ISSN 0044-4537

Том 74, Номер 3

Март 2000

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.rssi.ru

“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 74 № 3 2000 Март

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

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

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 74, номер 3, 2000

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Диаграммы плавкости двойных систем *н*-парафинов с числом углеродных атомов 14, 15, 18, 21, 22
В. Н. Данилин, И. В. Капустина, С. П. Доценко 389

Стандартные энтропийные характеристики ионов в водно-метанольных растворах хлоридов лития, калия и цезия
В. А. Кобенин, И. В. Усачева, В. Н. Соколов 393

Термодинамические аспекты изомеризации монотерпенов
И. В. Гарист, С. В. Петрова-Куминская, Г. Н. Роганов, З. А. Филиппенко, Л. Г. Столярова 397

Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции 1,3,5-триметиладамантана
А. И. Дружинина, Р. М. Варущенко, В. С. Саркисова, А. А. Пимерзин 404

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Скрытые области распада в модели субрегулярных растворов: система ZrC–NbC
С. В. Ремпель, А. А. Ремпель, А. И. Гусев 412

Изотопные эффекты в межчастичных взаимодействиях в системах аргон–электролит–вода
В. Г. Баделин, В. К. Абросимов 418

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Реконструкция гамильтонианов нежестких молекул по квантово-химическим данным
В. А. Бендерский, Е. В. Ветошкин, Х.-П. Троммсдорф 422

Магнитное воздействие на мигрирующий кислород в ходе восстановления $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$
А. В. Фетисов, Б. В. Слободин 428

3,3-диметилциклопропен: теоретическая структура, экспериментальный колебательный спектр и его неэмпирический анализ
Ж. Р. Де Марэ, Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков, М. С. Бэрд, В. В. Тверезовский, А. В. Низовцев, И. Г. Болесов 432

Об одном возможном подходе к моделированию бимолекулярных химических реакций
Л. А. Грибов, И. В. Маслов 441

Молекулярная структура и колебательный спектр апофиллита $KCa_4(Si_4O_{10})_2(F, OH) \cdot 8H_2O$
Т. А. Сидоров 449

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Ионообменные равновесия вольфрама в системе ионит–сернокислые растворы сульфата натрия
А. Г. Холмогоров, О. Н. Кононова, С. В. Качин, В. П. Кириллова, Г. Л. Пашков, О. П. Калякина 454

Особенности микроструктуры и сенсорные свойства нанонеоднородных композитных пленок
Б. Ш. Галямов, С. А. Завьялов, Л. Ю. Куприянов 459

Описание динамики сорбции в многокомпонентных нелинейных ионообменных системах на основе модели образования поверхностных комплексов
А. И. Калиничев, В. Хель 466

Моделирование кинетики внутридиффузионного бинарного обмена разновалентных ионов в нелинейных селективных системах
А. И. Калиничев, Е. В. Колотинская 473

Описание изотерм сорбции воды из растворов в *н*-октане и *п*-ксилоле цеолитами типа А и Х на основе теории объемного заполнения микропор
Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков 488

Адсорбционные свойства исходных и модифицированных силикагелей
И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин 497

Сорбционные и селективные свойства бинарной жидкокристаллической системы на основе фенилбензоатов различной полярности
Л. А. Онучак, В. П. Гарькин, И. М. Муханова, Е. П. Соколова 502

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Особенности разделения редкоземельных и трансплутониевых элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии
Э. А. Чувелева, О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, И. Б. Башлыкова 506

Оценка напряженности электростатического поля адсорбционно-модифицированного силикагеля методом ВЭЖХ
С. Н. Сычев, К. С. Сычев, С. Н. Ланин 511

Влияние строения ароматических углеводородов и химических свойств поверхности адсорбентов на селективность удерживания в ВЭЖХ
С. Н. Ланин, Ю. С. Никитин, А. А. Пятыгин 514

О роли газа-носителя в капиллярной газожидкостной хроматографии
В. Г. Березкин 521

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Кинетика кристаллизации пассивирующего слоя на металлах
Ю. А. Попов, Саумитра Саха 536

Активно-пассивный переход при анодном растворении металлов
Ю. А. Попов, Саумитра Саха 541

Модель реакций при коронном разряде в системе O_2(г)–H_2O
И. М. Пискарев 546

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Особенности решения уравнения Орнштейна–Цернике в переходной области газ–жидкость
Д. А. Тихонов, Г. Н. Саркисов 552

Диффузия фуллерена C_{60} в метилморфолине и метилпирролидоне
П. Н. Лавренко, Н. П. Евлампиева, В. Н. Згонник, Е. И. Рюмцев 560

Динамика одиночного кавитационного пузырька
И. М. Маргулис, М. А. Маргулис 566

К сведению читателей и авторов 575

Сдано в набор 22.09.99 г. Подписано к печати 17.01.2000 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.7 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 397 экз. Зак. 3353

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 74, No. 3, 2000

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Meltability Diagrams of Binary Systems of *n*-Paraffins with 14, 15, 18, 21, and 22 Carbon Atoms
V. N. Danilin, I. V. Kapustina, and S. P. Dotsenko 389

The Standard Entropy Characteristics of Ions in Aqueous-Methanolic Solutions of Lithium, Potassium, and Cesium Chlorides
V. A. Kobenin, I. V. Usacheva, and V. N. Sokolov 393

Thermodynamic Aspects of Isomerization of Monoterpenes
I. V. Garist, S. V. Petrova-Kuminskaya, G. N. Roganov, Z. A. Filippenko, and L. G. Stolyarova 397

The Low-Temperature Heat Capacity and the Thermodynamic Functions of 1,3,5-Trimethyladamantane
A. I. Druzhinina, R. M. Varushchenko, V. S. Sarkisova, and A. A. Pimerzin 404

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Latent Decomposition Regions in the Model of Subregular Solutions: the ZrC–NbC System
S. V. Rempel', A. A. Rempel', and A. I. Gusev 412

Isotopic Effects in Interparticle Interactions in Argon–Electrolyte–Water Systems
V. G. Badelin and V. K. Abrosimov 418

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Reconstruction of the Hamiltonians of Nonrigid Molecules from Quantum-Chemical Data
V. A. Benderskii, E. V. Vetoshkin, and H.-P. Trommsdorff 422

Magnetic Action on Migrating Oxygen in the Reduction of $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$
A. V. Fetisov and B. V. Slobodin 428

3,3-Dimethylcyclopropene: Theoretical Structure, Experimental Vibrational Spectrum and Its *Ab Initio* Analysis
G. R. De Maré, Yu. N. Panchenko, A. V. Abramenkov, M. S. Baird, V. V. Tverezovskii, A. V. Nizovtsev, and I. G. Bolesov 432

A Possible Approach to Modeling Bimolecular Chemical Reactions
L. A. Gribov and I. V. Maslov 441

The Molecular Structure and Vibrational Spectrum of Apophyllite, $KCa_4(Si_4O_{10})_2(F, OH) \cdot 8H_2O$
T. A. Sidorov 449

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Ion-Exchange Equilibria of Tungsten in the Ionite–Sulfuric Acid–Sodium Sulfate System
A. G. Kholmogorov, O. N. Kononova, S. V. Kachin, V. P. Kirillova, G. L. Pashkov, and O. P. Kalyakina 454

Specific Features of Microstructure and Sensor Properties of Nanoheterogeneous Composite Films
B. Sh. Galyamov, S. A. Zav'yalov, and L. Yu. Kupriyanov 459

Description of the Dynamic Behavior of Multicomponent Nonlinear Ion-Exchange Systems on the Basis of a Model of Formation of Surface Complexes
A. I. Kalinichev and W. H. Hoell 466

Modeling of the Kinetics of Internal-Diffusion Binary Exchanges of Ions with Different Charges in Nonlinear Selective Systems
A. I. Kalinichev and E. V. Kolotinskaya 473

A Description of Water Sorption Isotherms on Zeolites of Types A and X from *n*-Octane and *p*-Xylene Solutions Based on the Theory of Volume Filling of Pores
N. A. El'tekova and Yu. A. El'tekov 488

The Adsorption Properties of Initial and Modified Silica Gels
I. A. Bardina, N. V. Kovaleva, and Yu. S. Nikitin 497

The Sorption and Selectivity Properties of a Binary Liquid-Crystalline System Based on Phenylbenzoates of Different Polarities
L. A. Onuchak, V. P. Gar'kin, I. M. Mukhanova, and E. P. Sokolova 502

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Separation of Rare-Earth and Transuranic Metalsby Displacement Complexing Chromatography
E. A. Chuveleva, O. V. Kharitonov, L. A. Firsova, and I. B. Bashlykova 506

Estimation of the Electrostatic Field of an Adsorption-Modified Silica Gel from HPLC Data
S. N. Sychev, K. S. Sychev, and S. N. Lanin 511

Effect of the Structure of Aromatic Hydrocarbons and the Surface of Adsorbents on the Selectivity of HPLC
S. N. Lanin, Yu. S. Nikitin, and A. A. Pyatygin 514

Role of the Carrier Gas in Capillary Gas–Liquid Chromatography
V. G. Berezkin 521

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Kinetics of Crystallization of Passivation Layers on the Surface of Metals
Yu. A. Popov and Saumitra Sakha 536

Activation–Passivation Transition for the Anodic Dissolution of Metals
Yu. A. Popov and Saumitra Sakha 541

A Model of Reactions in a Corona Discharge in the $O_2(g)$–H_2O System
I. M. Piskarev 546

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Singularities of Solution of the Ornstein–Zernike Equation within a Gas–Liquid Transition Region
D. A. Tikhonov and G. N. Sarkisov 552

Diffusion of Fullerene C_{60} in Methylmorpholine and Methylpyrrolidine
P. N. Lavrenko, N. P. Evlampieva, V. N. Zgonnik, and E. I. Ryumtsev 560

Dynamics of Single-Bubble Cavitation
I. M. Margulis and M. A. Margulis 566

For Readers and Authors 575

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 389–392

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.017-19

ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ *н*-ПАРАФИНОВ С ЧИСЛОМ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ 14, 15, 18, 21, 22

© 2000 г. В. Н. Данилин, И. В. Капустина, С. П. Доценко

Краснодарский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 28.10.96 г., после доработки 07.06.99 г.

Приведены экспериментальные диаграммы плавкости восьми двойных систем *н*-парафинов. Показано, что линии ликвидуса, рассчитанные с учетом энергии Гиббса смешения по теории Гильдебрандта, удовлетворительно совпадают с экспериментальными.

В данной работе приведены диаграммы плавкости восьми двойных систем *н*-парафинов (докозан–октадекан, генэйкозан–пентадекан, докозан–тетрадекан, генэйкозан–октадекан, пентадекан–докозан, генэйкозан–тетрадекан, пентадекан–октадекан, тетрадекан–октадекан), полученные методом дифференциального термического анализа (ДТА) и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе ДСМ-2М.

По экспериментальным линиям ликвидуса более тугоплавкого компонента углеводородной смеси эвтектического типа были рассчитаны термодинамические свойства и установлено отрицательное отклонение от закона Рауля для всех исследуемых систем, кроме систем октадекан–докозан и октадекан–генэйкозан, которые можно охарактеризовать как идеальные с некоторым отклонением от закона Рауля в околоэвтектической области.

Изучение термодинамических свойств жидких растворов и диаграмм плавкости бинарных углеводородных систем представляет научный и практичеекий интерес, поскольку указанные парафиновые углеводороды (алканы) являются важной составной частью нефти и различных нефтепродуктов, которые используются как материалы для органического синтеза. Особый интерес вызывает то, что эти углеводородные системы могут непосредственно использоваться в качестве химически инертных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) с фазовым переходом плавление–кристаллизация для транспортировки пищевых продуктов с высокой биологической ценностью, а также в медицинских целях (для хранения и перевозки медицинских препаратов, физиологических растворов, донорской крови, органов-трансплантантов). Немаловажным обстоятельством является и то, что являясь простейшими по своей структуре, предельные углеводороды позволяют выявить закономерности строения и свойств для всего ряда алифатических соединений: кислот, спиртов, эфиров и др.

Парафины [1] с числом углеводородных атомов 14–22 образуют в жидком состоянии растворы неэлектролитов. На свойства бинарных углеводородных систем оказывают влияние различия между четными и нечетными представителями гомологического ряда, а также взаимодействие концевых групп между молекулами и длина углеводородных цепей. Таким образом, в расплавах неэлектролитов на молекулярные структуры оказывают влияние силы сцепления, пропорционально возрастающие с увеличением длины цепи, а также влияние концевых групп, возрастающее при уменьшении длины цепи. В связи с этим представляет интерес изучение диаграмм плавкости этих систем и выявление термодинамических закономерностей.

Для исследований были взяты углеводороды квалификации "х. ч.", выпускаемые Новочеркасским заводом синтетических материалов.

На рис. 1–3 представлены диаграммы плавкости исследованных эвтектических систем *н*-парафинов. Расчет линий ликвидуса производился по уравнению, которое следует из теории идеальных

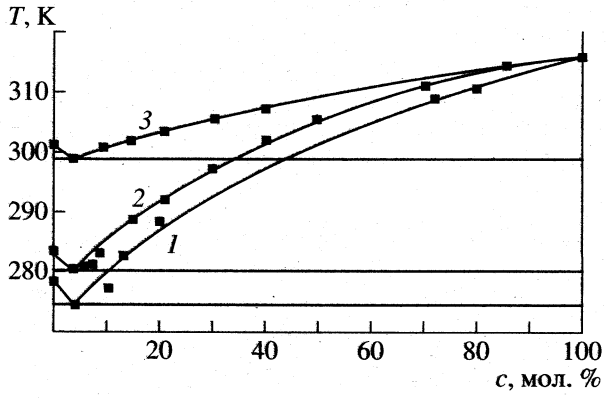


Рис. 1. Диаграммы плавкости бинарных систем: *1* – тетрадекан–докозан, *2* – пентадекан–докозан, *3* – октадекан–докозан (*c* – концентрация, *T* – температура).

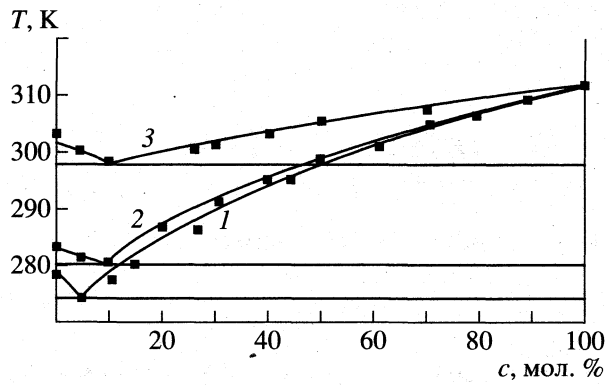


Рис. 2. Диаграммы плавкости бинарных систем: *1* – тетрадекан–генэйкозан, *2* – пентадекан–генэйкозан, *3* – октадекан–генэйкозан.

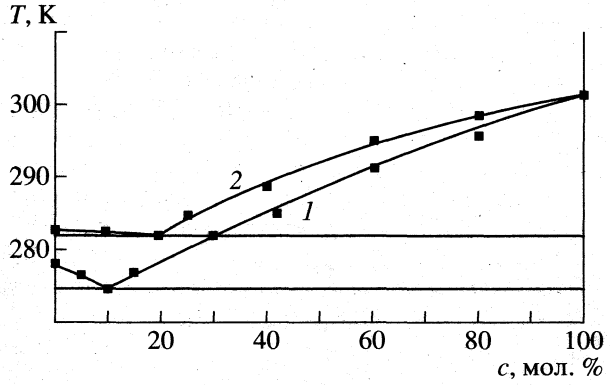


Рис. 3. Диаграммы плавкости бинарных систем: *1* – тетрадекан–октадекан, *2* – пентадекан–октадекан.

растворов для эвтектических систем без областей с твердыми растворами

$$RT\ln x_1 = -\Delta H_{1\text{пл}} + T(\Delta H_{1\text{пл}}/T_{1\text{пл}}), \quad (1)$$

где R – газовая постоянная, x_1 и T – мольная доля и соответствующая ей температура ликвидуса, $\Delta H_{1\text{пл}}$ и $T_{1\text{пл}}$ – энтальпия плавления и температура плавления более тугоплавкого компонента бинарной смеси.

Рассчитанные линии ликвидуса не совпадают с экспериментальными, что соответствует неподчинению растворов *н*-парафинов теории идеальных растворов. Для реальных растворов *н*-парафинов линия ликвидуса достаточно удовлетворительно описывается уравнением

$$RT\ln x_1 + \Delta G_{1\text{изб}} = -\Delta H_{1\text{пл}} + T(\Delta H_{1\text{пл}}/T_{1\text{пл}}), \quad (2)$$

где $\Delta G_{1\text{изб}}$ – парциальная избыточная энергия Гиббса смешения.

По теории растворов неэлектролитов Гильдебрандта–Скетчарда [2] с учетом корреляции между энтальпией и энтропией смешения, предложенной в работах [3, 4],

$$\Delta G_{1\text{изб}} = V_1[V_1x_1/(V_1x_1 + V_2x_2)]^2 a_{1,2}(1 - bT), \quad (3)$$

$$a_{1,2} = (f_1 - f_2)^2 \quad (4)$$

или

$$a_{1,2} = (f_1 - f_2) - Kf_1f_2, \quad (5)$$

$$b = \ln[0.5(T_{1\text{кр}} + T_{2\text{кр}})]/0.5T(T_{1\text{кр}} + T_{2\text{кр}}), \quad (6)$$

$$f_1 = (\Delta H_{1\text{исп}}/V_1)^{0.5}, \quad (7\text{а})$$

$$f_2 = (\Delta H_{2\text{исп}}/V_2)^{0.5}, \quad (7\text{б})$$

где V_1, V_2 – мольные объемы, $\Delta H_{1\text{исп}}$, $\Delta H_{2\text{исп}}$ – энтальпии испарения, $T_{1\text{кр}}$, $T_{2\text{кр}}$ – критические температуры соответственно первого и второго компонентов, $a_{1,2}$ – параметр взаимодействия бинарной системы *н*-парафинов.

Используя данные эксперимента, были рассчитаны термодинамические характеристики, которые позволили установить в системах докозан–октадекан и генэйкозан–октадекан небольшие положительные отклонения от закона Рауля и положительные значения корреляционного коэффициента K. Для остальных систем (октадекан–пентадекан, доказан–октадекан, генэйкозан–пентадекан, тетрадекан–октадекан, тетрадекан–докозан, тетрадекан–генэйкозан) линии ликвидуса, рассчитанные по идеальным соотношениям, сильно завышены и значения отклонения от законов Рауля лежат в отрицательной области, корреляционные коэффициент K также имеют отрицательные значения [5].

Во всех случаях для параметра взаимодействия систем $a_{1,2}$ не выполняется правило среднего геометрического.

Кроме того, Флори и Хаггинсом [6] было предложено для атермических смесей при расчете энтропии смешения учитывать размеры молекул

Таблица 1. Термодинамические характеристики индивидуальных предельных углеводородов

Углеводороды	V	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/моль	$T_{\text{кр}}$, K	$\Delta H_{\text{исп}}$, Дж/моль	$T_{\text{пл}}$, K
Докозан	399.229	77812	830	90372	317
Генэйкозан	381.686	70744	790	83304	314.2
Октадекан	327.9	62027	750	54847	301.6
Пентадекан	276.56	34612	730	49404	282.9
Тетрадекан	254.8	45094	713	47723	278.8

Таблица 2. Термодинамические характеристики бинарных углеводородных систем

Система	K	$a_{теор}$	b	$a_{эксп}$
Пентадекан–октадекан	0.02118	0.1865	0.001	3.848
Пентадекан–докозан	–0.05237	2.8238	0.001	–9.972
Пентадекан–генэйкозан	–0.05431	1.9839	0.001	–8.343
Тетрадекан–октадекан	–0.02924	0.5621	0.001	–0.704
Тетрадекан–докозан	–0.11452	2.8238	0.001	–23.025
Тетрадекан–генэйкозан	–0.05540	1.1832	0.001	–10.086
Октадекан–докозан	0.02854	2.8114	0.001	7.113
Октадекан–генэйкозан	0.03787	1.9428	0.001	10.772

Обозначения: K – корреляционный коэффициент, $a_{теор}$ – параметр взаимодействия системы, рассчитанный по уравнению (4), $a_{эксп}$ – параметр взаимодействия, рассчитанный из экспериментальных данных, b – коэффициент в уравнении (6).

Таблица 4. Теоретически рассчитанные (I, II) и экспериментально полученные (III) температуры плавления бинарной системы пентадекан–докозан (I–III – см. табл. 3)

N_2	I	II	III
0.00	282.90	282.90	283
0.03	281.73	282.29	280.5
0.05	280.94	281.84	281
0.06	280.54	281.60	
0.07	280.13	282.12	281.5
0.09	279.31	284.89	282.5
0.12	278.05	288.25	
0.15	280.48	291.00	283.5
0.22	287.16	296.06	294
0.30	292.81	300.42	298
0.40	298.27	304.62	302
0.50	302.64	307.89	306
0.70	309.47	312.64	311
0.85	313.54	315.13	315
1.00	317.00	317.00	317

компонентов. В соответствии с этим, изменение энергии Гиббса раствора выражается уравнением

$$\Delta G^{м} = -T\Delta S^{м}. \qquad (8)$$

Для парциальных энтропий смешения компонентов можно записать

$$\Delta S_1 = -R\ln(1-\varphi_2) - R(1-1/r)\varphi_2, \qquad (9)$$

где $1/r = V_1/V_2$.

Таблица 3. Теоретически рассчитанные (I, II) и экспериментально полученные (III) температуры плавления ($T_{пл}$, K) бинарной системы тетрадекан–докозан

N_2	I	II	III
0.00	278.80	278.80	278
0.03	277.93	278.31	275
0.10	275.79	276.72	277
0.11	275.48	277.28	
0.13	277.85	279.96	283
0.20	285.27	287.55	290
0.73	310.33	312.73	308
0.80	312.25	314.14	310
1.00	317.00	317.00	317

Примечание. Римскими цифрами обозначены: I – расчет с учетом размеров молекул, II – расчет по теории Гильдебрандта–Скетчарда, III – экспериментально полученные величины (N_2 – мол. доли второго компонента).

Таблица 5. Теоретически рассчитанные (I, II) и экспериментально полученные (III) температуры плавления бинарной системы октадекан–докозан (I–III – см. табл. 3)

N_2	I	II	III
0.00	301.60	301.60	301
0.05	300.35	301.00	299
0.09	299.32	300.55	301
0.10	299.05	300.43	
0.15	297.68	303.00	302
0.20	296.25	305.10	303
0.30	293.13	307.91	305
0.45	300.68	310.60	308
0.85	313.55	315.39	315
1.00	317.00	317.00	317

Таблица 6. Теоретически рассчитанные (I, II) и экспериментально полученные (III) температуры плавления бинарной системы тетрадекан–генэйкозан (I–III – см. табл. 3)

N_2	I	II	III
0.00	278.80	278.80	278
0.05	277.33	278.01	274
0.07	276.73	277.65	
0.10	275.80	281.26	277
0.14	274.51	285.58	
0.15	275.05	286.50	280.5
0.25	284.60	293.79	287.5
0.42	295.04	301.79	296
0.60	302.67	307.28	302
0.80	309.08	311.39	307
1.00	314.20	314.20	314

Таблица 7. Теоретически рассчитанные (I, II) и экспериментально полученные (III) температуры плавления бинарной системы пентадекан–генэйкозан (I–III – см. табл. 3)

N_2	I	II	III
0.00	282.90	282.90	283
0.04	281.34	282.08	281.5
0.08	279.72	281.15	
0.10	278.89	282.56	280.5
0.16	276.42	288.38	
0.21	281.43	292.02	286.5
0.31	288.96	297.55	290.5
0.39	293.60	300.95	295
0.50	298.78	304.67	299
0.70	306.10	309.58	305
0.80	309.09	311.41	307
1.00	314.20	314.20	314

Таблица 8. Теоретически рассчитанные (I, II) и экспериментально полученные (III) температуры плавления бинарной системы октадекан–генэйкозан (I–III – см. табл. 3)

N_2	I	II	III
0.00	301.60	301.60	301
0.05	300.35	301.02	300
0.09	299.32	300.58	299
0.12	298.51	300.27	
0.24	295.05	304.92	301
0.30	293.14	306.23	302
0.35	291.55	307.08	
0.40	294.25	307.80	304
0.50	298.88	308.99	306
0.70	306.13	311.02	308
1.00	314.20	314.20	314

Таблица 9. Теоретически рассчитанные (I, II) и экспериментально полученные (III) температуры плавления бинарной системы тетрадекан–октадекан (I–III – см. табл. 3)

N_2	I	II	III
0.00	278.80	278.80	278
0.05	277.34	278.06	276
0.10	275.81	277.29	274.5
0.11	275.49	277.13	
0.15	274.21	279.62	275
0.25	270.76	285.23	
0.30	274.70	287.29	282
0.43	282.24	291.45	286
0.60	289.59	295.41	291.5
0.80	296.24	298.88	296
1.00	301.60	301.60	301.5

Таблица 10. Теоретически рассчитанные (I, II) и экспериментально полученные (III) температуры плавления бинарной системы пентадекан–октадекан (I–III – см. табл. 3)

N_2	I	II	III
0.00	282.90	282.90	283
0.09	279.32	281.17	282.5
0.11	278.49	280.78	
0.20	274.56	285.63	282
0.25	272.24	287.73	284
0.26	271.91	288.09	
0.40	280.75	292.14	289
0.60	289.62	296.05	294
0.80	296.25	299.03	297
1.00	301.60	301.60	301.5

В табл. 1 и 2 приведены данные для расчетов по уравнениям (3)–(9). Расчетные значения в сравнении с экспериментальными результатами представлены в табл. 3–10.

Таким образом, в данной работе установлено, что экспериментальные линии ликвидуса, полученные методами ДТА и ДСК, достаточно точно описываются уравнениями (3)–(9), тогда как со значениями, рассчитанными по уравнениям идеальных соотношений, наблюдаются значительные расхождения. Установлено также расхождение между значениями параметра взаимодействия, рассчитанными по теории Гильдебрандта, и соответствующими значениями параметров взаимодействия, рассчитанными из экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нечитайло Н.А., Равич Г.Б.* // Успехи химии. 1957. Т. 26. № 9. С. 640.
2. *Гильдебрандт У.* Растворимость неэлектролитов. М.: ГОНТИ НКТП, 1938. С. 30–61.
3. *Кубашевский О.* // Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М.: Мир, 1970. С. 110–135.
4. *Данилин В.Н.* Вывод и применение корреляционных уравнений для расчета энтропии по теплоте смешения двойных металлических систем / Физико-химические исследования металлургических процессов. Межвуз. сб. Свердловск. Изд. УПИ им. С.М. Кирова, 1981. Вып. 9. С. 43–46.
5. Справочник химика. Т. 1. Свойства веществ. Изд. 2-е, пер. и доп. 1968. 1018 с.
6. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. С. 341–350.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 393–396

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.134

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТРОПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОВ В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

© 2000 г. В. А. Кобенин, И. В. Усачева, В. Н. Соколов

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 01.09.98 г.

Измерены начальные и стационарные температурные коэффициенты напряжения неизотермической электрохимической системы, состоящей из двух хлорсеребряных электродов в водно-метанольных растворах хлоридов лития, калия и цезия. Определены энтропия движущегося в растворе хлорид-иона, парциальная молярная энтропия ионов Cl^- и катионов щелочных металлов, а также энтропия, переносимая хлорид-ионом. Проведен анализ полученных зависимостей от состава смешанного растворителя.

В настоящей работе измерены начальные ($\varepsilon_{нач}$) и стационарные ($\varepsilon_{стац}$) температурные коэффициенты напряжения (ТКН) неизотермической электрохимической системы вида

$$\underset{\longleftarrow T \longrightarrow}{Cu|Pt|Ag|AgCl|MCl, H_2O(1-x_2) - CH_3OH(x_2)|}\underset{\longleftarrow T+\Delta T \longrightarrow}{AgCl|Ag|Pt|}\underset{\longleftarrow T \longrightarrow}{Cu\ldots Cu}, \qquad (I)$$

где M = Li, K, Cs; x_2 – мол. доли метанола.

Градиент температуры ΔT составлял 6 ± 0.02 K, средняя температура $T + \Delta T/2$ равна 298 ± 0.02 K. Измерения выполнены в интервале концентраций (моляльных) электролитов m = 0.002–0.05, состав смешанного растворителя изменялся от 0.00 до 1.00 мольных долей CH_3OH.

Для измерения начальных ТКН цепи (I) использовали герметичную *H*-образную электрохимическую ячейку из стекла "пирекс". Определение стационарных ТКН проводили с использованием фторопластовой потенциометрической ячейки вертикального типа.

Смешанный растворитель вода–метанол и растворы необходимой концентрации по электролиту готовили гравиметрическим методом. Все операции по приготовлению растворов и транспортировке их в измерительные ячейки проводили под вакуумом. Очистку использованных в работе солей и растворителей проводили общепринятыми методами. Конструкции измерительных ячеек, экспериментальной установки, а также методика измерений ТКН подробно описаны ранее [1, 2]. Расчет указанных величин выполняли по уравнениям

$$\varepsilon_{нач} = (E_{изм} - E_{ac})_{нач}/\Delta T.$$

$$\varepsilon_{стац} = (E_{изм} - E_{ac})_{стац}/k\Delta T,$$

где $E_{изм}$ – измеренные значения напряжений электрохимической системы; E_{ac} – величина асимметрии потенциала электродов при средней температуре 298 K; k – коэффициент теплопотерь, учитывающий перепад температуры между термостатирующей жидкостью и измерительным электродом. Значения k рассчитывали по методу, предложенному в работе [3].

В исследованной электрохимической системе (I) на электродах протекает одна и та же реакция, но при разных температурах и в разных направлениях

$$AgCl(кр) + e \rightleftharpoons Ag(кр) + Cl^-(р\text{-}р). \qquad (1)$$

Согласно основным принципам термодинамики необратимых процессов [4], начальные и стационарные ТКН системы (I) (при условии, что эксперимент однозначно определяет знаки энтропий участников электродной реакции и оставляет на рассмотрение исследователя знаки энтропий, переносимых ионами электролита) могут быть выражены уравнениями

$$F\varepsilon_{нач} = S(Ag) - S(AgCl) - \bar{\bar{S}}_e(Pt) + \bar{S}(Cl^-) \pm \pm S^*(Cl^-) \pm \nu(Cl^-)S^*(Cl^-) \pm \nu(M^+)S^*(M^+), \qquad (2)$$

$$F\varepsilon_{стац} = S(Ag) - S(AgCl) - \bar{\bar{S}}_e(Pt) + \bar{S}(Cl^-) \pm S^*(Cl^-), \qquad (3)$$

Таблица 1. Стандартные значения начальных и стационарных ТКН в водно-метанольных растворах LiCl, KCl и CsCl при 298 K (Дж/(моль K))

x_2, мол. доли	$\Phi^\circ_{нач}$			$\Phi^\circ_{стац}$
	LiCl	KCl	CsCl	
0.00	26.3	20.6	19.3	24.4
0.10	22.9	21.0	16.7	21.3
0.30	8.3	5.5	1.9	6.4
0.50	–5.4	–6.9	–14.6	–7.9
0.70	–14.7	–20.9	–25.4	–19.5
0.90	–14.3	–22.9	–28.5	–19.5
1.00	–6.4	–17.6	–22.2	–14.4

где $S(Ag)$, $S(AgCl)$ – молярные энтропии соответственно металлического серебра и хлорида серебра; $\bar{\bar{S}}_e(Pt)$ – энтропия движущегося электрона в платиновом проводнике; $\nu(Cl^-)$, $\nu(M^+)$ – соответственно числа переноса хлорид-иона и катиона; $S^*(Cl^-)$, $S^*(M^+)$ – энтропии, переносимые хлорид-ионом и катионом; $\bar{S}(Cl^-)$ – парциальная молярная энтропия хлорид-иона.

Для стандартизации экспериментальных данных уравнения (2) и (3) могут быть преобразованы с учетом известного из классической термодинамики [5] выражения для парциальной молярной энтропии иона в растворе

$$\bar{S}(Cl^-) = \bar{S}^\circ(Cl^-) - R\ln m(Cl^-) - R\ln\gamma(Cl^-) - RT[\partial\ln\gamma(Cl^-)/\partial T]_{p,T}, \quad (4)$$

где $\bar{S}^\circ(Cl^-)$, $\gamma(Cl^-)$ – соответственно стандартная парциальная молярная энтропия и коэффициент активности хлорид-иона в моляльной шкале концентраций.

Объединив уравнения (2), (3) и (4), можно получить выражение для концентрационной зависимости начальных и стационарных ТКН

$$F\varepsilon_{нач} + R\ln m(Cl^-) = F\varepsilon^\circ_{нач} - R\ln\gamma(Cl^-) - RT[\partial\ln\gamma(Cl^-)/\partial T]_{p,T}, \quad (5)$$

$$F\varepsilon_{стац} + R\ln m(Cl^-) = F\varepsilon^\circ_{стац} - R\ln\gamma(Cl^-) - RT[\partial\ln\gamma(Cl^-)/\partial T]_{p,T}, \quad (6)$$

где

$$F\varepsilon^\circ_{нач} = S^\circ(Ag) - S^\circ(AgCl) - \bar{\bar{S}}_e(Pt) + \bar{S}^\circ(Cl^-) \pm S^{*\circ}(Cl^-) \pm \nu^\circ(Cl^-)S^{*\circ}(Cl^-) \pm \nu^\circ(M^+)S^{*\circ}(M^+), \quad (7)$$

$$F\varepsilon^\circ_{стац} = S^\circ(Ag) - S^\circ(AgCl) - \bar{\bar{S}}^\circ_e(Pt) + \bar{S}^\circ(Cl^-) \pm S^{*\circ}(Cl^-). \quad (8)$$

Стандартизацию экспериментальных данных проводили с использованием экстраполяционного уравнения, основанного на втором приближении теории Дебая–Хюккеля для среднеионного моляльного коэффициента активности, предложенного в работе [6]

$$\Phi - a_{те}J^{1/2} = \Phi^\circ + b_{те}J + c_{те}J^{3/2},$$

где J – ионность среды; $a_{те}$ – теоретический ограничительный наклон; $b_{те}$, $c_{те}$ – индивидуализированные для каждого электролита параметры, учитывающие собственные размеры ионов и силы короткодействия в растворе; $\Phi = F\varepsilon + R\ln m(Cl^-)$. Коэффициент $a_{те}$ для 1,1-электролитов связан с диэлектрической постоянной и плотностью растворителя соотношением

$$a_{те} = RA - 1.5RTA \times \times [1/T + 1/D(\partial D/\partial T) - 1/3\rho_0(\partial\rho_0/\partial T)],$$

где A – коэффициент предельного закона Дебая–Хюккеля.

Стандартные значения функций начальной ($\Phi^\circ_{нач}$) и стационарной ($\Phi^\circ_{стац}$) ТКН определяли путем экстраполяции значений $\Phi - a_{те}J^{1/2}$ на нулевую ионность среды. Согласно уравнениям (3) и (8), величина стационарного ТКН определяется только природой потенциалопределяющего иона и не зависит от природы противоиона. Поэтому за окончательный результат для дальнейшей обработки принимали усредненные по изученным электролитам значения $\Phi^\circ_{стац}$. Численные значения $\Phi^\circ_{нач}$ и $\Phi^\circ_{стац}$ приведены в табл. 1. Погрешность определения $\Phi^\circ_{нач}$ не превышала ±0.5 Дж/(моль K), $\Phi^\circ_{стац}$ – не более ±2 Дж/(моль K).

Для расчета энтропийных характеристик индивидуальных ионов изученных электролитов знаки в уравнениях (7) и (8) определяли, исходя из следующих соображений.

Для всех исследованных растворов экспериментально определенные значения $\varepsilon_{стац} > 0$, т.е. электрод, имеющий более высокую температуру, является положительным, а электрод с более низкой температурой – отрицательным. Таким образом, на катоде электрохимической системы (I) происходит восстановление ионов Ag^+ до металлического серебра и реакция (1) протекает в прямом направлении. На аноде протекает обратный процесс. В результате хлорид-ион движется в растворе от электрода с большим к электроду с меньшим потенциалом. В этом случае переносимой энтропии, как увлекаемой зарядом иона независимой координате, принято присваивать для анионов отрицательное, а для катионов положительное значения [7]. Поскольку перенос ионов Cl^- протекает в сторону убыли электрического

потенциала, то же соглашение [7] предполагает смену знака переносимой энтропии на противоположный. Поэтому величина $S^{*\circ}(Cl^-)$ в уравнении (8) должна быть взята со знаком "+".

Анализ экспериментальных значений начальных ТКН показывает, что функция $\Phi^\circ_{нач}$ должна быть представлена в двух вариантах.

1) Для растворов хлорида лития $\varepsilon^\circ_{нач} > \varepsilon^\circ_{стац}$, следовательно, знаки термодиффузионной составляющей напряжения электрохимической системы $\varepsilon^\circ_{т.д} = [S^{*\circ}(Cl^-) \pm \nu^\circ(Cl^-)S^{*\circ}(Cl^-) \pm \pm \nu^\circ(M^+)S^{*\circ}(M^+)]/F$ совпадают со знаками на электродах, что позволяет записать уравнение (7) со знаками "+" перед тремя последними членами правой части.

2) Для растворов хлорида калия и хлорида цезия $\varepsilon^\circ_{нач} < \varepsilon^\circ_{стац}$ и аналогичные рассуждения приводят к необходимости записи уравнения (7) со знаками "–" в правой части.

Для оценки величины $S^{*\circ}(Cl^-)$ использовали теорию Эйгара [8] о пропорциональности энтропии, переносимой ионами, их числам переноса

$$S^{*\circ}(M^+)/S^{*\circ}(Cl^-) = \nu^\circ(M^+)/\nu^\circ(Cl^-). \qquad (9)$$

Вычитая уравнение (7) из уравнения (8) и используя соотношение (9), можно получить выражение

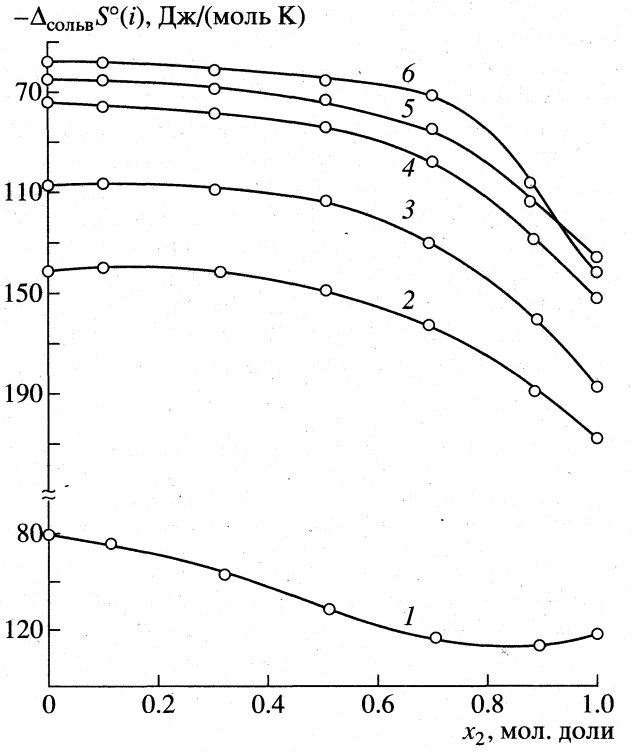
$$S^{*\circ}(Cl^-) = \pm(\Phi^\circ_{стац} - \Phi^\circ_{нач})/[1 - \nu^\circ(M^+) + \\ + \{\nu^\circ(M^+)\}^2(1 - \nu^\circ(M^+))^{-1}],$$

в котором знак "–" в числителе использовали при обработке экспериментальных данных для растворов LiCl, а знак "+" – для растворов KCl и CsCl. Необходимые для расчетов значения предельных чисел переноса катионов в водно-метанольных растворах заимствованы из литературы [9, 10].

Для дальнейших расчетов значения $S^{*\circ}(Cl^-)$ усредняли по всем исследованным электролитам.

Значения энтропии движущегося в растворе хлорид-иона $\bar{\bar{S}}^\circ(Cl^-) = \bar{S}^\circ(Cl^-) + S^{*\circ}(Cl^-)$ определяли обработкой экспериментальных данных по уравнению (8). Для расчета стандартной парциальной молярной энтропии $\bar{S}^\circ(Cl^-)$ использовали уравнение (7). Численные значения энтропийных характеристик компонентов электродной реакции $S^\circ(Ag)$, $S^\circ(AgCl)$, $\bar{\bar{S}}^\circ_e(Pt)$ взяты из работы [11].

Определенные в работе величины $\bar{S}^\circ(Cl^-)$, $S^{*\circ}(Cl^-)$, $\bar{\bar{S}}^\circ(Cl^-)$ в системе вода–метанол представлены в табл. 2. Относительная погрешность их определения не превышала ±10%. Значения энтропийных характеристик хлорид-иона в водном растворе хорошо согласуются с литературными данными [12]. Из данных табл. 2 следует, что зависимость $\bar{S}^\circ(Cl^-)$ от состава растворителя имеет минимум при $x_2 \approx 0.9$ мол. доли CH_3OH, обусловленный, вероятно, наибольшей стабилизацией растворителя ионами Cl^- в данной области состава бинарной системы.



Зависимости $\Delta_{сольв}S^\circ(i)$ от состава растворителя: *1* – Cl^-, *2* – Li^+, *3* – Na^+, *4* – K^+, *5* – Rb^+, *6* – Cs^+.

Полученные в работе результаты и имеющиеся в литературе [13] данные по энтропийным характеристикам переноса ряда электролитов из воды в водно-метанольные смеси позволили рассчитать изменение энтропии при сольватации ио-

Таблица 2. Стандартные энтропийные характеристики хлорид-иона в системе вода–метанол при 298 K (Дж/(моль K))

x_2, мол. доли	$S^{*\circ}(Cl^-)$	$\bar{S}^\circ(Cl^-)$	$\bar{\bar{S}}^\circ(Cl^-)$
0.00	3.8	77.7	73.9
0.10	2.4	74.6	72.2
0.30	2.3	59.7	57.4
0.50	2.5	45.4	42.6
0.70	4.0	33.8	29.8
0.90	5.7	33.8	28.1
1.00	6.6	38.9	32.2

нов щелочных металлов при 298 K в системе H_2O–CH_3OH. Зависимости $\Delta_{сольв}S°$ катионов от состава бинарной системы приведены на рисунке. Как следует из представленных в табл. 2 и на рисунке данных, наблюдается различный ход зависимостей указанных величин от состава растворителя для катионов и хлорид-иона, что свидетельствует о различном механизме их сольватации. Можно полагать, что в водно-метанольных растворах имеет место явление гетероселективной сольватации, при которой катионы преимущественно сольватированы молекулами воды, а хлорид-ионы – молекулами метилового спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ефремов В.П., Кобенин В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2338.
2. *Соколов В.Н., Кобенин В.А., Усачева И.В. и др.* Термоэлектрические характеристики водно-метанольных растворов хлорида калия при 298 K. М., 1997. 10 с. – Деп. в ВИНИТИ 28.03.97, № 956.
3. *Львов С.Н., Рахмилевич Я.Д., Дибров И.А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 11. С. 2896.
4. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 415 с.
5. *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1976. 584 с.
6. *Кобенин В.А., Казанский А.Н., Крестов Г.А.* // Термодинамические свойства растворов. Межвуз. сб. науч. тр. Иваново: Изд. ИХТИ, 1984. С. 3–19.
7. *Булатов Л.И.* Расчеты равновесий в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 336 с.
8. *Agar J.N.* // Adv. Electrochem. Eng. 1963. V. 3. P. 32.
9. *Hawes J.L.* // Diss. Abstr. 1963. V. 23. P. 1963.
10. *Erdey-Gruz T., Majthenyi L.* // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1958. V. 16. P. 417.
11. *Дибров И.А., Львов С.Н., Рахмилевич Я.Д.* // Термодинамические свойства растворов. Межвуз. сб. науч. тр. Иваново: Изд. ИХТИ, 1984. С. 19–25.
12. *Рахмилевич Я.Д., Дибров И.А., Львов С.Н.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 2391.
13. *Valera E., Feakins D., Waghorne W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 560.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 397–403

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.66:541.127.4:547.596.7:547.598.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ МОНОТЕРПЕНОВ

© 2000 г. И. В. Гарист, С. В. Петрова-Куминская, Г. Н. Роганов, З. А. Филиппенко, Л. Г. Столярова

Могилевский технологический институт

Поступила в редакцию 25.11.98 г.

