}{c_2^{(1)} - c_2^{(2)}c_1^{(1)}/c_1^{(2)}}.$$

Выбор рассмотренных инвариантов обусловлен их связью с наиболее часто используемыми способами выбора независимых переменных при рассмотрении гетерофазных или сорбционных равновесий. Другие инварианты мы не рассматриваем. Теперь для описания равновесия зависимости вида (2) и (3) можно заменить искомыми зависимостями вида для $i = 2, \dots, m$

$$c_i^{(1)} = F_i^{(1)}(I_{2;1,v}, \dots, I_{m;1,v}), \quad (8a)$$

$$c_i^{(2)} = F_i^{(2)}(I_{2;1,v}, \dots, I_{m;1,v}) \quad (8б)$$

или для $i = 3, \dots, m$

$$c_i^{(1)} = \mathcal{F}_i^{(1)}(I_{3;1,2}, \dots, I_{m;1,2}, I_{V;1,2}), \quad (9a)$$

$$c_i^{(2)} = \mathcal{F}_i^{(2)}(I_{3;1,2}, \dots, I_{m;1,2}, I_{V;1,2}). \quad (9б)$$

Ясно, что в нашем случае реально полезны лишь уравнения (8б) и (9б). Без (8a) и (9a) они лишь *не полностью* описывают равновесие в системе, поскольку не описывают фазу (1). Тем не менее это *единственная* строгая информация о состоянии равновесия, получаемая из эксперимента. Она может быть сопоставлена с теоретическим описанием межфазного равновесия по разным моделям. Для этого следует использовать вычисление инвариантов по их локальным формам (левые части уравнений (6)–(7)) и сравнение “модельных” значений с вычисленными из эксперимента. При увеличении числа фаз инварианты формально усложняются, но по-прежнему сохраняют описанные выше свойства.

Существенно, что многие из инвариантов, получаемых из уравнений баланса, автоматически возникают при описании смещения равновесия в гетерофазной системе благодаря свойствам уравнения Гиббса – основе этого описания¹. Так, смещение равновесия в системе из k фаз и m компонентов *полностью* описывается системой из k уравнений Гиббса как в традиционной (глобальной)

$$S^{(j)} dT - V^{(j)} dp + \sum_i n_i^{(j)} d\mu_i = 0 \quad (j = 1, \dots, k), \quad (10)$$

так и в локальной

$$s^{(j)} dT - dp + \sum_i c_i^{(j)} d\mu_i = 0 \quad (11)$$

формах. Любое из уравнений систем (10) и (11) (например, при $j = 1$) можно заменить на уравнение Гиббса для системы в целом, включающее

¹ Заметим, что при преобразовании системы любых фундаментальных уравнений, описывающей гетерофазное равновесие, к единому уравнению мы автоматически приходим к описанию равновесия только через относительные величины – характеристики фаз, не зависящие от соотношения количеств последних.

суммарные свойства системы. Для дальнейшего важна смешанная форма представления в виде

$$S^* dT - V^* dp + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0,$$

$$s^{(2)} dT - dp + \sum_i c_i^{(2)} d\mu_i = 0, \quad (12)$$

.....

$$s^{(k)} dT - dp + \sum_i c_i^{(k)} d\mu_i = 0.$$

Известно, что все эти формы вполне эквивалентны [2–4].

Сравним результаты преобразования систем (11) и (12), коэффициенты которых входят в некоторые из уравнений баланса. Исключением из систем уравнений Гиббса ($k - 1$) произвольно выбранных из ($m + 2$) общих переменных $T, p, \mu_1, \dots, \mu_m$, приходим к одному уравнению, связывающему оставшиеся ($m - k + 3$) переменные в неявной форме. (Заметим, что коэффициенты при переменных сходных *явных* форм, получаемых из (8), (11) и (12), различаются на общий множитель.) Для представления результатов в *явной* форме одна из этих переменных произвольно выбирается за функцию Φ , а остальные ($m + 2 - k$) переменных – за независимые аргументы ϕ_i (степени свободы):

$$d\Phi = M_1 d\phi_1 + \dots + M_{m+2-k} d\phi_{m+2-k}. \quad (13)$$

Уравнение (13) можно назвать фундаментальным уравнением системы в целом (фундаментальной формулой по Гуггенгейму [5]) при данном выборе переменных. Его коэффициенты M_1, \dots, M_{m+2-k} выражаются через коэффициенты уравнений (11) или (12), причем одни и те же для сравниваемых форм (чисто локальной и смешанной). Очевидно, что они являются именно гетерофазными инвариантами, поскольку только последние могут быть получены из локальной формы (11), использующей только локальные характеристики системы. На примере двухфазной системы трудно убедиться, что это те же инварианты, которые получают из уравнений баланса.