В интервале 473–573 K изучено равновесие газофазной изомеризации α- и β-пироненов и определены термодинамические характеристики реакции (523 K): $\Delta_r H^\circ_m = -9.3 \pm 1.3$ кДж/моль и $\Delta_r S^\circ_m = -9.1 \pm \pm 2.5$ Дж/(моль K). Изомеризацией на иоде в растворе гексана определена константа равновесия реакции α-пинен ⟶ β-пинен и с привлечением литературных данных найдены энтропийные эффекты реакции в жидкости и паровой фазе при 293 K (–10.5 и –8.1 Дж/(моль K) соответственно). По молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15–1000 K для идеально-газового состояния вычислены величины термодинамических свойств α- и β-пиненов. На основе калориметрических данных, результатов изучения химических равновесий и аддитивных расчетов определены энтальпии образования, абсолютные энтропии и составы равновесных смесей 32 изомерных монотерпенов при 298.15 и 600 K в паровой фазе. Проведен термодинамический анализ их изомеризационных превращений.

Процессы изомеризации терпенов лежат в основе многих технологий их получения и переработки. Так, при термической изомеризации пиненов, используемой для получения терпеновых углеводородов и компонентов парфюмерных композиций, образуются три группы изомеров ментанового, пироненового и аллооцименового рядов, которые в общей сложности могут включать более 50 соединений с различной термодинамической устойчивостью [1]. Химические процессы производства камфоры сопровождаются многочисленными изомеризационными превращениями терпенов пинанового, ментанового и норборнанового рядов [2]. Входя в состав эфирных масел растений, они являются возобновляемым перспективным сырьем для малотоннажной химии. В то же время, образуя представительные группы разнообразных по строению изомеров и являясь поэтому весьма информативным объектом для исследования связи между строением и термодинамическими свойствами органических соединений, терпены мало изучены экспериментально. Известны лишь некоторые энтальпийные характеристики 15 монотерпеновых углеводородов [3].

В данной работе продолжены систематические исследования термодинамики терпенов и реакций их изомеризации [4–7]. Получены константы равновесия реакций взаимной изомеризации α- и β-пироненов (соответственно 1,5,5,6- и 1,2,6,6-тетраметилциклогексадиены-1,3) и α- и β-пиненов (соответственно 2,7,7-триметилбицикло[3,1,1]гептен-2 и 7,7-диметил-2-метиленбицикло[3,1,1]гептан), по молекулярным и спектральным данным найдены величины термодинамических свойств α- и β-пиненов и выполнен термодинамический анализ процесса изомеризации большой группы монотерпеновых углеводородов.

Равновесие изомеризации пироненов. Равновесие газофазной изомеризации α- и β-пироненов изучали в интервале 200–300°C импульсным методом в микрореакторе на линии газового хроматографа по методике, описанной ранее [8]. Исходными продуктами служили α-пиронен с 3%-ной примесью β-изомера и равновесная смесь α- и β-пироненов, получаемая изомеризацией α-изомера в препаративном микрореакторе, установленном на одной газовой линии перед реакционным микрореактором. Эта смесь (в табл. 1 условно "β-пиронен"), получаемая при 200°C, с содержанием 78 мол. % β- и 22 мол.% α-изомеров, в опытах при более высоких температурах служила для достижения равновесия со стороны β-пиронена. Катализаторы: γ-оксид алюминия и палладий (1 мас. %) на асбесте. Состав изомерных смесей определяли на хроматографе "Chrom-5" с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой 50000 × 0.2 мм, заполненной оксидипропионитрилом, при 80°C. Газ-носитель – аргон. Количественные расчеты вели по площадям пиков без введения калибровочных коэффициентов. Время контакта веществ с катализатором варьировали не менее чем в 2 раза. Развитие побочных реакций, глубина которых изменялась

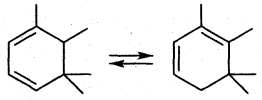
Таблица 1. Результаты опытов по изомеризации пироненов

T, K	$\bar{c}_\alpha$	$c_П$	$\bar{c}_\alpha$	$c_П$	$\bar{c}_\alpha$	$c_П$
	α-пиронен (исх.), V_1		α-пиронен (исх.), V_2		β-пиронен (исх.), V_3	
473	22.1 ± 0.6	60–62	21.9 ± 0.1	24–28	–	–
498	24.8 ± 2.3	61–63	23.3 ± 0.5	27–29	24.4 ± 0.3	22–28
523	27.2 ± 0.3	63–65	26.9 ± 1.1	32–34	25.6 ± 1.2	23–28
548	28.5 ± 0.4	65–67	28.4 ± 0.4	37–39	27.8 ± 0.5	25–29
573	31.8 ± 2.4	65–67	30.3 ± 1.3	39–42	27.8 ± 0.6	28–33

Примечание. Во всех случаях проводили по три опыта. Обозначения: $\bar{c}_\alpha$ – содержание α-пиронена в равновесной смеси, мол. % ($\bar{c}_\alpha + \bar{c}_\beta = 100$); $c_П$ – содержание побочных продуктов, мол. %; V_1 – объем слоя Al_2O_3-катализатора (250–630 мм^3), V_2 и V_3 – Pd-катализатора (2260–8040 и 500–1000 мм^3 соответственно).

в зависимости от температуры, типа катализатора и продолжительности нахождения веществ в реакционной зоне, не искажало равновесных соотношений основных продуктов. Результаты опытов представлены в табл. 1.

По экспериментальным данным для реакции α ⟶ β-пиронен



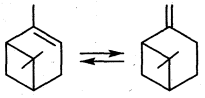
методом наименьших квадратов для 95%-ного доверительного интервала найдено (г, 523 K): $\Delta_r H^\circ_m = -9.3 \pm 1.3$ кДж/моль и $\Delta_r S^\circ_m = -9.1 \pm \pm 2.5$ Дж/(моль K). Аддитивные расчеты величин этих параметров по схеме с учетом "цикличности" эффективных атомов [4, 7] приводят к близким значениям – соответственно –9.3 кДж/моль и –9.24 Дж/(моль K). Это свидетельствует о том, что зависимость свойств пироненов от строения их молекул подчиняется общим закономерностям, описываемым аддитивными методами.

Таблица 2. Результаты по изомеризации пиненов (жидкость, 293 K)

Исходный реагент	n	τ, ч	$\bar{c}_\alpha$	$c_П$, мол. %
α-Пинен	9	0.1–360	99.2 ± 0.2	0–14
Смесь (2% β-пинена)	6	2–192	99.1 ± 0.1	0–12

Обозначения: n – число опытов, τ – время контакта с катализатором, $\bar{c}_\alpha$ – содержание α-пинена в равновесной смеси, мол. % ($\bar{c}_\alpha + \bar{c}_\beta = 100$).

Равновесие взаимной изомеризации и термодинамические свойства пиненов. Изомеризация α- и β-пиненов



в различных условиях (температура, катализаторы, агрегатное состояние) в результате структурной перестройки углеродного скелета приводит к образованию большого числа изомеров ментанового, пироненового, аллооцименового, норборнанового, каранового и других рядов [1, 2, 9 и др.]. Почти во всех случаях имеют место и взаимные переходы пиненов. Однако до сих пор попытки определения равновесных соотношений α- и β-пиненов вследствие трудностей аналитического определения небольших количеств β-пинена и значительного развития побочных процессов структурной изомеризации не увенчались успехом [2].

Проведенные нами парофазные опыты (200–300°C) на катализаторах кислой (γ-оксид алюминия) и основной (10% натрия на оксиде алюминия) природы, электронного типа (1% палладия на асбесте) и термическая изомеризация показали, что взаимные превращения пиненов протекают на фоне глубокой скелетной изомеризации продуктов. Катализатор Na/Al_2O_3 при 20°C в жидкой фазе, обычно применяемый для избирательного передвижения двойной связи, показал высокие начальные эффективность и селективность, но активность каталитической системы быстро падала, вероятно [10], вследствие уплотнения продуктов и блокирования поверхности катализатора пленкой полимера.

Достаточно надежно константа равновесия реакции α-пинен ⟶ β-пинен была установлена в жидкой фазе при 20°C с использованием в качестве катализатора иода в растворе гексана (соотно-

Таблица 3. Термодинамические свойства α- и β-пиненов в идеальногазовом состоянии ($\Delta_f H^\circ_m$ и $\Delta_f G^\circ_m$ – в кДж/моль, остальные функции – в Дж/(моль K))

T, K	C°_p	S°_m	$(H^\circ_T - H^\circ_0)/T$	Φ°_m	$\Delta_f H^\circ_m$	$\Delta_f G^\circ_m$
			α-пинен			
298.15	169.01	380.23	86.08	294.15	28.30	243.40
300	170.25	381.28	86.60	294.68	28.01	244.72
400	235.85	439.35	115.81	323.54	14.79	319.04
500	293.56	498.36	145.75	352.61	4.64	396.26
600	341.66	556.28	174.52	381.75	−2.77	475.39
700	381.45	612.03	201.33	410.70	−7.74	555.53
800	414.55	665.19	225.98	439.21	−10.77	635.97
900	442.27	715.66	248.51	467.15	−12.08	717.20
1000	465.62	763.50	269.09	494.41	−11.81	798.25
			β-пинен			
298.15	159.15	369.85	80.40	289.45	38.70	256.90
300	160.35	370.83	80.88	289.95	38.39	258.24
400	223.07	425.67	108.69	316.98	24.04	333.76
500	278.19	481.54	137.23	344.31	12.49	412.51
600	324.49	536.48	164.70	371.78	3.44	493.47
700	363.36	589.50	190.38	399.12	−3.31	575.73
800	396.32	640.23	214.12	426.11	−8.16	658.54
900	424.46	688.58	235.97	452.61	−11.27	742.39
1000	448.59	734.58	256.05	478.53	−12.75	826.24

шение масс иод : гексан : пинен = 0.002 : 1 : 1) по несколько модифицированной методике [11]. Опыты проводили в ампулах в инертной бескислородной среде (аргон). Равновесие достигалось со стороны чистого α-пинена и смеси его с 2 мол. % β-пинена. Количество побочных продуктов даже при значительном времени контакта с катализатором было невелико (табл. 2). По окончании опыта ампулы вскрывали, иод нейтрализовали раствором тиосульфата натрия, углеводородную часть пробы анализировали хроматографически по методике, описанной для пироненов (см. выше). Количества β-пинена фиксировали на повышенной чувствительности прибора (в 16 раз по сравнению с используемой для α-изомера). Переключение чувствительности прокалибровано в специальных опытах. Повышение температуры в опытах по изомеризации до 50–60°C резко интенсифицировало побочные процессы. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Состав равновесной смеси пиненов при 20°C пересчитан на паровую фазу с использованием значений парциальных давлений паров чистых компонентов из работы [12]: α-пинен – 99.5 ± 0.2 и β-пинен – 0.5 ± 0.2 мол. %. Полученные из результатов сжигания изомеров [13] энтальпии реакции α-пинен ⟶ β-пинен в жидкой и паровой фазах при 298.15 K соответственно равны 8.7 ± 4.0 и 10.4 ± 4.5 кДж/моль. С использованием этих данных найдены энтропийные эффекты изомеризации в жидкости и газе при 293 K: −10.5 и −8.1 Дж/(моль K) соответственно. Порядок величин энтальпий и энтропий реакций объясним существенно бóльшим напряжением циклической системы β-пинена с экзоциклической двойной связью и потерей одной степени свободы внутреннего вращения метильной группы при переходе от α- к β-изомеру пиненов [14].

Расчет термодинамических свойств пиненов по спектральным и молекулярным данным для идеально-газового состояния в интервале 298.15–1000 K выполнен по методике [14]. Совокупность частот фундаментальных колебаний обоих соединений, включая и торсионные, определена в работе [15] на основании анализа экспериментальных ИК- и КР-спектров и дополнена нами по одной частоте для каждого изомера из исследования [16]. α-Пинен: 3031, 2995, 2989, 2955, 2926, 2929, 2893, 2882, 2872, 2839, 2743, 2721,

2713, 2660, 1789, 1769, 1771, 1732, 1658, 1562, 1472, 1452, 1442, 1384, 1378, 1370, 1349, 1336, 1326, 1305, 1267, 1248, 1219, 1206, 1183, 1173, 1166, 1126, 1099, 1090, 1062, 1041, 1033, 1017, 997, 958, 953, 949, 928, 905, 887, 882, 853, 843, 821, 814, 789, 773, 667, 659, 619, 565, 482, 464, 424, 390, 333, 305, 259, 205, 183, 138 $см^{-1}$. β-Пинен: 3072, 3012, 3003, 2991, 2981, 2971, 2961, 2952, 2937, 2925, 2890, 2883, 2872, 2848, 2759, 2732, 2724, 2665, 1765, 1641, 1593, 1475, 1469, 1457, 1438, 1432, 1411, 1392, 1383, 1366, 1315, 1289, 1284, 1259, 1252, 1231, 1216, 1202, 1195, 1184, 1142, 1103, 1081, 1054, 1048, 1010, 988, 972, 954, 952, 924, 903, 874, 852, 822, 782, 764, 716, 666, 642, 640, 603, 561, 525, 473, 455, 416, 387, 352, 190, 172, 169 $см^{-1}$.

Как следует из расчетов методом молекулярной механики ММ2 с силовыми полями 1986 г., каждое соединение представлено одной устойчивой конформацией симметрии C_1 с двугранным углом изгиба четырехчленного цикла 145°. Причем в молекуле α-пинена пять атомов шестичленного цикла лежат в одной плоскости, а в β-пинене – наиболее удаленный от C_4-цикла атом углерода выведен из плоскости в сторону, противоположную расположению метильных групп C_4-цикла (двугранный угол изгиба этой части цикла C_6 составляет 155°). Моменты инерции найдены по геометрическим параметрам оптимизированных в ММ2 молекул: $I_A I_B I_C$ для α-изомера – $221705.7 \times 10^{-117}$, для β-изомера – $210400.2 \times 10^{-117}$ $г^3$ $см^6$. Поскольку каждое соединение представлено двумя энантиомерами, в величины S°_m и Φ°_m введена поправка на смешение этих форм [14]. Термодинамические функции углеводородов приведены в табл. 3. Экспериментальные значения энтальпии образования (г, 298.15 K) получены в [12, 13]. При температурной экстраполяции величин $\Delta_f H^\circ_m$ и $\Delta_f G^\circ_m$ использовали значения термодинамических функций элементов из [17].

Составы равновесных смесей изомерных монотерпенов. Определение энтальпий образования ряда монотерпеновых углеводородов в калориметрических измерениях [3], энтальпийных и энтропийных характеристик некоторых реакций изомеризации ментадиенов [4], аллооцименов [6], пироненов и пиненов (см. выше) по температурной зависимости констант равновесия реакций, а также развитие аддитивных методов расчета термодинамических свойств алифатических и алициклических соединений, точность которых сопоставима с точностью экспериментальных методик [4, 7, 18], позволяют выполнить термодинамический анализ изомеризационных превращений значительного числа монотерпенов с определением состава их равновесных смесей и проведения его температурного мониторинга.

В рассмотрение были включены все изомерные *п*-ментадиены (14 соединений), все полностью сопряженные структурные и геометрические изомеры аллооцимена (2,6-диметилоктатриены) (14 соединений), α- и β-пинены и α- и β-пиронены – всего 32 изомера (табл. 4). Терпены каранового, норборнанового и других рядов в их число не вошли, поскольку для некоторых из них известны лишь энтальпийные характеристики, полученные экспериментальными и полуэмпирическими методами [3, 19]. Сведения об энтропиях и теплоемкостях этих и подобных им по структуре соединений отсутствуют. Расчет выполняли для паровой фазы при 298.15 и 600 K и условии максимального использования экспериментальных термодинамических данных; величины из полуэмпирических оценок привлекались лишь при их отсутствии.

В качестве ключевого соединения выбран α-пинен. При этом образована система 31 параллельной реакции изомеризации α-пинен ⟶ *i*-тый изомер, для каждой из которых

$$K_{pi} = x_i / \left(1 - \sum_i x_i\right),$$

где K_{pi} – константа равновесия *i*-й реакции, а x_i – равновесная мольная доля *i*-го изомера в смеси, определяемая выражением

$$x_i = K_{pi}\left(1 - \sum_i x_i\right).$$

В свою очередь, $\sum_i x_i = \sum_i K_{pi}/(1 + \sum_i K_{pi})$ [20]. Константы равновесия находили по уравнению изотермы реакции с использованием энтальпий образования и абсолютных энтропий веществ, участвующих в каждой реакции.

Происхождение величин $\Delta_f H^\circ_m$ (г, 298.15 K) и S°_m (г, 298.15 K), приводимых в табл. 4, следующее. Энтальпии образования ментадиенов № 1, 3 и 7 и пиненов № 31 и 32 (табл. 4), определены калориметрически по сжиганию или гидрированию образцов [3]. Для ментадиенов № 2, 4, 6, 8, 10, 14 (табл. 4) они найдены комбинированием величин $\Delta_f H^\circ_m$ ментадиена-1,3 (№ 1) и энтальпий реакций изомеризации его в эти соединения, известных из исследований химических равновесий [4]. Энтальпии образования остальных ментадиенов (№ 5, 9, 11, 12, 13) оценены по аддитивной схеме с учетом участия атомов в образовании циклической системы молекулы, описанной в [4]. Для алифатических терпенов (№ 17–19, 21, 23, 25–29) аддитивный расчет выполнен методом групповых вкладов [18]. Причем для отдельных соединений, в соответствии с [21], учтено наличие 1,5-(C, C)-дестабилизирующих внутримолекулярных взаимо-

Таблица 4. Термодинамические свойства и равновесные соотношения монотерпенов при 298.15 и 600 K

№ п/п	Соединение	$\Delta_f H^\circ_m$, Дж/моль		S°_m, Дж/моль		$\bar{c}_i$, мол. %	
		298.15 K	600 K	298.15 K	600 K	298.15 K	600 K
1	Ментадиен-1,3	−20.5	−57.8	443.8	605.5	28.33	28.65
2	Ментадиен-1,4	−17.8	−55.4	440.6	601.5	6.49	11.35
3	Ментадиен-1,5	−9.2	−46.8	450.5	611.3	0.66	6.66
4	Ментадиен-2,4	−8.8	−45.0	447.3	611.5	0.38	4.18
5	Ментадиен-2,5	6.0	−30.2	429.9	594.2	1.2×10^{-4}	0.03
6	Ментадиен-1,4(8)	−9.4	−46.7	440.8	602.5	0.22	2.16
7	Ментадиен-1,8	−2.5	−41.3	452.9	611.0	0.06	2.32
8	Ментадиен-2,4(8)	−17.5	−54.8	443.9	605.6	8.55	15.90
9	Ментадиен-2,8	7.5	−30.3	454.7	615.3	1.3×10^{-3}	0.39
10	Ментадиен-1(7),2	−0.3	−37.6	452.6	614.3	0.02	1.44
11	Ментадиен-1(7),3	1.2	–	435.3	–	1.6×10^{-3}	0.13
12	Ментадиен-1(7), 4(8)	−2.2	–	401.4	–	1.1×10^{-4}	4.5×10^{-3}
13	Ментадиен-1(7),8	12.0	–	434.7	–	2.0×10^{-5}	0.01
14	Ментадиен-3,8	−9.6	−46.9	445.6	607.1	0.43	4.00
15	β-Пиронен	−26.5	−64.7	428.5	588.2	51.25	15.28
16	α-Пиронен	−17.2	−52.8	437.6	603.2	3.60	7.08
17	2,6-Диметилоктатриен-2, *цис*-4, *цис*-6	57.4	18.1	500.6	657.6	5.9×10^{-10}	4.5×10^{-3}
18	2,6-Диметилоктатриен-2, *транс*-4, *транс*-6	41.1	0.9	503.1	658.0	5.7×10^{-7}	0.16
19	2,6-Диметилоктатриен-2, *цис*-4, *транс*-6	57.4	18.1	500.6	657.6	5.9×10^{-10}	4.5×10^{-3}
20	2,6-Диметилоктатриен-2, *транс*-4, *цис*-6	42.6	2.4	502.5	657.3	2.9×10^{-7}	0.11
21	2,6-Диметилоктатриен-1, *цис*-3, *цис*-5	65.7	26.6	499.1	656.4	1.7×10^{-11}	6.9×10^{-4}
22	2,6-Диметилоктатриен-1, *транс*-3, *транс*-5	51.1	11.0	511.4	666.6	2.7×10^{-8}	0.06
23	2,6-Диметилоктатриен-1, *цис*-3, *транс*-5	65.7	26.6	499.1	656.4	1.7×10^{-11}	6.9×10^{-4}
24	2,6-Диметилоктатриен-1, *транс*-3, *цис*-5	53.1	13.0	511.6	666.8	1.3×10^{-8}	0.04
25	2,6-Диметилоктатриен-*цис*-3, *цис*-5, 7	72.1	34.0	495.6	655.3	8.5×10^{-13}	1.3×10^{-4}
26	2,6-Диметилоктатриен-*транс*-3, *транс*-5,7	55.9	16.8	498.1	655.7	8.2×10^{-10}	4.5×10^{-3}
27	2,6-Диметилоктатриен-*цис*-3, *транс*-5,7	72.1	34.0	495.6	655.3	8.5×10^{-13}	1.3×10^{-4}
28	2,6-Диметилоктатриен-*транс*-3, *цис*-5,7	55.9	16.8	498.1	655.7	8.2×10^{-10}	4.5×10^{-3}
29	2-Метил-6-метиленоктадиен-2, *цис*-4	65.7	26.6	499.1	656.4	1.7×10^{-11}	6.9×10^{-4}
30	2-Метил-6-метиленоктадиен-2, *транс*-4	52.8	12.7	513.3	668.4	1.8×10^{-8}	0.05
31	α-Пинен	28.3	−2.8	380.2	556.3	3.8×10^{-10}	7.8×10^{-7}
32	β-Пинен	38.7	3.4	369.8	536.5	1.7×10^{-13}	2.8×10^{-8}
	групповой состав равновесных смесей						
	Ментадиены					45.15	77.22
	Пиронены					54.85	22.35
	Аллооцимены					9.2×10^{-7}	0.43
	Пинены					3.8×10^{-11}	8.0×10^{-7}

действий. Значения $\Delta_f H^\circ_m$ изомеров аллооцимена № 20, 22, 24, 30 получены с привлечением энтальпий реакций изомеризации из равновесных данных [6]. Энтальпия образования α-пиронена (№ 16) вычислена по схеме с "цикличностью" [4], β-пиронена – найдена по энтальпии реакции изомеризации.

Энтропийные характеристики терпенов экспериментально не изучались. Для соединений № 1, 5, 9, 11–13, 16–19, 21, 23, 25–29 они рассчитаны на-

ми аддитивным путем по схеме с "цикличностью" [7] и методом групповых вкладов [18]. В расчетах учитывались симметрия молекул и энтропия смешения оптических изомеров. На основе вычисленных значений S°_m (г, 298.15 K) ментадиена-1,3, α-пиронена и 2,6-диметилоктатриена-2,*цис*-4,*цис*-6 и энтропий их реакций изомеризации в углеводороды № 2–4, 6–8, 10, 14, 15, 20, 22, 24, 30 из равновесных данных [4, 6] получены значения абсолютных энтропий последних. Термодинамические характеристики представлены в табл. 4.

С использованием полученной термодинамической информации вычислены константы равновесия 31 параллельной реакции изомеризации α-пинена в другие терпены и определен состав равновесной смеси всех терпенов при 298.15 K (табл. 4).

Оценка равновесных составов монотерпенов при 600 K проводилась двояким образом: по значениям $\Delta_f H^\circ_m$ и S°_m, пересчитанным с 298.15 на 600 K с использованием теплоемкостей изомеров для этих температур, полученных методом групповых вкладов [18], и по уравнению изотермы реакции при допущении, что в первом приближении величины $\Delta_r H^\circ_m$ и $\Delta_r S^\circ_m$ реакций изомеризации, найденные для 298.15 K, неизменны в широком температурном интервале. Допущение основано на малом различии теплоемкостей изомеров одной структурной группы. Проверка обоих подходов на изомерных углеводородах других классов с известными величинами термодинамических характеристик при различных температурах показала, что первый вариант более точен. Данные табл. 4 при 600 K получены по этому варианту. Из-за отсутствия значений параметров для аддитивного расчета теплоемкостей при 600 K [18] для соединений № 5, 7, 9, 11–13 (табл. 4) константы равновесия реакции изомеризации с их участием для этой температуры определены по второму варианту. Данные для пиненов взяты из табл. 3. Термодинамические характеристики монотерпенов и составы их равновесных смесей при 600 K приведены в табл. 4.

Анализ равновесных составов (табл. 4) позволяет сделать несколько замечаний.

1. В интервале 298.15–600 K газовой фазы равновесная смесь монотерпенов практически полностью представлена *п*-ментадиенами и пироненами в сопоставимых количествах.

2. В группе ментадиенов наиболее термодинамически устойчивы ментадиены-1,3, -1.4 и -2.4(8), содержание которых в равновесной смеси этих соединений изменяется от 96.0% при 298.15 K до 72.4% при 600 K. Относительная стабильность ментадиенов определяется их структурой и ее влиянием на энтальпию и энтропию веществ. Стабилизация за счет энтальпийного фактора в основном происходит благодаря сопряжению двойных связей, увеличению степени замещения углеродов с двойной связью. Стабилизация за счет энтропийного фактора связана с увеличением числа и размеров вращающихся групп и снижением потенциальных барьеров для волчков, примыкающих к двойной связи [22].

3. Среди полностью сопряженных изомеров аллооцимена наиболее стабильны *транс*- и *цис*-аллооцимены (№ 2 и 4) – их суммарное содержание в равновесной смеси 93.4 и 61.1% при 298.15 и 600 K соответственно. Дестабилизация соединений этой группы происходит в основном из-за наличия сильного 1,5-углерод-углеродного взаимодействия в плоских конформациях молекул некоторых из них [6, 21]. Найденное нами общее равновесное содержание группы 24 изомеров 2,6-диметилоктатриенов с двумя сопряженными и одной изолированной двойными связями в их смеси с полностью сопряженными изомерами достигает лишь 15%, причем концентрации отдельных изомеров этой группы не превышают 2%.

4. Концентрация β-пинена в его газовой смеси с α-пиненом при 600 K составляет 3.5 мол. %.

Результаты термодинамического анализа дают ориентиры для выбора условий осуществления конкретных реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никитин В.М.* Химия терпенов и смоляных кислот. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1952.
2. *Рудаков Г.А.* Химия и технология камфоры. М.: Лесная пром-сть, 1976.
3. *Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds. Second Edition. L.: N.Y.: Charman and Hall, 1986.
4. *Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Филиппенко З.А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 2885.
5. *Филиппенко З.А., Роганов Г.Н., Базыльчик В.В.* // Химия природных соединений. 1988. № 6. С. 878.
6. *Столярова Л.Г., Роганов Г.Н., Волкова Э.С., Кабо Г.Я.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1989. № 4. С. 27.
7. *Роганов Г.Н., Кабо Г.Я., Столярова Л.Г.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1553.
8. *Петрова-Куминская С.В., Баранов О.М., Роганов Г.Н., Кабо Г.Я.* // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 4. С. 489.
9. *Бардышев И.И., Попова Л.А., Буйнова Э.Ф.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1976. № 4. С. 112.
10. *Rates J.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 3. P. 511.
11. *Taskinen E.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. № 6. P. 783.
12. *Hawkins J.E., Armstrong G.T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 10. P. 3756.
13. *Hawkins J.E., Erisken W.T.* // Ibid. 1954. V. 76. № 10. P. 2669.

14. *Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л.* Термодинамика и равновесия изомеров. Минск: Университетское, 1986. 224 с.
15. *Wilson H.W.* // Appl. Spectroscopy. 1976. V. 30. № 2. P. 209.
16. *Freeman S.K., Mayo D.W.* // Ibid. 1970. V. 24. № 2. P. 595.
17. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
18. *Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al.* // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
19. *Роганов Г.Н., Петрова-Куминская С.В., Гарист И.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1170.
19. *Роганов Г.Н., Петрова-Куминская С.В., Гарист И.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 7. С. 1170.
20. *Казанская А.С., Скобло В.А.* Расчеты химических равновесий. М.: Высш. школа, 1974. 288 с.
21. *Петрова-Куминская С.В., Роганов Г.Н., Кабо Г.Я.* // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 485.
22. *Филиппенко З.А., Баранов О.М., Роганов Г.Н., Кабо Г.Я.* // Химия природных соединений. 1985. № 1. С. 51.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 404–411

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ 1,3,5-ТРИМЕТИЛАДАМАНТАНА

© 2000 г. А. И. Дружинина*, Р. М. Варущенко*, В. С. Саркисова*, А. А. Пимерзин**

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

**Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 11.12.98 г.

Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость 1,3,5-триметиладамантана в области 7.9–356 K. Обнаружен твердофазный переход типа "порядок–беспорядок". Определены температуры, энтальпии и энтропии твердофазного перехода и плавления, а также чистота образца вещества по кривым плавления (99.98 мол. %). Сделан вывод об образовании пластических кристаллов в высокотемпературной фазе 1,3,5-триметиладамантана. Рассчитаны термодинамические функции $\{S^\circ_m(T) - S^\circ_m(0)\}$, $\{H^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)\}$ и $-\{G^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)\}$ и энтропия образования в идеальном газообразном состоянии 1,3,5-триметиладамантана при 298.15 K.

1,3,5-Триметиладамантан (1,3,5-ТМА, 1,3,5-триметилтрицикло[3,3,1,$1^{3,7}$]декан) представляет собой мостиковый насыщенный трициклический углеводород с тремя метильными заместителями в узловых положениях адамантанового ядра. Благодаря жесткому каркасу и глобулярной форме адамантан и некоторые его производные являются удобными модельными объектами для изучения пластических кристаллов. Молекулярная подвижность в пластических кристаллах осуществляется в виде изотропных и анизотропных переориентаций молекул. В редких случаях в твердой фазе последовательно реализуются оба вида переориентаций [1]. Тип молекулярных переориентаций зависит от степени симметрии и глобулярности молекул. Адамантан имеет высокую степень симметрии (T_d). Некоторые элементы симметрии сохраняются и у его производных с заместителями в узловых атомах ядра. В работе [2] методом низкотемпературной теплоемкости найдено, что адамантан претерпевает твердофазный переход при 208.6 K с образованием высокотемпературной пластической фазы. Методом некогерентного рассеяния нейтронов обнаружена молекулярная переориентация в твердом 1-метиладамантане [3] (симметрия C_{3v}). В данной работе впервые определена теплоемкость и установлено образование пластической фазы у 1,3,5-ТМА (симметрия C_{3v}).

ЭКСПЕРМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец 1,3,5-ТМА синтезировали изомеризацией пергидрофлуорена при 70°C в присутствии катализатора $AlCl_3$. Изомеризат содержал 85% 1,3,5-ТМА и небольшие количества 1,3,6-, 1,3,4-триметиладамантанов, 1-этил-3-метиладамантан и ~3.5% высококипящих неидентифицированных примесей. Компоненты реакционной смеси, выделенные фракционной перегонкой, идентифицировали по хроматографическим индексам Ковача. Экспериментальные значения индексов согласуются с литературными данными [4] в пределах погрешностей определения: 0.1–0.2%. Газожидкостной хроматографический (ГЖХ) анализ проводили на хроматографе "Цвет-100" с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой (50 м × 0.2 мм). Привитая неподвижная фаза – SE-30. Образец 1,3,5-ТМА очищали двухкратной ректификацией на колонке эффективностью 20 теоретических тарелок. Чистота образца по данным ГЖХ составила 99.95 ± ± 0.02 мол. %. 1,3,5-Триметиладамантан является жидкостью с показателем преломления n_D(20°C) = = 1.4753, что согласуется с литературным значением 1.4751 [5].

Теплоемкость $C_{p,m}$ 1,3,5-ТМА определяли в полностью автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре конструкции ВНИИФТРИ [6, 7]. Калориметрическая ячейка схематически показана на рис. 1. Контейнер *1* калориметра представляет собой тонкостенный цилиндр из нержавеющей стали, закрываемый крышкой *2*, с индиевой прокладкой для герметизации. В дно калориметра впаян карман *3*, в который вставлен железо-родиевый термометр сопротивления *4* (R(273.15 K) = 50 Ом). Предварительно на термометр бифилярно навит нагреватель *5* из проволоки ПЭШОММ (диаметром 0.06 мм) в шелковой изоляции. Внутри калориметра на карман надета

плотно пригнанная втулка с радиально расположенными перегородками *6* из серебряной фольги. Для улучшения условий достижения теплового равновесия каждая перегородка касается двух противоположных стенок калориметра. Внутренний объем калориметра равен 2.7 $см^3$, масса ~8.2 г. Конструкция криостата и методика проведения калориметрического опыта описаны ранее [6].

Для автоматизации эксперимента использовали измерительно-управляющее устройство АК-6.25, функционирующее совместно с PC IBM. Оно включает в себя те же модули, что и устройство АК, описанное в [6, 7]. Для взаимодействия компьютера с АК-6.25 применяли программу "Heat" [8], поддерживающую текстовой и графический режимы в интерфейсе пользователя.

Основными элементами интерфейса в "Heat" является набор панелей и окон, в которых осуществляется ввод управляющих переменных и вывод результатов измерения. После окончания калориметрического опыта результаты выводятся в отчет на жесткий диск. Разность температур между калориметром и оболочкой измеряется с помощью четырехспайной термопары (медь + + 0.1 мас. % железа) – хромель. Поддержание адиабаты в пределах $\pm\leq 1 \times 10^{-3}$ K осуществляется по программной процедуре, реализующей закон пропорционально интегрального (или пропорционально дифференциального) регулирования температуры. Программа измерения теплоемкости, осуществляющая метод дискретного ввода энергии, работает в двух режимах: постоянного инкремента по температуре или постоянного количества энергии, вводимой в калориметр. Первый режим применяется при измерении нормальной теплоемкости, а второй – при исследовании фазовых переходов, когда большим величинам вводимой энергии соответствуют малые инкременты температуры.

Теплоемкость пустого калориметра определяли с использованием *н*-гексана в качестве теплопередающей жидкости. Вклад *н*-гексана в общую теплоемкость калориметра, составляющий 20–50%, учитывали на основе хорошо изученной зависимости $C_{p,m} = f(T)$ этого соединения [9]. Зависимость теплоемкости пустого калориметра от температуры выражена степенными полиномами аналогично [6, 7]. Работа калориметра проверена путем измерения теплоемкости хроматографически чистого образца *н*-гептана. Мольная доля примесей, найденная по депрессии точки плавления, составляет 0.0028 (примеси: *н*-гексан и *н*-нонан [6, 7]). Полученные величины $C_{p,m}$ согласуются с рекомендованными литературными данными [10] в пределах погрешностей измерений $C_{p,m}$: 1–1.5, ≤0.5 и 0.2% в областях температур 5–10, 10–80 и 80–350 K соответственно.

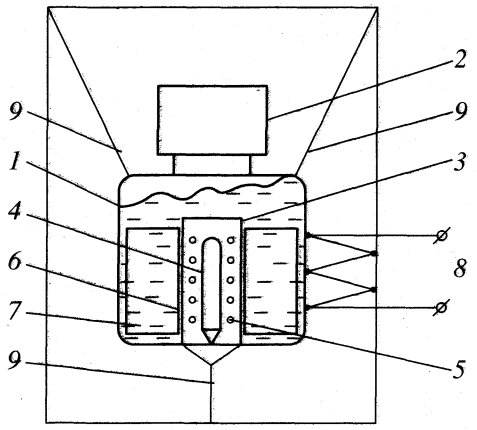


Рис. 1. Калориметр для определения теплоемкости; *1* – цилиндрический контейнер для вещества; *2* – крышка контейнера; *3* – карман для термометра и нагревателя; *4* – железо-родиевый термометр сопротивления ТС (Rh + Fe); *5* – нагреватель; *6* – втулка с радиальными серебряными перегородками *7*; *8* – четырехспайная дифференциальная термопара, медь–железо (0.1%) – хромель; *9* – шелковые нити для растяжки контейнера.

Молярную теплоемкость 1,3,5-ТМА при давлении насыщенного пара ($C_{s,m}$) измеряли в области 7.9–356 K с использованием хладоагентов: жидких гелия и азота. Образец вещества претерпевал твердофазный переход I рода и плавление в интервалах 229–236 и 253–257 K соответственно (рис. 2). В работе [1] показано, что ряд глобульных молекул образует стеклокристаллические фазы при скорости охлаждения вещества 3×10^{-3} K/с. Чтобы избежать образования метастабильной фазы, кристаллизацию 1,3,5-ТМА проводили при скорости охлаждения 5×10^{-4}–1×10^{-3} K/с. Кроме того, высокотемпературный кристалл I выдержива-

Таблица 1. Равновесные температуры T_i в зависимости от обратной величины мольной доли расплава $1/F_i$ 1,3,5-триметиладамантана

T_i, K	q_i, Дж	$1/F_i$	T_i^{calc}, K
252.211	8.710		
253.491	8.711		
255.245*	8.707	4.00*	255.250
255.486*	8.709	2.00*	255.464
255.520*	8.710	1.33*	255.536
255.579	8.720	1.00	255.572
256.670	8.709		
257.920	8.708		
		0.00	255.679

* Значения T_i и $1/F_i$, используемые для расчета величин N_2, T_{tp}, T_i^{calc}.

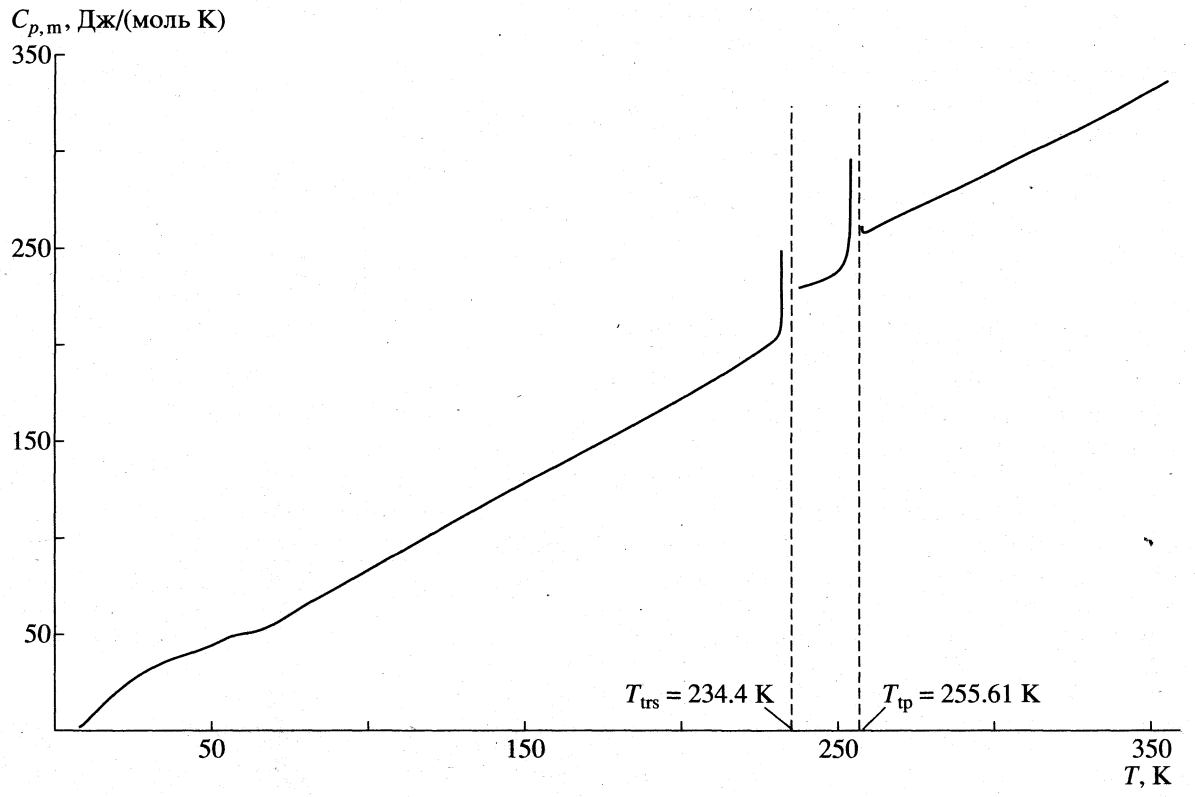


Рис. 2. Теплоемкость 1,3,5-триметиладамантана в зависимости от температуры, где T_{trs} и T_{tp} – температуры твердофазного перехода и тройной точки соответственно.

ли в течение нескольких часов при T_1 на ~10–15 K ниже тройной точки T_{tp}, а низкотемпературный кристалл II – поочередно при T_2 ~ 77.4 K и T_3 на ~10–15 K ниже твердофазного перехода T_{trs}. Мольную долю примесей N_2 в образце вещества и температуру тройной точки T_{tp} определяли методом депрессии точки плавления [11]. В табл. 1 приведен пример одного из опытов по исследованию равновесной температуры T_i как функции обратной величины мольной доли расплава $1/F_i$. Величины T_{tp} и N_2 рассчитаны на основе линейной зависимости $T_i = f(1/F_i)$, согласно рекомендации [12]. По данным четырех опытов получены значения $N_2 = 2 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$ и $T_{tp} = 255.61 \pm 0.05$ K. Найденное значение N_2 близко к полученному ГЖХ-анализом (5×10^{-4}). Криоскопические константы 1,3,5-ТМА составляют $A = 0.00379 \pm \pm 0.00005$ и $B = 0.00205 \pm 0.00002$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведены экспериментальные данные о теплоемкостях 1,3,5-ТМА. Подъемы температуры в калориметрических опытах составляли ≤1 и 1.5 K при измерении теплоемкости в твердых и жидкой фазах соответственно. Повторно измеренные значения $C_{s,m}$ согласуются с первоначальными в пределах 0.2–0.3%. Разности величин $C_{s,m}$ и $C_{p,m}$ пренебрежимо малы – составляют $\leq 1 \times 10^{-4} C_{s,m}$.

Температуру энантиотропного твердофазного перехода (T_{trs}) определяли в серии измерений теплоемкости и равновесной температуры как функции доли образца 1,3,5-ТМА, претерпевшего переход. За величину T_{trs} принимали температуру, при которой теплоемкость имела максимальное значение. В области перехода при температуре наиболее интенсивного превращения вещества инкремент температуры в калориметрических опытах не превышал 0.03 K. Энтальпии твердофазного перехода $\Delta_{trs}H$ и плавления, $\Delta_{fus}H$ определяли методом непрерывного ввода энергии, необходимой для фазового превращения вещества. Расчет изменения энтальпии при фазовом переходе проводили по формуле

$$\Delta_{trs}H_m(\Delta_{fus}H_m) = \Delta H - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3, \quad (1)$$

где ΔH – изменение энтальпии при нагревании вещества от температуры $T_1 < T_{trs}(T_{tp})$, при которой оно имеет нормальную теплоемкость, до температуры $T_2 > T_{trs}(T_{tp})$; ΔH_1 и ΔH_2 – энтальпии нагрева вещества, рассчитанные интегрированием кривых нормальных теплоемкостей от T_1 до $T_{trs}(T_{tp})$ и от $T_{trs}(T_{tp})$ до T_2 соответственно; ΔH_3 –

энтальпия нагрева пустого калориметра от T_1 до T_2. Результаты калориметрических определений величин $\Delta_{trs}H_m$ и $\Delta_{fus}H_m$ представлены в табл. 3 и 4.

В табл. 5 приведены термодинамические характеристики фазовых переходов 1,3,5-ТМА в сравнении с соответствующими величинами адамантана [2]. Полученное нами значение T_{tp} тройной точки 1,3,5-ТМА существенно отличается от величины температуры плавления T_f = 295.0 K, найденной методом ДСК при определении чистоты вещества Стиллом и Ваттом [13]. Согласно [13], 1,3,5-ТМА представляет собой твердое вещество при комнатных температурах $T \leq 295$ K, в то время как по нашим и литературным [5, 14] данным оно является жидкостью. Синтез 1,3,5-ТМА

Таблица 2. Экспериментальные молярные теплоемкости ($C_{p,m}$, Дж/(моль K)) 1,3,5-триметиладамантана

T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$
кристалл II							
7.89	2.6147	38.37	37.740	95.480	79.794	131.90	112.22
8.26	2.8090	39.45	38.312	96.510	80.717	133.90	113.94
9.87	4.4236	40.53	39.092	97.530	81.667	134.90	114.87
10.44	5.1768	41.61	39.729	98.560	82.689	135.90	115.99
10.95	5.9162	42.69	40.436	99.580	83.488	136.89	116.96
11.43	6.6158	43.76	41.142	100.60	84.458	137.89	117.61
12.00	7.5568	44.84	41.801	101.62	85.534	138.89	118.60
12.64	8.6182	45.92	42.572	102.64	86.535	139.89	119.52
13.22	9.5471	47.00	43.271	103.66	87.594	140.88	120.38
13.76	10.357	48.08	44.022	104.68	88.157	141.88	121.62
14.25	11.260	49.16	44.696	105.69	89.204	142.88	122.38
14.72	12.037	50.24	45.312	106.71	90.255	145.16	124.12
15.28	12.871	51.31	46.194	107.72	90.863	146.15	125.22
15.92	14.108	52.39	47.276	108.74	91.930	147.15	126.20
16.51	14.869	53.48	47.693	109.76	92.496	149.13	127.97
17.07	15.601	54.56	48.409	110.77	93.677	150.12	128.83
17.60	16.444	55.64	49.098	111.78	94.423	151.12	128.96
18.70	18.235	56.72	49.815	112.79	95.456	152.11	130.10
19.37	19.093	57.80	50.218	113.80	96.343	153.10	131.23
20.03	19.945	58.87	51.012	114.81	97.295	154.09	131.85
20.92	20.987	59.94	51.528	115.82	97.912	156.06	133.79
22.02	22.312	80.04	66.466	116.83	99.188	157.05	134.12
23.10	23.764	81.08	67.505	117.84	99.888	158.04	135.42
24.19	25.238	82.11	68.390	118.85	100.84	159.03	135.66
25.29	26.511	83.15	68.908	119.86	101.80	160.00	136.97
26.39	27.676	84.18	70.213	120.87	102.59	160.98	137.55
27.48	28.877	85.22	70.996	121.87	103.79	161.96	138.28
28.57	30.097	86.25	72.192	122.88	104.84	162.95	139.41
29.66	31.160	87.28	72.636	123.89	105.50	163.93	140.72
30.76	32.164	88.31	73.352	124.89	106.22	165.90	141.94
31.84	33.309	89.34	74.163	125.90	107.23	166.88	142.52
32.93	34.108	90.36	75.389	126.90	108.22	167.86	143.82
34.02	34.923	91.39	76.466	127.89	108.79	168.84	144.37
35.11	35.705	92.42	76.707	128.90	109.37	169.82	145.37
36.19	36.466	93.44	78.226	129.90	110.76	170.80	146.55
37.28	37.157	94.46	79.146	130.90	111.36	172.76	148.34

Таблица 2. (Окончание)

T, K	$C_{p,\mathrm{m}}$	T, K	$C_{p,\mathrm{m}}$	T, K	$C_{p,\mathrm{m}}$	T, K	$C_{p,\mathrm{m}}$
173.74	149.09	188.33	162.17	203.79	176.05	219.73	191.69
174.72	149.62	189.31	163.05	204.76	177.05	220.69	192.45
175.67	150.82	190.28	163.71	205.72	178.34	221.64	193.37
176.65	151.58	191.22	164.81	207.62	180.30	222.59	194.88
177.63	152.36	192.19	165.80	208.58	180.46	223.55	195.44
178.60	153.45	193.16	166.80	209.54	181.74	224.50	196.25
179.58	154.08	194.13	166.27	210.98	183.17	225.45	197.25
180.55	155.25	195.10	167.82	212.06	183.92	226.37	198.42
181.52	155.87	196.07	168.95	213.02	184.92	227.32	199.21
182.50	156.76	198.00	171.23	213.98	186.02	228.26	200.28
183.47	157.64	198.97	172.13	214.94	186.92	229.21	202.21
184.44	158.55	199.94	172.51	215.90	187.63	230.16	203.48
185.42	159.46	200.90	173.49	216.86	188.92	231.11	(206.67)*
186.39	160.08	201.87	174.35	217.82	189.51	232.05	(211.66)*
187.36	161.29	202.83	175.78	218.77	190.32		
кристалл I							
237.85	230.12	242.84	232.31	245.66	234.30	249.20	238.32
239.18	230.75	243.16	232.41	246.60	235.50	251.06	240.77
240.51	231.54	243.78	232.71	247.54	236.67	252.00	(242.96)*
241.84	232.01	244.72	233.81	248.48	237.26	252.93	(246.96)*
жидкость							
258.04	258.07	279.88	274.10	299.98	289.73	331.05	314.40
259.52	258.55	280.81	275.26	301.14	290.82	332.42	315.51
260.46	259.12	281.73	275.49	302.55	291.91	333.79	317.09
261.39	260.63	282.65	276.79	303.95	292.88	335.16	318.42
262.28	260.72	283.57	277.29	305.36	294.12	336.53	319.19
263.22	262.16	284.49	278.03	306.76	295.15	337.89	320.79
264.15	262.11	285.41	279.10	308.17	296.123	339.26	321.83
266.02	263.68	286.33	279.96	309.49	297.03	340.62	323.07
266.95	264.15	287.25	280.58	310.89	298.39	341.98	323.95
267.88	265.16	288.17	281.00	312.29	299.15	343.35	325.35
268.81	265.98	289.09	281.90	313.68	300.53	344.71	326.52
269.74	266.49	290.00	283.56	315.07	301.54	346.05	327.82
270.67	267.28	290.92	282.68	316.46	302.78	347.41	328.63
271.60	268.12	291.78	284.07	317.86	303.79	348.67	329.76
272.53	268.62	292.69	285.11	319.67	305.20	350.02	331.39
273.46	269.40	293.61	284.87	321.06	306.66	351.38	332.62
274.38	269.96	294.51	284.87	322.44	307.50	352.73	333.69
275.31	271.12	295.43	286.03	323.82	308.24	354.09	334.97
276.23	271.23	296.34	287.00	325.20	309.24	355.44	335.78
277.11	271.97	297.25	287.50	326.93	311.25	356.79	337.13
278.03	272.59	298.16	288.06	328.31	312.05		
278.96	273.60	299.07	289.39	329.68	312.93		

* В скобках приведены кажущиеся значения теплоемкости $C_{p,\mathrm{m}}$.

Стиллом и Ваттом не описан, а в работе [15], на которую они ссылаются, данное соединение не синтезировали. Поэтому выявить источники ошибок при идентификации образца вещества в [13] не представляется возможным.

Наличие элементов симметрии молекулы 1,3,5-ТМА (C_{3v}), низкая величина энтропии плавления, высокая температура тройной точки и значительный скачок теплоемкости при превращении кристалла II в кристалл I (табл. 5) позволяют предположить, что фаза I является пластической с изотропным характером переориентаций молекул. Согласно эмпирическому критерию Тиммерманса [16], пластические кристаллы имеют энтропию плавления $\Delta_{fus}S_m \leq 20$ Дж/(моль K). Процесс плавления веществ, образующих пластические кристаллы, протекает в две стадии: с размораживанием ориентационных степеней свободы в высокотемпературной пластической фазе и последующим размораживанием трансляционных степеней свободы при переходе пластического кристалла в жидкость. Согласно закону Больцмана, высокую энтропию твердофазного перехода и низкую энтропию плавления 1,3,5-ТМА (табл. 5) можно объяснить значительной ориентационной разупорядоченностью высокотемпературной кристаллической фазы I. Высокосимметричный адамантан, по-видимому, имеет меньший беспорядок в пластической фазе, так как энтропия твердофазного перехода этого соединения меньше, а температурный интервал существования пластического кристалла больше, чем у 1,3,5-ТМА (табл. 5).

Экспериментальные данные о теплоемкостях 1,3,5-ТМА обработаны степенными полиномами аналогично [6, 7]. Сглаженные значения $C_{p,m}$ (табл. 6) согласуются с экспериментальными в пределах погрешностей. Молярную теплоемкость 1,3,5-ТМА от 7.89 до 0 K экстраполировали уравнением Дебая

$$C_{p,m} = 3RD(\Theta_D/T), \qquad (2)$$

где $\Theta_D = 70.58$ K – характеристическая температура, рассчитанная по данным о теплоемкостях в интервале температур 7.89–10.95 K. Среднеквадратичное отклонение вычисленных значений $C_{p,m}$ от экспериментальных составляет 1.6%.

Термодинамические функции 1,3,5-ТМА рассчитывали интегрированием зависимостей $C_{p,m} = f(T)$ для кристаллов I, II и жидкости, а также суммированием энтальпий и энтропий твердофазного перехода и плавления (табл. 6). В табл. 7 приведены термодинамические функции $\{S^\circ_m(T) - S^\circ_m(0)\}$, $\{H^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)\}$ и $-\{G^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)\}$ в идеальном газовом состоянии при $T = 298.15$ K. При расчете функций использованы энтальпия и энтропия испарения и энтропия сжатия идеального газа, вычисленные из данных о давлении пара [17].

Таблица 3. Молярная энтальпия твердофазного перехода $\Delta_{trs}H_m$ 1,3,5-триметиладамантана (M = 178.32 г/моль, $m_{вак}$ = 2.23583 г)

T_1	T_2	ΔH	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	$\Delta_{trs}H_m$
220.326	237.144	16548	2820	620	4956	8152
220.493	240.613	18381	2788	1423	5945	8225
219.933	235.863	16092	2896	319	4690	8187
220.085	236.004	16090	2867	351	4688	8184

Обозначения: T_1 и T_2, K – начальная и конечная температуры нагревания вещества; ΔH, Дж/моль – изменение энтальпии при нагревании вещества от T_1 до T_2; ΔH_1, Дж/моль – изменение энтальпии при нагревании кристалла II от T_1 до T_{trs}, ΔH_2, Дж/моль – энтальпия нагрева кристалла I от T_{trs} до T_2; ΔH_3, Дж/моль – энтальпия нагрева пустого калориметра от T_1 до T_2; M, $m_{вак}$ – молекулярная масса и навеска вещества в вакууме. Среднее значение $\Delta_{trs}H_m$ составляет 8187 ± 30 Дж/моль.

Таблица 4. Молярная энтальпия плавления $\Delta_{fus}H_m$, 1,3,5-триметиладамантана (M = 178.32 г/моль, $m_{вак}$ = 2.23583 г)

T_1	T_2	ΔH	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	$\Delta_{fus}H_m$
249.515	258.923	7280	1449	869	2870	2092
249.957	261.398	8381	1344	1514	3497	2026
246.511	261.040	10081	2176	1420	4429	2056
246.863	261.703	10275	2093	1593	4528	2061

Обозначения: T_1 и T_2, K – начальная и конечная температуры нагревания вещества; ΔH, Дж/моль – изменение энтальпии при нагревании вещества от T_1 до T_2; ΔH_1, Дж/моль – изменение энтальпии при нагревании вещества от T_1 до T_{tp}; ΔH_2, Дж/моль – энтальпия нагрева жидкости от T_{tp} до T_2; ΔH_3, Дж/моль – энтальпия нагрева пустого калориметра от T_1 до T_2; M, $m_{вак}$ – молекулярная масса и навеска вещества в вакууме. Среднее значение $\Delta_{fus}H_m$ составляет 2059 ± 27 Дж/моль.

Таблица 5. Термодинамические характеристики твердофазного перехода и плавления 1,3,5-триметиладамантана и адамантана [2]

Свойство	Величина		Свойство	Величина
	1,3,5-ТМА	адамантан		1,3,5-ТМА
T_{trs}	234.4 ± 0.1	208.62	T_{tp}	255.61 ± 0.05
$\Delta C_p(T_{trs})$	23.96	–	$\Delta_{fus}H_m$	2.06 ± 0.03
$\Delta_{trs}H_m$	8.19 ± 0.03	3.38	$\Delta_{fus}S_m$	8.06 ± 0.11
$\Delta_{trs}S_m$	34.93 ± 0.13	16.19		
$\Delta T_{пл.ф}$	21.16	333.4 [5]		

Обозначения: T_{trs}, K; $\Delta_{trs}H_m$, кДж/моль и $\Delta C_p(T_{trs})$, $\Delta_{trs}S_m$, Дж/(моль K) – температура, энтальпия, изменение теплоемкости и энтропия перехода; $\Delta T_{пл.ф}$, K – область существования пластической фазы; T_{tp}, K, $\Delta_{fus}H_m$, кДж/моль и $\Delta_{fus}S_m$, Дж/(моль K) – температура тройной точки, энтальпия и энтропия плавления. Величины T_{trs} и T_{tp} – средние значения из четырех опытов.

Таблица 6. Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций 1,3,5-триметиладамантана

T	$C_{p,\mathrm{m}}$	$H^\circ_\mathrm{m}(T)-H^\circ_\mathrm{m}(0)$	$S^\circ_\mathrm{m}(T)-S^\circ_\mathrm{m}(0)$	$-\{G^\circ_\mathrm{m}(T)-H^\circ_\mathrm{m}(0)\}$
		кристалл II		
5	0.6901	0.000864	0.23023	0.00029
10	4.672	0.012817	1.7305	0.00449
15	12.49	0.054892	5.0333	0.02061
20	19.86	0.13640	9.6720	0.05704
25	26.09	0.25158	14.787	0.1181
30	31.52	0.39603	20.039	0.2051
35	35.64	0.56453	25.226	0.3183
40	38.68	0.75054	30.189	0.4570
45	41.97	0.95205	34.932	0.6199
50	45.33	1.1703	39.528	0.8061
60	51.84	1.6562	48.368	1.246
70	58.77	2.2086	56.870	1.772
80	66.54	2.8344	65.215	2.383
90	75.07	3.5420	73.539	3.076
100	83.99	4.3371	81.908	3.854
110	92.96	5.2222	90.338	4.715
120	101.88	6.1963	98.808	5.661
130	110.79	6.2597	107.32	7.692
140	119.60	8.4118	115.85	7.807
150	128.31	9.6514	124.40	9.009
160	136.99	10.978	132.96	10.30
170	145.72	12.391	141.52	11.67
180	154.56	13.892	150.10	13.13
190	163.56	15.483	158.70	14.67
200	172.78	17.164	167.32	16.30
210	182.22	18.939	175.98	18.02
220	191.93	20.810	184.68	19.82
230	(201.90)	22.779	193.43	21.71
234.4	(206.38)	23.677	197.30	22.57
		кристалл I		
234.4	(230.34)	31.864	232.23	22.57
240	230.95	33.154	237.67	23.89
250	239.31	35.498	247.24	26.31
255.61	(248.09)	36.864	252.64	27.71
		жидкость		
255.61	(255.77)	38.923	260.70	27.71
260	259.14	40.053	265.08	28.87
270	266.77	42.683	275.01	31.57
280	274.37	45.389	284.85	34.37
290	282.00	48.170	294.61	37.27
300	289.70	51.029	304.30	40.26
310	297.52	53.965	313.92	43.35
320	305.52	56.980	323.50	46.54
330	313.76	60.076	333.02	49.82
340	322.28	63.256	342.51	53.20
350	331.14	66.523	351.98	56.67

Обозначения: T, K – температура; $C_{p,\mathrm{m}}$, Дж/(моль K) – теплоемкость; $\{S^\circ_\mathrm{m}(T)-S^\circ_\mathrm{m}(0)\}$, Дж/(моль K) – энтропия, $\{H^\circ_\mathrm{m}(T)-H^\circ_\mathrm{m}(0)\}$, кДж/моль – энтальпия, $\{G^\circ_\mathrm{m}(T)-H^\circ_\mathrm{m}(0)\}$, кДж/моль – энергия Гиббса. В скобках приведены нормальные (невозмущенные) значения теплоемкости.

Таблица 7. Термодинамические функции 1,3,5-триметиладамантана в жидком и идеальном газовом состояниях при 298.15 K

Функция	Величина
$C_{p,m}$ (ж, 298.15 K)	288.26 ± 0.58
$\Delta_{vap}H^\circ_m$ (298.15 K)	51.74 ± 0.20
$\Delta_{vap}S^\circ_m$ (298.15 K)	173.50 ± 0.67
$R\ln[p(298.15\ K)/101325\ Па]$	−60.77
$\{S^\circ_m(298.15\ K)-S^\circ_m(0)\}$ (ж)	302.5 ± 1.5
$\{H^\circ_m(298.15\ K)-H^\circ_m(0)\}$ (ж)	50.49 ± 0.08
$\{G^\circ_m(298.15\ K)-H^\circ_m(0)\}$ (ж)	−39.7 ± 0.5
$\{S^\circ_m(298.15\ K)-S^\circ_m(0)\}$ (г)	415.2 ± 1.6
$\{H^\circ_m(298.15\ K)-H^\circ_m(0)\}$ (г)	102.2 ± 0.2
$\{G^\circ_m(298.15\ K)-H^\circ_m(0)\}$ (г)	−21.6 ± 0.5
$\Delta_f S^\circ_m$ (298.15 K) (г)	−1095.2 ± 1.6

Обозначения: $C_{p,m}$ (ж, 298.15 K), Дж/(моль K) – теплоемкость жидкости; $\Delta_{vap}H^\circ_m$ (298.15 K), кДж/моль и $\Delta_{vap}S^\circ_m$ (298.15 K), Дж/(моль K) – энтальпия и энтропия испарения; $R\ln[p(298.15\ K)$ 101325 Па], Дж/(моль K) – энтропия сжатия идеального газа; $\{S^\circ_m(298.15\ K)-S^\circ_m(0)\}$ (ж) и $\{S^\circ_m(298.15\ K-S^\circ_m(0)\}$ (г), Дж/(моль K), $\{H^\circ_m(298.15\ K) - H^\circ_m(0)\}$ (ж) и $\{H^\circ_m(298.15\ K) - H^\circ_m(0)\}$ (г), кДж/моль, $\{G^\circ_m(298.15\ K) - H^\circ_m(0)\}$ (ж) и $\{G^\circ_m(298.15\ K) - H^\circ_m(0)\}$ (г), кДж/моль – энтропии, энтальпии и свободные энергии Гиббса в жидком и идеальном газовом состояниях соответственно; $\Delta_f S^\circ_m$ (298.15) (г), Дж/(моль K) – стандартная энтропия образования газообразного 1,3,5-ТМА.

Погрешности функций рассчитывали по закону накопления случайных ошибок. На основе величины $\{S^\circ_m(298.15\ K) - S^\circ_m(0\ K)\}$ для 1,3,5-ТМА и справочных данных о стандартных энтропиях С (графит, кр.) и H_2(г) [18] рассчитана стандартная энтропия образования газообразного 1,3,5-ТМА при T = 298.15 K (табл. 7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Букалов С.С., Лейтес Л.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1989. Т. 53. С. 1715.
2. *Chang S.S., Westrum E.F.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 10. P. 1547.
3. *Bee M., Amoureux J.P.* // Mol. Phys. 1983. V. 48. № 1. P. 63.
4. *Burkhard J., Vais J., Vodicka L., Landa S.* // J. Chromatogr. 1969. V. 42. № 2. P. 208.
5. *Багрий Е.И.* Адамантаны. М.: Наука, 1989. 264 с.
6. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I.* // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. P. 623.
7. *Дружинина А.И., Варущенко Р.М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 991.
8. *Pavese F., Malishev V.M.* // Advances Cryogenic Engineering. 1994. V. 40. P. 119.
9. *Ruzicka Jr., Zabransky Z., Majer V.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. № 2. P. 405.
10. *McCullough J.P., Messerly J.F.* // U.S. Bur Mines Bull. 1961. V. 596. P. 1.
11. *McCullough J.P., Waddington G.* // Anal. Chim. Acta. 1957. V. 17. P. 80.
12. *Александров Ю.И.* Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 73–74.
13. *Steel W.V., Watt I.* // J. Chem. Thermodynamics. 1977. V. 9. P. 843.
14. *Мураховская А.С., Степанянц А.У., Багрий Е.И. и др.* // Нефтехимия. 1974. Т. 14. С. 220.
15. *Schleyer P., Nicholas R.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 182.
16. *Timmermans J.J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 18. P. 1.
17. *Пащенко Л.Л., Коршунова М.В., Варущенко Р.М., Дружинина А.И.* // Журн. физ. химии. В печати.
18. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA. Key Values for Thermodynamics. N.Y.; W.; Philadelphia; L.: Hemisphere Publishing Corporation, 1989.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 412–417

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК (546.831'261+546.882'261):541.123.2

СКРЫТЫЕ ОБЛАСТИ РАСПАДА В МОДЕЛИ СУБРЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ: СИСТЕМА ZrC–NbC

© 2000 г. С. В. Рempель, А. А. Рempель, А. И. Гусев

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

Поступила в редакцию 08.12.98 г.

В модели субрегулярных растворов проведен анализ влияния параметров взаимодействия в бинарных системах на положение скрытых твердофазных областей распада. Рассчитана равновесная фазовая диаграмма системы ZrC–NbC и показано наличие в ней области распада, появляющейся при температуре ниже 843 K. Низкотемпературный распад твердых растворов системы ZrC–NbC подтвержден экспериментально обнаружением выделений карбида ZrC на поверхности образцов с высоким содержанием карбида ниобия.

Диффузионный распад многокомпонентных твердых растворов представляет интерес в связи с практическим использованием материалов на их основе. Распад твердых растворов может благоприятно влиять на свойства материала, например, в случае дисперсионного упрочнения [1, 2] или при получении наноструктурированного состояния [3]. Однако часто нежелательный распад может приводить к потери полезных свойств материала или к изменению его свойств со временем [4]. В связи с этим при создании материалов на основе компонентов, образующих твердые растворы, очень важно знать равновесную фазовую диаграмму системы как при высоких температурах, когда равновесие достигается довольно быстро, так и при низких температурах, когда диффузионная подвижность атомов, составляющих систему, мала и полное равновесие недостижимо.

Кубические (со структурой типа *B*1) карбиды MC_y и нитриды MN_y переходных металлов IV и V групп относятся к сильно нестехиометрическим соединениям [5, 6]. Важной особенностью этих соединений является образование ими взаимных твердых растворов, как неограниченных, так и ограниченных. Структурные состояния твердых растворов замещения на основе нестехиометрических соединений очень разнообразны. Как противоположности можно назвать идеальный неупорядоченный твердый раствор и твердый раствор с дальним порядком. Достаточно часто наблюдается распад твердых растворов на несколько отличающихся по составу фаз с одной и той же кристаллической решеткой. Экспериментальное обнаружение скрытых твердофазных областей распада в псевдобинарных системах, образованных нестехиометрическими соединениями, очень сложно и трудоемко. По этой причине представляют интерес методы расчета фазовых равновесий в псевдобинарных системах с нестехиометрическими соединениями.

Для расчета фазовых диаграмм на основе нестехиометрических соединений ранее [7, 8] была предложена модель субрегулярных растворов, учитывающая зависимость энергий взаимообмена в различных фазах от состава и температуры. Применение этой модели позволило рассчитать фазовые диаграммы многих карбидных систем $M^{(1)}C_y$–$M^{(2)}C_y$ ($M^{(1)}$, $M^{(2)}$ – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) [5, 7, 8], а также оксидных и оксидно-фторидных систем MO–Na_3AlF_6 (MO – Al_2O_3, BeO, SnO_2), образованных оксидом и криолитом [9], тройной системы Ti–B–C [10].

Целью настоящей работы является анализ применения модели субрегулярных растворов для расчета скрытых областей распада в твердом состоянии.

При постоянном давлении энергию Гиббса *j*-фазы в многокомпонентной системе можно записать в виде

$$\Delta G_j(\{x_i\}, T) = \sum_i x_i \Delta G_j(x_i = 1, T) + RT\sum_i x_i \ln x_i + G_j^e(\{x_i\}, T), \quad (1)$$

где x_i – концентрация *i*-компонента в *j*-фазе, $\Delta G_j(x_i = 1, T)$ – энергии Гиббса компонентов системы, $G_j^e(\{x_i\}, T)$ – избыточная энергия Гиббса смешения *j*-фазы. Условия фазового равновесия инвариантны относительно добавления к энергии Гиббса смешения (второе и третье слагаемые в формуле (1)) любой линейной функции от состава, поэтому фазовые равновесия можно описывать соотношением энергий Гиббса смешения фаз, находящихся в равновесии.

В модели субрегулярных растворов степень отклонения системы от идеальности определяется величиной избыточной энергии Гиббса смеше-

ния $G_j^e = B_j\{x_i\}, T)\prod x_i^{(j)}$, где $B_j(\{x_i\}, T)$ – энергия взаимообмена в j-фазе, т.е. энергетический параметр, характеризующий взаимодействие компонентов в j-фазе и являющийся функцией состава и температуры. В модели регулярных растворов энергия взаимообмена B_j = const не равна нулю и является постоянной, не зависящей от температуры и состава величиной.

Рассмотрим псевдобинарную систему с концентрацией второго компонента в твердой фазе, равной x; согласно [5, 7], в системах на основе нестехиометрических соединений энергия взаимообмена $B(x_i) = B_0 + xB_1$. С учетом этого в модели субрегулярных растворов избыточная энергия Гиббса смешения в твердой фазе имеет вид $G^e = x(1-x)(B_0 + xB_1)$, а энергия Гиббса смешения твердой фазы $G(x)$ равна

$$G(x) = x(1-x)(B_0 + xB_1) + RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]. \quad (2)$$

Для теоретического анализа зависимости энергии Гиббса твердой фазы от величины параметров B_0 и B_1 более удобно использовать выражение (2) в виде

$$G^*(x) = x(1-x)(b_0 + xb_1) + T_r[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)], \quad (3)$$

где $G^*(x) = G(x)/RT^*$, $b_0 = B_0/RT^*$, $b_1 = B_1/RT^*$ и $T_r = T/T^*$ являются безразмерными величинами.

На рис. 1 показано, каким образом меняется концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения $G^*(x)$ твердой фазы при изменении температуры и фиксированных значениях параметров b_0 и b_1. При достаточно высокой температуре ($T_r > 0.6$) кривая энергии Гиббса имеет один минимум, что соответствует однофазному состоянию псевдобинарной системы, т.е. неограниченной взаимной растворимости компонентов. Появление на кривой $G^*(x)$ при $T_r < 0.6$ второго минимума означает, что в этой области температур происходит распад гомогенного твердого раствора на две отличающиеся по составу фазы. Как видно из рис. 1, в модели субрегулярных растворов ($b_1 \neq 0$) зависимости $G^*(x)$ асимметричны, тогда как в приближении регулярных растворов ($b_1 \equiv 0$) кривые $G^*(x)$ симметричны относительно $x = 0.5$. Заметим, что симметричность зависимостей энергии Гиббса смешения $G^*(x)$ обусловливает и симметричность границ области распада на фазовой диаграмме, что далеко от реальности и указывает на ограниченную применимость регулярного приближения.

В общем случае условия равновесия фаз 1 и 2, на которые распадается твердый раствор, определяются известной системой уравнений

$$\partial G_1(x)/\partial x = 0, \quad \partial G_2(x)/\partial x = 0. \quad (4)$$

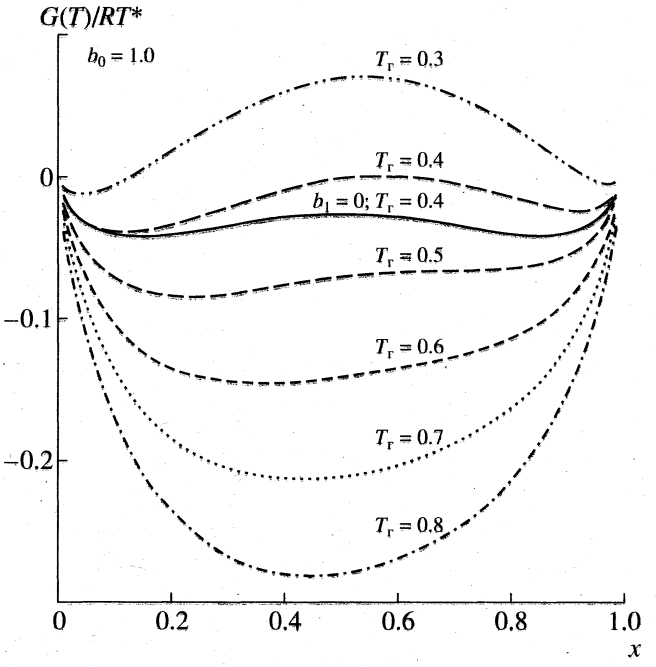


Рис. 1. Изотермы энергии Гиббса смешения $G^*(x) = G(x)/RT^*$ бинарной системы в модели субрегулярных растворов при фиксированных значениях параметров $b_0 = 1$ и $b_1 = 0.2$, построенные для температур $T_r = T/T^*$ от 0.3 до 0.8. Для сравнения сплошной линией показана зависимость $G^*(x)$, рассчитанная при $T_r = 0.4$ в приближении регулярных растворов ($b_1 \equiv 0$).

После стандартных преобразований системы (4) условия равновесия можно записать следующим образом:

$$RT\ln(1-x_1) + x_1^2(B_0 + x_1B_1) - x_1^2(1-x_1)B_1 = RT\ln(1-x_2) + x_2^2(B_0 + x_2B_1) - x_2^2(1-x_2)B_1, \quad (5)$$

$$RT\ln x_1 + (1-x_1)^2(B_0 + x_1B_1) + x_1(1-x_1)^2B_1 = RT\ln x_2 + (1-x_2)^2(B_0 + x_2B_1) + x_2(1-x_2)^2B_1, \quad (6)$$

где x_1 и x_2 – содержание второго компонента в фазах 1 и 2, на которые распадается твердый раствор. Решение системы уравнений (5) и (6) дает положение границ области распада. Результаты модельного расчета при различных соотношениях параметров b_0 и b_1 показывают, что границы областей распада асимметричны, причем вершина купола распада смещена влево или вправо в зависимости от соотношения между параметрами b_0 и b_1 (рис. 2): $x_{max} < 0.5$, если $b_0/b_1 < 0$, и $x_{max} > 0.5$, если $b_0/b_1 > 0$ (x_{max} – состав твердого раствора, соответствующий вершине купола распада).

Условиями критической смешиваемости являются равенства нулю второй и третьей производных энергии Гиббса смешения по составу

$$\partial G^2(x)/\partial x^2 = 0, \quad \partial G^3(x)/\partial x^3 = 0, \quad (7)$$

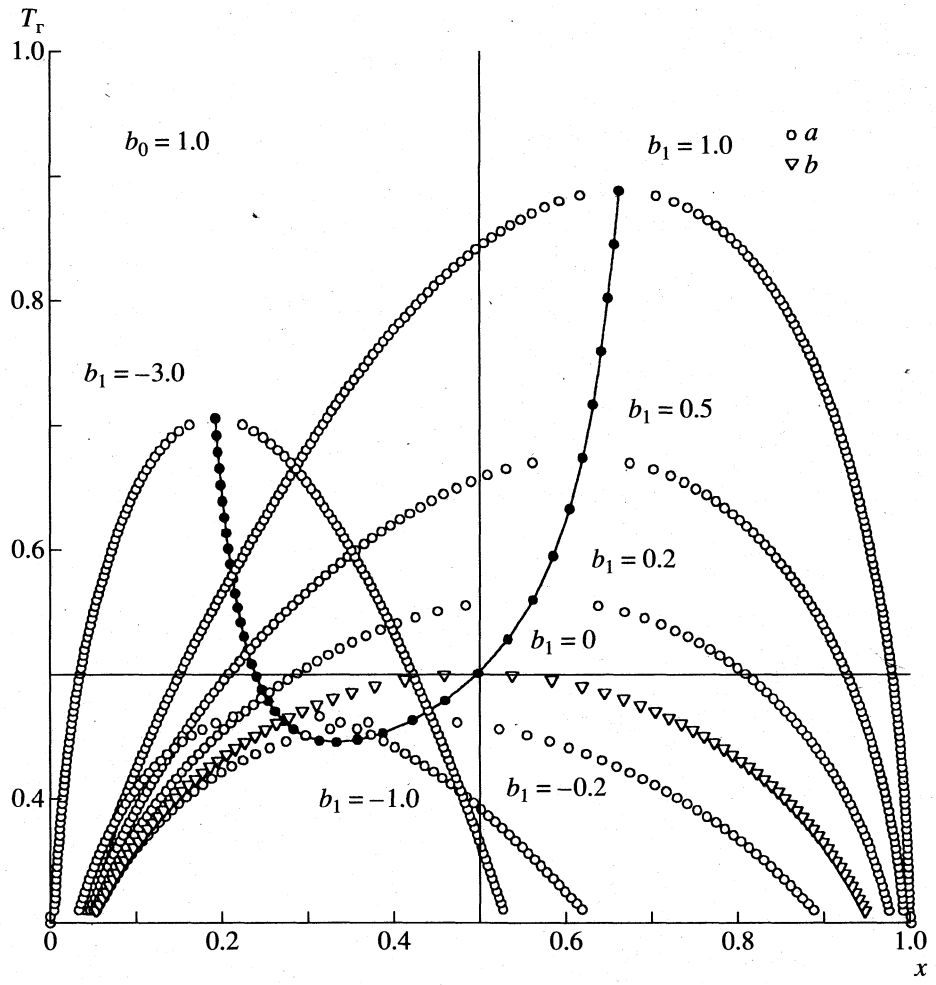


Рис. 2. Положение областей распада на фазовой диаграмме бинарной системы при $b_0 = 1$ и различных значениях параметра b_1; *а* – смещение положения вершины купола распада при изменения отношения b_0/b_1 от –1/3 до +1 (или при $-3 \le b_1 \le 1$ и $b_0 = 1$); для сравнения показаны границы области распада, рассчитанные в регулярном приближении (*б*) при $b_0 = 1$ и $b_1 \equiv 0$ (или при $b_0/b_1 \equiv \infty$).

откуда можно найти максимальную температуру распада твердого раствора, т.е. температуру несмешиваемости T^{max}_{decomp}, выше которой компоненты образуют неограниченные твердые растворы, а ниже которой появляется область несмешиваемости. Эти же уравнения позволяют определить состав твердого раствора x_{max}, соответствующий вершине купола распада. Решая систему уравнений (7) с учетом формулы (2), получим

$$T^{max}_{decomp} = 6B_1 x^2_{max}(1 - x_{max})^2/[(2x_{max} - 1)R], \quad (8)$$

$$x_{max} = (1/9)\{4 - (B_0/B_1) \pm \pm [7 + (B_0/B_1) + (B_0/B_1)^2]^{1/2}\}. \quad (9)$$

Физический смысл имеют те решения уравнений (8) и (9), для которых $T^{max}_{decomp} \ge 0$ и $1 \ge x_{max} \ge 0$.

Из анализа уравнений (8) и (9) следует, что

$$T^{max}_{decomp} \ge 0 \text{ при } \begin{cases} 0 \le x_{max} < 0.5, \ B_1 < 0 \text{ и} \\ x_{max} = (1/9)\{[4 - (B_0/B_1)] - \\ -[7 + (B_0/B_1) + (B_0/B_1)^2]^{1/2})\}, \\ 0.5 < x_{max} \le 1.0, \ B_1 > 0 \text{ и} \\ x_{max} = (1/9)\{[4 - (B_0/B_1)] + \\ +[7 + (B_0/B_1) + (B_0/B_1)^2]^{1/2})\}. \end{cases} \quad (10)$$

Анализ уравнения (9) показывает, что предельные значения x_{max}, равные 1 и 0, достигаются при $B_0/B_1 = -2$ и $B_0/B_1 = 1$ соответственно (заметим, что $B_0/B_1 \equiv b_0/b_1$). Предельным значениям $x_{max} = 0$ (при $B_1 < 0$) и $x_{max} = 1$ (при $B_1 > 0$) соответствует $T^{max}_{decomp} \equiv 0$, т.е. вырождение области распада. При

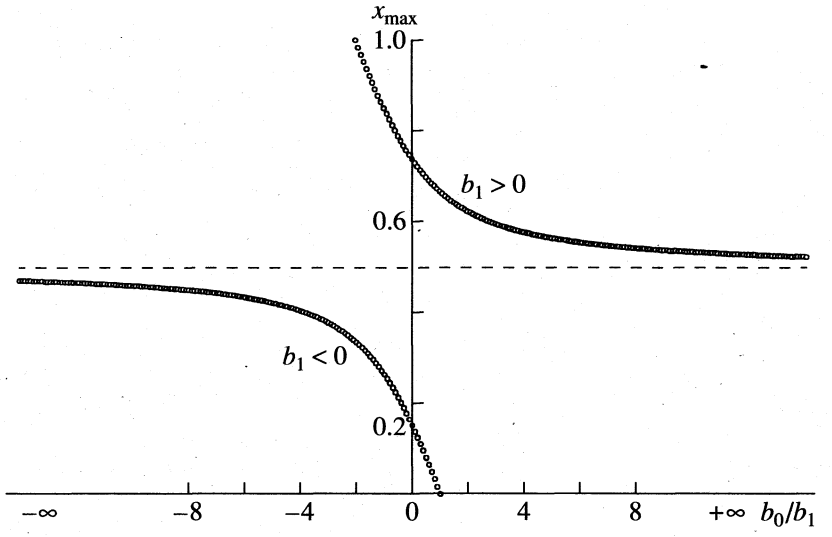


Рис. 3. Зависимость x_{max} (состав твердого раствора, соответствующий вершине купола распада) от отношения параметров $b_0/b_1 \equiv B_0/B_1$: верхняя ветвь соответствует положительному ($b_1 > 0$), а нижняя ветвь – отрицательному ($b_1 < 0$) значению параметра b_1.

$B_0/B_1 \longrightarrow \pm\infty$ величина x_{max} асимптотически стремится к 0.5 (рис. 3). Легко понять, что $B_0/B_1 \longrightarrow \pm\infty$ реализуется, если в пределе $B_1 = 0$, что эквивалентно регулярному приближению, для которого $x_{max} \equiv 0.5$. Таким образом, приближение регулярных растворов является частным случаем модели субрегулярных растворов, когда $B_1 = 0$.

Зависимость максимальной температуры распада твердого раствора $T_г^{max} = T_{decomp}^{max}/T^*$ от x_{max} показана на рис. 4. Эту зависимость можно разделить на три области. Левая область соответствует отрицательным значениям параметров $b_0 < 0$, $b_1 < 0$ и $b_0/b_1 > 0$ (на рис. 4 левая ветвь построена при $b_0 = -1$ и b_1, меняющемся от -7 до -1). При $b_0 < 0$, $b_1 < 0$ и $b_0/b_1 > 0$ величина x_{max} меняется в интервале от 0 до $(4 - \sqrt{7})/9 \approx 0.150$. Значение $x_{max} = 0.150$ асимптотически достигается при $b_0/b_1 \longrightarrow 0$, т.е. при $b_0 = 0$. Средняя ветвь зависимости $T_г^{max}$ от x_{max} соответствует положительным значениям параметра $b_0 > 0$, тогда как параметр b_1 может быть как положительным, так и отрицательным (на рис. 4 эта ветвь построена при $b_0 = 1$ и b_1, меняющемся от -3 до $+3$). Анализ показывает, что при $b_0 = \text{const} > 0$ и прочих равных условиях наименьшее значение $T_{decomp}^{max} = -8B_1/9R \equiv 4B_0/9R$ достигается, когда $B_1 < 0$ и $B_0/B_1 \equiv b_0/b_1 = -2$, чему соответствует $x_{max} = 1/3$. Для средней ветви $(4 - \sqrt{7})/9 < x_{max} < (4 + \sqrt{7})/9$; крайние значения x_{max}, равные 0.150 и $(4 + \sqrt{7})/9 \approx 0.738$, асимптотически достигаются, когда $b_0 = 0$ и $b_1 < 0$ или когда $b_0 = 0$ и $b_1 > 0$. Наконец, правая ветвь зависимости $T_г^{max}$ от x_{max} соответствует отрицательным значениям параметра $b_0 < 0$ и положительным значениям параметра

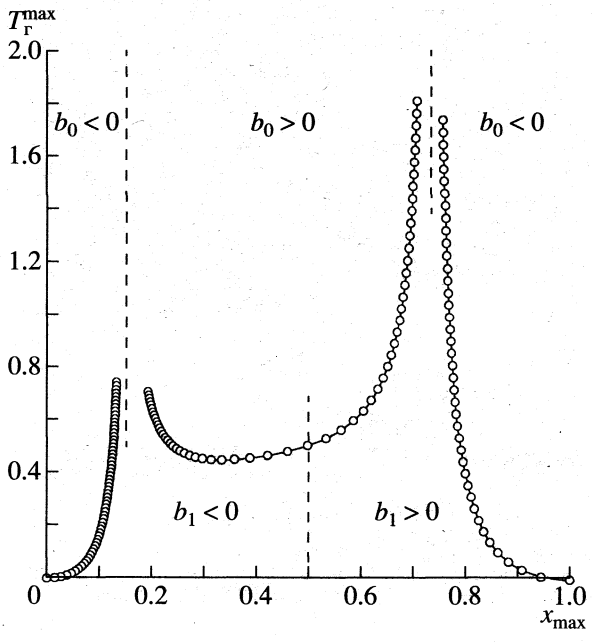


Рис. 4. Зависимость максимальной температуры распада твердого раствора $T_г^{max} = T_{decomp}^{max}/T^*$ от x_{max}: левая ветвь соответствует $b_0 < 0$ и $b_1 < 0$, $0 \le x_{max} < 0.150$; средняя ветвь соответствует положительным значениям $b_0 > 0$, параметр b_1 может принимать любые положительные и отрицательные значения, $0.150 < x_{max} < 0.738$; правая ветвь соответствует $b_0 < 0$ и $b_1 > 0$, $0.738 < x_{max} \le 1$.

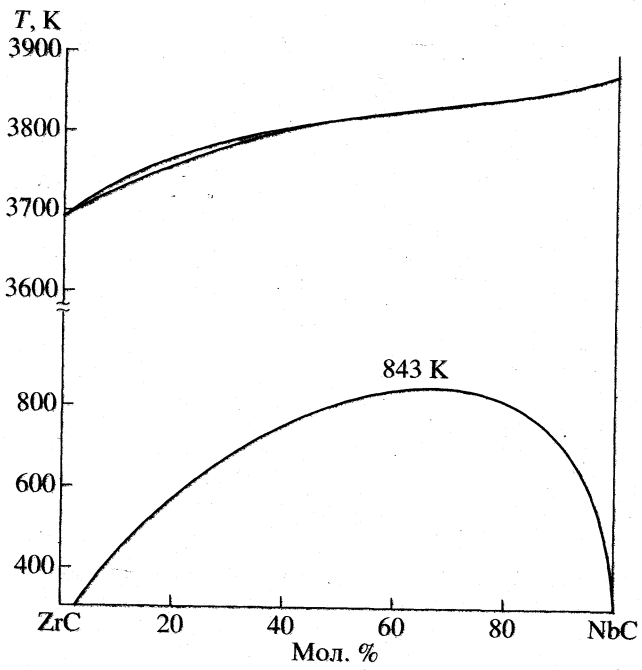


Рис. 5. Фазовая диаграмма псевдобинарной карбидной системы ZrC–NbC с областью распада (x_{max} = 0.670, T^{max}_{decomp} = 843 K) в твердом состоянии.