С другой стороны, очевидно, что эти инварианты – коэффициенты фундаментального уравнения (13) – одновременно являются и частными производными вида (см. также [6])

$$M_i = (\partial\Phi/\partial\phi_i)_{\phi_j = \text{const}}. \quad (14)$$

При полном переборе всех вариантов выбора зависимых и независимых переменных можно получить все возможные разновидности инвариантов с участием величин, входящих в исходную систему уравнений Гиббса. Итак, преобразованием этой системы могут быть получены наиболее важные из инвариантов – в локальной (аналог

правых частей выражений (6), (7), в брутто- (аналог их левых частей) и в “глобальной” формах. Кроме того, они могут быть определены и из термодинамических данных о системе как частные производные (14). Коэффициенты M_i фундаментального уравнения системы в целом (13) можно назвать коэффициентами смещения равновесия. Они определяют характер смещения конкретного состояния равновесия при малых изменениях зависимых переменных, степень буферности системы по отношению к их изменению [6]. В термодинамике гетерофазных равновесий подобные величины рассматриваются как дифференциальные фазовые эффекты [7].

Теперь обратимся к описанию систем с учетом поверхностного слоя. Очевидно, что для описания и равновесия, и смещения равновесия теми же способами (как из системы уравнений баланса, так и из системы уравнений смещения равновесия) находятся соответствующие инварианты. В связи с этим сразу обратимся к описанию смещения равновесия в классической системе из двух флюидных фаз (в обозначениях теории адсорбции):

$$s^{(a)} dT - \frac{V^{(a)}}{A} dp + \sum_i^m \Gamma_i d\mu_i + d\sigma = 0, \quad (15a)$$

$$s^{(1)} dT - dp + \sum_i^m c_i^{(1)} d\mu_i = 0, \quad (15b)$$

$$s^{(2)} dT - dp + \sum_i^m c_i^{(2)} d\mu_i = 0. \quad (15b)$$

Здесь использован вариант метода слоя конечной толщины. В варианте метода Гиббса (поверхность “без толщины”) в первом уравнении системы (15) следует опустить член dp ($V^{(a)}$ – неизвестный объем адсорбционного слоя). Величины Γ_i и $s^{(a)}$ в уравнении (15a) имеют смысл *полных содержаний* или (для метода Гиббса) *абсолютных адсорбций*, в общем случае не измеряемых макроскопическими методами. Это локальное описание следует сравнить со смешанной формой описания:

$$S^* dT - V^* dp + \sum_i^m n_i^* d\mu_i + A d\sigma = 0,$$

$$s^{(1)} dT - dp + \sum_i^m c_i^{(1)} d\mu_i = 0, \quad (16)$$

$$s^{(2)} dT - dp + \sum_i^m c_i^{(2)} d\mu_i = 0.$$

В уравнениях (15) и (16) A и σ – площадь поверхности и поверхностное натяжение, индексы (1) и

(2) относятся к “объемным фазам”, т.е. к областям фаз, достаточно удаленным от поверхности раздела. В отличие от описания без учета поверхности ((10)–(13)) здесь появились дополнительные переменные (σ и A). Лишь эти характеристики поверхностного слоя в уравнениях (15), (16) могут быть измерены. При выборе величины σ за независимую переменную исключение в каждой из систем двух любых общих переменных приводит к одному и тому же фундаментальному уравнению для системы в целом в форме