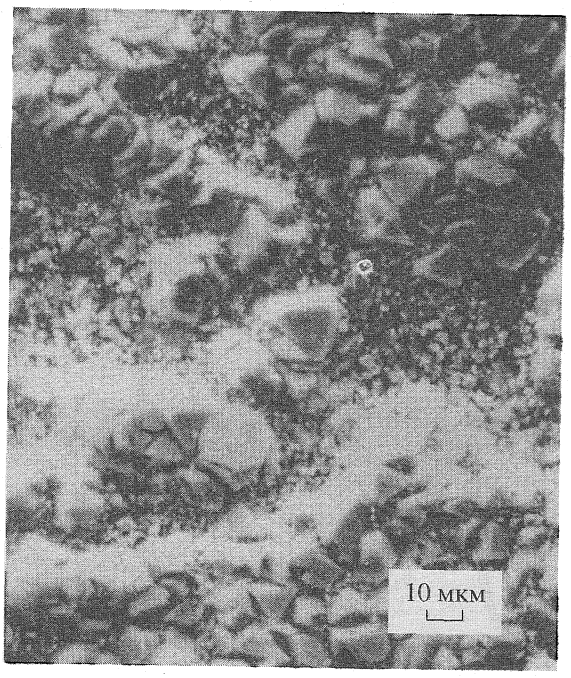


Рис. 6. Микрофотография поверхности образца карбида ниобия с выделениями монокристаллических зерен карбида циркония размером от 2 до 10 мкм.

$b_1 > 0$, т.е. $b_0/b_1 < 0$ (на рис. 4 правая ветвь построена при $b_0 = -1$ и b_1, меняющемся от 4.5 до 0.5).

Рассмотрим в качестве примера рассчитанную в модели субрегулярных растворов фазовую диаграмму псевдобинарной карбидной системы ZrC–NbC. Экспериментальная фазовая диаграмма этой системы отсутствует. Для расчета были использованы энергии взаимообмена в жидкой и твердой фазе, равные $B_{liq} = B_0^{liq} + xB_1^{liq}$ и $B_{sol} = B_0^{sol} + xB_1^{sol}$, где $B_0^{liq} = 9.632 - 0.277 \times 10^{-3}T + 7.139 \times 10^{-9}T^2$, $B_1^{liq} = -1.337 + 0.058 \times 10^{-3}T - 1.794 \times 10^{-9}T^2$, $B_0^{sol} = 9.325 - 1.997 \times 10^{-3}T^2 + 19.67 \times 10^{-9}T^2$, $B_1^{sol} = 8.834 - 0.876 \times 10^{-3}T + 14.13 \times 10^{-9}T^2$ кДж/моль. Расчет показал, что при $T > 850$ K стехиометрические карбиды циркония и ниобия образуют непрерывный ряд твердых растворов, однако при меньшей температуре в этой системе существует скрытая область распада в твердом состоянии (рис. 5). Асимметричность области распада и смещение ее вершины (x_{max} = 0.670) в сторону карбида NbC означают, что при $T < 840$ K растворимость ZrC в карбиде ниобия в несколько раз меньше, чем растворимость NbC в карбиде ZrC.

Для экспериментального подтверждения наличия областей распада твердых растворов был исследован разбавленный твердый раствор карбида циркония в карбиде ниобия $(ZrC)_{0.05}(NbC)_{0.95}$. После отжига при температуре 2300 K в вакууме (10^{-3} Па) образец был медленно охлажден со скоростью 100 K/час до комнатной температуры. Диффузионные процессы на поверхности твердого тела идут гораздо интенсивнее, чем внутри, поэтому детально исследовалась поверхность отожженного образца. На рис. 6 представлена микрофотография участка поверхности, на которой видны хорошо ограненные выделения фазы, богатой карбидом циркония. Размер выделений составляет 2–10 мкм (отдельные зерна до 20 мкм), в то время как основная фаза, богатая карбидом ниобия, имеет зерна с размером меньше 1 мкм. Выделения "циркониевой" фазы являются монокристаллическими, об этом можно судить по форме выделившихся частиц – видна резкая окантовка трехгранников и шестигранников, характерная для кристаллов с кубической фазой. Интересно, что сегрегацию атомов циркония на поверхности аналогичной металлической системы Zr–Nb, не содержащей углерода, наблюдали в работе [11].

Подтверждением микроскопических данных служат рентгенографические исследования той же самой поверхности отожженного образца. Согласно этим результатам после отжига наряду с линиями основной "ниобиевой" фазы появляются линии другой фазы со структурой $B1$, имеющей период кубической решетки a_{B1} = 0.469 нм [5], что соответствует стехиометрическому карбиду циркония.

Аналогичные микроскопические и рентгенографические исследования внутренней части образца не обнаружили распада твердого раствора. Это позволяет сделать некоторые выводы о механизме распада в системе ZrC–NbC.

Известны два механизма диффузионного распада твердых растворов [12]. Первый механизм заключается в спинодальнем распаде, который происходит во всем объеме раствора без образования зародышей новой фазы и при непрерывном (без скачка) уменьшении энергии Гиббса системы. Второй механизм – флуктуационное зарождение фаз и последующий их рост. Тот факт, что выпадение фазы в системе ZrC–NbC наблюдается не внутри объема, а на поверхности образца, свидетельствует в пользу второго механизма распада. Первый механизм распада не реализуется в этой системе, по-видимому, вследствие низкой температуры распада, при которой диффузионная подвижность атомов внутри кристалла слишком мала для того, чтобы "ниобиевая" и "циркониевая" фазы разделились в пространстве. На поверхности же кристалла диффузионная подвижность атомов достаточно велика, кроме того, положительную роль играет поверхностное натяжение [12], поэтому процесс образования "циркониевой" фазы становится возможным даже при низкой температуре.

Таким образом, в данной работе проанализировано положение области распада в зависимости от соотношения параметров B_0 и B_1 модели субрегулярных растворов. В приближении субрегулярных растворов рассчитана фазовая диаграмма системы ZrC–NbC и показано, что в ней при температуре ниже 850 K существует скрытая область распада. Результаты расчета подтверждены экспериментальными данными по выделению "циркониевой" фазы на поверхности разбавленного твердого раствора карбида циркония в карбиде ниобия $(ZrC)_{0.05}(NbC)_{0.95}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32856а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Панин В.Е., Дударев Е.Ф., Бушнев Л.С.* Структура и механические свойства твердых растворов замещения. М.: Металлургия, 1971. 205 с.
2. *Гриднев В.Н., Кушнарева Н.П., Климов В.В.* // Металлофизика. 1987. Т. 9. № 3. С. 39.
3. *Андриевский Р.А.* // Успехи химии. 1994. Т. 65. № 5. С. 431.
4. *Васильев А.Д., Драчинский А.С., Любчик А.М. и др.* // Физика металлов и металловедение. 1982. Т. 53. № 3. С. 565.
5. *Гусев А.И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
6. *Gusev A.I., Rempel A.A.* // Phys. Stat. Sol. A. 1997. V. 163. № 2. P. 273.
7. *Гусев А.И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 7. С. 1132.
8. *Gusev A.I.* // Grundlageforschung, Herstellung und Eigenschaften von pulvermetallurgische Werkstoffen / VIII Internationale Pulvermetallurgische Tagugng. Dresden, 24–26 September 1985. Dresden, DDR: Zentralinstitut Festkörperphysik und Werkstofforschung, 1985. B.3: Vortrage. S. 169–179.
9. *Милова Г.Д., Гусев А.И.* // Расплавы. 1991. № 5. С. 79.
10. *Gusev A.I.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 133. № 1. P. 205.
11. *Бурибаев И., Талипов Н., Нурманов Н.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2340.
12. *Слезов В.В., Сагалович В.В.* // УФН. 1987. Т. 151. № 1. С. 67.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 418–421

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135.2.+541.013.036

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В СИСТЕМАХ АРГОН–ЭЛЕКТРОЛИТ–ВОДА

© 2000 г. В. Г. Баделин, В. К. Абросимов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 17.12.98 г.

Из данных по растворимости аргона (A1) в растворах LiCl, NaCl, RbCl, CsCl, KBr, CsBr, NaI, KI (A2) в H_2O природного изотопного состава и в тяжелой воде D_2O с содержанием дейтерия 99.8 ат. % при 283.15, 293.15, 303.15 и 318.15 K рассчитаны термодинамические параметры парных взаимодействий A1–A2. Показано, что взаимодействие гидратированных атомов аргона и ионов характеризуется взаимным отталкиванием. Из анализа изотопных эффектов в коэффициентах парного взаимодействия сделан вывод, что снижение солевого (высаливающего) эффекта электролита с ростом радиуса иона связано с большей лабильностью структуры воды, разрушенной отрицательно гидратированными ионами по сравнению со структурой водного окружения положительно гидратированных ионов.

Определение влияния природы компонентов сложных систем на их взаимную растворимость имеет фундаментальный и прикладной интерес и до настоящего времени остается актуальной проблемой физической химии растворов. Термодинамические характеристики таких растворов необходимы для выяснения роли межчастичных взаимодействий в солевых эффектах растворимости, а также для предсказания зависимости различных равновесных свойств жидких систем от температуры и давления.

Изучение солевых эффектов в растворимости благородных газов имеет самостоятельное значение, поскольку является средством исследования структурного состояния воды и водных растворов [1–4]. В этой связи особый интерес представляет применение метода изотопного замещения [5].

Данная работа является частью продолжающихся исследований термодинамики межчастичных взаимодействий в растворах неполярных газов [4]. В ней на основании ранее полученных экспериментальных данных по растворимости аргона в растворах ряда 1–1-электролитов в обычной и тяжелой водах при различных температурах [2, 6] проведена оценка термодинамических параметров взаимодействий между компонентами тройной системы аргон–электролит–вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для расчета термодинамических параметров взаимодействия использовали данные по растворимости аргона (далее A1) в растворах 1–1-электролитов (A2) LiCl, NaCl, RbCl, CsCl, KBr, CsBr, NaI, KI в воде H_2O (L_H) природного изотопного состава и в тяжелой воде D_2O (L_D) с содержанием дейтерия 99.8 ат. %. Растворимость измерена волюмоманометрическим методом при 283.15, 293.15, 303.15 и 318.15 K в интервале концентраций электролита 0–2.5 ед. $c^*_{sm,\,A2}$ с погрешностью 0.3–0.6% (c^*_{sm} – сольвомоляльность)[1]. Давление газообразного аргона всегда составляло 0.1 МПа. Подробно микрогазометрическая установка и методика эксперимента описаны в [7]. Зависимость растворимости газа $c_{sm,\,A1}$ от концентрации электролита аппроксимировалась моделью

$$\ln c_{sm,\,A1} - \ln c^*_{sm,\,A1} = \sum_{i=1}^{n} a_i c^i_{sm,\,A2}, \qquad (1)$$

где $c^*_{sm,\,A1}$ – растворимость аргона в "чистых" L_H или L_D.

Регрессионный анализ показал, что в изученном диапазоне $c_{sm,\,A2}$ концентрационная зависимость адекватно восстанавливается при $n = 2$ со среднеквадратичной погрешностью аппроксимации $\sigma_{0.95} \le 0.002$. Коэффициенты уравнения (1) приведены в [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение растворимости одного из компонентов (A1) в тройной системе при изменении концентрации (A2) другого компонента в дифференциальной форме выражается как [8]

$$k_S = (\partial \ln c_{A1}/\partial c_{A2})_{\mu_{A1}}, \qquad (2)$$

[1] Сольвомоляльность – безразмерный параметр состава раствора, концентрация i-того компонента – растворенного вещества, рассчитываемая по формуле $c_{sm,\,Ai} = (n_i/n_L) \times 55.5084$, в которой n_i и n_L – количества растворенного вещества и вещества растворителя [5].

где k_S – коэффициент Сеченова или коэффициент солевого эффекта.

Если рассматривать процесс переноса одного моля A1 из стандартного раствора в чистом L в стандартный относительно состояния A1 раствор [L + A2], то (2) запишется в виде

$$k_S^{\varnothing} = \lim_{(c_{A1} \to c_{A1} = 1, \text{ гип})} (\partial c_{A1}/\partial c_{A2})_{\mu^{\circ}_{A1}}. \qquad (3)$$

Здесь $k_S^{\varnothing}$ – стандартный коэффициент Сеченова.

Стандартное изменение энергии Гиббса в рассматриваемом процессе переноса равно

$$\Delta_{tr}G^{\varnothing}(A1, L \longrightarrow L + A2) = \\ = RT\ln(c_{A1}/c^*_{A1}) = -RTk_S^{\varnothing}c_{A2}. \qquad (4)$$

Для расчета величин $k_S^{\varnothing}$ и $\Delta_{tr}G^{\varnothing}$ имеет принципиальное значение выбор способа выражения концентрации. Возможности и последствия применения различных концентрационных шкал в термодинамике растворов подробно обсуждались в [5]. Было показано, что для расчета функций переноса целесообразно использовать шкалу сольвомоляльности. В приведенной выше формуле для расчета c_{sm} множитель 55.5084, численно равный количеству вещества H_2O в 1 кг воды, введен в качестве нормирующего, в результате чего для водных растворов c_{sm} и c_m (моляльность) совпадают по величине и общепринятые условия стандартизации сохраняются. Вместе с тем использование шкалы c_{sm} позволяет сравнивать термодинамические функции растворения и сольватации в различных растворителях при постоянном соотношении числа частиц растворенного вещества и растворителя.

Согласно теории Майера–МакМиллана, изменение энергии Гиббса при переносе $n_1 = c_{sm, A1}$ молей неэлектролита из чистого растворителя (n_L = = 55.5084) в раствор, содержащий $n_2 = c_{sm, A2}$ молей электролита можно выразить в виде вириального разложения в ряд по степеням $c_{sm, A2}$ [9]:

$$\Delta_{tr}G(A1, L \longrightarrow L + A2) = \\ = 2\nu g_{A1A2}c_{sm, A2} + 6\nu g_{A1A1A2}c^2_{sm, A1}c_{sm, A2} + \\ + 3\nu g_{A1A2A2}c_{sm, A1}c^2_{sm, A2} + \ldots. \qquad (5)$$

Здесь ν – число ионов, образующих молекулу электролита. Перекрестные члены вириального ряда g_{A1A2}, g_{A1A1A2}, g_{A1A2A2} являются параметрами парных и тройных взаимодействий растворенное вещество–растворенное вещество, и они отражают появление новых источников неидеальности при образовании тройной системы, в том числе они содержат информацию об изменении взаимодействий растворенное вещество–растворитель, а также растворитель–растворитель.

Численные значения параметров g_{A1A2} (Дж/моль) при 298.15 K

Раствор	D_2O	H_2O	Раствор	D_2O	H_2O
LiCl	136 ± 15	127 ± 13	KBr	164 ± 16	164 ± 15
NaCl	198 ± 24	182 ± 22	CsBr	139 ± 12	133 ± 13
RbCl	164 ± 17	158 ± 16	NaI	176 ± 17	161 ± 15
CsCl	148 ± 13	139 ± 14	KI	151 ± 14	148 ± 15

Для стандартного состояния высшие члены разложения (5) стремятся к нулю. Поэтому

$$\Delta_{tr}G^{\varnothing} = 2\nu g_{A1A2}c_{sm, A2}. \qquad (6)$$

Из уравнений (4), (6) и (1) можно записать

$$g_{A1A2} = -RTk_S^{\varnothing}/2\nu = -RTa_1/2\nu. \qquad (7)$$

Параметры g_{A1A2} для систем [MX–Ar–$H_2O(D_2O)$], рассчитанные по уравнению (7) с использованием данных [3], подвергались дополнительной математической обработке с целью их сглаживания и согласования. Критерием согласования служило соблюдение постоянства разностей значений g_{A1A2} в рядах солей с однотипным противоионом и их аддитивности. Рассчитанные и сглаженные значения g_{A1A2} приведены на рис. 1 в зависимости от температуры. В таблице приведены численные значения g_{A1A2} при 298.15 K.

Из этих данных видно, что величины g_{A1A2} положительны во всем исследованном диапазоне температур, что указывает на общее преобладание взаимного отталкивания между гидратированными атомами аргона и ионами. С ростом температуры и при увеличении радиуса иона значения g_{A1A2} уменьшаются. В тяжелой воде отмеченные тенденции проявляются более резко. Причем замена $H_2O \longrightarrow D_2O$ приводит к увеличению g_{A1A2}, т.е. в тяжелой воде высаливающее действие солей усиливается. Однако в случае электролитов K^+–Br^-, K^+–I^- и Cs^+–Br^- при высоких температурах происходит смена знака изотопного эффекта в g_{A1A2}. Величины g_{A1A2} для хлорида лития имеют аномально низкие значения. Возможные причины этого явления подробно обсуждены в [3] и дополнительно будут рассмотрены в конце этой статьи.

Параметры f_{A1A2} ($f = g, h, s$) представляют вклады в соответствующие термодинамические функции F, которые связаны со сближением сольватированных молекул A1 и A2 от бесконечно большого расстояния до некоторого критического и отражают возникающие при этом различного рода взаимодействия. Большинство электростатических теорий солевого эффекта учитывают вклады от взаимодействий заряд–диполь (для рассматриваемых систем эти взаимодействия не реа-

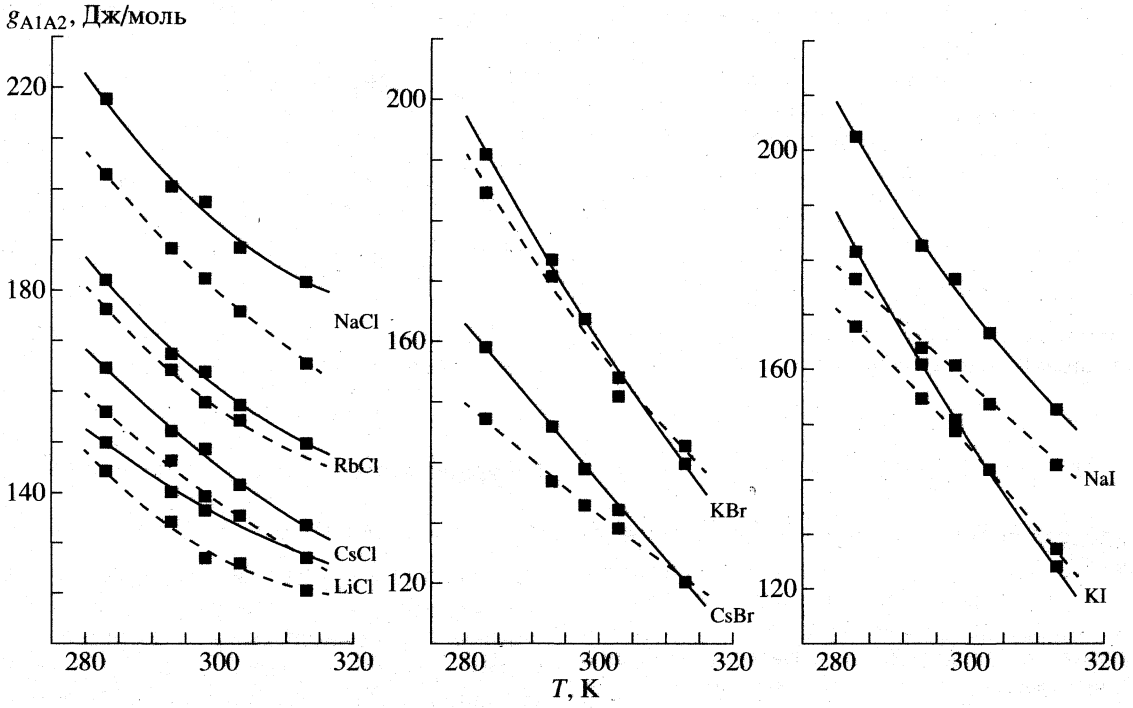


Рис. 1. Зависимости параметров парного взаимодействия g_{A1A2} от температуры: сплошная линия – растворитель D_2O, штриховая – растворитель H_2O; вертикальный размер точки отвечает величине погрешности.

лизуются), поляризации и дисперсионных сил [10]. Эти теории достаточно хорошо объясняют влияние на g_{A1A2} и k_S заряда и размера ионов, поляризуемости неэлектролита. Однако из этих теорий не следует возникновение изотопного эффекта растворителя и они не объясняют наблюдаемых на опыте значительных температурных изменений приведенных выше термодинамических параметров солевого эффекта.

Существенный прогресс в качественной трактовке солевых эффектов был достигнут при использовании структурно-ориентированной интерпретации [3, 4, 11, 12], базирующейся на концепциях структурного всаливания – высаливания и *косфер* Герни [13].

Молекулы аргона гидратируются по гидрофобному механизму и это приводит к стабилизации структуры воды, причем чем более упорядочена исходная структура растворителя, тем заметнее эффект стабилизации. Для однозарядных ионов характерна гидрофильная гидратации, связанная с переориентацией молекул воды в поле ионов. При этом структура воды в ближайшем окружении ионов с отрицательной гидратацией становится более разрушенной, а около ионов с положительной гидратацией – более плотноупакованной, что тоже следует рассматривать как эффект разупорядочивания по отношению к исходной структуре. Появление областей разрушенной структуры ослабляет гидрофобную гидратацию молекул аргона, и проявление их стабилизирующего действия в этой ситуации сопряжено с дополнительными затратами энергии. Поэтому положительный знак вкладов g_{A1A2} может быть связан с изменением взаимодействий растворитель–растворитель под влиянием электролита, в результате которого возникает эффект "выталкивания" аргона из раствора. Аналогичный вывод следует из результатов работ [9, 12], в которых показано, что перекрывание *косфер* гидратации гидрофобных и гидрофильных частиц приводит к отрицательному солевому эффекту (высаливание).

Замена обычной воды на более структурированную тяжелую усиливает как положительную, так и отрицательную гидратацию ионов [5]. По этой причине солевые эффекты в D_2O возрастают. Из приведенных на рис. 1 данных мы видим, что величины g_{A1A2} в D_2O более положительны. Отрицательный изотопный эффект в g_{A1A2} для KBr, CsBr и KI при высоких температурах связан, вероятно, с более высоким темпом разрушения структуры тяжелой воды под влиянием растущей температуры.

Рассматривая влияние природы ионов на величины g_{A1A2}, необходимо иметь в виду, что структуроразрушающие эффекты ионов с отрицательной и положительной гидратацией по результату существенно различаются. Вполне разумно предположить, что атомам аргона относительно легче стабилизировать более лабильную структуру воды, разрушенную отрицательно гидратирован-

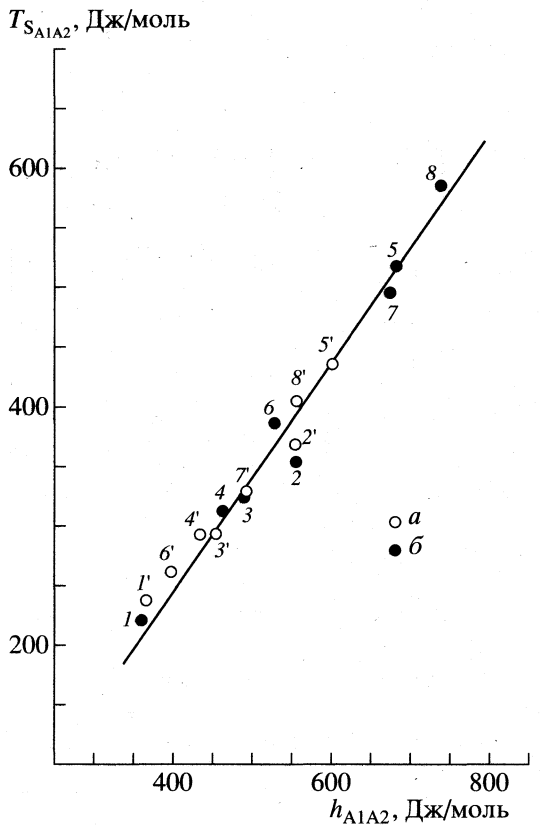


Рис. 2. Корреляция между величинами h_{A1A2} и $T_{S_{A1A2}}$ при 298.15 K в растворах в H_2O (*а*) и D_2O (*б*): *1*, *1'* – LiCl, *2*, *2'* – NaCl, *3*, *3'* – RbCl, *4*, *4'* – CsCl, *5*, *5'* – KBr, *6*, *6'* – CsBr, *7*, *7'* – NaI, *8*, *8'* – KI.

ными ионами, чем переориентировать молекулы воды из гидратных оболочек положительно гидратированных ионов. Этим, по нашему мнению, можно объяснить снижение солевого эффекта и уменьшение g_{A1A2} в рядах Na^+–Cs^+ и Cl^-–I^-. Аномально низкие значения для LiCl, вероятно, связаны с тем, что согласно данным [14], сильная поляризация молекул H_2O ионами Li^+ приводит к усилению Н-связей между молекулами воды в области дальней гидратации, что и приводит к развитию зон упорядоченного расположения молекул растворителя, т.е. стабилизации структуры.

Аппроксимировав зависимости g_{A1A2} от T эмпирическим уравнением

$$g_{A1A2} = \sum_{J=0}^{n} b_j (T - 298)^j,$$

мы рассчитали энтальпийные h_{A1A2} и энтропийные $T_{S_{A1A2}}$ коэффициенты парного взаимодействия при 298.15 K. Взаимосвязь h_{A1A1} и $T_{S_{A1A2}}$ выражается корреляционным уравнением

$$T_{S_{A1A2}} = (127 \pm 17) + (1.08 \pm 0.05) h_{A1A2}$$

(коэффициент корреляции $R = 0.998$) и иллюстрируется рис. 2, из которого видно, что взаимодействие аргон–электролит сопровождается положительным энтропийным вкладом. Можно предположить, что положительный знак параметра $T_{S_{A1A2}}$ отражает увеличение доли более разрушенной, чем в объеме, структуры воды за счет перекрывания разнородных по природе гидратных сфер аргона и ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лященко А.К., Борина А.Ф.* // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 12. С. 978.
2. *Абросимов В.К., Баделин В.Г., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химии и хим. технология. 1976. Т. 19. С. 1381.
3. *Абросимов В.К., Баделин В.Г., Крестов Г.А.* // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 4. С. 131.
4. *Абросимов В.К., Чумакова Р.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 994.
5. *Абросимов В.К., Крестов Г.А., Виноградов В.И. и др.* // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 246 с.
6. *Абросимов В.К., Баделин В.Г., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. С. 1864.
7. *Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н. и др.* Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия. М.: Наука, 1997. 351 с.
8. *Masterton W.L., Lee T.P.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1776.
9. *Desnoyers J.E.* // Pure App. Chem. 1982. V. 54. P. 1469.
10. *Сергеева В.Ф.* // Успехи химии. 1965. Т. 34. С. 309.
11. *Perron G., Joly D., Desnoyers J.E. et al.* // Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 552.
12. *Desnoyers J.E., Jolicoeur C.* // Modern Aspects of Electrochemistry / Ed. by J.O M. Bockris, B.E. Conway eds. N.Y.: Plenum Press, 1969.
13. *Gurney R.W.* Ionic Processes in Solution. Chapt. 16. N.Y.: McGrow-Hill Book Comp., 1954.
14. *Safford G.J., Leung P.S.* Techniques of Electrochemistry / Ed. by E. Yeager, A.J. Salking eds. N.Y.: Wiley, 1973. V. 3. P. 173.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000; том 74, № 3, с. 422–427

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.141.1

РЕКОНСТРУКЦИЯ ГАМИЛЬТОНИАНОВ НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ ПО КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

© 2000 г. В. А. Бендерский*, Е. В. Ветошкин*, Х.-П. Троммсдорф**

** Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области*

*** Университет Ж. Фурье, Гренобль, Франция*

Поступила в редакцию 15.07.98 г.

Описана процедура определения констант потенциальных и кинематических связей, характеризующих гамильтониан нежесткой молекулы с единственной туннельной координатой, из квантово-химических данных о геометрии, собственных частотах и векторах нормальных колебаний в основном и переходном состояниях с применением теории изодинамических групп для классификации колебаний по симметрии.

Универсальный метод многомерной туннельной динамики, предложеннный в [1–7], основан на использовании модельных поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) достаточно общего вида, включающих одномерный потенциал для угловой туннельной координаты ϕ (в частном случае переходящей в прямолинейную координату X), совокупность связанных с ней поперечных координат малой амплитуды и их перекрестный ангармонизм, зависящий от ϕ. При сравнительно простой структуре такие ППЭ обладают требуемой точностью в области малых энергий, тогда как в классической динамике используются значительно более сложные высокоэнергетические ППЭ. Построение низкоэнергетических ППЭ с использованием изодинамических групп симметрии рассмотрено в [4].

В настоящей работе мы покажем, что параметры таких ППЭ можно найти, используя ограниченный набор квантово-химических данных о геометрии и нормальных колебаниях в основном и переходном состояниях нежестких молекул. Определение коэффициентов линейных и полусимметричных потенциальных связей рассматривалось в работе [8]. Однако результаты [8] требуют пересмотра, поскольку не удовлетворяют условиям Эккарта (независимости внутримолекулярных смещений от трансляции центра масс и вращения молекулы как целого) и не учитывают существование кинематических связей.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Стандартный квантово-химический расчет равновесной геометрии, частот и собственных векторов нормальных колебаний N-атомной нежесткой молекулы в основном и переходном состояниях определяет:

1) высоту барьера в переходном состоянии $V^{\#}$;

2) 3-векторы положения атомов $\mathbf{a}_\alpha^{\#}$ и $\mathbf{a}_\alpha^0$, $\alpha = 1, \ldots, N$ в трехмерных декартовых системах координат, различных в переходном ($\mathbf{E}^{\#}$) и основном ($\mathbf{E}^0$) состояниях;

3) $2(3N - 6)$ собственных частот и эффективных масс $(\Omega_k^{\#}, m_k^{\#})$, (Ω_k^0, m_k^0) нормальных колебаний, $k = 1, \ldots, 3N - 6$;

4) $3N \times (3N - 6)$-матрицы $\mathbf{s}^{\#}$ и $\mathbf{s}^0$, связывающие декартовы смещения $d_{\alpha i}^{\#}$, $d_{\alpha i}^0$ $(i = 1, 2, 3)$ в системах координат $\mathbf{E}^{\#}$ и $\mathbf{E}^0$ с собственными векторами Q_k^0 и $Q_k^{\#}$ в $(3N - 6)$-мерных пространствах нормальных колебаний

$$s_{k\alpha i} = \partial Q_k / \partial d_{\alpha i}, \quad \mathbf{Q}^{\#} = \mathbf{s}^{\#}\mathbf{d}^{\#}, \quad \mathbf{Q}^0 = \mathbf{s}^0\mathbf{d}^0. \qquad (1)$$

Собственные векторы $\mathbf{Q}_k$ нормированы так, что

$$Q_k^2 = 1, \quad \sum_{\alpha i} s_{k\alpha i}^2 = 1. \qquad (2)$$

Переход от системы координат $\mathbf{E}^0$ к $\mathbf{E}^{\#}$ осуществляется с помощью условий Эккарта [9]:

$$\sum_\alpha m_\alpha(\tilde{\mathbf{a}}_\alpha^0 - \mathbf{a}_\alpha^{\#}) = M\mathbf{R}^0,$$
$$\sum_\alpha m_\alpha[\mathbf{a}_\alpha^{\#} \times (\tilde{\mathbf{a}}_\alpha^0 - \mathbf{a}_\alpha^{\#})] = MU(\chi^0\theta^0\varphi^0)\mathbf{E}^{\#}, \qquad (3)$$

где M – полная масса молекулы, $\mathbf{R}^0$ – смещение центра масс и $U(\chi^0, \theta^0, \varphi^0)$ – 3×3-матрица поворота молекулы как целого из основного состояния в переходное. Соотношения (3) отделяют 6 внешних координат (проекции 3-вектора $\mathbf{R}^0$ и три угла Эйлера χ^0, θ^0, φ^0) и определяют векторы положения и декартовы смещения в обоих состояниях в одной и той же системе координат $\mathbf{E}^{\#}$ (рис. 1)

$$\tilde{a}_{\alpha i}^0 = R_i^0(\phi) + U(\chi^0\theta^0\varphi^0)a_{\alpha i}^0,$$
$$d_{\alpha i}^{\#} = U(\chi^0\theta^0\varphi^0)d_{\alpha i}^0. \qquad (4)$$

Без потери общности можно выбрать $\mathbf{R}^0 = 0$. Соотношения (1) и (4) вводят $(3N-6)\times(3N-6)$-матрицу преобразования нормальных координат

$$\mathbf{Q}^{\#} = \mathbf{S}\mathbf{Q}^0, \quad \mathbf{S} = \mathbf{s}^{\#}U(\mathbf{s}^0)^{-1}. \tag{5}$$

Приведенные соотношения не зависят от выбора координат, в которых строится гамильтониан, и аналогичны используемым в стандартном FG-формализме, описывающем малые колебания многоатомных молекул с единственной устойчивой конфигурацией [10].

ОБОБЩЕННЫЕ РЕАКЦИОННЫЕ КООРДИНАТЫ

В [2, 4] введены модельные ППЭ, построенные в ортогональных координатах $(\phi, \{Y_k\})$, где ϕ – единственная координата большой амплитуды (координата реакции), $\{Y_k\}$ – $(3N-7)$ координат малых поперечных колебаний. Потенциальные связи между координатами имеют вид

$$f_k^{(1)}(\phi)Y_k, \quad f_{kk'}^{(2)}Y_kY_{k'}. \tag{6}$$

Функции $f_k^{(1)}(\phi)$ разлагаются в ряд Фурье для угловой координаты (или в степенной ряд для прямолинейной координаты X. Когда одномерный потенциал для ϕ обладает периодом $2\pi/m$, ряд Фурье содержит гармоники $m\phi$, $2m\phi$, …, из которых вклад первой в ППЭ доминирует. Для низших членов разложения, удовлетворяющих условию, что взаимодействия (6) принадлежат к полносимметричному представлению изодинамической группы нежесткой молекулы (это условие эквивалентно инвариантности гамильтониана относительно перестановки эквивалентных ядер), возможны следующие типы ϕY_k-связи :

$$\begin{aligned}
&\text{L: } \frac{\omega^2}{2}\left(Y - \frac{C}{\omega^2}X\right)^2,\\
&\text{G: } C(1-X^2)Y + \frac{\omega^2}{2}Y^2,\\
&\text{Sq: } \frac{\omega^2}{2}\left(1 + \frac{C}{\omega^2}X^2\right)Y^2,\\
&\text{Sh: } C\sin(m\phi)Y + \frac{\omega^2}{2}Y^2,\\
&\text{Br: } C\cos(m\phi)Y + \frac{\omega^2}{2}Y^2,\\
&\text{As: } \frac{\omega^2}{2}\left(1 + \frac{C}{\omega^2}\cos(m\phi)\right)Y^2.
\end{aligned} \tag{7}$$

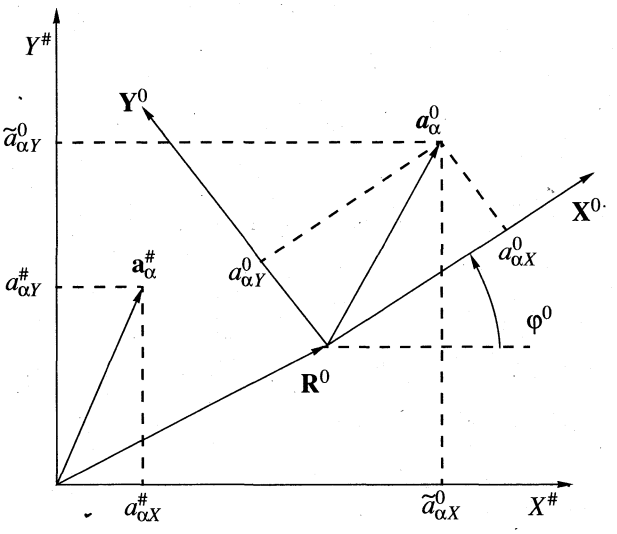


Рис. 1. Переход от системы декартовых координат основного состояния $\mathbf{E}^0$ к системе координат переходного состояния $\mathbf{E}^{\#}$.

Для четных m возникают два дополнительных типа связи

$$\text{Hl: } CY\sin\left(\frac{m}{2}\phi\right) + \frac{\omega^2}{2}Y, \quad \text{Hg: } CY\cos\left(\frac{m}{2}\phi\right) + \frac{\omega^2}{2}. \tag{8}$$

Выбор $(\phi, \{Y_k\})$-координат не является однозначным. Для построения ППЭ можно использовать любые координаты, принадлежащие к одному и тому же набору неприводимых представлений изодинамической группы, описывающему совокупность колебаний. В силу этого условия число колебаний с данным типом связи не зависит от выбора координат. Тип ϕY_k-связи однозначно определяет вид функций $f^{(2)}$, а также кинематических $\phi Y_{k'}$- и $Y_kY_{k'}$-связей [4, 5]. В таком гамильтониане нежесткой молекулы подлежат определению частота ϕ-колебаний в минимуме ППЭ, $(3N-7)$ частот ω_k поперечных Y_k-колебаний, $(3N-7)$ коэффициентов ϕY_k-связей и $(3N-6)(3N-7)/2$ коэффициентов Sq- и $Y_kY_{k'}$-связей.

Следует подчеркнуть различие между $(\phi, \{Y_k\})$-координатами и подвижной системой координат $(\xi, \{\eta_k\})$, используемой в формализме гамильтониана пути реакции [11] (рис. 2). Координата большой амплитуды ξ выбирается направленной вдоль касательной к пути минимальной энергии (ПМЭ), а $(3N-7)$ координат η_k – нормальными к ПМЭ. Применение подвижной системы координат упрощает расчет, когда экстремальная туннельная траектория (ЭТТ) близка к ПМЭ, что имеет место при более высоких частотах поперечных колебаний, чем частота ϕ-колебания. В пределе низкочастотных колебаний ЭТТ сильно отклоняется от ПМЭ, и использова-

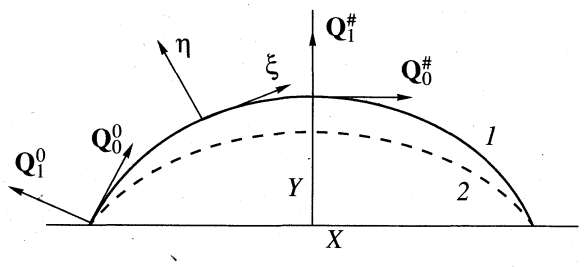


Рис. 2. Система обобщенных координат нежесткой молекулы с полусимметричной связью между реакционной и поперечными координатами; *1* – путь минимальной энергии (ПМЭ), *2* – экстремальная туннельная траектория; (ξ, η) – система координат, движущаяся вдоль ПМЭ, ($\mathbf{Q}_0^0$, $\mathbf{Q}_1^0$) и ($\mathbf{Q}_0^{\#}$, $\mathbf{Q}_1^{\#}$) – собственные векторы нормальных колебаний в основном и переходном состояниях.

ние (ξ, $\{\eta_k\}$)-координат приводит к искусственной расходимости префакторов вблизи минимумов. Эти расходимости устраняются в неподвижной системе (ϕ, $\{Y_k\}$)-координат [2, 3].

Система (ϕ, $\{Y_k\}$)-координат не совпадает с $\mathbf{Q}^{\#}$ для колебаний с L-, Sh- и Hl-связями, совпадая с ней для других типов связи. Потенциальная функция $V(\phi, \{Y_k\})$ и классическая кинетическая энергия $T(P_\phi, \{P_{Y_k}\})$ вблизи стационарных точек $\phi = \phi^{\#}$ и $\phi = \phi^0$ становятся квадратичными формами координат $(\phi - \phi^{\#}, \{Y_k - Y_k^{\#}\})$ и $(\phi - \phi^0, \{Y_k - Y_k^0\})$ и сопряженных им импульсов $(P_\phi^{\#}, \{P_{Y_k}^{\#}\})$ и $(P_\phi^0, \{P_{Y_k}^0\})$. Введем $(3N-6)\times(3N-6)$-матрицы преобразования этих координат в нормальные:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}^{\#} &= \mathbf{P}^{\#}(\phi - \phi^{\#}, \{Y_k - Y_k^{\#}\}), \\ \mathbf{Q}^{0} &= \mathbf{P}^{0}(\phi - \phi^{0}, \{Y_k - Y_k^{0}\}), \end{aligned} \qquad (9)$$

где $(3N-6)$-мерные векторы $(\phi - \phi^{\#}, \{Y_k - Y_k^{\#}\})$ и $(\phi - \phi^0, \{Y_k - Y_k^0\})$ равны, поскольку отличаются только точками приложения. Из сотношений (5) и (9) следует

$$\mathbf{Q}^{\#} = \mathbf{P}^{\#}(\mathbf{P}^0)^{-1}\mathbf{Q}^0, \quad \mathbf{S} = \mathbf{P}^{\#}(\mathbf{P}^0)^{-1}. \qquad (10)$$

Задача определения матричных элементов $\mathbf{P}^{\#}$ и $\mathbf{P}^0$ и перечисленных выше параметров гамильтониана является обратной к задаче о собственных векторах и частотах нормальных колебаний. Поскольку V и T диагональны в координатах $\mathbf{Q}^{\#}$ и $\mathbf{Q}^0$, приведение этих пар квадратичных форм к диагональному виду обеспечивает набор уравнений для определения параметров ППЭ. В качестве координаты ϕ удобно выбрать естественную координату, отвечающую изменению соответствующего элемента геометрии (длину связи, угол между ними, двугранный угол и т.д.).

Покажем, что из перечисленных в предыдущем разделе квантово-химических данных можно однозначно найти набор таких $\{Y_k\}$-координат, что для них: 1) кинематическая матрица $\mathbf{G}^{\#}$ является единичной для всех типов колебаний; 2) силовая матрица $\mathbf{F}^{\#}$ является диагональной супермарицей, диагональные клетки которой относятся к колебаниям с различной симметрией; 3) для G-, Sq-, Br-, As-, Hg-колебаний клетки $\mathbf{F}^{\#}$ диагональны, так что частоты и собственные векторы этих колебаний совпадают с $\Omega_k^{\#}$, $Q_k^{\#}$; 4) клетки $\mathbf{F}^{\#}$, включающие ϕ и L-, Sh-, Hl-колебания, содержат недиагональные элементы, равные коэффициентам ϕY_k-связей; 5) недиагональные элементы Y_kY_k-связей в $\mathbf{F}^{\#}$ равны нулю. Перечисленные условия следуют из формы двумерных разрезов ППЭ и учитывают, что координаты, принадлежащие к одному и тому же неприводимому представлению изодинамической группы, можно выбрать взаимно ортогональными. В основном состоянии силовая и кинематическая матрицы становятся недиагональными, причем недиагональность кинематической матрицы $\mathbf{G}^0$ обусловлена зависящими от ϕ кинематическими связями. Из соотношений (9) и (10) находим

$$\mathbf{G}^0 = (\mathbf{P}^0)^{-1}(\tilde{\mathbf{P}}^0)^{-1} = \mathbf{S}(\mathbf{P}^{\#})^{-1}(\tilde{\mathbf{P}}^{\#})^{-1}\tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{S}\tilde{\mathbf{S}}, \quad (11)$$

где $\tilde{\mathbf{P}}^0$ и $\tilde{\mathbf{S}}$ – транспонированные матрицы. В соотношении (11) учтено, что $\mathbf{P}^{\#}\tilde{\mathbf{P}}^{\#} = \hat{\mathbf{1}}$ в силу условия (1).

Силовая матрица $\mathbf{F}^0$ содержит недиагональные элементы, обусловленные ϕY_k- и Y_kY_k-связями, и диагональные элементы, обусловленные Sq-связями. Из $(3N-5)(3N-6)$ уравнений преобразования квадратичных форм $\mathbf{G}^{\#}$ и $\mathbf{F}^{\#}$ по известным $(3N-6)$ частотам $\Omega_k^{\#}$ можно найти $(3N-6)^2$ элементов матрицы $\mathbf{P}^{\#}$ и $(3N-6)$ частот ϕ- и Y_k-колебаний, характеризующих ППЭ. Соотношения (10) превращают уравнения преобразования $\mathbf{G}^0$ в тождества, а $(3N-5)(3N-6)/2$ уравнений преобразования $\mathbf{F}^0$ позволяют найти $(3N-7)$ коэффициентов C_k-связей, $(3N-7)$ коэффициентов Sq-связей и $(3N-7)(3N-8)/2$ коэффициентов Y_kY_k-связей, т.е. $(3N-6)(3N-5)/2$ параметров.

Таким образом, число уравнений преобразования достаточно для определения всех необходимых параметров ППЭ. Недостаток изложенной процедуры расчета параметров гамильтониана в том, что она не учитывает высшие члены разложения по степеням туннельной координаты, такие, например, как X^3Y, X^4Y и X^4Y^2 для L-, G- и

Sq-колебаний соответственно. Входящие в вековые уравнения разности квадратов частот $\Omega^2 - \omega^2$ пропорциональны квадратам коэффициентов ϕY_k и $Y_k Y_{k'}$-связей и первым степеням коэффициентов Sq-связей, так что решения векового уравнения слабо зависят от вносящих основной вклад в действие коэффициентов ϕY_k -связи, и высшие ангармонические поправки влияют на точность определения C_k. Поэтому необходимо использовать другой метод определения C_k, учитывающий, что $(\phi^\# - \phi^0)$ и $\{ Y_k^\# - Y_k^0 \}$ зависят от внутренней деформации молекулы.

Поскольку частота и эффективная масса k-го нормального колебания известны, изменение геометрии (3) можно выразить в единицах амплитуд нулевых нормальных колебаний $\delta_k = (\hbar/m_k\omega_k)^{1/2}$ и с помощью преобразований (1) и (9) найти изменения Y_k-координат в основном состоянии относительно переходного

$$\Delta Y_k(\phi^\# - \phi^0) = \sum_{k'\alpha i} P^\#_{kk'} s^\#_{k'\alpha i} \frac{\Delta_{\alpha i}}{\delta_k}. \qquad (12)$$

Для L-, G-, Br-, Hl- и Hg-колебаний ΔY_k связаны с константами связи соотношением

$$C_k = \omega_k^2 \Delta Y_k, \qquad (13)$$

что дает $(3N - 7)$ уравнений для всех типов связи (7) и (8) за исключением типа Sh, для которого $\Delta Y_k = 0$. Коэффициенты C_k линейно связаны с ΔY_k, так что их определение с помощью соотношения (13) обладает более высокой точностью, чем решение обратной задачи. Коэффициенты связи для Sh-колебаний находятся из векового уравнения.

После выбора координаты большой амплитуды можно ввести операцию $U_0(\phi^\# - \phi^0)$, изменяющую векторы положения при замене $\phi^\#$ на ϕ^0 и сохранении положений равновесия для всех поперечных координат. С учетом изменения системы декартовых координат, удовлетворяющего условиям Эккарта, запишем соотношение, аналогичное (4)

$$\tilde{a}^0_{\alpha i}(\phi^\# - \phi^0) = R_i(\phi^\# - \phi^0) + U(\chi(\phi^\# - \phi^0), \theta(\phi^\# - \phi^0), \varphi(\phi^\# - \phi^0)) U_0(\phi^\# - \phi^0) a^0_{\alpha i}(\phi^0). \qquad (14)$$

Введение деформированного переходного состояния, геометрия которого отличается от равновесной

$$\Delta_{\alpha i}(\phi^\# - \phi^0) = \tilde{a}^0_{\alpha i}(\phi^\# - \phi^0) - \tilde{a}^\#_{\alpha i} \qquad (15)$$

только благодаря ϕY_k-связям, является основной идеей предлагаемой процедуры и сводит определение параметров связи к сопоставлению геометрии и колебаний двух жестких конфигураций переходного состояния, в которых положения равновесия для поперечных координат равновесны для $\phi = \phi^\#$, а в другом – для $\phi = \phi^0$. Координата большой амплитуды исключается из рассмотрения с помощью операции U_0, а внешние координаты – с помощью условий Эккарта, как и при рассмотрении жестких молекул.

ПЕРТУРБАТИВНЫЙ РАСЧЕТ ГАМИЛЬТОНИАНА

При известных коэффициентах ϕY_k-связей значение $V^\#$ определяет высоту одномерного барьера $V_0^\#$, которая используется в качестве масштаба потенциала при построении безразмерной ППЭ [2, 6]. Смещение по прямолинейной координате большой амплитуды a_0 определяет масштаб длины. При угловой координате ϕ в качестве a_0 можно выбрать длину дуги при угловом смещении $\phi^0 - \phi^\#$. Безразмерные частоты колебаний отнесены к частоте ϕ-колебания в яме Ω_0, а единицей квазиклассического действия является отношение a_0 к амплитуде нулевого $(\phi - \phi^0)$-колебания, которое определяет также соотношение шкалы частот и потенциалов

$$\gamma = m_\phi \Omega_0 a_0^2/2\hbar = \xi V_0^\#/\hbar\Omega_0, \qquad (16)$$

где ξ зависит от формы $1D$-барьера, которая предполагается известной.

Для ППЭ с $1D$-потенциалами

$$V_0 = \frac{1}{2}(1 - X^2)^2 \quad \text{и} \quad V_0 = \frac{1}{2}(1 - \cos(m\phi))$$

силовые матрицы имеют вид

$$F_{ij}(X) = 6X^2\delta_{00} + \omega_i^2\delta_{ij} + f_{ij}(X), \quad \omega_0^2 = -2; \qquad (17)$$

$$F_{ij}(\phi) = \frac{m^2}{2}(1 + \cos(m\phi)) + \omega_i^2\delta_{ij} + f_{ij}(\phi), \quad \omega_0^2 = -\frac{m^2}{2}. \qquad (18)$$

Кинематическая матрица является суммой единичной и зависящей от ϕ матриц

$$G_{ij}(\phi) = \delta_{ij} + g_{ij}(\phi). \qquad (19)$$

Элементы f_{ij} и g_{ij}, как функции X и ϕ представлены в табл. 1 и 2, где отмечены клетки, в которых недиагональные элементы выбираются нулевы-

Таблица 1. Зависящие от X элементы **g**- и **f**-матриц*

	T	L	G	Sq
T	$g_{00}X^2$	$g_{0i}X$	$g_{0i}X^2$	0
L	$g_{i0}X$	$g_{ij}X^2$	$g_{ij}X$	0
G	$g_{i0}X^2$	$g_{ij}X$	$g_{ij}X^2$	0
Sq	0	0	0	$g_{ij}X^2$
T	f_{00}^*	$-C_i$	$-2C_iX$	0
L	$-C_i$	$\alpha_{ij}X^2$	$-\alpha_{ij}X$	0
G	$-2C_iX$	$-\alpha_{ij}X$	$\alpha_{ij}X^2$	0
Sq	0	0	0	$\alpha_{ij}X^2$

* Недиагональные элементы **f**-матрицы равны нулю, $f_{00} = \sum_i^{N_L} (C_i/\omega_i)^2$.

ми из условий (1) и (5). Гамильтониан переходного состояния можно представить в форме

$$H^{\#} = \frac{1}{2}(p_0^2 + (\omega_0^{\#})^2 q_0^2) + \frac{1}{2}\sum_k (p_k^2 + \omega_k^2 q_k^2) + \sum_k C_k q_k q_0, \quad (20)$$

где $q_0 \sim X - X^{\#}$ или $\phi - \phi^{\#}$, $q_k \sim Y_k - Y_k^{\#}$ и $C_k \neq 0$ только для L- или Sh- и Hl-координат. Матрица $\mathbf{F}^{\#}$ приводится к диагональному виду преобразованием

$$\mathbf{P}^{\#}\mathbf{F}^{\#}\tilde{\mathbf{P}}^{\#} = (\mathbf{\Omega}^{\#})^2\mathbf{1}. \quad (21)$$

Как показано в [12], решение векового уравнения для собственных частот переходного состояния эквивалентно поиску нулей функции

$$G^{\#}(Z) = Z - (\omega_0^{\#})^2 - \sum_k \frac{C_k^2}{Z - \omega_k^2}. \quad (22)$$

Поскольку $(\omega_0^{\#})^2 < 0$, нормальные частоты больше соответствующих значений ω_k. Напротив, собственные частоты основного состояния, в котором $(\omega_0^0)^2 > 0$, меньше ω_k. Соотношение, аналогичное (21), имеет вид

$$\mathbf{P}^0\mathbf{F}^0\tilde{\mathbf{P}}^0 = (\mathbf{\Omega}^0)^2\mathbf{1}, \quad (23)$$

где матрица $\mathbf{P}^0$ может быть найдена из (10) при известных $\mathbf{S}$ и $\mathbf{P}^{\#}$. С учетом элементов $\mathbf{G}^0$ матрицы $(g_{kk'})$ вековое уравнение для основного состояния имеет вид

$$G^0(Z) \approx Z - (\omega_0^0)^2(1 + g_{00}) - \sum_k \frac{(C_k + (\omega_0^0)^2 g_{0k})(C_k + \omega_k^2 g_{0k})}{Z - \omega_k^2} = 0. \quad (24)$$

Пренебрегая кинематическими коэффициентами и учитывая, что $(\omega_0^0)^2 > 0$, можно ввести условие положительно определенного гамильтониана

$$\sum_k \left(\frac{C_k}{\omega_k}\right)^2 \leq (\omega_0^0)^2. \quad (25)$$

Используя неравенство (25), частоты Y_k-колебаний и собственные векторы можно найти с точностью до второго порядка по константам связи.

$$\omega_k^2 = \begin{cases} (\Omega_k^{\#})^2 & k \in \text{G, Sq;} \\ (\Omega_k^{\#})^2 - \dfrac{C_k^2}{(\Omega_k^{\#})^2 - (\Omega_0^{\#})^2} & k \in \text{L, Sh, Hl.} \end{cases} \quad (26)$$

Таблица 2. Зависящие от ϕ элементы **g**- и **f**-матриц

	T	Sh	Br	Hl	Hg	As
T	$g_{00}\cos^2(m\phi/2)$	$g_{0i}\cos^2(m\phi/2)$	$g_{0i}\sin(m\phi)$	$g_{0i}\sin(m\phi/2)$	$g_{0i}\cos(m\phi/2)$	0
Sh	$g_{i0}\cos^2(m\phi/2)$	$g_{ij}\cos^2(m\phi/2)$	$g_{ij}\sin(m\phi)$	$g_{ij}\sin(m\phi/2)$	$g_{ij}\cos(m\phi/2)$	0
Br	$g_{i0}\sin(m\phi)$	$g_{ij}\sin(m\phi)$	$g_{ij}\cos^2(m\phi/2)$	$g_{ij}\cos(m\phi/2)$	$g_{ij}\sin(m\phi/2)$	0
Hl	$g_{i0}\sin(m\phi/2)$	$g_{ij}\sin(m\phi/2)$	$g_{ij}\cos(m\phi/2)$	$g_{ij}\cos^2(m\phi/2)$	$g_{ij}\sin(m\phi)$	0
Hg	$g_{i0}\cos(m\phi/2)$	$g_{ij}\cos(m\phi/2)$	$g_{ij}\sin(m\phi/2)$	$g_{ij}\sin(m\phi)$	$g_{ij}\cos^2(m\phi/2)$	0
As	0	0	0	0	0	$g_{ij}\cos^2(m\phi/2)$
T	f_{00}*	$C_i\, m/2\cos(m\phi)$	$C_i\, m/2\sin(m\phi)$	$-C_i\, m/2\sin(m\phi/2)$	$C_i\, m/2\cos(m\phi/2)$	0
Sh	$C_i\, m/2\cos(m\phi)$	$\alpha_{ij}\cos^2(m\phi/2)$	$\alpha_{ij}\sin(m\phi)$	$\alpha_{ij}\sin(m\phi/2)$	$\alpha_{ij}\cos(m\phi/2)$	0
Br	$C_i\, m/2\sin(m\phi)$	$\alpha_{ij}\sin(m\phi)$	$\alpha_{ij}\cos^2(m\phi/2)$	$\alpha_{ij}\cos(m\phi/2)$	$\alpha_{ij}\sin(m\phi/2)$	0
Hl	$-C_i\, m/2\sin(m\phi/2)$	$\alpha_{ij}\sin(m\phi/2)$	$\alpha_{ij}\cos(m\phi/2)$	$\alpha_{ij}\cos^2(m\phi/2$	$\alpha_{ij}\sin(m\phi)$	0
Hg	$C_i\, m/2\cos(m\phi/2)$	$\alpha_{ij}\cos(m\phi/2)$	$\alpha_{ij}\sin(m\phi/2)$	$\alpha_{ij}\sin(m\phi)$	$\alpha_{ij}\cos^2(m\phi/2)$	0
As	0	0	0	0	0	$\alpha_{ij}\cos^2(m\phi/2)$

* $f_{00} = \sum_i^{N_{Hl}} (C_i/w_i)^2$.

Мнимая частота в барьере и элементы антисимметричной матрицы $\mathbf{P}^{\#}$ определяются выражениями

$$(\omega_0^{\#})^2 \approx (\Omega_0^{\#})^2 - \sum_{k=1}^{N_L} \frac{C_k^2}{(\Omega_k^{\#})^2 - (\Omega_0^{\#})^2}, \quad (27)$$

$$P_{00}^{\#} \approx 1 - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_L} \frac{C_i^2}{\left[(\Omega_i^{\#})^2 - (\Omega_0^{\#})^2\right]^2},$$

$$P_{kk}^{\#} \approx 1 - \frac{C_k^2}{2\left[(\Omega_k^{\#})^2 - (\Omega_0^{\#})^2\right]^2}, \quad (28)$$

$$P_{0k}^{\#} \approx \frac{C_k}{(\Omega_k^{\#})^2 - (\Omega_0^{\#})^2}, \quad P_{k0}^{\#} = -P_{0k}^{\#}, \quad k \in \text{L, Sh, Hl.}$$

Все остальные элементы $P_{kk'}^{\#} = \delta_{kk'}$.

Коэффициенты потенциальных $Y_kY_{k'}$-связей находятся с помощью соотношения

$$\alpha_{kk'} = -\omega_k^2\delta_{kk'} + \sum_{i=0}^{3N-6} (\Omega_i^0)^2 P_{ik}^0 P_{ik'}^0. \quad (29)$$

Для C_k имеем

$$k_0 C_k = \sum_{i=0}^{3N-6} (\Omega_i^0)^2 P_{i0}^0 P_{ik}^0, \quad (30)$$

где $k_0 = -1$, 2, $m/2$ и $m/2$ для L-, Br-, Sh- и Hg-колебаний соответственно.

При отсутствии ангармонизмов для Y_k-колебаний это выражение является точным. Сопоставление удовлетворяющих ему значений с найденными по соотношению (13) из внутренней деформации дает оценку ангармонизма потенциала. Соотношения (29), (30) можно упростить, учитывая (25),

$$\alpha_{kk} \approx (\Omega_k^0)^2 - (\Omega_k^{\#})^2,$$

$$\alpha_{kk'} \approx (\Omega_k^0)^2 P_{kk'}^0 + (\Omega_{k'}^0)^2 P_{k'k}^0, \quad (31)$$

$$k_0 C_k \approx (\Omega_0^0)^2 P_{0k}^0 + (\Omega_k^0)^2 P_{k0}^0.$$

Выражения (26)–(31) не позволяют найти элементы **F**- и **G**-матриц (табл. 1, 2), которые пропорциональны $\sin(m\phi)$ и обращаются в нуль в обеих стационарных точках. Для их расчета требуются дополнительные квантово-химические данные о поперечных частотах в произвольной точке траектории. Однако такие $Y_kY_{k'}$-связи существенны только в ограниченной части траектории, и их вклад в действие и префактор незначителен. По той же причине мал вклад высших ангармонических членов $\sim X^{n-2}(1 - X^2)$. Точность метода будет проверена в дальнейшем для различных нежестких молекул.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33687а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Benderskii V.A., Makarov D.E., Wight C.A.* Chemical Dynamics at Low Temperatures. N.Y. Wiley Intersci., 1994.
2. *Benderskii V.A., Vetoshkin E.V., Grebenshchikov S.Yu. et al.* // Chem. Phys. 1997. V. 219. P. 119.
3. *Benderskii V.A., Vetoshkin E.V., von Laue L. et al.* // Ibid. 1997. V. 219. P. 143.
4. *Benderskii V.A., Vetoshkin E.V., Trommsdorff H.-P.* // Ibid. 1998. V. 234. P. 153.
5. *Benderskii V.A., Vetoshkin E.V.* // Ibid. 1998. V. 234. P. 173.
6. *Бендерский В.А., Ветошкин Е.В., Гребенщиков С.Ю.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 1985.
7. *Бендерский В.А., Ветошкин Е.В.* // Там же. 1998. Т. 72. № 1. С. 50.
8. *Smedarchina Z., Siebrand W., Zgierski M.Z. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 7024.
9. *Louck J.D., Galbraith H.W.* // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. P. 69.
10. *Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П.* Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд. иностр. лит-ры, 1960.
11. *Miller W.H., Handy N.C., Adams J.E.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 99.
12. *Ullersma P.* // Physica. 1966. V. 32. P. 27.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 428–431

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 537.312.62

МАГНИТНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА МИГРИРУЮЩИЙ КИСЛОРОД В ХОДЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$

© 2000 г. А. В. Фетисов, Б. В. Слободин

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

Поступила в редакцию 23.12.98 г.

Магнитное поле, наведенное на термообрабатываемый образец $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (восстановление орторомбической OI фазы до низкотемпературной тетрагональной γ-фазы), привело к необычному поведению его массы. При нагревании в интервале температур 650–850 K обнаружена стабилизация массы (предварительная выдержка образца при p'_{H_2O} = 1.4 кПа) и ее циклические всплески (p'_{H_2O} = 0), достигающие максимальных значений +15 … –60 мас.%. Предположено, что свободно перемещающиеся в решетке образца ионы кислорода формируют собственный магнитный момент.

В предыдущей работе [1] показано существование в условиях комнатной температуры ($T_{комн} \approx 298$ K) новой структурной модификации $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (γ-фазы) со степенью заполнения анионной подрешетки 6.1–7.7. Закалка образцов $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (YBCO) от температур формирования до $T_{комн}$ и переход высокотемпературных орторомбических OI, OII и тетрагональной (ТМ)-фаз в более устойчивую фазу γ может сопровождаться как их окислением (при $p_{O_2} \geq 3.0$ кПа), так и восстановлением ($p_{O_2} \leq 0.3$ кПа). В процессе исследования зарегистрирована аномально высокая скорость кислородного обмена γ-фазы с газовой атмосферой, достигающая при $T_{комн}$ величины 3 мас. %/мин. Цель данной работы – построение модели аномальной высокой миграции кислорода в условиях воздействия постоянного магнитного поля на восстанавливаемый при $T_{комн}$ образец.

Способ приготовления образцов YBCO и методика выполнения термогравиметрических (ТГ) исследований описаны в [1]. Нагрев и фиксирование массы YBCO проводили после предварительной выдержки соединения при $T_{комн}$ на воздухе (влажность p'_{H_2O}) в течение 0.5 мин. Вместе с тем в конструкцию термоанализатора внесены изменения: с внешней стороны его рабочей камеры размещали соленоиды, создающие в образце постоянное магнитное поле напряженностью $H = 10^3$ А/м. Поле имело градиент, направленный вверх. Рабочее пространство установки продували газом (O_2 + He) со значением парциального давления кислорода p_{O_2} = 0.2 кПа.

Термогравиметрические исследования проведены на образцах, предварительно выдержанных при p'_{H_2O} = 1.4 кПа (рис. 1) или при p'_{H_2O} = 0 (рис. 2) с нагревом, осуществляемым как в отсутствие магнитного поля (кривые *1*), так и при его наличии (кривые *2*). Поведение образцов в отсутствие магнитного поля соответствует описанному в [1] (на рис. 2 данная зависимость постоянна). В то же время зависимости *2* имеют следующие особенности: при p'_{H_2O} = 1.4 кПа в интервале температур 623–723 K масса[1] образца (*W*) остается неизменной (с точностью 0.01%), а при p'_{H_2O} = 0 при тех же температурах наблюдаются всплески кривой *W*(*T*). В ходе повторных экспериментов знак и амплитуда изменений массы (скачков) на пилообразной зависимости нерегулярно менялись от образца к образцу (кривые *2а* и *2б* на рис. 2). Совокупность скачков, зафиксированных в экспериментах, образует монотонный ряд значений Δ*W*, изменяющийся в пределах +15 … –60 мас. %. Скачки массы сопровождаются незначительным по величине эндотермическим эффектом, зафиксированным термопарой, расположенной возле образца.

Обсудим возможную природу описанного выше взаимодействия образца с магнитным полем. Очевидно, оно не обусловлено ферромагнитным упорядочением, поскольку в диапазоне составов δ = 0–0.4 соединение YBCO является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N \approx 400$ K, а при δ = 0.4–1.0 – сверхпроводником с $T_c \approx 60$–93 K [2]. Реальной, по нашему мнению, является магнитная сила, появляющаяся в результате незатухающего кругового движения в веществе заряженных частиц (движения без диссипации энер-

[1] Здесь и далее под массой образца понимается сумма величин *mg* и действующей на образец магнитной силы.

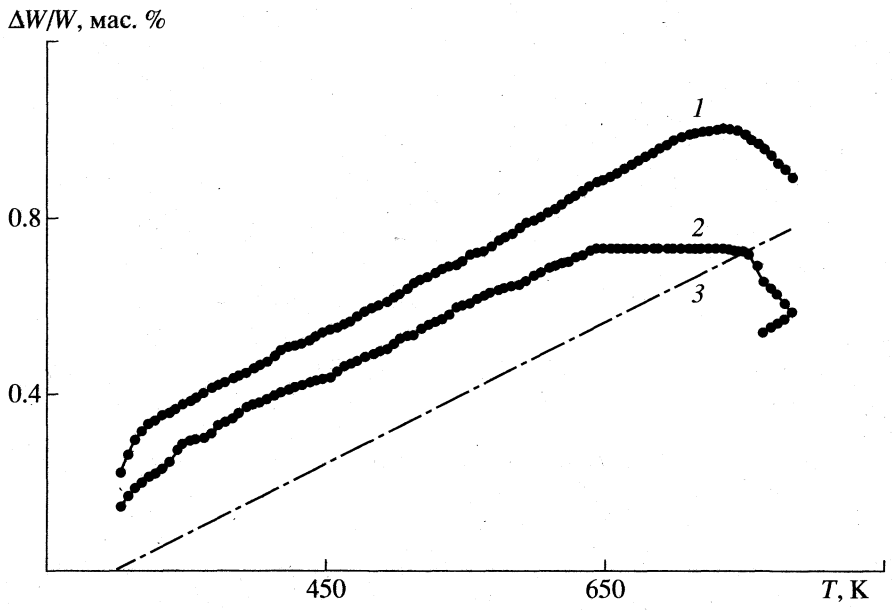


Рис. 1. Влияние магнитного поля на зависимость $W(T)$ для гидратированных (p'_{H_2O} = 1.4 кПа) образцов YBCO: *1* – эксперимент без магнитного поля; *2* – эксперимент с магнитным полем; *3* – линия холостого хода. Скорость нагрева 10 К/мин.

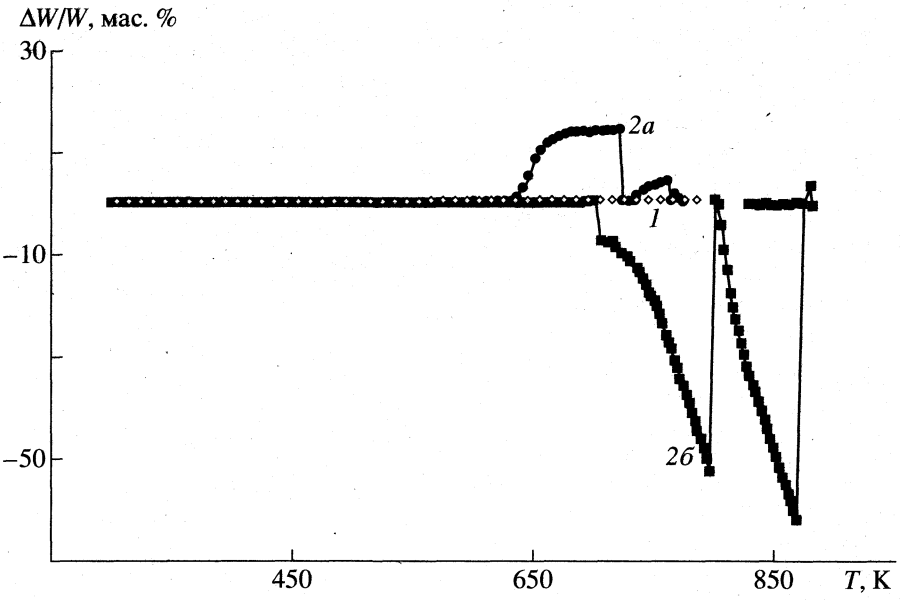


Рис. 2. Влияние магнитного поля на зависимость $W(T)$ для негидратированных (p'_{H_2O} = 0) образцов YBCO: *1* – эксперимент без магнитного поля; *2* – эксперимент с магнитным полем. Скорость нагрева 10 К/мин.

гии). Действительно, диффузионная подвижность отрицательно заряженных ионов кислорода в YBCO принимает в ряде случаев [1] аномальные значения.

Проанализируем представленный выше экспериментальный результат на основе последнего варианта. Согласно [1], при p'_{H_2O} = 1.4 кПа (нагрев с предварительной гидратацией) изменений фазового состава образца с ростом температуры не происходит. На любом этапе обработки зерно YBCO состоит из ядра со структурой OI, заключенного в оболочку γ-фазы. Кроме того, процесс кислородного обмена YBCO с атмосферой заблокирован поверхностным слоем (природа его выясняется), не являющимся проводником ионов O^{2-} при исследуемых температурах. Учтем, что кристаллическая решетка фазы OI содержит двойни-

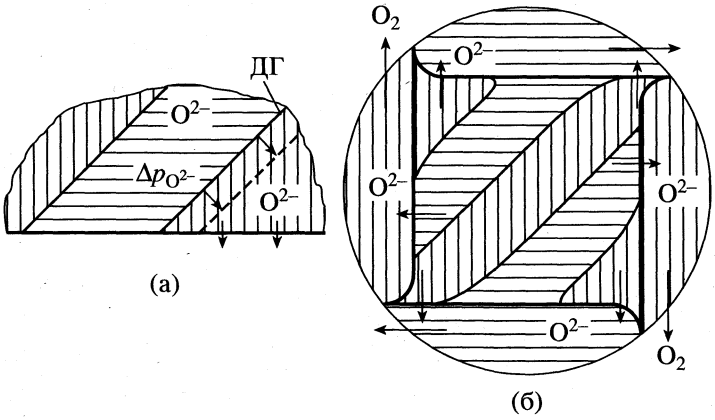


Рис. 3. Моделирование процесса восстановления OI-фазы, происходящего при низких температурах. Объяснение в тексте.

ковые границы (ДГ) [3], которые пересекают все имеющиеся в соединении пути диффузии кислорода. Идеальность структуры YBCO, которая предопределяет аномальную подвижность в ней кислорода, в местах ДГ нарушена и ионы O^{2-} вынуждены преодолевать их термически активируемо, т.е. с диссипацией энергии (соответствующая этому случаю модель диффузии кислорода в YBCO представлена в работе [4]). Тетрагональная структура γ-фазы, напротив, не содержит указанных границ, что позволяет этой модификации в иных случаях – при отсутствии "запирающего" слоя на поверхности – свободно обмениваться кислородом с атмосферой при $T_{комн}$. Таким образом, эффект стабилизации массы YBCO (интервал 623–723 K, кривая *2*, рис. 1) может быть вызван взаимодействием магнитного поля с потоком кислородных ионов, движущихся в γ-фазе. Круговой ток O^{2-} возникает в образце вследствие его перемещения вместе с коромыслом весов в неоднородном магнитном поле. Направление тока таково, что возникающая с его участием магнитная сила препятствует дальнейшему перемещению коромысла, в результате чего масса образца оказывается стабилизированной.

Влияние магнитного поля, приводящее к пилообразным изменениям массы образца (рис. 2), объяснить сложнее. Этот результат предполагает, что YBCO приобрел спонтанную намагниченность (нерегулярные проявления величины и знака скачков *W* являются следствием случайного ориентирования магнитного момента образца (*M*) относительно магнитного поля), которая периодически то монотонно возрастает, то скачком спадает до нуля. Отметим, что структура YBCO в зоне проявления магнитного эффекта ($T > 623$ K) является орторомбической: OI, OII [1]. Это означает, что макроскопические перемещения кислородных ионов в объеме этого соединения невозможны (фактор присутствия ДГ). Вместе с тем, возможен кислородный обмен YBCO на границе с газовой фазой, исходя из чего приведем следующую интерпретацию наблюдаемого явления.

При T = 623–673 K модификация OI является неустойчивой [1]; она стремится трансформироваться в структуру OII с выходом части кислорода в газовую фазу. Но, поскольку движение O^{2-} в объеме YBCO заблокировано границами двойникования, эти структурные составляющие перемещаются к поверхности частиц образца совместно – под действием разности химических потенциалов кислорода в объеме и газовой фазе ($\Delta\mu$) (рис. 3а). В результате движения границ двойникования[2] структурные домены, ориентированные перпендикулярно поверхности и способные обмениваться кислородом с атмосферой, исчезают, а параллельные поверхности – сливаются воедино. На рис. 3б показана схема отдельного зерна YBCO, в котором произошли описанные структурные изменения. При этом учтено, что доменам энергетически выгодно образовывать центрально-симметричную текстуру, в пределах которой каждый из них может сообщаться с газовой фазой. Выходя через данную приповерхностную область, кислородно-ионный поток приобретает момент вращения, формируя *M* зерна. Упорядочивающее электромагнитное взаимодействие зеренных токов O^{2-} друг с другом приводит к образованию *M* всего образца.

Обеднение приповерхностного слоя зерна кислородом при восстановлении приводит к повышению его электрического сопротивления. Это следует из зависимостей: $\rho \sim \delta^{1/4}$; $\rho \sim \delta$, найденных в работе [7] соответственно для составов $0.7 < \delta < 1.0$ и $\delta < 0.7$. Благодаря увеличению ρ положительно заряженные электронные дырки не успевают

[2] Существуют наблюдения [3, 5, 6], свидетельствующие о возможности перестройки двойниковой структуры в YBCO при $T \le T_{комн}$.

следовать за кислородными ионами и магнитный момент, связанный с их движением, не компенсирует магнитный момент движущихся кислородных ионов.

Пилообразная форма кривых *2а* и *2б* (рис. 2) может быть объяснена постепенным накоплением движущегося ионного заряда ($-q$) на поверхности зерен. Этому способствует изолирующий приповерхностный слой (см. выше), ограничивающий поступление на поверхность положительно заряженных частиц (электронных дырок). Максимальная величина избыточного заряда, который может накопиться на поверхности, определится из условия термодинамического равновесия системы $E|-q| = \Delta\mu$, где E – электростатическое поле, действующее на заряды. После этого магнитные моменты зерен стабилизируются. Вместе с тем в работе [8] отмечено, что во время структурных переходов, в частности, OI $\longrightarrow$ OII, происходит резкое понижение электросопротивления YBCO. Поэтому по достижении переходных составов $\delta = 0.75$; 0.50 и др. при восстановлении изолирующий приповерхностный слой с высоким значением ρ временно исчезает, а $(-q, M) \longrightarrow 0$.

При $T > 673$ K структура OI становится устойчивой [1]. Однако поток кислородных ионов, движущихся из объема YBCO и формирующих M, поддерживается за счет снижения равновесного значения δ в OI-фазе, связанного с ростом температуры [9].

Работа выполнена в рамках Российской программы "Высокотемпературная сверхпроводимость" (код проекта № 96006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фетисов А.В., Слободин Б.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. *Rossat-Mignod J., Regnault L.P., Jurgens M.J. et al.* // Physica B. 1990. V. 163. № 1/3. P. 4–8.
3. *Гриднев С.А., Иванов О.Н.* // СФХТ. 1992. Т. 5. № 7. С. 1143.
4. *Фетисов А.В., Фотиев А.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1770.
5. *Smith J.F., Wohlleben D.* // Z. Phys. B. 1988. V. 72. P. 323.
6. *Jorgensen J.D., Shakeol H., Hinks et al.* // Physica C. 1990. V. 167. P. 571.
7. *Park J.-H., Kostic P.* // Mater. Lett. 1988. V. 6. № 10. P. 327.
8. *Коршунов Ф.П., Каланда Н.А., Шамбалев В.Н., Паньков В.В.* // Докл. АН Беларуси. 1993. Т. 37. № 2. С. 126.
9. *Verweij H., Bruggink W.H.M.* // J. Phis. Chem. Solids. 1988. V. 49. № 9. P. 1063.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 432–440

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

3,3-ДИМЕТИЛЦИКЛОПРОПЕН: ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР И ЕГО НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© 2000 г. Ж. Р. Де Марэ*, Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков**, М. С. Бэрд***, В. В. Тверезовский**, А. В. Низовцев**, И. Г. Болесов****

** Брюссельский свободный университет*

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

**** Университет Уэльса*

Поступила в редакцию 08.12.98 г.

Образцы 3,3-диметилциклопропена и 3,3-диметилциклопропена-1-d-синтезированы по стандартным методикам. Спектры комбинационного рассеяния 3,3-диметилциклопропена и 3,3-диметилциклопропена-1-d измерены в жидкой фазе. Во втором образце обнаружены также несколько полос, принадлежащих 3,3-диметилциклопропену-1,2-d_2. ИК-спектр 3,3-диметилциклопропена снят в кристаллической пленке. Полная оптимизация геометрии и расчет квантово-механического силового поля предприняты неэмпирическим методом Хартри–Фока в базисе 6-31 ГФ*. Составлен набор масштабирующих множителей из соответствующих наборов для циклопропена и 1-метил- и 1,2-диметилциклопропенов и выполнена коррекция силового поля с помощью техники масштабирования Пулаи. Решены колебательные задачи и даны полные отнесения экспериментальных спектров 3,3-диметилциклопропена, 3,3-диметилциклопропена-1-d, и 3,3-диметилциклопропена-1,2-d_2. При отнесении приняты во внимание распределение потенциальной энергии и корреляция экспериментальных оценок интенсивностей и степени деполяризации полос с их теоретическими значениями, полученными из немасштабированного квантово-механического силового поля.

В развитие наших исследований колебательных спектров циклопропена и его дейтеро-, фтор- и метильных производных [1, 2] представляет интерес изучить структуру и колебательные спектры 3,3-диметилциклопропена (I) и его 1-d-производного (II) (рис. 1). Насколько нам известно, экспериментальная структура и колебательные спектры этих соединений не изучены. Успешное применение метода масштабирования Пулаи [3–6] к упомянутым выше соединениям [1, 2] позволяет провести надежный колебательный анализ для I и II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы I и II приготовлены по стандартным методикам [7–9]: I – при помощи дегидробромирования 1-бромо-2,2-диметилциклопропана *трет*-бутилатом калия в диметилсульфоксиде [8, 9]; II синтезирован из 1,2,2-трибромо-3,3-диметилциклопропана дебромолитированием двумя мольными эквивалентами *н*-октиллития в гептане с последующей обработкой реакционной смеси D_2O [7]. Образование недейтерированного и дважды дейтерированного циклопропенов (см. ниже) при этой реакции может произойти в ходе обработки реакционной смеси D_2O. Детали этих превращений будут обсуждены позже.

Спектры КР образцов I и II, возбужденные линией 514.5 нм аргонового лазера, измерены на спектрометре Joben-Ivon T64000, снабженном детектором CCD. Полосы, наблюдаемые для I, пе-

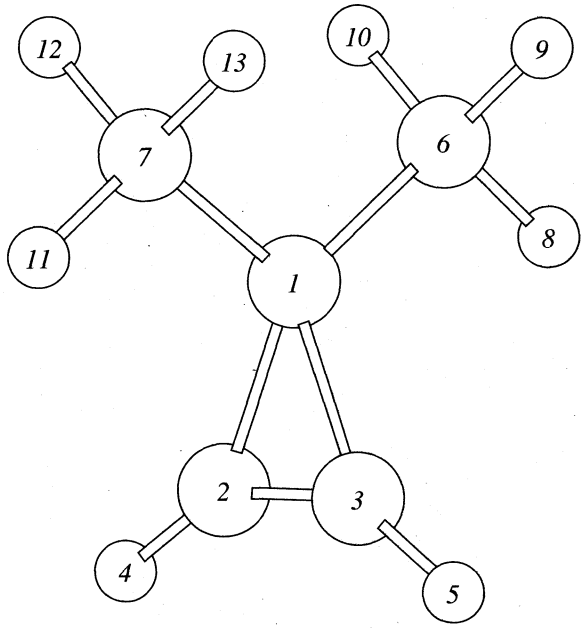


Рис. 1. Нумерация атомов в модели молекулы 3,3-диметилциклопропена (I).

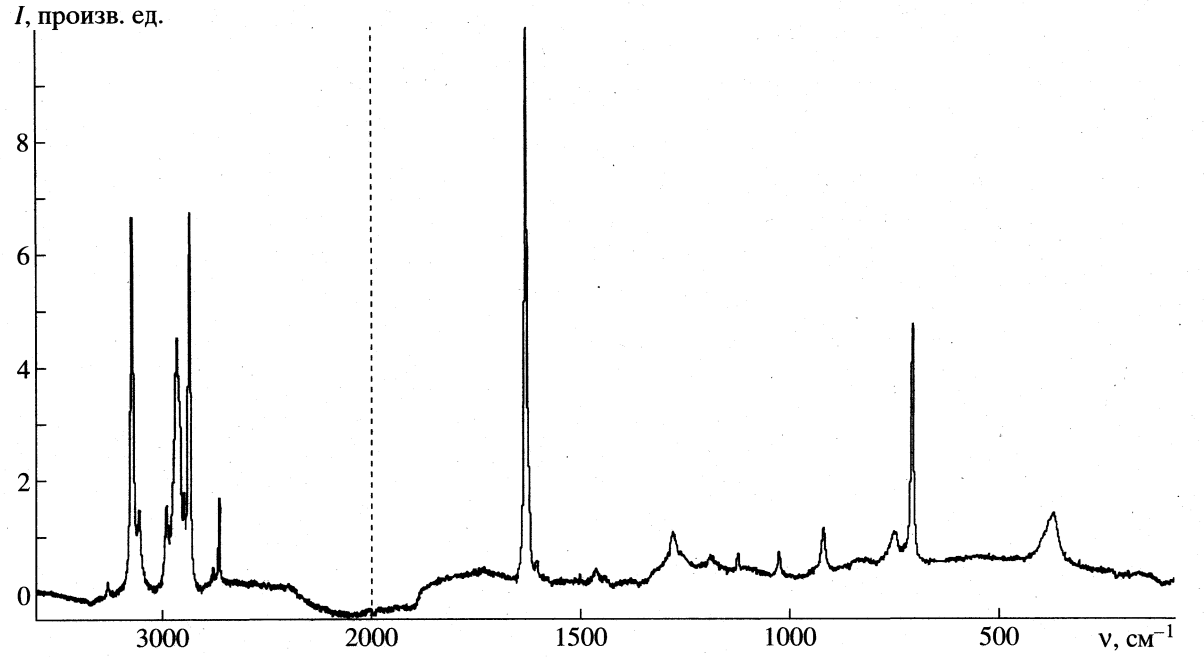


Рис. 2. Спектр КР жидкой фазы I.

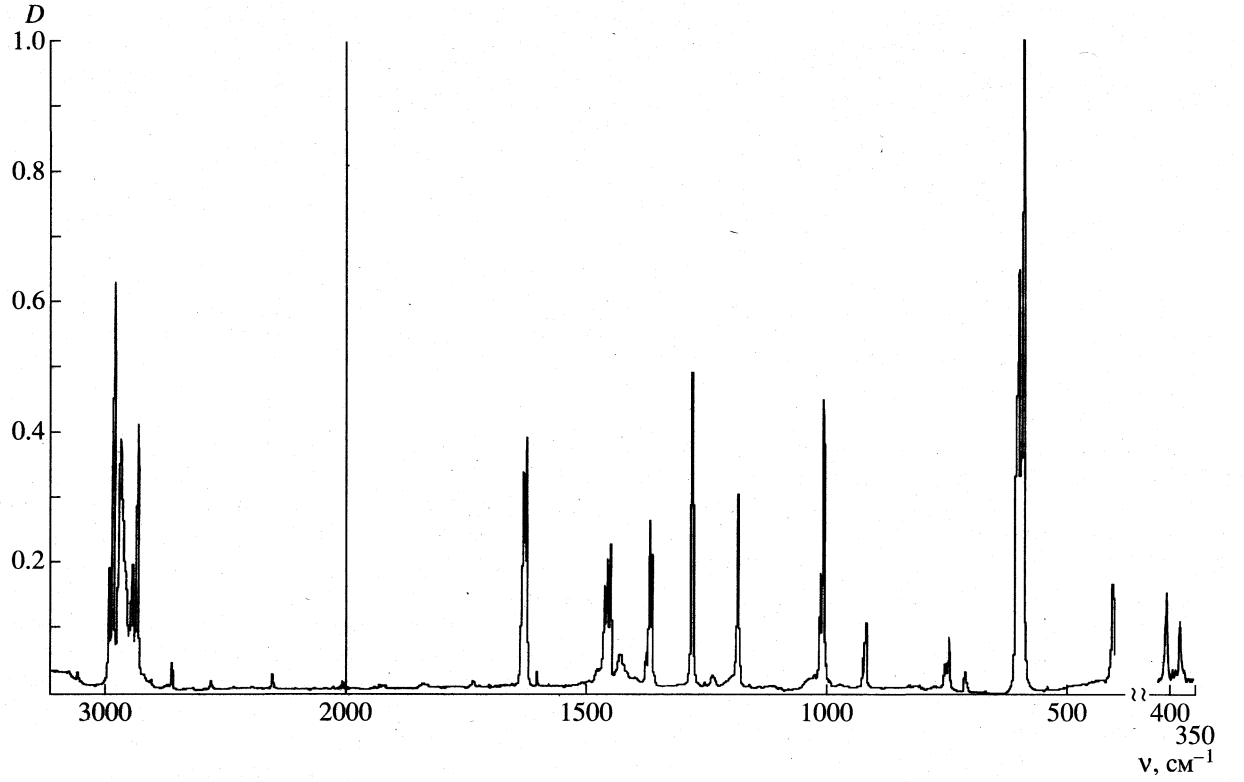


Рис. 3. ИК-спектр кристаллической фазы I.

речислены в табл. 1. Спектр КР молекулы I представлен на рис. 2. Согласно правилам отбора для симметрий C_{2v} и C_s, все колебания активны в спектре КР. Спектр ИК поглощения низкокипящего соединения I (точка кипения ~18°C) снят в пленке, напыленной при низкой температуре (жидкий азот), с помощью ИК-фурье-спектрометра Nicolet Magna-750 (см. рис. 3 и табл. 1). Спектр КР об-

Таблица 1. Экспериментальные колебательные частоты 3,3-диметилциклопропена (I) ($см^{-1}$)

КР, жидкость			ИК, кристалл		Отнесение	КР, жидкость			ИК, кристалл		Отнесение
ν	$I_{КР}$	ρ	ν	$I_{ИК}$		ν	$I_{КР}$	ρ	ν	$I_{ИК}$	
3138	6.6	0.2	⌐		ν_1	1256	0.2	–	1250	о. сл	–
3103	1.6	дп	3102	о. сл	ν_{18}	–			1231	сл	–
2973	1.65	дп	2974	ср	ν_2	1188	0.3	дп	1182	с	ν_{30}
–			2960	о. с	ν_{26}	1122	0.35	дп	–		ν_{21}
2927	4.6	0.4	2931	с	ν_{12}, ν_{19}	1024	0.5	0.7	1022	сл	ν_8
2913	пл	–	2917	пл	–	–			1012	ср	ν_{22}
									1006	о. с	
–			2905	пл	–	–			998	сл	–
2890	1.5	–	2880	ср	ν_{27}	–			932	сл	ν_{31}
2867	6.6	0.2	2858	о. с	ν_3	916	0.85	0.5	918	ср	ν_9
2761	1.6	0.4	–		–	835	0.1	дп	–		–
1813	о.сл	–	–		–	817	0.15	дп	–		ν_{15}
1630	10.0	0.2	1630	о. с	ν_4	–			753	сл	–
			1625	о. с							
1465	0.45	дп	1461	с	ν_5	749	0.65	дп	745	ср	ν_{23}
–			1455	с	ν_{20}	706	4.2	0.2	711	сл	ν_{10}
									600	о. с	ν_{32}
–			1448	с	ν_{28}	–			590	о. с	
1435	0.3	0.6	–		ν_{13}	387	пл	–	404	ср	ν_{33}
–			1427	сл	–				391	сл	ν_{11}
1400	0.3	0.4	–		ν_6				385	сл	
									376	ср	ν_{24}
–			1373	пл, сл	–	366	1.0 ш	дп	–		ν_{16}
1378	0.2	0.7	1366	с	ν_{29}	207	о. сл	–	–		ν_{25}
			1361	с							
1323	0.2	–	–								
1278	0.8	дп	1278	о. с	ν_7						

Обозначения: $I_{КР}$ – интенсивность в спектре КР, произв. ед.; ρ – степень деполяризации, $I_{ИК}$ – оценка интенсивности в ИК-спектре, пл – плечо, ш – широкая, дп – деполяризована, с – сильная, сл – слабая, ср – средняя, о. – очень.