$$d\sigma = p_1 d\varphi_1 + \dots + p_m d\varphi_m. \quad (17)$$

Уравнение (17) является обобщенной записью уравнения Гиббса для системы из двух граничащих флюидных фаз при произвольном выборе независимых переменных. Коэффициенты p_i в (17) отличаются от коэффициентов M_i в (13) вследствие выбора иной зависимой переменной (σ), но также являются гетерофазными инвариантами и выражаются через коэффициенты уравнений (15), (16). Если φ_i – химические потенциалы, то величины p_i равны $-\Gamma_i^{(r)}$, где $\Gamma_i^{(r)}$ – *относительные адсорбции или поверхностные избытки* (“поверхностные плотности” по Гиббсу) теории адсорбции. Коэффициенты при остальных переменных – также относительные величины, соответствующие выбранным переменным – температуре и (или) давлению. Все эти коэффициенты – гетерофазные инварианты, поскольку могут быть выражены как через свойства системы в целом и локальные свойства *объемных* фаз (из системы (16)), так и только через локальные свойства поверхностного слоя и *объемных* фаз (из системы (15)). Обе (не приведенные здесь) формы выражения относительных адсорбций хорошо известны в теории адсорбции и получались как из уравнений Гиббса, так и из уравнений баланса.

Однако в случае системы флюид–флюид обе они не являются рабочими, позволяющими найти относительные адсорбции из опыта. Если локальное определение содержит неизмеримые характеристики поверхности, то брутто-определение, содержащее только измеримые величины, требует нереально высокой точности их измерения (вследствие малости поверхности раздела A). Поэтому здесь практически пригодно только известное гиббсовское определение относительных адсорбций (вполне аналогичное (14)), также следующее непосредственно из (17):

$$\Gamma_i^{(r)} = -(\partial\sigma/\partial\varphi_i)_{\varphi_j = \text{const}}, \quad (18)$$

где φ_i , φ_j – независимые химические потенциалы, поскольку σ и φ_i – хорошо измеряемые величины. Напомним, однако, что при описании адсорбции на *твердых телах с развитой поверхностью*, наоборот, рабочим является не выражение (18) (величина σ трудно определима), а определение

через брутто-характеристики системы (как в формулах (4)).

Итак, существуют три основные формы определения относительных адсорбций (как важнейших гетерофазных инвариантов), по-разному используемых в теории адсорбции для описания равновесия и его смещения. Конечно, описание состояния равновесия поверхностного слоя с объемными фазами системы является важнейшей задачей теории адсорбции. Однако оно не может быть непосредственно исследовано макроскопическими методами, и мы вынуждены использовать лишь единственно доступную *неполную*, но строгую информацию о равновесии в системе, содержащуюся в относительных адсорбциях и не использующую неизвестные характеристики соотношения фаз и собственно поверхности (требующие определения положения границ поверхностного слоя). Итак, вполне аналогично (3), вместо неоднозначного и неполного (вследствие отсутствия описания поверхности раздела как третьей фазы) описания *трехфазного* равновесия в форме

$$\begin{aligned} c_i^{(1)} &= f_i^{(1)}(n_1^*, \dots, n_m^*, A), \\ c_i^{(2)} &= f_i^{(2)}(n_1^*, \dots, n_m^*, A), \end{aligned} \quad (19)$$

мы однозначно (но также неполно) описываем его в форме

$$\begin{aligned} c_i^{(1)} &= F_i^{(1)}(\Gamma_1^{(r)}, \dots, \Gamma_m^{(r)}), \\ c_i^{(2)} &= F_i^{(2)}(\Gamma_1^{(r)}, \dots, \Gamma_m^{(r)}), \end{aligned} \quad (20)$$

т.е. через инварианты $\Gamma_i^{(r)}$, вычисляемые из измеримых свойств системы. Однако информация о поверхностном слое содержится в относительных адсорбциях в косвенной форме. Поэтому модели, описывающие собственно поверхностный слой и его равновесие с объемными фазами системы, могут и должны использоваться для сравнения относительных адсорбций, рассчитанных из локальных форм уравнений и из эксперимента.