разца, содержащего II, осложнен присутствием полос, принадлежащих примеси 1,2-дидейтеропроизводного (III) и следам легкого изотопомера I. Основные частоты II и III (только для шести полос) приведены при сравнении рассчитанных частот с экспериментальными.

РАСЧЕТЫ

Геометрия I полностью оптимизирована с помощью программы GAUSSIAN 94 [10] с использованием хартри-фоковского приближения и валентно-расщепленного базиса 6-31 ГФ* (ХФ/6-31 ГФ*) [11]. Оптимизация проведена без "замораживания" каких-либо орбиталей остова. Оптимизированные геометрические параметры сведены в табл. 2. Силовые постоянные в декартовых координатах рассчитаны в приближении ХФ/6-31 ГФ*//ХФ/6-31 ГФ* и преобразованы в локальные (естественные) координаты симметрии [12], приведенные в табл. 3. Набор масштабирующих множителей, приведенный в табл. 4, составлен из полученных ранее для циклопропена и его 1-метил- и 1,2-диметилпроизводных [1]. С помощью программы, описанной в [13, 14], и этого набора масштабирующих множителей теоретическое силовое поле I скорректировано по методу Пулаи [3–6]. Масштабированное квантово-механическое силовое поле затем применено для расчета частот колебаний I, II и III (табл. 5). Оптимизированная неэмпирическая геометрия использована без каких-либо эмпирических поправок.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрия. Данные табл. 2 показывают, что для квантово-механической модели I имеет место симметрия C_{2v}. Как и в случае 1-метил- и 1,2-ди-

Таблица 2. Геометрические параметры 3,3-диметилциклопропена (I), вычисленные в приближении ХФ/6-31 ГФ*

Длины формальных связей, Å		Двугранные углы формальных связей, град	
r(C3=C2)	1.279	∠H4–C2–C1–C3	180.00
r(C1–C2,3)	1.497	∠H5–C3–C1–C2	180.00
r(C1–C6,7)	1.525	∠C1–C3–C2–H4	180.00
r(C7–H11), r(C6–H8)	1.084	∠H5–C3–C2–C1	180.00
r(C7–H12,13), r(C6–H9,10)	1.088	∠H5–C3–C2–H4	0.00
r(C2–H4); r(C3–H5)	1.069	∠C7–C1–C6–H8	180.00
Углы формальных связей, град		∠H11–C7–C1–C6	180.00
∠C2–C1–C3	50.59	∠C3–C2–C1–C6, ∠C3–C2–C1–C7	105.92
∠C1–C2–C3	64.71	∠C2–C3–C1–C7, ∠C2–C3–C1–C6	105.92
∠C1–C3–C2	64.71	∠H4–C2–C1–C7, ∠H4–C2–C1–C6	74.08
∠C3–C1–C6,7; ∠C2–C1–C6,7	120.13	∠H5–C3–C1–C6, ∠H5–C3–C1–C7	74.08
		∠H8–C6–C1–C3, ∠H8–C6–C1–C2	29.60
∠C6–C1–C7	112.55	∠H10–C6–C1–C3, ∠H9–C6–C1–C2	149.97
∠H8–C6–H9,10; ∠H11–C7–H12,13	108.07	∠H10–C6–C1–C2, ∠H9–C6–C1–C3	90.77
		∠H9–C6–C1–C7, ∠H10–C6–C1–C7	59.63
∠H9–C6–H10; ∠H12–C7–H13	107.29	∠H11–C7–C1–C2, ∠H11–C7–C1–C3	29.60
		∠H13–C7–C1–C3, ∠H12–C7–C1–C2	90.77
∠C1–C6–H8; ∠C1–C7–H11	111.20	∠H13–C7–C1–C2, ∠H12–C7–C1–C3	149.97
		∠H12–C7–C1–C6, ∠H13–C7–C1–C6	59.63
∠C1–C6–H9, 10; ∠C1–C7–H12,13	111.02		
∠C2–C3–H5; ∠C3–C2–H4	149.48		
∠Cl–C3–H5; ∠C1–C2–H4	145.81		

Примечание. Значения двугранных углов, указанных слева, положительны, а справа – отрицательны. Энергия составляет –193.897148 а. е.

метилпроизводных циклопропена [1], наиболее важную особенность теоретических результатов в табл. 2 представляет малое изменение оптимизированных структурных параметров трехчленного цикла при его замещении метильными группами в положении 3 (рис. 1). Однако, как и ожидалось, это не выполняется для формальных связей C–CH_3. В самом деле, в представленном случае расстояние r(C–CH_3) равно 1.525 Å в соответствии с обычными формальными ординарными связями C–C в насыщенных соединениях, тогда как для 1-метил- и 1,2-диметилциклопропенов этот теоретический параметр равен 1.482 и 1.484 Å соответственно. Отметим, что параметры r(C–H) и углы формальных связей указанных метильных групп практически совпадают с соответствующими данными для 1-метил- и 1,2-диметилциклопропенов [1].

Наиболее заметная особенность низкоэнергетической структуры I состоит в предсказанном расположении атомов C1, C6, C7, H8 и H11 в плоскости, перпендикулярной к плоскости циклопропенового кольца и пересекающей формальную двойную связь. Другие атомы водорода каждой метильной группы расположены симметрично относительно этой плоскости. Атомы метильных групп H8 и H11 наиболее удалены от плоскости, содержащей циклопропеновое кольцо, они лежат почти непосредственно над и под атомом C1 (рис. 1).

Колебательные спектры. Как и следовало ожидать, исходя из многолетней практики применения метода масштабирования Пулаи [3–6] к анализу колебательных спектров (см., например, обзор в [15]), теоретические колебательные частоты, рассчитанные с масштабированным квантово-механическим силовым полем, достаточно близки к экспериментальным (табл. 5). Наиболее легко относимыми являются частоты, соответствующие валентным (ν(CH_3) вал.), деформацион-

Таблица 3. Определение колебательных координат 3,3-диметилциклопропена (I) (см. рис. 1 и сноску к табл. 5)

№	Координата	Определение
1	C3=C2 вал.	r(C3=C2)
2	C1–C2 вал.	r(C1–C2)
3	C1–C3 вал.	r(C1–C3)
4	$C1(C)_2$ с.вал.	$[r(C1–C6) + r(C1–C7)]/2^{1/2}$
5	$C1(C)_2$ ас. вал.	$[r(C1–C7) – r(C1–C6)]/2^{1/2}$
6	$C7(H)_3$ с. вал.	$[r(C7–H11) + r(C7–H12) + r(C7–H13)]/3^{1/2}$
7	$C6(H)_3$ с вал.	$[r(C6–H8) + r(C6–H9) + r(C6–H10)]/3^{1/2}$
8	$C7(H)_3$ ас. вал.	$[2r(C7–H11) – r(C7–H12) – r(C7–H13)]/6^{1/2}$
9	$C6(H)_3$ ас. вал.	$[2r(C6–H8) – r(C6–H9) – r(C6–H10)]/6^{1/2}$
10	$C7(H)_3$ ас. вал.	$[r(C7–C13) – r(C7–C12)]/2^{1/2}$
11	$C6(H)_3$ ас. вал.	$[r(C6–C9) – r(C6–C10)]/2^{1/2}$
12	C2–H4 вал.	r(C2–C4)
13	C3–H5 вал.	r(C3–C5)
14	$C1(C)_2$ нож.	$[4\angle C6C1C7 – \angle C3C1C7 – \angle C3C1C6 – \angle C2C1C7 – \angle C2C1C6]/20^{1/2}$
15	$C1(C)_2$ кр. деф.	$[\angle C3C1C7 – \angle C3C1C6 – \angle C2C1C7 + \angle C2C1C6]/2$
16	$C1(C)_2$ веер.	$[\angle C3C1C7 + \angle C3C1C6 – \angle C2C1C7 – \angle C2C1C6]/2$
17	$C1(C)_2$ маят.	$[\angle C3C1C7 – \angle C3C1C6 + \angle C2C1C7 – \angle C2C1C6]/2$
18	$C7(H)_3$ с деф.	$[\angle H11C7H13 + \angle H11C7H12 + \angle H13C7H12 – \angle C1C7H11 – \angle C1C7H12 – \angle C1C7H13]/6^{1/2}$
19	$C7(H)_3$ ас. деф.	$[2\angle H13C7H12 – \angle H11C7H13 – \angle H11C7H12]/6^{1/2}$
20	$C7(H)_3$ ас. деф.	$[\angle H11C7H13 – \angle H11C7H12]/2^{1/2}$
21	$C7(H)_3$ с маят.	$[2\angle C1C7H11 – \angle C1C7H12 – \angle C1C7H13]/6^{1/2}$
22	$C7(H)_3$ ас. маят.	$[\angle C1C7H13 – \angle C1C7H12]/2^{1/2}$
23	$C6(H)_3$ с. деф.	$[2\angle H8C6H9 + \angle H9C6H10 – \angle C1C6H8 – \angle C1C6H9 – \angle C1C6H10]/6^{1/2}$
24	$C6(H)_3$ ас. деф.	$[2\angle H9C6H10 – \angle H8C6H9 – \angle H8C6H10]/6^{1/2}$
25	$C6(H)_3$ ас. деф.	$[\angle H8C6H9 – \angle H8C6H10]/2^{1/2}$
26	$C6(H)_3$ с. маят.	$[2\angle C1C6H8 – \angle C1C6H9 – \angle C1C6H10]/6^{1/2}$
27	$C6(H)_3$ ас. маят.	$[\angle C1C6H9 – \angle C1C6H10]/2^{1/2}$
28	C2–H4 маят.	$[\angle C3C2H4 – \angle C1C2H4]/2^{1/2}$
29	C3–H5 маят.	$[\angle C2C3H5 – \angle C1C3H5]/2^{1/2}$
30	C–H4 веер.	выход H4 из плоскости C1C2C3
31	C–H5 веер.	выход H5 из плоскости C1C2C3
32	C1–C7 крут.	$[\angle C2C1C7H11 + \angle C2C1C7H12 + \angle C2C1C7H13 + \angle C3C1C7H11 + \angle C3C1C7H12 + \angle C3C1C7H13]/6$
33	C1–C6 крут.	$[\angle C2C1C6H8 + \angle C2C1C6H9 + \angle C2C1C6H10 + \angle C3C1C6H8 + \angle C3C1C6H9 + \angle C3C1C6H10]/6$

Таблица 4. Масштабирующие множители [1], использованные для 3,3-диметилциклопропена (I)

ММ	№	ММ	№
0.7649	1–3, 28, 29	0.7970	14, 15, 17–27
0.8584	4, 5	0.7554	16
0.8193	6–11	0.6896	30, 31
0.8132	12, 13	0.9999	32, 33

Обозначения: ММ – масштабирующий множитель, № – номер координаты в табл. 3.

ным ($\delta(CH_3)$ деф.), маятниковым ($\rho(CH_3)$ маят.) и крутильным колебаниям ($\tau(CH_3)$ крут.) метильных групп. Отнесение осложнено только случайным вырождением частот колебаний $\nu_8(\rho(CH_3)$ с. маят.) и $\nu_{22}(\rho$(C–H) ас. маят.) молекулы I. Однако, принимая во внимание теоретические интенсивности (см. табл. 5), можно правильно отнести полосу КР при 1024 $см^{-1}$ и расщепленную ИК-полосу при 1009 $см^{-1}$ к ν_8 и ν_{22} соответственно. Давыдовское расщепление (динамический эффект кристаллического поля) наблюдается также для

Таблица 5. Рассчитанные и отнесенные экспериментальные частоты колебаний (ν_i, $см^{-1}$) 3,3-диметилциклопропена (I), 3,3-диметилциклопропена-1-d (II) и 3,3-диметилциклопропена-1,2-d_2 (III)

i	Отнесение	I						II			III		
		C_{2v}	Опыт		Расчет			C_s	Опыт	Расчет	C_{2v}	Опыт	Расчет
			КР	ИК	ν	$I_{КР}$	$I_{ИК}$						
1	ν(C–H) с. вал.	a_1	3138	–	3144	121.68	0.07	a'	3120	3125	a_1	2421	2402
2	$\nu(CH_3)$ ас. вал.		2973	2974	2961	85.43	46.97		2975	2961		–	2961
3	$\nu(CH_3)$ с. вал.		2890	2880	2886	209.05	58.69		2868	2886		–	2886
4	ν(C=C) вал.		1630	1628	1633	40.99	21.97		1580	1578		1530	1529
5	$\delta(CH_3)$ ас. деф.		1465	1461	1471	26.43	0.93		1459	1471		–	1471
6	$\delta(CH_3)$ с. деф.		1400	–	1399	2.14	0.06		1393	1399		–	1398
7	ν(C–C) с. вал.		1278	1278	1284	7.01	12.26		1275	1282		–	1280
8	$\rho(CH_3)$ с маят.		1024	1022	1021	7.72	0.76		1023	1021		–	1005
9	ρ(C–H) с. маят.		916	918	911	8.88	0.04		654	647		622	614
10	$\nu(>CC_2)$ с. вал.		706	–	695	16.08	0.59		727	725		764	754
11	$\delta(>CC_2)$ нож.		–	388	352	0.71	0.16		362 ш.	347		–	349
12	$\nu(CH_3)$ ас. вал.	a_2	2927	–	2924	6.67	–	a''	2927	2924	a_2	–	2924
13	$\delta(CH_3)$ ас. деф.		1435	–	1453	29.46	–		1443	1453		–	1453
14	$\rho(CH_3)$ ас. маят.		–	–	987	6.32	–		–	987		–	987
15	χ(C–H) с. веер.		817	–	820	0.35	–		781	768		–	684
16	$\tau(>CC_2)$ кр. деф.		366 ш.	–	351	6.56	–		329	317		–	308
17	$\tau(-CH_3)$ с. крут.		–	–	188	0.08	–		–	188		–	188
18	ν(C–H) ас. вал.	b_1	3103	3102	3103	80.83	0.34		2364	2344	b_1	2307	2281
19	$\nu(CH_3)$ ас. вал.		2927	2931	2929	132.40	92.47		2927	2929		–	2929
20	$\delta(CH_3)$ ас. деф.		–	1455	1469	0.00	7.03		1459	1469		–	1469
21	$\rho(CH_3)$ ас маят.		1122	–	1109	0.34	5.43		–	1108		–	1108
22	ρ(C–H) ас. маят.		–	1009	1021	0.00	20.13		–	977		686	686
23	ν(C–C) ас. вал.		749	745	762	19.20	3.06		809	809		–	887
24	$\chi(>CC_2)$ ас. веер.		–	376	364	1.07	4.93		362 ш.	356		–	342
25	$\tau(-CH_3)$ ас. крут.		207	–	226	0.22	0.07		–	225		–	224
26	$\nu(CH_3)$ ас. вал.	b_2	–	2960	2958	47.67	41.19	a'	2975	2958	b_2	–	2958
27	$\nu(CH_3)$ с. вал.		2867	2858	2880	0.38	29.15		2890	2880		–	2880
28	$\delta(CH_3)$ ас. деф.		–	1448	1460	0.11	2.22		1443	1460		–	1460
29	$\delta(CH_3)$ с. деф.		1378	1364	1391	2.85	6.05		1376	1391		–	1391
30	$\nu(>CC_2)$ ас. вал.		1188	1182	1181	1.77	20.54		1186	1181		–	1180
31	$\rho(CH_3)$ с. маят.		–	932	927	6.12	0.31		–	927		–	927
32	χ(C–H) ас. веер.		–	595	594	0.30	90.11		531	535		–	507
33	$\rho(>CC_2)$ маят.		387	404	394	3.39	3.48		384	380		–	339

Обозначения: ш. – широкая, с. – симметричное, ас. – антисимметричное, вал. – валентное, деф. – деформационное, нож. – ножничное, маят. – маятниковое, веер. – веерное, кр. деф. – крутильно-деформационное, крут. – крутильное, $I_{КР}$ – интенсивность в спектре КР ($Å^4$/а.е.м.), $I_{ИК}$ – интенсивность в ИК-спектре (км/моль).

Для I экспериментальные значения ν_i соответствуют спектру КР в жидкой фазе и ИК-спектру в кристаллической пленке, для II и III – спектру КР в жидкой фазе. Экспериментальная величина ν(C=C) вал. для III исправлена на резонанс Ферми между ν_4 и $2\nu_{10}((1537 + 1522)/2 \approx 1530)$.

полос ν_4, ν_{11}, ν_{22}, ν_{29} и ν_{32} (см. табл. 1 и рис. 3). Следует отметить, что все ИК-полосы в кристаллическом образце претерпевают более или менее заметные сдвиги частот (статический эффект кристаллического поля; см., например, ν_{29} и ν_{33} соединения I в табл. 5). Значения теоретических интенсивностей, в основном, довольно хорошо коррелируют с экспериментальными оценками.

Столь же просто обстоит дело с отнесением для большинства частот колебаний циклопропе-

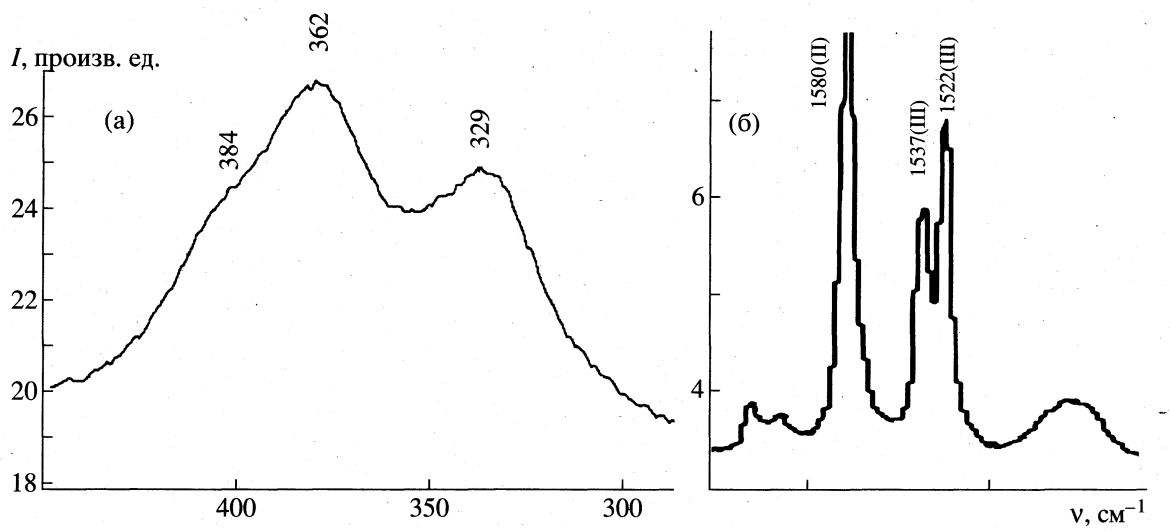


Рис. 4. Три полосы 3,3-диметилциклопропена-1-*d* (II), разрешенные в области кластера, содержащего полосы ν_{11}, ν_{16}, ν_{24} и ν_{33} (а) и полоса ν_4 3,3-диметилциклопропена-1,2-d_2 (III), участвующая в резонансе Ферми с $2\nu_{10}$.

нового кольца: их значения практически не претерпевают каких-либо изменений при замещении метильности группами в положении 3. Это справедливо для частот ν_1, ν_4, ν_9, ν_{15}, ν_{18}, ν_{22}, ν_{23} и ν_{32} (табл. 5). Единственное исключение составляет симметричное колебание формальных ординарных связей кольца ν(C–C) с. вал. (ν_7). Эта полоса довольно интенсивна в спектре КР соединения I (табл. 1). Кроме того, ее частота выше на ~170 $см^{-1}$ в спектре I (1278 $см^{-1}$ по сравнению с 1110 $см^{-1}$ для циклопропена [1, 2]). Заметим, что частота соответствующего антисимметричного валентного колебания ν(C–C) ас. вал. (ν_{23}), понизилась лишь на 20 $см^{-1}$ (749 $см^{-1}$ в спектре I по сравнению с 769 $см^{-1}$ для циклопропена [1, 2]). Повышение частоты ν_7 в спектре I сопровождается увеличением соответствующих силовых постоянных до 4.196 мдин по сравнению с 3.838 и 3.802 мдин для циклопропена и 1,2-диметилциклопропена соответственно [1]. Хотя силовая постоянная, отвечающая колебанию ν(C–C) с. вал. в кольце, ниже для 1,2-диметилциклопропена, чем для циклопропена, частота ν(C–C) с. вал. в первом случае составляет 1159 $см^{-1}$, т.е. на ~50 $см^{-1}$ выше, чем в циклопропене (1110 $см^{-1}$ [1]).

Симметричные валентные колебания цикла (ν(C–C) с. вал.) выше, чем соответствующие антисимметричные (ν(C–C) ас. вал.), как и ожидалось для этого случая. Пары частот ν_1 и ν_{18}, а также ν_{15} и ν_{32}, представляют собой другие примеры указанной закономерности (т.е. частота симметричного колебания выше, чем соответствующего антисимметричного, см. табл. 5).

В случае метильных групп полностью выполняется обычная закономерность, т.е. частоты антисимметричных колебаний выше, чем соответствующих симметричных (например, частоты валентных колебаний формальных связей $C–CH_3$ и валентных, деформационных и маятниковых колебаний формальных связей C–H метильных групп).

В то время как полоса ν_{10} (ν($C–CH_3$) с. вал = = 706 $см^{-1}$) сильно поляризована, полоса ν_7 цикла (ν(C–C) с. вал.) почти деполяризована. Экспериментально наблюдаемая слабая поляризация последней полосы подтверждается квантово-механическим значением степени деполяризации (0.7).

Частоты симметричного и антисимметричного валентных колебаний формальных связей $C–CH_3$ в I (ν_{10} и ν_{30}) соответственно равны 706 и 1188 $см^{-1}$. Соответствующие рассчитанные частоты 1,2-диметилциклопропена составляют 706 $см^{-1}$ (ν($C–CH_3$) с. вал) и 1201 $см^{-1}$(ν($C–CH_3$)ас. вал) [1]. Однако соответствующие силовые постоянные уменьшаются от 4.757 (1,2-диметилциклопропен) до 3.713 мдин (I), что, очевидно, связано с увеличением расстояний r($C–CH_3$) в I на ~0.040 Å (см. выше).

Отметим, что согласно формам колебаний и распределениям потенциальной энергии, колебания ν_7, ν_9, ν_{10}, ν_{22} и ν_{23} существенно взаимозависимы. Для правильного разнесения этих колебаний необходимо использовать результаты расчетов частот колебаний фиктивных изотопомеров. (Подход, использующий как фиктивные массы атомов, так и аналог матрицы Душинского, рассмотрен более подробно в [16].)

Деформационные и "неплоские" колебания структурной группы $>CC_2$, т.е. ν_{11}, ν_{16}, ν_{24} и ν_{33}, представляют практический интерес. Проведенный расчет показывает, что частоты первых

трех колебаний практически совпадают (табл. 5). Частота колебания ν_{33} превышает их только на 30 $см^{-1}$. Действительно, в спектре КР в области 350–400 $см^{-1}$ наблюдается очень широкая полоса с максимумом при 366 $см^{-1}$ и плечом при ~387 $см^{-1}$ (рис. 2 и табл. 1). Общая интенсивность этих перекрывающихся полос превышает, например, интенсивность полосы антисимметричного валентного колебания ν(C–C) ас. вал. (ν_{23}) (табл. 1). Однако при переходе от I к II в указанной области спектра КР можно различить три полосы (см. рис. 4а и табл. 5). Это объясняется небольшим уменьшением частоты ν_{16}, что приводит к разрешению соответствующей широкой полосы на три отдельные полосы. В ИК-спектре I также наблюдаются три полосы: две полосы средней интенсивности при 404 и 376 $см^{-1}$ и слабая расщепленная полоса при 388 $см^{-1}$. Очевидно, полосы 376 $см^{-1}$ в ИК-спектре и 366 $см^{-1}$ в спектре КР соответствуют разным колебаниям. Действительно, согласно рассчитанным значениям интенсивностей (табл. 5) для частот 351 (ν_{16}) и 364 $см^{-1}$ (ν_{24}), одна из соответствующих экспериментальных полос должна обладать средней интенсивностью в спектре КР и нулевой в ИК-спектре (366 $см^{-1}$, ν_{16}), а другая – средней интенсивностью в ИК-спектре и малой в спектре КР (376 $см^{-1}$, ν_{24}). Для рассчитанной частоты 352 $см^{-1}$ (ν_{11}) экспериментальная полоса должна быть слабой как в спектре КР, так и в ИК-спектре (табл. 5). Очевидно, этому колебанию соответствует слабая расщепленная полоса 388 $см^{-1}$ в ИК-спектре, претерпевшая сдвиг в кристаллической фазе. В случае II согласие с экспериментом для ν_{11} лучше. Такое перекрывание полос группы $>CC_2$ при переходе от циклопропена ($>CH_2$) к I($>C(CH_3)_2$) соответствует общей тенденции образования кластеров полос при увеличении массы всей молекулы. В самом деле, полосы трех аналогичных колебаний циклопропена (996 (ν_7), 1043 (ν_{10}) и 1088 $см^{-1}$(ν_{14}) соответственно) [1, 2] удалены друг от друга на ~45 $см^{-1}$. Только частота ν_4 [1, 2] сдвинута еще дальше на ~400 $см^{-1}$ (ν_4 = 1483 $см^{-1}$).

В целом, переход от I к II и III приводит к вполне ожидаемым изменениям в их колебательных спектрах. Однако отметим обратный изотопный сдвиг в случае ν_{23} (табл. 5). (Обсуждение обратного изотопного сдвига см., например, в [17]). Такой же сдвиг наблюдается при переходе от легкого циклопропена к циклопропену-1-d, т.е. рост частоты ν_{12} от 769 до 801 $см^{-1}$ [1, 2]. Применение аналога матрицы Душинского (см. [16]) подтверждает отнесения ν_{23} в молекулах I, II и III (табл. 5). Этот анализ выявил также обратный изотопный сдвиг для ν_{10} (ν($>CC_2$)с. вал) в ряду молекул I, II и III (табл. 5). Соответствующие полосы в спектре КР проявляются как наиболее сильные. В случае III первый обертон этого колебания $2\nu_{10}$ (764 × 2 = = 1528), который активен в спектре КР [18], участвует в резонансе Ферми с ν_4 (~1530 $см^{-1}$; см. рис. 4б и табл. 5).

Отнесения частот ν_{11} и ν_{12} в циклопропене-1,2-d_2 и частот ν_{10}, ν_{11} и ν_{12} в пердейтеропроизводном циклопропена (C_3D_4) [1, 2] также проверены с использованием аналога матрицы Душинского и фиктивных атомных масс [16]. Этот анализ показал, что отнесения экспериментальных частот 880 и 680 $см^{-1}$ в спектре циклопропена-1,2-d_2 [1, 2] следует взаимно поменять. Что касается пердейтероциклопропена [1, 2], то экспериментальные частоты 885, 839 и 637 $см^{-1}$ следует отнести к ν_{12}, ν_{10} и ν_{11} соответственно. Однако необходимо заметить, что все эти колебания в значительной мере взаимосвязаны в указанных двух молекулах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение метильных заместителей в положение 3 циклопропенового кольца не увеличивает частоту валентного колебания формальной двойной связи в противоположность замещению в положения 1 и 2 [1]. Однако такое увеличение (~170 $см^{-1}$) наблюдается для частот симметричных валентных колебаний формальных ординарных связей в этом трехчленном цикле. Оно сопровождается повышением соответствующих силовых постоянных на ~0.4 мдин (~11%).

Показана важность сравнения экспериментальных оценок интенсивностей и степени деполяризации полос с их теоретическими неэмпирическими значениями для проведения правильных отнесений. Следует подчеркнуть, что никакая обратная колебательная задача с использованием экспериментальных частот колебаний молекул I, II и III не решалась. Проведенный колебательный анализ показал еще одно преимущество масштабированного квантово-механического силового поля, а именно, возможность определять составляющие кластеров полос в колебательных спектрах. Это весьма важно для колебательных анализов больших тяжелых молекул, представляющих практический интерес.

Авторы благодарны проф. Б.В. Локшину за содействие при измерении спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34085).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Де Марэ Ж.Р., Краснощеков С.В., Панченко Ю.Н., Степанов Н.Ф.* // Журн. орган. химии. 1997. Т. 33. С. 860.
2. *Baird M.S., Spencer K., Krasnoshchiokov S.V. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 2363.

3. *Panchenko Yu.N., Pulay P., Török F.* // J. Mol. Struct. 1976. V. 34. P. 283.
4. *Pupyshev V.I., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Pongor G.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1247.
5. *Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Pupyshev V.I.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17544.
6. *Панченко Ю.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. № 5. С. 453.
7. *Baird M.S., Hussain H.H., Nethercott W.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. P. 1845.
8. *Binger P.* // Synthesis. 1974. P. 190.
9. *Baird M.S.* // Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie. 1996. B. E17d. S. 26.
10. Gaussian 94. Revision B3 / Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
11. *Hariharan P.C., Pople J.A.* // Chem. Phys. Let. 1972. V. 16. P. 217.
12. *Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs J.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2550.
13. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 1. С. 29.
14. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 497.
15. *Панченко Ю.Н.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 4. С. 800.
16. *Панченко Ю.Н., Абраменков А.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 1609.
17. *Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. № 1. С. 3.
18. *Ferraro J.R., Ziomek J.S.* // Introductory Group Theory. N. Y.: Plenum Press, 1969. P. 198.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 441–448

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ОБ ОДНОМ ВОЗМОЖНОМ ПОДХОДЕ К МОДЕЛИРОВАНИЮ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2000 г. Л. А. Грибов, И. В. Маслов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 21.01.99 г.

Предложено для оценки вероятности бимолекулярной реакции присоединения базироваться на величинах интегралов перекрывания адиабатических электронно-колебательных функций состояний системы до реакции и после нее. В качестве собственной функции, описывающей сближение реагирующих молекул, введена не зависящая от времени действительная модельная функция, достаточно хорошо отвечающая решению стационарного одномерного уравнения Шредингера с потенциалом Морзе при $E > 0$ (параметры функции непосредственно связываются с температурой и длиной свободного пробега). На основании развиваемого модельного подхода рассмотрены некоторые общие закономерности хода бимолекулярных химических реакций.

Строгая квантовая теория бимолекулярных реакций строится на основе решения временных уравнений Шредингера, когда явно учитывается во времени и процесс сближения, и столкновения реагирующих молекул. Для достаточно крупных объектов такой подход, однако, практически неприменим. Более приемлемым является метод, основанный на представлении о бесконечно медленном движении некоторой изображающей состояние системы точки вдоль по поверхности потенциальной энергии, отвечающей энергии электронов в поле ядер, с добавлением аддитивно энергии кулоновского ядерно-ядерного отталкивания. В свою очередь, эта поверхность вычисляется путем многократного решения лишь чисто электронной задачи при разном расположении ядер в декартовом пространстве. Начало координат (центр масс всей системы) в процессе реакции считается неизменным. Бимолекулярная реакция присоединения отвечает переходу из области оврага (сближение молекул) в область одного из минимумов. В результате одноступенчатой или многоступенчатой реакции замещения происходит переход изображающей состояние системы точки либо сразу из одного оврага в другой (овраги разделены барьерами), либо через цепочку локальных минимумов поверхности потенциальной энергии, отвечающих состояниям той или иной степени стабильности объединенной совокупности всех атомов, входящих в состав реагирующих молекул. Очевидно, что при применении второго метода нет необходимости решать временные уравнения и можно ограничиться стационарными.

Основные положения существующей теории химических реакций изложены не только в многочисленных статьях и монографиях, но и в учебниках, и очень хорошо известны. Нет поэтому смысла на них еще раз останавливаться. Укажем только, что традиционный подход, базирующийся на модели перемещающейся по поверхности потенциальной энергии точки, является, в сущности, чисто "классическим" и нацело игнорирует квантовые закономерности, которые и определяют главное – вероятности переходов из области данного оврага или минимума в другие. Конечно можно попытаться решить задачу об уровнях энергии и соответствующих переходах, просто опираясь на уравнение Шредингера для движения ядер в сложном потенциальном поле. Это, однако, снова приводит к очень громоздким вычислениям и поэтому реально применимо лишь в ограниченных случаях: при изучении инверсии, вращательной изомерии и т.д.

Имеется и еще одно важнейшее обстоятельство. При решении задачи о движении ядер в потенциальном поле со многими минимумами предполагается, что при переходе системы из одного оврага или минимума в другие полная электронная (с аддитивной добавкой ядерно-ядерного отталкивания) энергия меняется незначительно. Это верно для инверсии, вращательной изомеризации и некоторых других ситуаций, однако не в общем случае, когда надо принимать во внимание и значительные изменения электронных функций. Ясно, однако, что попытка решить всю проблему в рамках неадиабатического приближения заведомо нереальна для сложных систем.

Есть основания ожидать, что выход из положения возможен на пути развития идей, изложенных в работах [1, 2] и подвергнутых дальнейшей разработке применительно к фотохимическим изомеризомерным превращениям в [3, 4]. Согласно этому подходу, любые превращения нераспадающейся квантовой системы трактуются как переходы между стационарными уровнями энергии, отвечающими электронно-колебательным состояниям.

Эти состояния либо совпадают с локальными электронно-колебательными, получающимися при обычном решении электронно-колебательных задач в областях с центрами, отвечающими геометрическим конфигурациям отдельных изомерных форм системы (локализованные состояния), либо определяются путем "замешивания" адиабатических электронно-колебательных функций изомеров в результате решения соответствующей полной вариационной задачи с помощью линейной комбинации таких функций (метод ЛКИФ). Техника решения всей проблемы и результаты некоторых компьютерных экспериментов описаны в [3, 4].

Недостаток места не позволяет нам повторно излагать соответствующие вопросы. Укажем лишь, что центральной задачей является вычисление интегралов перекрывания $S_{eij}^{(1,2)}$ и $S_{\nu ij}^{(1,2)}$, между электронными и колебательными составляющими электронно-колебательных функций $\Psi_{e\nu i}^{(1)} = \Psi_{ei}^{(1)}\Psi_{\nu i}^{(1)}$ и $\Psi_{e\nu j}^{(2)} = \Psi_{ej}^{(2)}\Psi_{\nu j}^{(2)}$. Здесь цифрами 1 и 2 обозначены комбинирующие изомеры. Индексы i и j относятся к выбранным функциям подсистем. Оказалось, что это не так уж сложно сделать даже для достаточно крупных структур произвольной геометрической формы. Интегралы $S_{eij}^{(1,2)} = \int \Psi_{ei}^{(1)}\Psi_{ej}^{(2)}\, d\mathbf{r}$ вычисляются по формуле $S_{eij}^{(1,2)} = \mathrm{Det} S_{\mathrm{MO}}^{(1,2)}$, где $S_{\mathrm{MO}}^{(1,2)}$ – матрица интегралов перекрывания молекулярных орбиталей (МО) двух замешиваемых изомерных структур в состояниях i и j. Эти структуры размещаются в пространстве так, чтобы их центры масс совпадали и выполнялся принцип максимума $S_{eij}^{(1,2)}$. Использование матрицы $S_{\mathrm{MO}}^{(1,2)}$ подразумевает хартри-фоковское приближение. Возможен, однако, и переход к приближению конфигурационного взаимодействия (КВ).

Интегралы $S_{\nu ij}^{(1,2)} = \int \Psi_{\nu i}^{(1)}\Psi_{\nu j}^{(2)}\, dQ_1 dQ_2$ совпадают с интегралами наложения, возникающими в теории электронно-колебательных спектров и могут быть найдены с помощью приемов, изложенных в [2]. Переход к "замешанным" функциям (ЛКИФ) совершается последовательной диагонализацией пары матриц S и H. При использовании адиабатического приближения для каждого из изомеров ненулевыми недиагональными элементами матриц S и H являются лишь элементы

$$S_{e\nu ij}^{(1,2)} = S_{eij}^{(1,2)} S_{\nu ij}^{(1,2)} \text{ и } H_{ij}^{(1,2)} = (1/2)(E_{e\nu i}^{(1)} + E_{e\nu j}^{(2)}) S_{e\nu ij}^{(1,2)}.$$

В дальнейшем для краткости индексы i и j опустим.

В данной работе покажем, каким образом такой подход может быть распространен на случай бимолекулярных реакций.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Рассуждаем следующим образом. Любые сближающиеся на достаточно малые расстояния молекулы вне зависимости от того, начнут ли они реагировать или нет, будут испытывать действие ван-дер-ваальсовых сил. Это приведет к тому, что реагирующие объекты должны на близких расстояниях задерживаться друг около друга, а не разлетаться (если реакция не произошла) сразу. Если исходить из модели движения точки вдоль оврага, то тогда надо считать, что у конца оврага должна иметься яма небольшой глубины. Если частицы сближаются, а потом разлетаются, то это можно интерпретировать как движение в полуограниченном пространстве (около потенциальной стенки). Любые реакции возможны тогда, когда эта стенка не является вертикальной с бесконечной высотой. Условие протекания реакции присоединения требует, чтобы ограничивающие сближение реагентов стенки оврага и ямы, отвечающей состоянию уже прореагировавшей системы, обязательно имели область наложения. В противном случае интегралы перекрывания собственных функций состояний сблизившихся объектов и состояний прореагировавших не будут отличными от нуля. Если к тому же исключить с самого начала рассмотрение вопроса о том, где в данный момент времени внутри оврага будут находиться частицы при сближении, то вся задача о реакции может быть сведена к стационарной задаче о появлении "смешанных" состояний, объединяющих функции ямы и функции оврага. Соответствующая одномерная картина показана на рис. 1.

В качестве потенциальной функции оврага нами выбрана одномерная функция типа Морзе. При этом исходили из соображений простоты дальнейших вычислений. Яма функции Морзе принимается нами не глубокой, так что при обычных условиях система сближающихся реагентов находится в состоянии, отвечающем непрерывному спектру осциллятора Морзе. Функция такого состояния спадает у границы морзевского потенциала, имеет максимум амплитуды в районе ямы (действие ямы как раз и заключается в том, что в области ее даже сближающиеся и разлетающиеся частицы имеют наибольшую вероятность пребывания) и уходящий в бесконечность "хвост", описываемый просто периодической функцией свободного движения. Такая функция передает особенности физической картины явления, но имеет то неудобство, что она ненормируема. С помощью какого приема можно выйти из этого затруднения – покажем ниже.

Решение задачи о функциях непрерывного спектра осциллятора Морзе может быть найдено вполне строго, что и было нами сделано. Одно-

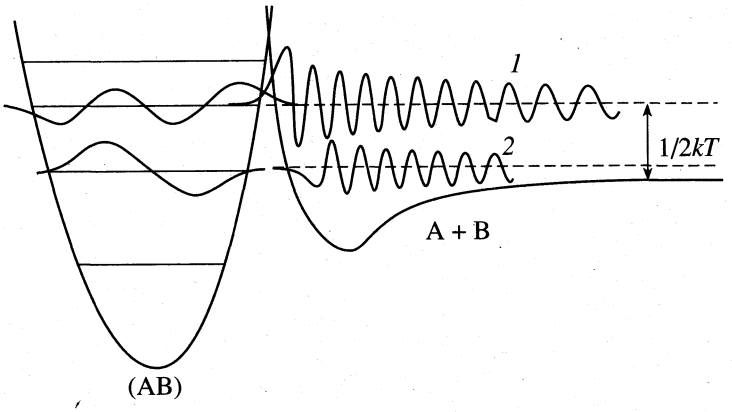


Рис. 1. Схематическое изображение потенциальных поверхностей системы двух молекул перед реакцией (A + B) и продукта реакции (AB) и наложения соответствующих волновых функций. Для возбужденных колебательных состояний может наблюдаться заметное перекрывание волновых функций (кривые *1*) и замешивание связанного и несвязанного состояний. При понижении температуры ($T_2 < T_1$) туннелирование и смешивание состояний становится невозможным (кривая *2*).

мерное уравнение Шредингера с потенциалом Морзе имеет вид:

$$-\frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2} + [\gamma^2(2e^{-\alpha x} - e^{-2\alpha x}) + \beta^2]\Psi(x) = 0, \quad (1)$$

где α – параметр ширины ямы, $\gamma^2 = 2mD_e/\hbar^2$, $\beta^2 = 2mE/\hbar^2$, D_e – глубина ямы, m – масса, E – полная энергия. В общем случае решение уравнения (1) выражается через гипергеометрический ряд

$$\Psi(x) = e^{-(1/2)y(x)}y(x)^{\pm\omega}{}_1F_1\left(\frac{1}{2} \mp \omega - \frac{c}{2};\ 1 \mp 2\omega;\ y(x)\right),$$
$$y(x) = ce^{-\alpha x},\ c = 2\gamma/\alpha,\ \omega = (-2mE)^{1/2}/\hbar\alpha. \quad (2)$$

Для $E < 0$ получаем набор дискретных уровней, соответствующих функциям Морзе, широко используемым в ангармонических колебательных теориях. Для $E > 0$ получается осциллирующее решение. Это решение, однако, имеет форму ряда, включающего гипергеометрические функции и крайне неудобно для дальнейших вычислений вероятностей бимолекулярных реакций. Поэтому был выбран другой путь. Он заключается в замене точной функции Морзе приближенной, изображенной на рис. 2. Эту функцию можно представить в следующем аналитическом виде:

$$\Psi_{tr}(x) = Nf(x)\cos(\omega x), \quad (3)$$

где

$$f(x) = \sum_{l=1} C_l \exp\left(-\frac{(x - l\sigma\ln 2)^2}{\sigma^2}\right).$$

Параметры σ подбираются так, чтобы сумма $\sum_l \ldots$ была бы всюду близкой к единице за исключением концов области задания $f(x)$. Число слагаемых в сумме может варьироваться в зависимости от постановки задачи. Множитель N выбирается из условий нормировки ψ_{tr}.

Расположение центров гауссовских экспонент и их полуширины в области "хвоста" функции (3) выбираются таким образом, чтобы получилась в результате суммирования почти постоянная величина. Фаза в периодическом сомножителе принимается равной нулю, чтобы удовлетворить условию максимальной вероятности пребывания системы в центре ямы (при $x = 0$) морзевской функции. Входящие в выражение $f(x)$ параметры подбираются вариационным путем (метод Ритца)

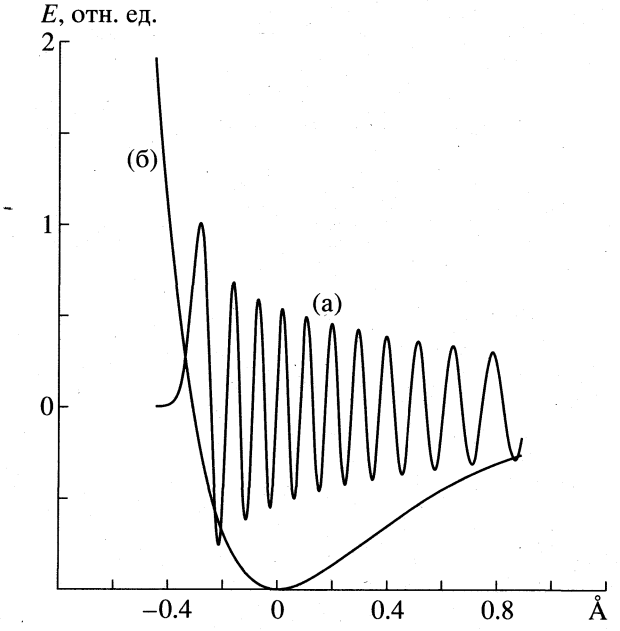


Рис. 2. Вид приближенного вариационного решения (а) одномерного уравнения Шредингера с потенциалом Морзе (б) для состояния непрерывного спектра.

Точные энергии состояний и энергии, найденные вариационным методом $E_{вар}$ с функцией вида (3), параметры потенциала Морзе: $D_e = 10.611$ эВ, $\alpha = 2.23$ Å^{-1} (M – число функций в разложении)

M	T, K	$(1/2)kT$, эВ	$E_{вар}$, эВ
20	300	0.012920	0.0136268
30	300	0.012920	0.0127997
50	300	0.012920	0.0129740
20	600	0.025842	0.0258603
30	600	0.025842	0.0249681
50	600	0.025842	0.0257310
20	800	0.034456	0.0320855
30	800	0.034456	0.0354011
50	800	0.034456	0.0345587

на основе наилучшего удовлетворения функцией (3) уравнению Шредингера для одномерного осциллятора Морзе с заданным потенциалом. Дифференциальное уравнение тогда сводится к матричному: $H_{ij}C_j^k = \varepsilon_k S_{ij} C_j^k$.

Для поиска такого решения была создана специальная программа.

При вариационном решении уравнения (1) с функцией (3) возникают следующие матричные элементы:

$$S_{i,j} = \int g_i(x) g_j(x) dx =$$

$$= \exp\left(-\frac{(x_i - x_j)^2}{2\sigma^2}\right)(1 + e^{-\omega^2\sigma^2/2}\cos(\omega(x_i + x_j))),$$

$$g_i(x) = \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\sigma}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{(x_i - x_j)^2}{\sigma^2}\right)\cos\omega x,$$

$$H_{i,j} = \int g_i(x)\hat{H} g_j(x) dx =$$

$$= \exp\left(-\frac{(x_i - x_j)^2}{2\sigma^2}\right)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{\sigma^2}\left(\frac{(x_i - x_j)^2}{2\sigma^2} - 1\right)\times\right.\right. \quad (4)$$

$$\times (1 + e^{-\omega^2\sigma^2/2}\cos(p(x_i + x_j))) - \omega^2\Big] -$$

$$- 2D_e \exp\left(\frac{\sigma^2\alpha^2 - 4\alpha(x_i + x_j)}{8}\right)\times$$

$$\times\left(1 + e^{-\omega^2\sigma^2/2}\cos\left(\omega(x_i + x_j) - \frac{\omega\alpha\sigma^2}{2}\right)\right) +$$

$$+ D_e \exp\left(\frac{\sigma^2\alpha^2 - 2\alpha(x_i + x_j)}{2}\right)\times$$

$$\left.\times(1 + e^{-\omega^2\sigma^2/2}\cos(\omega(x_i + x_j) - \omega\alpha\sigma^2))\right\}.$$

То, что в дальнейшем не используется точное решение задачи о непрерывном спектре осциллятора Морзе, не является существенным, так как не столь уж важно, что положено в основу всего модельного подхода: потенциал (он все равно точно неизвестен) или сразу отвечающая требованиям физической задачи собственная функция. Такой подход вполне согласуется с применяемым в так называемой "интуитивной" квантовой теории [5].

Данные, показывающие насколько хорошо функция (3) удовлетворяет уравнению Шредингера с заданными параметрами функции Морзе, приведены в таблице.

Если выбрать функцию в виде (3), то возникают два вопроса: из каких соображений надо выбирать величину ω и область ограничения функции (3).

Начнем со второго. Поскольку все типичные реакции всегда происходят только в среде, где ни одна из реагирующих молекул не является свободной в том смысле, что сближения идут только от столкновения до столкновения, то естественно ограничить область задания функции (3) длиной свободного пробега реагирующих объектов.

Это вполне определенная величина, связанная с эффективными размерами молекул и числом их в единице объема. Тем самым, функция микрососотояния связывается с параметрами макроописания. При увеличении плотности реагирующих частиц (числа их в единице объема) должна возрастать и вероятность столкновений и реакций. В качестве параметра здесь и выступает средняя длина свободного пробега.

Ясно, что, если длина свободного пробега уменьшается, то должна возрасти амплитуда функции (3) (вследствие увеличения нормировочного множителя), обратно пропорционального области локализации системы. Это, в свою очередь, приведет к росту интеграла $S_v^{(1,2)}$ и вероятности перехода из "оврага" в "яму".

Обратимся теперь к параметру ω. Его можно найти на основе следующих рассуждений. Если бы две молекулы двигались просто относительно друг друга поступательно, то они имели бы только кинетическую энергию. В системе относительных координат (координата сближения есть x) средний классический импульс должен был бы иметь величину (для одной степени свободы): $p = (kTM)^{1/2}$. Здесь M – приведенная масса не взаимодействующих движущихся друг относительно друга объектов, k – постоянная Больцмана и T – температура среды. Эта формула следует из соотношения $(1/2)kT = (1/2M)p^2$, где $(1/2)kT$ – средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы. Отвечающая этому сближению волна де-Бройля должна иметь длину $\lambda = \hbar/p$.

Собственная функция оператора импульса для свободного движения, отвечающая значению

классического импульса движущихся поступательно друг относительно друга невзаимодействующих объектов должна иметь с точностью до нормировки вид: $\psi_{\text{пост}} = \exp((ix/\hbar)(kTM)^{1/2})$.

Эта функция удовлетворяет уравнению Шредингера для свободно движущейся частицы с массой M, если $E = (1/2)kT$. Тогда искомый параметр $\omega = \hbar^{-1}(kTM)^{1/2}$. Тем самым, значение уровня энергии свободно сближающихся или разлетающихся объектов непосредственно связывается снова с макроскопическими параметрами системы, в частности, с ее температурой. Возрастание или уменьшение температуры приводит к перемещению уровня энергии в области непрерывного спектра вверх или вниз по энергетической шкале. При $T = 0$ уровень энергии находится на границе непрерывных и связанных состояний.

Сближающиеся и в дальнейшем реагирующие молекулы могут быть по-разному ориентированы друг по отношению к другу. Чтобы не усложнять задачу и не вводить координаты относительного вращения, считаем всегда, что реагенты сближаются друг с другом только поступательно в положениях, когда реакция наиболее вероятна. Соответствующая взаимная ориентация молекул должна быть выбрана на основе предварительных химических соображений и наглядных представлений о появлении направленных свободных валентностей за счет раскрытия кратных связей и др.

Если ограничиться такой моделью, то состояние системы непосредственно перед реакцией приближенно может быть описано оператором:

$$\mathbf{H}^{(1,2)} = (\mathbf{H}_e^{(1)} + \mathbf{H}_v^{(1)}) + (\mathbf{H}_e^{(2)} + \mathbf{H}_v^{(2)}) + \mathbf{H}_{tr}. \quad (5)$$

Здесь цифрами 1 и 2 отмечены операторы, которые относятся к электронным и колебательным слагаемым адиабатических операторов для внутренних движений реагирующих объектов. Оператор $\mathbf{H}_{tr}$ отвечает одномерному морзевскому осциллятору. В качестве координаты относительного движения первого и второго объектов берется расстояние между центрами масс реагентов.

Энергия системы, описываемой оператором (5), будет следующей:

$$E^{(1+2)} = (E_e^{(1)} + E_v^{(1)}) + (E_e^{(2)} + E_v^{(2)}) + (1/2)kT = \\ = E_{ev}^{(1)} + E_{ev}^{(2)} + (1/2)kT. \quad (6)$$

Соответствующая собственная функция должна иметь вид:

$$\psi^{(1+2)} = \psi_{ev}^{(1)}\psi_{ev}^{(2)}\psi_{tr}. \quad (7)$$

Первые два слагаемых в (6) и сомножители (7) относятся к внутренним степеням свободы. При изменении температуры уровень энергии сблизившихся до предельно малых расстояний молекул 1 и 2 будет непрерывно меняться. Это отвечает переходам в области непрерывного спектра. Такие переходы всегда безизлучательные, так как при поступательных движениях сохраняются дипольные моменты реагентов. Одновременно будет меняться и больцмановское распределение числа частиц по электронно-колебательным уровням каждой из реагирующих молекул. Выход реакции присоединения будет зависеть как от вероятности ее протекания, так и от числа частиц, находящихся в необходимых энергетических состояниях при данной температуре.

Вероятность перехода из состояния "оврага" в состояние "ямы" (обозначим его цифрой 3) будет связана со степенью замешивания функций $\Psi^{(1+2)}$ и $\Psi_{ev}^{(3)}$, что определяется, во-первых, значениями интегралов перекрывания $S_{ev}^{(1+2,3)} = S_e^{(1+2,3)} S_v^{(1+2,3)}$, а, во-вторых, близостью энергий состояний в связанной области ("яма") и в свободной ("овраг" или морзевский потенциал).

Поскольку интегралы $S_{ev}^{(1+2,3)}$, как показывают оценки, невелики, то ясно, что эффективное "замешивание" произойдет только тогда, когда энергия одного из состояний ямы $E_{ev}^{(3)}$ будет близка к энергиям ($E_{ev}^{(1+2)} + E_{tr}$) сблизившихся реагентов. Необходим, следовательно, резонанс. Условия резонанса тесно связаны со значениями дискретных уровней энергии в области "ямы". "Настройка" в резонансе происходит при непрерывном изменении температуры и, следовательно, E_{tr}.

Обратимся теперь к вычислению интегралов $S_e^{(1+2,3)}$ и $S_v^{(1+2,3)}$. При вычислении электронного интеграла перекрывания надо строить обобщенные детерминантные функции сблизившихся объектов из соответствующим образом заполненных МО обоих партнеров. Можно поступить и иначе, что будет более строгим. Поскольку реакция происходит тогда, когда партнеры сближаются на очень малые расстояния, то можно просто решать электронную задачу сразу для объединенной сближенной пары объектов. В этом случае автоматически будет учтен эффект взаимной поляризации электронных оболочек молекулы при их сближении. При вычислении интеграла перекрывания (см. [3, 4]) для электронных составляющих собственных функций молекулы – продукта реакции и сблизившейся пары исходных молекул надо располагать эти объекты так, чтобы их центры масс совпадали. Взаимный поворот комбинирующих объектов, как и ранее, должен отвечать "принципу близкодействия" и выбираться так, чтобы величина $S_e^{(1+2,3)}$ была максимальной. Здесь индекс 3 относится к продукту реакции. Одновременное требование сохранения момента импульса приводит к сохранению при реакции элементов

симметрии (если таковые имеются), хотя бы в реакционном центре. Необходимый расчет может быть проведен методами, изложенными в работах [3, 4] о мономолекулярных изомер-изомерных реакциях. Ясно, что требование сохранения симметрии приведет к определенным правилам отбора.

Чтобы вычислить интеграл наложения для ядерных координат, необходимо найти связь между внутренними относительными координатами пары реагентов и координатами продукта реакции. Здесь надо иметь в виду, что, если в задаче о мономолекулярных реакциях имели дело с нормальными координатами изомерных форм, т.е. такими координатами, которые не меняются очень сильно, то в рассматриваемой задаче координата трансляции может меняться в достаточно больших пределах.

Чтобы обойти возникающие трудности и решить проблему по аналогии с задачей об изомерных превращениях, будем рассуждать следующим образом. Когда молекулы находятся на далеких расстояниях друг от друга, то реакция не идет, и такое состояние вообще не представляет интереса. Важно движение реагента непосредственно в области возможной реакции. Это означает, что можно ограничиться малыми изменениями трансляционной координаты около минимума ямы функции Морзе. Решим вспомогательную задачу о гармонических колебаниях сближенных молекул, включив и возможность колебаний их друг относительно друга вдоль координаты изменения расстояния между центрами масс реагентов.

Для этого введем необходимую вспомогательную силовую постоянную, потребовав лишь, чтобы она была достаточно малой. Это обеспечит возможность значительных отклонений "поступательной" координаты от положения равновесия, совмещенного с минимумом ямы функции Морзе. Можно даже ввести недиагональные силовые постоянные взаимодействия рассматриваемой координаты с обычными колебательными координатами. Это позволит имитировать появление деформирующих сближающиеся реагенты сил при близких расстояниях объектов друг относительно друга. После того как общая для всех степеней свободы вспомогательная колебательная задача будет решена и найдены соответствующие нормальные координаты, можно подставить их в функцию $\psi_v^{(1+2)} = \psi_v^{(1)}\psi_v^{(2)}\psi_{tr}$, а затем найти и интеграл $S_v^{(1+2,3)}$.

Для этого надо перейти в подынтегральном выражении к одной системе нормальных координат, что можно сделать, воспользовавшись уже найденным в [6, 7] соотношением $Q^{(3)} = AQ^{(1+2)} + \Delta Q$. Здесь $Q^{(3)}$ – матрица-столбец нормальных координат прореагировавшей системы, $Q^{(1+2)}$ – аналогичная матрица для реагентов до реакции, ΔQ – столбец сдвига нормальных координат и A – матрица поворота и изменения масштаба нормальных координат при переходе от одной подсистемы к другой. Напомним, что трансляционное движение включается во всю совокупность относительных движений ядер двух сблизившихся молекул. Для того чтобы при изменении координаты трансляции реагенты сближались как целые, необходимо, чтобы их центры масс по отдельности соединялись "связями" с образующими каждый из реагентов атомами. Эти последние не имеют смысла химических связей, однако они необходимы, чтобы движение центров масс увлекало за собой все атомы реагента.

Таким образом, все вычислительные процедуры сводятся к уже известным. Заметим еще, что для вычисления интеграла перекрывания $S_v^{(1+2,3)}$ существенна лишь область наложения функций $\psi_v^{(1+2)}$ и $\psi_v^{(3)}$ комбинирующих систем. Поэтому в функции (3) можно ограничиться лишь областью вблизи "стенки" функции Морзе. Тогда удобно аппроксимировать соответствующую часть функции осциллятора Морзе просто суммой гауссовых экспонент. В этом случае все расчеты предельно упрощаются. Такой подход с успехом был ранее использован в теории электронно-колебательных спектров (см. [2] и более ранние цитированные там публикации).

Рассматриваемый тип реакции имеет "туннельный" характер и связан с появлением уровня энергии, отвечающего состоянию с резонансным "замешиванием" функций $\psi_{ev}^{(1+2)}$ и $\psi_{ev}^{(3)}$, т.е. двух взаимодействующих систем. Необходимые для резонанса условия возникают за счет вариации температуры, поэтому такие процессы следует отнести к чисто температурным. Вследствие обязательных флуктуаций нельзя считать значение уровня энергии системы сблизившихся молекул строго фиксированным. Надо допустить некоторый разброс параметра T около среднего значения. Это приведет к тому, что начнет заселяться не один уровень энергии молекулы-продукта, а несколько близких по колебательным энергиям. Если в результате заселения образуется ряд состояний продукта, близких по энергиям к основному, то реакция будет обратимой: снижение температуры приведет к увеличению доли непрореагировавших молекул, а повышение ее – к увеличению выхода продукта реакции.

Если энергия основного состояния продукта заметно ниже полной энергии системы сближающихся молекул, то заселяться в результате резонансного эффекта могут только уровни энергии, отвечающие возбужденным состояниям продукта. Тогда возможна вторая стадия, во время которой молекула-продукт переходит в основное состояние с выделением энергии. Скорость этого

процесса будет определяться вероятностью соответствующего спонтанного дипольного или безызлучательного перехода. Такие реакции будут необратимыми.

Если основной электронно-колебательный уровень продукта реакции $E_{ev}^{(3)}$ лежит выше уровня, отвечающего энергии реагентов до реакции ($E_{ev}^{(1)} + E_{ev}^{(2)}$), то резонанс возможен, если $E_{ev}^{(3)} \approx \approx E_{ev}^{(1)} + E_{ev}^{(2)} + (1/2)kT$. Ясно, что "смешивание" соответствующих состояний реально только тогда, когда температура T не превышает величину, при которой вообще могут существовать системы 1 и 2.

Уделим внимание одному интересному моменту. Вспомним, что электронные энергии основных состояний молекул имеют большую величину (например, –230.227 эВ для молекулы бензола), но она в основном определяется "атомными" вкладами. Появление делокализованных электронных состояний снижает полную энергию системы и делает возможным само существование молекулы как устойчивой совокупности атомов. Это понижение энергии, однако, не очень велико. Для того чтобы проходили реакции по резонансному механизму без существенных затрат внешней энергии и без больших выделений тепла, необходимо, чтобы энергии резонирующих подсистем не слишком сильно отличались друг от друга. Это становится возможным именно потому, что энергии атомных составляющих при любых химических реакциях остаются в хорошем приближении неизменными. Если бы это условие не выполнялось, то очень многие типичные химические реакции просто не могли бы идти и требовали бы для своего инициирования специальных средств. Обсуждаемое условие еще в лучшей степени будет выполняться, когда реагируют крупные молекулы и когда в продукте реакции сохраняются большие фрагменты молекул-родителей.

Вероятность реакции присоединения можно существенно увеличить, если предварительно электромагнитным воздействием перевести одну или обе реагирующих молекулы в высшие электронно-колебательные состояния. Предлагаемая здесь и в [2–4] теория дает вычислительную основу для выбора наиболее оптимальной для такого оптического катализа спектральной области падающего облучения.

Мы рассмотрели переход системы 1 + 2 в одно из связанных состояний 3. В результате дальнейших изомерных переходов в состояния 4, 5 и т.д. может образоваться несколько продуктов реакции. Важно, что все стадии этого процесса могут быть подвергнуты численному анализу.

В заключение этого раздела укажем, что интегралы $S_e^{(1+2,3)}$ непосредственно от формы "ямы" и "оврага" не зависят и определяются лишь равновесной геометрической конфигурацией системы 3, относительным расположением реагентов 1 и 2 (около минимума потенциала Морзе) и взаимной ориентацией подсистем в пространстве декартовых координат.

Интегралы $S_v^{(1+2,3)}$, наоборот, очень чувствительны к форме потенциальной "ямы" и "оврага" в области сближения их стенок. Как "яма", так и "овраг" описываются в системе нормальных координат. Отсюда следует, что крутизна стенок "ямы" и "оврага" будет тем меньшей, чем меньшими будут значения частот колебаний ядер внутри "ямы" и в "овраге" и степень нарастания левой части функции Морзе. Это приведет при прочих равных условиях к более сильному перекрыванию областей существования систем (1 + 2) и 3 и собственных функций $\Psi_v^{(3)}$ и $\Psi_v^{(1+2)}$ и к возрастанию интеграла $S_v^{(1+2,3)}$. Перекрывание будет увеличиваться также с ростом энергии внутри "оврага" и значений дискретных уровней энергии в "яме". Возможно, что именно поэтому реакция $2C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8$ (цикл) очень маловероятна, а сходная реакция $2C_2F_4 \longrightarrow C_4F_8$ идет достаточно легко.

Описание хода реакции можно менять, выбирая разные значения параметра α ширины морзевской функции, что обеспечивает дополнительную степень свободы при постановке компьютерных экспериментов.

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ (ОБМЕНА) ОБЩЕГО ТИПА

Изложенный выше подход легко распространяется и на случай реакции общего вида (1 + 2) $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ 3 $\longrightarrow$ 4 $\longrightarrow$ (5 + 6).

Проблема заключается в том, как предсказать, какие состояния 5, 6 возможны. Распространенной является ситуация, когда вновь образующиеся структуры 5 и 6 построены по классическим правилам валентности. Тогда, зная общий атомный состав системы (1 + 2), пользуясь программой генерации структур [8, 9], можно, во-первых, выяснить, реально ли существование устойчивых изомерных структур 3, 4, объединяющих все исходные атомы, а, во-вторых, ответить и на вопрос о допустимости образования устойчивых стабильных валентных структур, в каждую из которых входит только часть атомов. При этом необходимо, чтобы не только из какой-то части атомов исходного набора можно было бы сформировать молекулу, но и оставшаяся группа атомов могла быть скомбинирована в одну или несколько стабильных группировок. Конечно, такой поиск может потребовать очень большого (до нескольких сотен тысяч) перебора различных

вариантов, однако он выполним, особенно если с самого начала процесс ограничен априорным заданием ожидаемых в силу условий синтеза атомных субструктур. Здесь можно опираться и на общие правила типа образования пар свободных валентностей при раскрытии кратных связей и, наоборот, исчезновения таких валентностей путем внутренних замыканий их.

Чтобы стала возможной термическая реакция по резонансному "туннельному" механизму, необходимо, чтобы в область непрерывного спектра системы (1 + 2) попадал хотя бы один дискретный уровень продукта 3. Тогда возможен резонанс уровней с образованием смешанного состояния. Как отмечалось в [3, 4], этого, однако, недостаточно для туннельного перехода, так как дополнительно надо, чтобы "смешанная" волновая функция не имела узлов (близких к нулю значений), поскольку тогда перестроение атомов из одного расположения в другое затруднено из-за требования неразрывности движений атомов при реакционных перестройках.

Реакции замещения могут произойти и без промежуточного состояния. Это возможно, когда сразу резонируют уровни систем (1 + 2) и, например, (3 + 4) и когда образуются смешанные состояния, допускающие туннельный эффект. При задании величин значений уровней энергии в системах (1 + 2) и (3 + 4) для достижения резонансных условий за счет вклада $(1/2)kT$ понадобится вводить разные значения параметров $T^{(1+2)}$ и $T^{(3+4)}$ для начальных и конечных составляющих. При этом может оказаться, что $T^{(1+2)} < T^{(3+4)}$. Это означает, что расходящиеся компоненты системы (3 + 4) будут обладать кинетической энергией большей, чем средняя энергия поступательного движения частиц в реагирующей среде. Эта излишняя энергия должна растрачиваться за счет соударений, что приведет к постепенному возрастанию температуры всей среды. Реакция станет экзотермической. При $T^{(1+2)} > T^{(3+4)}$, наоборот, за счет соударений будет увеличиваться кинетическая энергия относительного движения продуктов (3 + 4), достигая средних значений, соответствующих температуре среды. Такие реакции будут эндотермическими и для поддержания их надо все время вводить в среду энергию в форме тепловой.

Предлагаемое теоретическое рассмотрение "разрешает" существование как обратимых, так и необратимых реакций. Всегда необратимыми будут реакции, которые сопровождаются излучением энергии в форме электромагнитной волны, так как "повернуть процесс в обратном направлении" в принципе нельзя вследствие случайности спонтанных процессов переходов в нижние энергетические состояния.

Хорошо известны правила отбора, возникающие в том случае, когда начальное и конечное состояния обладают общими элементами симметрии [10]. В рассматриваемой теории реакции разрешены, когда $S_{ev}^{(1+2,3)} \neq 0$. Отсюда следует, что реакция возможна тогда, когда функции $\psi_{ev}^{(1+2)}$ и $\psi_{ev}^{(3)}$, или $\psi_{ev}^{(1+2)}$ и $\psi_{ev}^{(3,4)}$, относятся к одному типу симметрии. В противном случае реакция запрещена из-за равенства нулю соответствующих интегралов перекрывания.

Очень эффективным средством управления ходом химических реакций может оказаться фотохимический (оптический катализ), причем осуществляемый не воздействием просто белым светом, а монохроматическим за счет одновременного действия ряда лазеров, длины волны излучения которых подобраны так, чтобы инициировать процессы резонансных переходов.

Эмпирические подборы условий постановки таких экспериментов вряд ли практически реализуемы. Единственная возможность найти оптимальный путь – воспользоваться предварительным компьютерным моделированием на основе общей теории колебательных и электронно-колебательных спектров и, по-видимому, тех дополнительных приемов, которые предлагаются в данной работе.

Результаты численного моделирования будут приведены в последующих публикациях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32019а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грибов Л.А.* // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 6. С. 994.
2. *Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю.* // Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997. 475 с.
3. *Грибов Л.А., Маслов И.В.* // Оптика и спектроскопия. В печати.
4. *Грибов Л.А., Маслов И.В.* // Там же. В печати.
5. *Захарьев Б.Н.* Уроки квантовой интуиции. Дубна: ОИЯИ, 1996. 300 с.
6. *Грибов Л.А.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1161.
7. *Грибов Л.А., Прокофьева Н.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 4. С. 603.
8. *Molodtsov S.G.* // MATH. 1998. № 3. P. 157.
9. *Wieland T., Kerber A., Laye R.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1996. V. 36. P. 413.
10. *Вудворт Р., Хоффман Р.* Сохранение орбитальной симметрии / Пер. с англ. М.: Мир, 1971.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 449–453

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.424

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР АПОФИЛЛИТА $KCa_4(Si_4O_{10})_2(F, OH) \cdot 8H_2O$

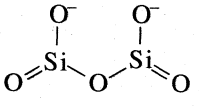
© 2000 г. Т. А. Сидоров

Поступила в редакцию 03.02.99 г.

Неравенство длин связей в асимметричном мостике Si–O–Si в апофиллите объяснено его образованием из сложных анионов $Si_2O_5^{2-}$, объединяемых сильным электростатическим межмолекулярным взаимодействием в слои. На основе такого представления о строении апофиллита предсказан его колебательный спектр и дана удовлетворительная интерпретация опубликованных ИК- и КР-спектров. Показано гораздо лучшее совпадение экспериментальных колебательных спектров и предсказанных на основе представлений о строении апофиллита из анионов $Si_2O_5^{2-}$ по сравнению с предсказанными на основе модели строения апофиллита из тетраэдров SiO_4.

Отмечено [1], что связи M–X, где X = O, S, Se, F, Cl, а M = B, Si, P, Ge, As и др., в мостиках M–X–M в неорганических соединениях часто имеют разную длину. Для объяснения такой асимметрии мостиковой связи было предположено, что эти соединения образуются из молекул или сложных анионов, объединяемых сильными межмолекулярными связями в кольцевые, цепочечные, слоистые или каркасные структуры. С помощью колебательной спектроскопии данное предположение было подтверждено на примере двух силикатов, кольцевого бенитоита [2] и цепочечного диопсида [1], которые, как было установлено, образуются из сложных анионов SiO_3^{2-}. В настоящей работе исследован более сложный слоистый силикат – апофиллит. Рассмотрение структуры и колебательного спектра апофиллита показало, что он образуется из сложных анионов $Si_2O_5^{2-}$, которые объединяются в слои силами межмолекулярного взаимодействия.

Апофиллит, $KCa_4(Si_4O_{10})_2(F, OH) \cdot 8H_2O$, принадлежит к пространственной группе $P4/mnc = D_{4h}^6$, $Z = 2$. Его структура определена в 1931 г. [3] и уточнена последующими исследованиями [4–7]. Структура апофиллита, в которой длинные связи в асимметричных мостиках Si–O–Si представлены как межмолекулярные, приведена на рис. 1, на котором показано образование слоистой структуры апофиллита из сложных анионов $Si_2O_5^{2-}$. В свободном состоянии такой анион имел бы, согласно Гиллеспи [8], плоскую структуру типа



Вследствие большого размера остова атома кремния [8] ($r = 0.41$ Å) и его низкого координационного числа (3) положительный заряд остова плохо экранирован связывающими электронными парами. Это приводит к образованию сильной электростатической межмолекулярной связи между остовом атома кремния данного сложного аниона и отрицательно заряженной неподеленной парой электронов отрицательно заряженного атома кислорода другого, соседнего сложного аниона. В результате отталкивания между электронной парой, образовавшей межмолекулярную связь, и связывающими электронными парами происходит искажение исходной плоской структуры сложного аниона и с учетом атома кислорода соседнего сложного аниона, участвующего в образовании межмолекулярной связи, и атом кремния приобретает окружение, близкое к тетраэдрическому.

В кристалле мостиковый атом кислорода сложного аниона располагается на оси второго порядка, которая лежит в плоскости рисунка. Этот внутримолекулярный мостик является строго симметричным. Каждый сложный анион образует четыре межмолекулярные связи с четырьмя соседними сложными анионами. При этом одна часть сложного аниона участвует в образовании одного четверного кольца, а другая входит в состав другого четверного кольца. Каждое четверное кольцо образовано четырьмя атомами кремния и четырьмя отрицательно заряженными атомами кислорода, связанными друг с другом чередующимися внутри- и межмолекулярными связями.

В элементарной ячейке кристалла апофиллита содержится восемь молекул $Si_2O_5^{2-}$, и потому

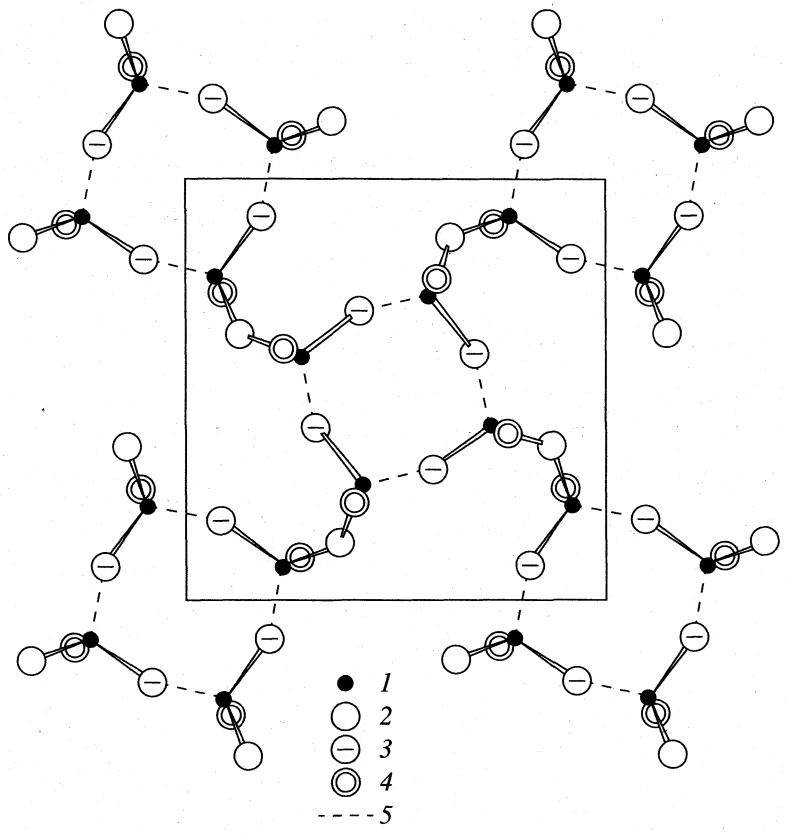


Рис. 1. Структура кремнекислородного слоя апофиллита, представленная образованной из сложных анионов $Si_2O_5^{2-}$, в проекции на плоскость, перпендикулярную (001); *1* – атомы кремния, *2* – атомы кислорода в симметричном мостике Si–O–Si, *3* – отрицательно заряженные мостиковые атомы кислорода в асимметричном мостике Si–O–Si, *4* – немостиковые атомы кислорода, соединенные с атомом кремния двойной связью Si=O, *5* – межмолекулярные связи Si···O^-. Длины связей Si=O, Si–O, Si–O^- и Si···O^- равны 1.585, 1.618, 1.623 и 1.628 Å соответственно [5].

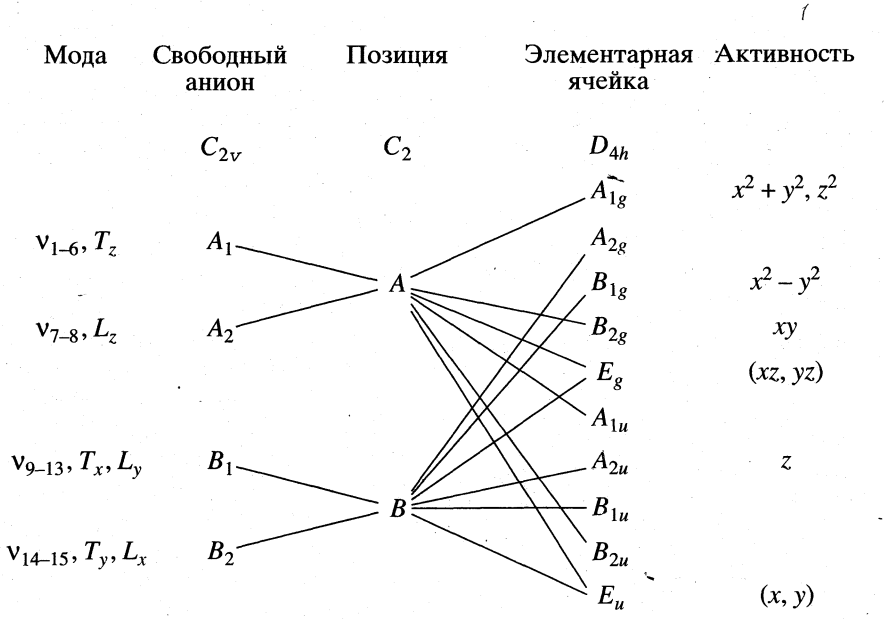


Рис. 2. Корреляция между колебаниями отдельного сложного аниона $Si_2O_5^{2-}$ и кристалла апофиллита; ν_n – внутренняя мода, *T* – трансляция, *L* – либрация.

Таблица 1. Интерпретация полос A_{1g}, B_{2g}, E_g и E_u колебательного спектра апофиллита ($см^{-1}$)

КР [11]		ИК [12]		Интерпретация
A_{1g}	B_{2g}	E_g	E_u	
1062	**1122**	1096	1095	ν_s(Si=O)
	860			резонанс Ферми $589(A_{1g}) + 234(B_{2g})$
	796			ν_s(Si···O$^-$)
			785	
589	**673**	605	602	ν_s(Si–O)
545	**520**	**506**	538	δ_s(O=Si–O)
487	**431**	**430**	470	δ_s(O=Si–O$^-$)
419				либрации H_2O
410				
399	**379**	**342**		δ_s(O–Si–O$^-$)
	355			трансляции Ca^{2+}
	343	**325**		
	304	**312**		ρ_s(O=Si–O$^-$)
	234			
	213	**206**		либрации и трансляции
169	**199**	178		$Si_2O_5^{2-}$ и трансляции
	137	**141**		H_2O и Ca^{2+}
109	**126**	128		δ_s(Si–O–Si)
	81	**51**		трансляции $Si_2O_5^{2-}$

Примечание. Здесь и в табл. 2 выделены частоты сильных полос спектра КР. Спектры КР получены при 100 K.

каждое внутримолекулярное колебание должно расщепляться на восемь компонент [9]. Особенности такого расщепления видны из корреляционной диаграммы, связывающей колебания молекулы $Si_2O_5^{2-}$ с колебаниями кристалла, построенной по Жижину и др. [10] (рис. 2). Поскольку часть колебаний кристалла, на которые расщепляется каждое внутримолекулярное колебание, неактивна, а другая часть вырождена, то каждое колебание молекулы типа A расщепляется на четыре наблюдаемые компоненты A_{1g}, B_{2g}, E_g и E_u, а типа B – на компоненты B_{1g}, E_g, A_{2u} и E_u. Таким образом, в колебательном спектре кристалла должны наблюдаться восемь квартетов первого типа и семь квартетов второго.

К колебаниям решетки, кроме трансляций и либраций сложного аниона, относятся также трансляционные колебания ионов Ca^{2+}, K^+ и F^-. Было установлено [11], что трансляционные колебания ионов K^+ и F^- не активны в спектре КР и не могут быть обнаружены в ИК-спектре, который не исследовался в области ниже 450 $см^{-1}$ [12]. Частоты внутренних колебаний молекул воды расположены в области 1600–3700 $см^{-1}$ и рассмотрены ранее [11]. Трансляционные и либрационные колебания молекул воды проявляются в областях 200–300 и 400–900 $см^{-1}$ соответственно [11]. Гидроксильные группы имеют либрационные и трансляционные колебания, частоты которых следует ожидать в областях 800–1200 и <600 $см^{-1}$ соответственно [11].

Интерпретация полос опубликованного ранее [11, 12] колебательного спектра апофиллита представлена в табл. 1 и 2. Среди предсказанных восьми квартетов внутренних симметричных колебаний A_{1g}, B_{2g}, E_g и E_u в области выше 450 $см^{-1}$, где проводились исследования ИК-спектра, идентифицированы четыре полных квартета и не найдено ни одной полосы в пятом квартете, обусловленном валентными симметричными колебаниями связи Si–O$^-$. В области ниже 450 $см^{-1}$, где ИК-спектр не исследовался, обнаружены все три полосы спектра КР в шестом и седьмом квартетах и две полосы в восьмом квартете. Среди предсказанных семи квартетов антисимметричных внутренних колебаний B_{1g}, E_g, A_{2u}, E_u идентифицированы один полный квартет, по три полосы во втором и третьем квартете и две полосы в четвертом квартете. Ниже 450 $см^{-1}$, где исследовался только спектр КР, т.е. наблюдались только полосы B_{1g} и E_g, обе они

Таблица 2. Интерпретация полос B_{1g}, E_g, A_{2u} и E_u колебательного спектра апофиллита ($см^{-1}$)

КР [11]		ИК [12]		Интерпретация	КР [11]	
B_{1g}	E_g	A_{2u}	E_u		B_{1g}	E_g
1120		1129	1120	ν_{as}(Si=O)	**270**	
1013	1012	1048	1015	ν_{as}(Si–O)	259	
971	997			ν_{as}(Si–O^-)	**229**	
849				резонанс Ферми 589(A_{1g}) + 229(B_{1g})	**219**	220
766				ν_{as}(Si···O^-)	**187**	
			762		**163**	**155**
637	639			либрации H_2O	**134**	147
	491	547	504	δ_{as}(O=Si–O)	**88**	
464	462			δ_{as}(O=Si–O^-)	75	
375	355			δ_{as}(O–Si–O^-)		
341	273			ρ_{as}(O=Si–O^-)		

Примечание. Полосы при $\nu \le 270$ $см^{-1}$ отнесены к либрациям и трансляциям $Si_2O_5^{2-}$ и трансляциям H_2O и Ca^{2+}; см. также примечание к табл. 1.

идентифицированы в пятом, шестом и седьмом квартетах. Полное давыдовское расщепление в наблюдаемых мультиплетах заключено в пределах 2–84 $см^{-1}$, что не превышает величину расщепления дублетов в RbH_2PO_4, кристалле с сильным межмолекулярным взаимодействием [10]. Как показывает сравнение табл. 1 и 2, подавляющее большинство полос спектра КР в табл. 1, принадлежащих к внутренним колебаниям, относится к сильным, тогда как все полосы внутренних колебаний спектра КР в табл. 2 имеют слабую интенсивность, что полностью объясняется принадлежностью первых к симметричным, а вторых к антисимметричным колебаниям молекулы.

Остальные полосы с частотами ниже 355 $см^{-1}$ отнесены к колебаниям решетки, т.е. к трансляционным и либрационным колебаниям сложного аниона $Si_2O_5^{2-}$, а также к трансляционным колебаниям ионов Ca^{2+} и трансляционным и либрационным колебаниям молекул H_2O.

Высокочастотные компоненты дублетов B_{2g} (860/796) и B_{1g} (849/766 $см^{-1}$) выделяются значительной шириной при комнатной температуре. При 100 K эти полосы сильно сужаются и значительно смещаются в сторону высоких частот [11]. Такое поведение характерно для полос, принадлежащих колебаниям решетки, однако, их частоты несколько выше 800 $см^{-1}$ (верхняя граница частот колебаний решетки, установленная при исследовании колебательных спектров берилла [13] и кварца [14]). Это расхождение, по-видимому, – следствие резонанса Ферми между основными колебаниями решетки около 800 $см^{-1}$ и составными тонами 589 $см^{-1}$ (A_{1g}) + 234 $см^{-1}$ (B_{2g}) в случае дублета B_{2g} (860/796 $см^{-1}$) и 589 $см^{-1}$ (A_{1g}) + 229 $см^{-1}$ (B_{1g}) в случае дублета B_{1g} (849/766 $см^{-1}$). Указанные основные полосы B_{2g} и B_{1g} вблизи 800 $см^{-1}$ наряду с полосами E_u при 785 и 762 $см^{-1}$ отнесены к валентному колебанию межмолекулярной связи Si···O^-.

Предложенная интерпретация колебательного спектра апофиллита, основанная на предположении о его образовании из сложных анионов $Si_2O_5^{2-}$, представляется удовлетворительной.

Данные табл. 3 показывают, что подавляющее число наблюдаемых колебаний может быть отнесено к колебаниям кристалла без учета колебаний молекул воды. Лишь небольшое число полос, в области ниже 1500 $см^{-1}$, принадлежит внешним колебаниям молекул воды. Приведенное в табл. 3 сопоставление числа внутренних и внешних колебаний наблюдаемого колебательного спектра апофиллита с соответствующими числами, предсказанными для двух его структур, показывает, что спектр, предсказанный для молекулярной структуры, весьма близок к наблюдаемому, тогда как спектр, предсказанный для тетраэдрической структуры, значительно отличается от него. Кроме того, предсказанные для молекулярной структуры и идентифицированные в наблюдаемом спектре квартеты, на которые расщепляются внутримолекулярные колебания, не могут быть объяснены в рамках тетраэдрической структуры, которая предсказывает расщепление 20 внутримолекулярных колебаний на дублеты, из которых идентифицированы лишь три [11].

Проведенное рассмотрение колебательного спектра апофиллита подтвердило предположение о его образовании из сложных анионов

Таблица 3. Число фундаментальных колебаний наблюдаемых и предсказанных для молекулярной и тетраэдрической структур апофиллита

Мода	Полное число колебаний		Внутренние колебания			Колебания решетки без H_2O			Колебания решетки с H_2O	
	$N_н$	$N_Σ$ без H_2O	$N_н$	$N_м$	$N_т$	$N_н$	$N_м$	$N_т$	$N_м$	$N_т$
A_{1g}	9	12	6	8	10	3	4	2	10	8
A_{2g}	–	13	–	7	10	–	6	3	12	9
B_{1g}	16	13	6	7	11	11	6	2	12	8
B_{2g}	16	12	8	8	10	8	4	2	10	8
E_g	22	23	12	12	20	9	8	3	20	15

Обозначения: $N_н$ – число наблюдаемых колебаний, $N_Σ$ – суммарное число предсказанных внутренних и внешних колебаний, $N_м$ и $N_т$ – число предсказанных колебаний для молекулярной и тетраэдрической структур соответственно.

$Si_2O_5^{2-}$, объединенных в слои сильными электростатическими межмолекулярными связями, и показало большие возможности колебательной спектроскопии в выявлении молекулярной структуры даже в том случае, когда различие длин связей в асимметричном мостике составляет всего 0.005–0.006 Å [4–6], что при средней погрешности определения длин связей 0.003 Å) не позволяет на основе дифракционных исследований сделать надежный вывод о равенстве или различии длин этих связей.