Заметим, что в теории адсорбции обычно используются зависимости, обратные (20), вида

$$\begin{aligned} \Gamma_i^{(r)} &= F_i^1(c_1^{(1)}, \dots, c_m^{(1)}), \\ \Gamma_i^{(r)} &= F_i^2(c_1^{(2)}, \dots, c_m^{(2)}), \end{aligned} \quad (21)$$

внешне аналогичные обычному описанию изотерм (вида (1)), характерному для полного описания равновесия. Очевидно, что это связано с истолкованием $\Gamma_i^{(r)}$ как характеристик собственно поверхности. Оно разумно лишь в некоторых важных и чаще изучаемых специальных случаях, в которых $\Gamma_i^{(r)}$ приблизительно равны обычно неизвестным абсолютным характеристикам поверхностного слоя, т.е. Γ_i в первом уравнении си-

стемы (15) (например, известный случай сорбции поверхностно-активных веществ). Лишь тогда целесообразно использование формы (20). С другой стороны, относительные адсорбции являются коэффициентами уравнений, описывающих поведение системы как целого при малом смещении равновесия, – коэффициентами смещения равновесия.

Ясно, что во всех ситуациях относительные адсорбции *характеризуют систему в целом, а не собственно поверхностный слой*, как часто считается в теории адсорбции. В последней относительные адсорбции, как правило, определялись лишь с помощью произвольных (иногда правдоподобных) внутермодинамических допущений (конвенций), устанавливающих положение границы (границ) раздела и вводящих гипотетические системы сравнения. Эти системы определяют относительные адсорбции как некие, обусловленные ролью поверхности и отнесенные к гипотетической поверхности раздела поверхностные избытки. Последовательно термодинамический подход к описанию рассматриваемых гетерофазных систем в принципе позволяет отказаться от внутермодинамических гипотез, содержащих существенные элементы произвола, и от часто весьма запутанных трактовок результатов, связанных с этими гипотезами. В нем не требуется установления конкретного положения границ поверхности, но лишь подразумевается существование ее и объемных фаз, не испытывающих ее влияния.

Последняя точка зрения не является вполне новой. Элементы изложенного так или иначе существовали в теории адсорбции. Факт независимости величин относительных адсорбций от положения разделяющей поверхности неоднократно рассматривался в литературе (см., например, [8]). Полезность описаний равновесия через характеристики системы в целом в теории гетерофазных систем показана в [2–4, 7]. Описания относительных адсорбций через такие характеристики также давно известны в теории адсорбции и многократно рассматривались в литературе по адсорбции. Гудрич [9], используя такое описание, показал, что для определения относительных адсорбций и их аналогов вообще не нужны ни конкретные разделяющие поверхности (он отмечает, что их использование часто приводит к недоразумениям (confusions)), ни теорема о инвариантности этих величин по отношению к положению разделяющих поверхностей. Однако он все же сохранил истолкование этих величин как неких поверхностных избытков, определяемых с помощью произвольно вводимых условий – “конвенций”. Использованный им для преобразования системы уравнений Гиббса “алгебраический” метод Хансена (фактически обычный метод неопределенных множителей, конкретный выбор которых и определяет выбор конвенций) заметно затруднил понимание сути полученных результатов.

В данной работе все эти элементы теории адсорбции объединены на основе введенного общего понятия о гетерофазных инвариантах как характеристиках системы фаз в целом, вынужденно используемых в силу незнания свойств адсорбционного слоя. Все изложенное выше в принципе верно и для термодинамических описаний систем с использованием любых концентрационных шкал, любых характеристик количеств фаз (например, мольных долей и общих чисел молей всех компонентов, как в формуле (4в)) и иных, отличных от химических потенциалов, но непосредственно связанных с ними переменных [2–4, 7, 8]. В них содержатся иные, но имеющие тот же общий смысл и то же назначение гетерофазные инварианты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новоселова А.В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. М.: Изд-во МГУ, 1987. 75 с.
2. Шульц М.М., Сторонкин А.В. // Вест. ЛГУ. 1954. № 11. С. 153.
3. Сторонкин А.В., Шульц М.М. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 9. С. 2167.
4. Сторонкин А.В., Смирнова Н.А. // Там же. 1963. Т. 37. № 3. С. 601.
5. Guggenheim E.A. // Trans. Faraday Soc. 1940. V. 36. № 11. P. 367.
6. Кокотов Ю.А. // Математические задачи химической термодинамики / Под ред. Г.А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1985. С. 49.
7. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. Ч. 1–2. 447 с.; 1969. Ч. 3. 189 с.
8. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
9. Goodrich F.C. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. № 10. P. 3403.

Сдано в набор 23.06.99 г.

Подписано к печати 13.10.99 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 9.7 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 397 экз.

Зак. 3066