Особенность структуры апофиллита – существование двух типов мостиковых атомов кислорода (одного – в симметричном, другого – в асимметричном мостике Si–O–Si), не получившая объяснения в рамках тетраэдрической модели, совершенно ясна с точки зрения молекулярной модели. Она обусловлена присутствием сложных анионов $Si_2O_5^{2-}$, имеющих симметричный мостик Si–O–Si и объединенных друг с другом межмолекулярными связями $Si\cdots O^-$, которые вместе с внутримолекулярными связями $Si–O^-$ и образуют асимметричные мостики $Si–O^-\cdots Si$. Поскольку обширная группа силикатов имеет, подобно апофиллиту, состав кремнекислородной части кратный Si_2O_5, можно предполагать, что эти силикаты, возможно, также состоят из сложных анионов $Si_2O_5^{2-}$. Многие из этих силикатов, среди которых силикаты со сдвоенными четверными и шестерными кольцами, трубчатые силикаты, некоторые из слоистых силикатов с шестерными кольцами и силикаты с гофрированными слоями, имеют, подобно апофиллиту, симметричные и асимметричные мостики Si–O–Si, что делает предположение об образовании таких силикатов из сложных анионов $Si_2O_5^{2-}$ еще более правдоподобным. В любом случае предположение об образовании какого-либо из этих силикатов из сложных анионов $Si_2O_5^{2-}$ может быть подтверждено или опровергнуто с помощью колебательной спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сидоров Т.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2011.
2. *Сидоров Т.А.* // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2202.
3. *Taylor W.H., Naray-Szabo St.* // Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 1931. B. 77. № 2. S. 146.
4. *Colville A.A., Anderson C.P., Black P.M.* // Am. Mineral 1971. V. 56. № 7/8. P. 1222.
5. *Chao G.Y.* // Ibid. 1971. V. 56. № 7/8. P. 1234.
6. *Prince E.* // Ibid. 1971. V. 56. № 7/8. P. 1243.
7. *Bartl H., Pfeifer G.* // Neues Jharb. Mineral. Monatsh. 1976. B. 1. S. 58.
8. *Гиллеспи Р.* Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
9. *Давыдов А.С.* Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968. 296 с.
10. *Жижин Г.Н., Маврин Б.Н., Шабанов В.Ф.* Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука, 1984. 232 с.
11. *Adams D.M., Armstrong R.S., Best S.P.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 6. P. 1771.
12. *Vierne R., Brunel R.* // Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. 1969. V. 92. № 3. P. 409.
13. *Gervais F., Piriou B., Cabannes F.* // Phys. Status Solidi, 1972. V. 51. № 1. P. 701.
14. *Wong P.P.T., Baudois F.L., Moffat D.J.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 84. № 1. P. 671.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 454–458

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 620.187.5:661.183.1

ИОНООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ВОЛЬФРАМА В СИСТЕМЕ ИОНИТ–СЕРНОКИСЛЫЕ РАСТВОРЫ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2000 г. А. Г. Холмогоров, О. Н. Кононова*, С. В. Качин*, В. П. Кириллова**, Г. Л. Пашков*, О. П. Калякина***

** Красноярский государственный университет*

*** Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии и химической технологии, Красноярск*

Поступила в редакцию 23.12.98 г.

Исследованы ионообменные равновесия в системе ионит–Na_2WO_4–Na_2SO_4–$H_2O(H_2SO_4)$ на ионитах макропористой и пористой структуры методами ИК- и электронной спектроскопии, электронной микроскопии, ртутной порометрии.

В процессе комплексной переработки минерального сырья образуется система растворов Na_2WO_4–Na_2SO_4–H_2O [1–4]. Для селективного извлечения вольфрама из этих растворов можно использовать анионообменный процесс с переводом Na_2WO_4 в $(NH_4)_2WO_4$, пригодный для производства высокочистых солей вольфрама и его сплавов [3–6].

Поскольку ионообменные равновесия в указанных системах на анионитах макросетчатой и макропористой структуры с длинноцепочными сшивающими агентами (ДЦСА) ранее не исследовались, данная работа посвящена этому вопросу. В качестве анионитов нами выбраны аминополимеры, синтезированные фирмой "ТОКЕМ" (Кемерово, Россия) [6–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследуемых анионитов производили согласно ранее отработанным методикам [7, 8]. Физико-химические и сорбционные характеристики данных сорбентов приведены в таблице. В качестве порообразователя при синтезе макропористых сополимеров использовали изооктан в количестве 30 и 100% от массы мономеров для метилакрилата и стирола соответственно. Физико-химические свойства ионитов исследовали методами насыщения, потенциометрического титрования, ИК- и электронной спектроскопии, ртутной порометрии, электронной микроскопии. К работе иониты были подготовлены по методикам [9].

Ионообменные равновесия вольфрамат-ионов (0.02 моль) в растворах сульфата натрия (1.5 моль/л) при различных pH контактирующего раствора были исследованы на низкоосновных анионитах макросетчатой, макропористой и пористой структуры с функциональными группами диэтилентриамина (ДЭТА) и триэтилентетрамина (ТЭТА). Насыщение анионитов (диаметр гранул составлял 0.5 ± 0.03 мм) проводили в динамических условиях в тонком слое на пористом фильтре или в статических условиях в термостатированных ячейках при перемешивании (время сорбции задавали). Навески ионитов составляли 0.2–0.5 г при соотношениях твердой и жидкой фаз 1 : (50–500). Концентрацию вольфрамат-ионов определяли

Физико-химические и сорбционные характеристики анионитов

Анионит	Сополимер	Сшивающий агент	$m_н$, г/см^3	СОЕ, мг-экв/г	$S_{уд}$, м^2/г	ΣV, см^3/г	d, нм	Структура
АН-106ТП	МА	ТВЭПЭ, 3%	0.38	8.6	43–48	0.49–0.56	57–130	МП
АН-106Т	МА	ТВЭПЭ, 3%	0.56	7.9	–	–	–	МС
АН-511	Ст	ДВБ, 10%	0.49	4.3	23–28	0.87	33–41	П
АН-1ТП	МА	ТВЭПЭ, 3%	0.36	10.3	37–45	0.51–0.68	65–125	МП
АН-521	Ст	ДВБ, 10%	0.53	5.1	27–34	0.84	25–35	П

Обозначения: $m_н$– насыпная масса, СОЕ – сорбционная обменная емкость (по Cl-иону), $S_{уд}$ – площадь удельной поверхности, ΣV – суммарный объем пор, d – преобладающий размер пор; МА – метилакрилат, Ст – стирол, ДВБ – дивинилбензол, ТВЭПЭ – тетравиниловый эфир пентаэритрита; МП – макропористый, МС – макросетчатый, П – пористый (физическая структура матрицы).

спектрофотометрическим методом [10]. Идентификацию ионного состояния вольфрама в растворах проводили с помощью электронных спектров поглощения, записанных на спектрофотометре "Specord UV Vis" (Германия) в интервале длин волн 200–400 нм (толщина слоя 0.2–0.5 см).

Образцы анионитов для записи ИК-спектров готовили по методике [11]. После насыщения навесок ионитов ионами вольфрама избыток влаги удаляли при помощи бумажных фильтров (без промывания водой во избежание изменения ионного состояния вольфрама в структуре сорбента), а затем высушивали на воздухе. После этого образцы измельчали на вибромельнице и готовили препараты с KBr. Запись ИК-спектров производили на ИК-спектрометре "Specord M 80" (Германия). Отнесение полос поглощения электронных и ИК-спектров выполнено согласно [12–16].

По данным анализа рассчитывали статическую или динамическую обменную емкость анионитов по ионам вольфрама (мг/г или мг-экв/г абсолютно-сухого сорбента), а также коэффициенты распределения D

$$D = \overline{[WO_4^{2-}]}/[WO_4^{2-}], \qquad (1)$$

где $\overline{[WO_4^{2-}]}$ и $[WO_4^{2-}]$ – равновесные концентрации вольфрамат-ионов в ионите и в растворе соответственно.

Относительная ошибка экспериментальных данных из трех–четырех параллельных определений не превышала 6%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследуемой ионообменной системе $\overline{RA}$–Na_2WO_4–Na_2SO_4–$H_2O(H_2SO_4)$ как структура ионита, так и солевой фон влияют на ее равновесное состояние, что выражено изменением величины коэффициентов распределения вольфрамат-ионов на анионитах (рис. 1).

На основании данных электронной спектроскопии (рис. 2) изменение ионного состава растворов в солевой системе Na_2WO_4–Na_2SO_4–H_2O в зависимости от pH растворов можно представить в виде следующей схемы [12, 13]:

$$WO_4^{2-} \xleftrightarrow{pH\sim 9-5} W_7O_{24}^{6-} \xleftrightarrow{pH\sim 5-4} \longleftrightarrow H_2W_{12}O_{42}^{10-} \xleftrightarrow{pH\sim 4-2} H_2W_{12}O_{40}^{6-}.$$

Из работы [15] известно, что образование пара- и метавольфраматов происходит через промежуточные формы, структурные и эмпирические формулы которых многообразны. Конечными формами являются паравольфрамат $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ и метавольфрамат $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$. Размер полианионов

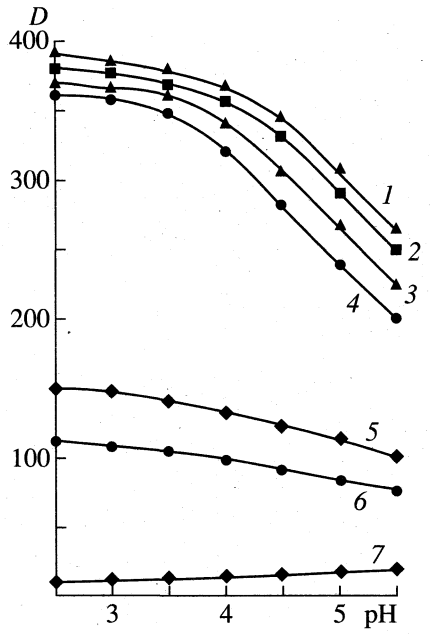


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распределения вольфрама D от pH на анионитах АН-1ТП (*1*, *3*), АН-106ТП (*2*, *4*), АН-521 (*5*), АН-511 (*6*), АН-106Т (*7*): *1*, *2* – в растворе $Na_2WO_4 + H_2O(H_2SO_4)$, *3*–*7* – в растворе $Na_2WO_4 + Na_2SO_4 + H_2O(H_2SO_4)$.

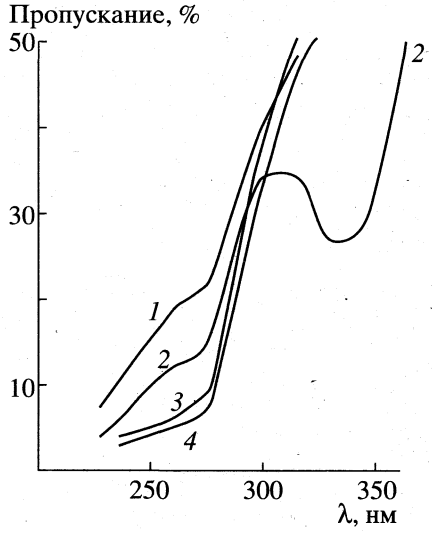


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов Na_2WO_4–Na_2SO_4–H_2O при pH 5.1 (*1*, *3*) и pH 2.5 (*2*, *4*) и времени подготовки растворов 1 ч (*1*, *2*), 70 ч (*3*), 260 ч (*4*).

значительно превосходит величину моновольфрамат-ионов WO_4^{2-} [12, 13, 15]. Наличие в системах сульфата натрия (1.5 моль/л) не вызывает образования поликомплексов вольфрамат-ионов с сульфат-ионами, поэтому последние будут сорби-

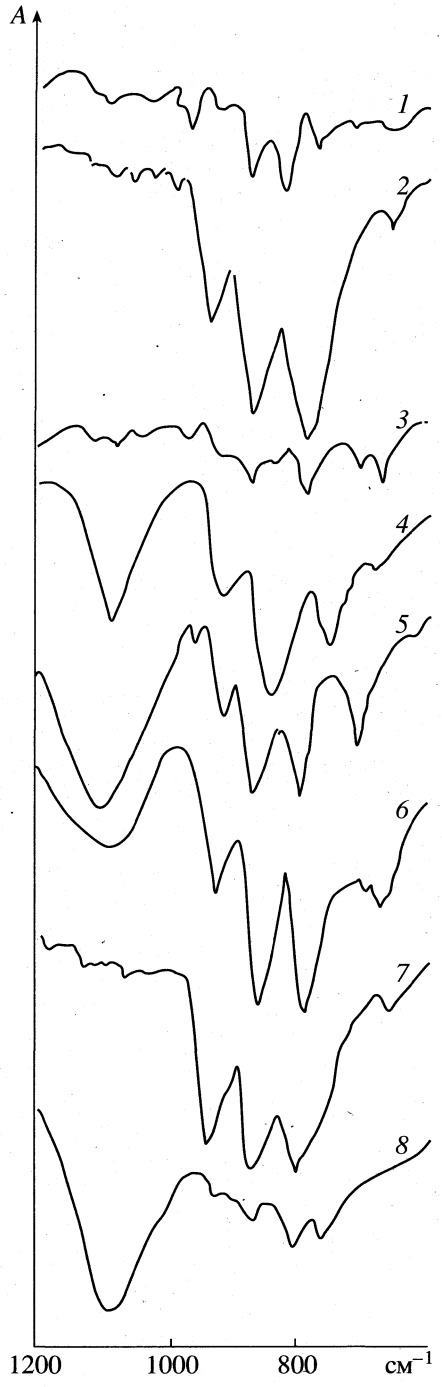


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров анионитов АН-106ТП (*1*), АН-511 (*3*) (в хлоридной форме), АН-106ТП (*2*, *5–7*), АН-511 (*4*), АН-106Т (*8*) после насыщения в системе $Na_2WO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$ (pH ~ 2.5) в статических условиях (*2*, *4*, *8*; время сорбции 24 ч) и в динамических условиях (*5*, *6*, *7* – через 1.5, 4 и 12 ч соответственно).

роваться анионитами в зависимости от условий системы.

Аниониты АН-106ТП и АН-1ТП близки по своей физической структуре (таблица), поскольку синтезированы с использованием одного сополимера (МА + ТВЭПЭ, 3%) и порообразователя (изооктан, 30%). Они различаются аминирующим агентом, что сказывается в величинах их СОЕ по хлор-иону (8.6 и 10.3 мг-экв/г соответственно) (таблица). Это различие несколько увеличивает равновесную обменную емкость по вольфраму для АН-1ТП (рис. 1, кривые *1*, *3*).

Полнота ионного обмена обеспечивается макропористой структурой этих анионитов (рис. 1, кривые *1–4*). Величина их макропор составляет, в среднем, ~100 нм (таблица), что, по-видимому, соизмеримо с размером полианионов вольфрама [15].

В отличие от метилакрилатных сополимеров, стироловые сополимеры с ДВБ (порообразователь изооктан, 100% от массы мономеров) не имеют однозначного набора макропор. По данным электронной микроскопии размер открытых пор этих сорбентов в большей части не превышает 50 нм (таблица). Такое различие в величинах пор в структуре гранул анионитов АН-511, АН-521, АН-106ТП и АН-1ТП приводит к установлению различного ионообменного равновесия на пористых и макропористых сорбентах.

Последнее подтверждается данными ИК-спектроскопии. Так, в ИК-спектре анионита АН-511 (рис. 3, спектр *4*) и близкого ему по структуре АН-521 после достижения равновесного состояния наблюдаются полосы поглощения $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ (широкая полоса 600–1000 $см^{-1}$ с максимумами 700–720, 850–890, 960–970 $см^{-1}$) и SO_4^{2-}-ионов (узкая полоса в области 1000–1200 $см^{-1}$) [14].

В ИК-спектрах макропористого сорбента АН-106ТП (рис. 3, спектр *2*) и аналогичного ему по структуре АН-1ТП присутствуют полосы поглощения, соответствующие ионам $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ или $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$, и отсутствует полоса поглощения SO_4^{2-}-ионов.

Следовательно, ионообменные равновесия на указанных анионитах можно выразить в виде следующих уравнений:

$$6\overline{RCl} + H_2W_{12}O_{40}^{6-} + SO_4^{2-} \longleftrightarrow \overline{R_6H_2W_{12}O_{40}} + 6Cl^- + SO_4^{2-}; \quad (2)$$

$$8\overline{RCl} + H_2W_{12}O_{40}^{6-} + SO_4^{2-} \longleftrightarrow \overline{R_6H_2W_{12}O_{40}} + \overline{R_2SO_4} + 8Cl^- \quad (3)$$

для макропористых и пористых сорбентов соответственно.

Коэффициенты распределения вольфрама при pH 2.5–3.0 составляют 380–390 (АН-1ТП),

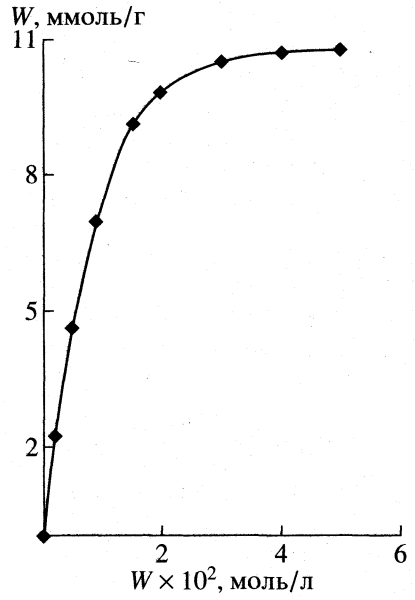


Рис. 4. Изотерма сорбции вольфрама на аниоците АН-106ТП из раствора Na_2WO_4–Na_2SO_4–H_2O (pH ~ ~ 2.5).

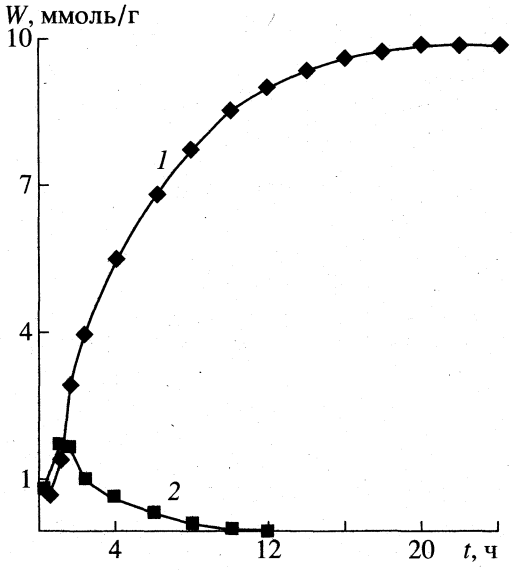


Рис. 5. Кинетика сорбции ионов вольфрама (*1*) и сульфат-ионов (*2*) на аниоците АН-106ТП из раствора Na_2WO_4–Na_2SO_4–H_2O (pH ~ 2.5).

360–370 (АН-106ТП) и 110–115 (АН-511), 140–150 (АН-521).

Что же касается аниоцита АН-106Т макросетчатой структуры, то в данной солевой системе на нем создается псевдоравновесное насыщение вольфрамом (рис. 1, кривая *7*). Коэффициенты распределения по ионам вольфрама составляют всего 4–15. Ионит насыщен в основном сульфат-ионами, а также частично остаются хлорид-ионы (рис. 3, спектр *8*).

Следовательно, физическая структура исследуемых анионитов является определяющим фактором в установлении ионообменного равновесия. Солевой фон (Na_2SO_4, 1.5 моль/л) существенно не снижает сорбционную способность анионитов (рис. 1, кривые *1–4*).

В интервале pH от 8 до 2.5 ионные равновесия в растворах как в системе Na_2WO_4–H_2O, так и в системе Na_2WO_4–Na_2SO_4–H_2O устанавливаются за весьма продолжительное время (до 400 ч). В растворах сначала существует несколько структурных форм полианионов, а по достижении равновесия присутствуют пара- и метавольфраматы [15].

При внесении в такой раствор навески аниоцита ионное равновесие будет изменяться только со снижением концентрации вольфрама ($c_W < < 10^{-3}$ моль/л), когда образуются мономерные формы (деполимеризация $H_2W_{12}O_{40}^{6-} \longrightarrow \longrightarrow H_2W_{12}O_{42}^{10-} \longrightarrow WO_4^{2-}$). Насыщение аниоцита АН-106ТП при различных концентрациях вольфрама (рис. 4) происходит в зависимости от его ионного состояния. Как следует из рис. 4, изотерма сорбции имеет вид выпуклой кривой, что свидетельствует о высокой селективности этого сорбента к анионам вольфрама. Одновременно в структуре аниоцита по мере увеличения концентрации вольфрамат-ионов происходит их полимеризация (образование полианионов типа $W_7O_{24}^{6-}$, $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ и т.д.), о чем подробно было сообщено нами в работе [17].

Процесс полимеризации вольфрамат-ионов в структуре аниоцита способствует повышению его обменной емкости по вольфраму за счет освобождения функциональных групп и нового насыщения их анионами вольфрама [17]. Подобная схема ионного обмена возникает при осуществлении ионообменного цикла на аниоците АН-106ТП в динамических условиях. При этом из системы Na_2WO_4–Na_2SO_4–H_2O одновременно сорбируются вольфрамат- и сульфат-ионы с последующим вытеснением последних (рис. 3, спектры *5–7*, рис. 5)

$$\overline{3R_2SO_4} + H_2W_{12}O_{40}^{6-} \longrightarrow \overline{R_6H_2W_{12}O_{40}} + 3SO_4^{2-}. \quad (4)$$

После 12 ч насыщения аниоцита АН-106ТП в динамических условиях происходит практически полное вытеснение сорбированных первоначально сульфат-ионов (рис. 3, спектр *7*).

Таким образом, нами установлено, что макропористые аниониты АН-106ТП и АН-1ТП на основе метилакрилатных сополимеров с ДЦСА и аминов ДЭТА и ТЭТА обладают высокой обменной емкостью по ионам вольфрама в области

pH 2.5–5.5. Эти аниониты позволяют полностью разделить ионы вольфрама и сульфат-ионы в системе Na_2WO_4–Na_2SO_4–$H_2O(H_2SO_4)$, что делает возможным получение чистых солей вольфрама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никифоров К.А.* Физико-химические основы комплексной переработки труднообогатимых руд. Новосибирск: Наука, 1984. 513 с.
2. Патент Российской Федерации № 2, 031 427. Способ переработки гюбнеритовых концентратов // Б. И. 1997. № 27.
3. *Sun P., Chen Z.* // Cent. S. Univ. Technol. 1996. V. 3 № 2. P. 171.
4. *Ли Х., Чжан К.* // Тез. докл. 2-го Международного симпозиума "Проблемы комплексного использования руд". Санкт-Петербург, 20–24 мая 1996. СПб.: Изд. СПб. гос. техн. ун-та, 1996. С. 191–194.
5. *Холмогоров А.Г., Мохосоев М.В., Зонхоева Э.Л.* Модифицированные иониты в технологии молибдена и вольфрама. Новосибирск: Наука, 1985. 184 с.
6. *Холмогоров А.Г., Ковалева М.П., Вдовина Г.П.* // Сибирский хим. журн. 1991. Т. 2. С. 109.
7. *Ковалева М.П., Мощевитина А.А., Амелина В.Н.* // Современные аспекты синтеза и производства ионообменных материалов. М.: Изд. НИИТЭХим, 1983. С. 56.
8. *Мощевитина А.А., Ковалева М.П., Вдовина Г.П.* // Пласт. массы. 1987. № 7. С. 31.
9. *Полянский Н.Р., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Наука, 1976. С. 71–88.
10. *Бусев А.И.* Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1968. С. 88.
11. *Казицина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. шк., 1971. С. 60.
12. *Казанский Л.П., Голубев А.И.* // Химия соединений молибдена(VI) и вольфрама(VI). Новосибирск: Наука, 1979. С. 66–84.
13. *Мохосоев М.В., Шевцова Н.А.* Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1977. 168 с.
14. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
15. *Поп М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука, 1990. 232 с.
16. *Юрченко Э.Н.* Методы молекулярной спектроскопии в химии координационных соединений и катализаторов. Новосибирск: Наука, 1986. С. 179–252.
17. *Холмогоров А.Г., Кириллова В.П., Смирнова Г.Д.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1993. № 4. С. 58.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 459–465

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.67

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОНЕОДНОРОДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК

© 2000 г. Б. Ш. Галямов, С. А. Завьялов, Л. Ю. Куприянов

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 11.12.98 г.

Рассмотрена взаимосвязь между микроструктурой наногетерогенных пленок и их электрическими свойствами. Обнаружено, что пленки с различным химическим составом и приготовленные по разным технологиям имеют сходные сенсорные характеристики, при этом адсорбционный отклик электропроводности на изменение состава газовой фазы может достигать нескольких порядков. Для близких по макросвойствам пленок обнаружена схожая микроструктура, обязательным элементом которой являются наночастицы с компактным ядром (закристаллизованные включения диспергированной фазы) и внешней разупорядоченной (аморфной) оболочкой. Установлено, что электроперенос осуществляется по связанным в ансамбли взаимодействующим наночастицам; адсорбция газовой молекулы на наночастице приводит к освобождению локализованных в ней электронов, которые инициируют процессы перезаряжения и соответственно делокализацию электронов на соседних частицах и т.д. Показано, что при определенном составе пленок процесс освобождения электронов становится саморазвивающимся, что и проявляется как большой адсорбционный отклик электропроводности. Сделан вывод, что адсорбцию молекулы можно рассматривать как кооперативный процесс, протекающий не на одном активном центре, а на их множестве. Рассмотрены возможности использования тонких наногетерогенных пленок в качестве газочувствительных элементов химических сенсоров с низкой рабочей температурой.

Разработка новых газочувствительных материалов для химических сенсоров является одной из актуальных задач современной физической химии. Эти материалы должны иметь высокую химическую стойкость и не должны образовывать устойчивых химических соединений с адсорбирующимися частицами. Наиболее полно указанным требованиям отвечают металлооксидные полупроводники, такие как SnO_2, TiO_2, WO_3, ZnO и другие. Высокая чувствительность электрофизических, оптических и других свойств к адсорбции различных газов (далее адсорбционный отклик, АО) и селективность АО по отношению к определенному газу достигается легированием различными примесями, внедрением каталитически активных добавок, избирательно ускоряющих химические реакции с газовыми частицами, созданием различных композиционных материалов. Традиционные методы приготовления газочувствительных элементов на основе таких материалов и их свойства подробно рассмотрены в ряде монографий [1, 2]. Однако следует отметить, что до сих пор ряд метрологических характеристик сенсоров не удовлетворяют современным требованиям. Основным недостатком является высокая рабочая температура (как правило, выше 200°С), что увеличивает затраты энергии при эксплуатации, сокращает ресурс работы сенсоров, требует взрывобезопасного исполнения для анализа горючих газов и паров.

Ожидаемый прогресс в разработке нового поколения химических сенсоров связан с нанонеоднородными системами. Основанием для такого утверждения являются характерные только для наночастиц, необычные электронные и физико-химические свойства. В частности, к ним относятся квантовые размерные эффекты и явления кулоновской блокады при переносе электрона с одной наночастицы на другую [3]. Вследствие малой электрической емкости электромагнитные свойства таких частиц оказываются очень чувствительными к адсорбции на их поверхности частиц газовой фазы в заряженной или дипольно-поляризованной форме. Это обстоятельство в принципе позволяет, по аналогии с одноэлектронными транзисторами [4], сконструировать сенсор из единичной наночастицы, который может быть счетчиком отдельных молекул. Однако такой подход требует очень сложной и дорогой технологии и приборного обеспечения, что в огромной степени затрудняет его реализацию. Поэтому в плане разработки новых химических сенсоров наиболее перспективным представляется путь создания скоррелированных ансамблей наночастиц, где они все или их большая часть оказываются связанными друг с другом дальнодействующим электрическим взаимодействием. В этом случае ансамбль на-

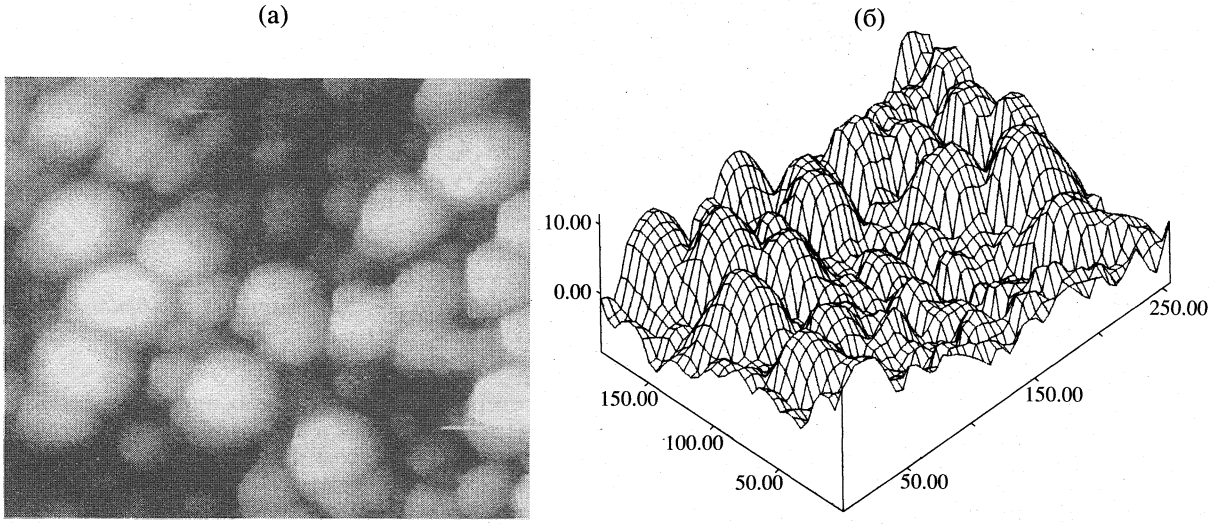


Рис. 1. СТМ-изображение участка поверхности пленки 10ST: а – топология рельефа, б – его трехмерное представление. Скан: 130 × 130 нм.

ночастиц оказывается самосогласованной системой, и изменение электронного состояния любой из частиц оказывает заметное влияние на электронные характеристики ансамбля как целого. Такой дизайн структуры наноматериалов позволяет достичь сочетания простых методов получения с высокими газочувствительными характеристиками и таким образом реализовать новый тип химических сенсоров.

В данной работе результаты такого подхода к конструированию газочувствительных материалов представлены на примерах сильно отличающихся по химическому составу и условиям приготовления систем, а именно наногетерогенных композитов типа оксид–оксид, металл–оксид, металл–полимер.

МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Оксид-оксидные композиты готовили гидролизом растворов хлоридных комплексов олова и титана с последующим соосаждением их на кварцевые подложки и термолизом при 450°С. Полученные образцы представляли собой тонкие (порядка 100 нм) прозрачные пленки на основе смешанных оксидов олова и титана (далее *xST*, где коэффициент *x* указывает на содержание титановой компоненты в мол. %). Подробно условия приготовления и особенности структуры пленок рассмотрены в [5]. Достоинством этого метода является возможность контролировать и управлять процессами приготовления на всех его этапах, от гидролиза в растворе до термолиза.

Изображение участка поверхности пленки 10ST, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), представлено на рис. 1, откуда следует, что образцы действительно являются неоднородными на нанометровом масштабе. Максимальные размеры частиц не превышают 25 нм. Методами прецизионного рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что эти частицы состоят из обогащенного оксиднотитановым компонентом частично закристаллизованного гидратированного ядра с размером не более 10 нм и внешней оболочки. Последняя образована преимущественно неупорядоченными оксидами олова.

Металл-оксидные композиты Cu/SiO_2 готовили методом совместного напыления из двух независимых магнетронных источников. Толщина осажденных пленок 200 нм, объемная доля меди в композите составила 0.2. Контакты к пленкам изготовляли методом фотолитографии из золота с подслоем хрома. Подробно методы приготовления и исследования структуры пленок описаны в [6].

Исследование структуры пленок методом малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что часть меди диспергирована в виде металлических глобул нанометрового масштаба, среднее расстояние между которыми составляет 20 нм. Остальная медь присутствует в виде небольших кластеров, содержащих до 10 атомов металла. Методом сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ P4-SPM-MDT) установлено, что характерный размер структурных неоднородностей поверхности образцов составляет 20–30 нм. Отсюда следует, что нанонеоднородности в образцах Cu/SiO_2 представляют собой мелкие ядра закристаллизованной меди, окруженные гораздо большей по объему аморфной оболочкой, по-видимому, обогащенной медью.

Гибридные металл-полимерные композиты готовили методом электронно-лучевой возгонки в вакууме металлов (Cu, Ag, Fe, Pd, Pb) и мономера параксилилена с последующим совместным осаждением их на холодную подложку (100 K). Полимеризацию осуществляли разогревом осажденного конденсата до комнатной температуры. Объемная доля металлического компонента в композите составляла от 0.1 и выше. Полученные образцы представляли собой тонкие наногетерогенные пленки. Средний размер нанонеоднородностей, согласно АСМ, не превышает 50 нм. В то же время, согласно данным метода малоуглового рентгеновского рассеяния, размеры частиц кристаллической фазы не превышают 5 нм. Таким образом, как и в рассмотренных выше объектах, наногетерогенность металл-полимерных композитов определяется наличием закристаллизованного ядра, окруженного разупорядоченной полимерной оболочкой.

Несмотря на различие в методах приготовления, общим для указанных выше композитов является то, что все они были получены в неравновесных условиях (быстрый гидролиз и неполный термолиз, возгонка и распыление с последующим быстрым осаждением агрегатов на холодную подложку), что, по-видимому, и определило сходство их структуры на нанометровых масштабах. Как будет ясно из последующего, неравновесные методы приготовления являются одним из существенных условий получения высокоэффективных газочувствительных материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиты на основе оксидов олова и титана. Исследования образцов различного состава показали, что только пленки состава 10ST обладают необычными электрическими и адсорбционными свойствами [7]. В отличие от пленок из чистого оксида олова и пленок других составов (x = 5, 15, 20 и 30), эти образцы при температуре 300 K имеют очень низкую электропроводность (10^{-4}–10^{-5} Ом$^{-1}$ см$^{-1}$). Освещение пленок светом в спектральном диапазоне 250–350 нм вызывает необычно большой внутренний фотоэффект: отношение фотопроводимости к темновой достигает шести порядков. Зависимость фототока от интенсивности УФ-света является суперлинейной с показателем степени, близким к 1.8. После выключения освещения система релаксирует к новому устойчивому состоянию с высокой проводимостью, близкой к соответствующим значениям пленок из чистого оксида олова (порядка 1 Ом$^{-1}$ см$^{-1}$). Исходное состояние пленок достигается после прогрева при температуре приготовления образца (450°C).

Аналогичная картина наблюдается в темновых условиях при взаимодействии пленок 10ST с молекулярным водородом. В атмосфере водород-воздушных смесей зависимость проводимости пленки от парциального давления водорода p имеет степенной вид с показателем степени 1.8 (рис. 2). При комнатной температуре в атмосфере чистого водорода проводимость пленок возрастает на 5–6 порядков, при этом время АО электропроводности не превышает 100 с. В отличие от фотоэффекта, адсорбционный эффект полностью обратим при комнатной температуре. Интересно отметить, что фото- и адсорбционный эффекты не являются аддитивными: "засвеченная" пленка не чувствительна к водороду, а в атмосфере водорода пропадает аномальный фотоэффект. Заполнение поверхности водородом при тех же значениях p может быть описано степенной зависимостью $N_{ad} \propto p^{0.3}$. Эти результаты свидетельствуют, что суперлинейное изменение электропроводности определяется не особенностями адсорбции водорода на пленках, а характером инициированного адсорбцией изменения их электронных свойств [8, 9].

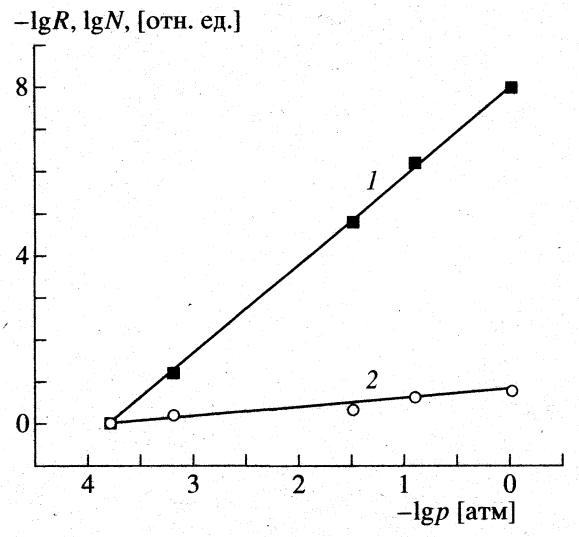


Рис. 2. Относительное изменение электропроводности пленки 10ST (*1*) в зависимости от парциального давления p газа и изотерма адсорбции водорода (*2*) на ее поверхности.

Непосредственное наблюдение изменений рельефа поверхности пленки при внешнем воздействии было осуществлено методом АСМ. Вследствие того, что освещение и адсорбция водорода приводят к одинаковому изменению электронных свойств пленки, возможные изменения поверхности пленки были изучены на образцах, "запомнивших" результат внешнего воздействия, а именно освещенных. Оказалось, что поверхность неосвещенного (высокоомного) образца является относительно "гладкой" – максимальная высота неоднородностей поверхности не превышает 10 нм, что близко к среднему радиусу наночастиц [8, 9].

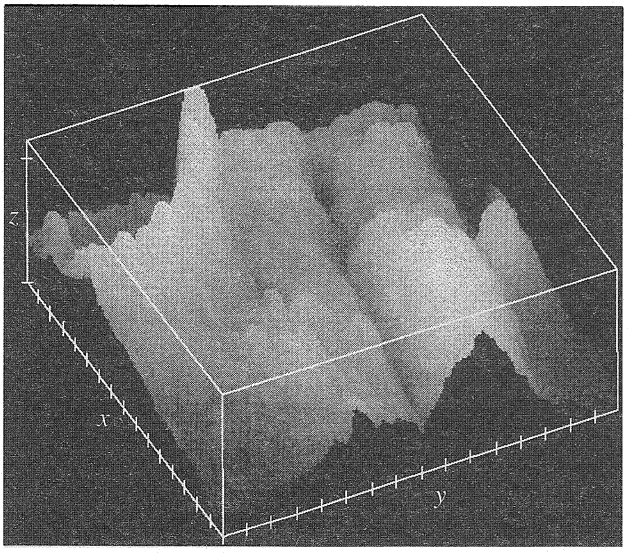


Рис. 3. ССМ-изображение поверхности наноструктурированной пленки ST после ее освещения (такие же переходы от "гладкого" рельефа к "складчатому" ожидаются после адсорбции водорода).

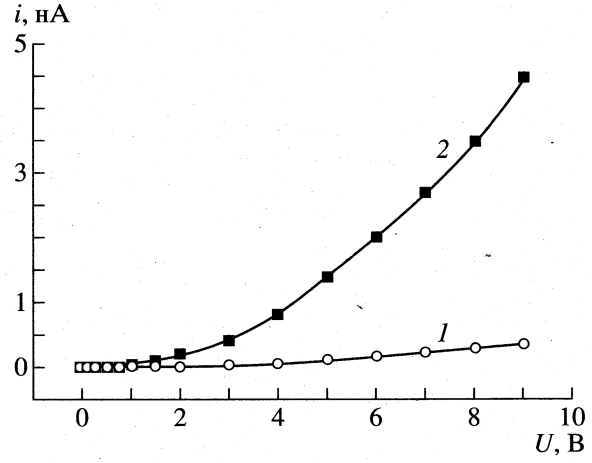


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики пленки Cu/SiO_2 в сухом (*1*) и влажном (*2*) воздухе.

После освещения рельеф поверхности претерпевает существенные изменения, а именно появляются глубокие "провалы" (рис. 3). Глубина последних достигает 70 нм, что сравнимо с толщиной самих пленок. А так как электропроводность последних при этом значительно возрастает, можно утверждать, что эти провалы не являются трещинами в пленке, а представляют собой изменения потенциального рельефа поверхности при внешнем воздействии.

Металл-оксидные композиты. Были исследованы продольный перенос заряда через пленки композита Cu/SiO_2 и вольт-амперные характеристики (ВАХ) пленок в зависимости от температуры, ширины зазора и состава окружающей атмосферы. Измеренные при комнатной температуре в лабораторном воздухе ВАХ являются нелинейными, степень нелинейности возрастает при уменьшении зазора между контактами.

Оказалось, что параметры ВАХ при вариации температуры существенным образом зависят от влажности окружающего воздуха и содержания адсорбированной воды на самом образце. Электропроводность изначально прогретых в сухом воздухе образцов уменьшается на 2–3 порядка и теряет нелинейные особенности, становясь омической (рис. 4). Это явление связано с испарением воды с поверхности образца, так как после длительной выдержки во влажном воздухе электропроводность релаксирует в исходное состояние. Исходя из этого, энергия активации проводимости образца измерялась после длительного прогрева при максимальной температуре опыта в условиях постепенного снижения температуры. При такой постановке эксперимента наблюдается экспоненциальное уменьшение проводимости при понижении температуры, энергия активации проводимости составляет ~60 мэВ. Аналогичный эффект достигается при адсорбции аммиака, а также некоторых других полярных молекул.

Металл-полимерные композиты. Результаты исследований электрофизических свойств и адсорбционного отклика электропроводности гибридных композитов свидетельствуют, что свойства пленок с различными наполнителями оказываются очень похожи. Ниже приводятся результаты для медь-полимерного композита.

Исследование композитов различного состава в вакууме показало, что при объемном содержании металла в пленке выше некоторого значения (более 0.2) сопротивление композитов близко к 10 Ом, а его температурная зависимость описывается соотношением $R = R_0(1 + \alpha\Delta T)$, характерным для металлической проводимости. Пленки таких составов газочувствительными свойствами не обладают.

При меньших концентрациях наночастиц сопротивление композита при 300 K в вакууме составляет ~10^3 Ом, а ВАХ становится омической. Температурная зависимость электропроводности является аррениусовской с энергией активации 50 мэВ. На воздухе сопротивление пленок значительно возрастает и достигает значений 10^{10} Ом, при этом вид ВАХ и энергия активации проводимости существенно не изменяются. При добавлении аммиака в воздух сопротивление пленки начинает быстро уменьшаться и при больших концентрациях газа падает до значений порядка 10^4 Ом. Как и в рассмотренной выше пленке 10ST, зависимость величины сигнала АО электропроводности от парциального давления аммиака является суперлинейной с показателем степени, близким к двум. Адсорбционный отклик является полностью

обратимым при изменении состава газовой атмосферы, время нарастания и спада сигнала при комнатной температуре не превышает 30 с. Адсорбция аммиака приводит и к изменению вида ВАХ: если в отсутствие газа она имеет омический вид, то при его больших концентрациях (100 мкг/л) удовлетворительно описывается логарифмической зависимостью $\ln I \sim E^{0.5}$. Также следует отметить наличие пороговой концентрации аммиака в воздушно-газовой смеси (1.5 мкг/л), ниже которой АО не наблюдается. Как и в рассмотренном выше примере композита Cu/SiO_2, гибридная система медь–полипараксилилен является газочувствительной только к полярным молекулам (этанол, вода, аммиак).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенного выше экспериментального материала следует, что наногетерогенные материалы с различным химическим составом и приготовленные по разным технологиям проявляют во многом сходный АО электропроводности на изменение состава газовой фазы. Второе, что объединяет рассмотренные материалы – это сходство их микроструктур, обязательным элементом дизайна которых являются наночастицы с компактным ядром (металл или частично закристаллизованный оксид титана) и внешней разупорядоченной (аморфной) оболочкой. Исходя из состава и структуры изученных пленок можно утверждать, что концентрация наночастиц в них не превышает 10^{17} см$^{-3}$. Согласно перколяционной задаче на случайных узлах [10], в этом случае критический размер для образования бесконечной цепочки из перекрывающихся наночастиц должен быть не менее 20 нм. Характерные размеры нанонеоднородностей рассмотренных образцов превышают 20 нм, что позволяет им объединиться в бесконечные цепочки из частично перекрывающихся наночастиц и образовать сквозной маршрут переноса заряда через пленку. Этот маршрут может включать или не включать ядра наночастиц, что будет определяться соотношением между высотой барьеров на гетерогранице ядро–оболочка и активационными параметрами электропереноса по разупорядоченной оболочке.

Очень низкая исходная электропроводность пленок 10ST свидетельствует о том, что в исходном образце маршруты переноса заряда по низкоомной матрице SnO_2 отсутствуют. Согласно перколяционной модели, это имеет место, когда доля проводящих областей не превышает значения 0.17 [10]. При указанных выше особенностях структуры ST это соответствует условию, что обедненной областью является вся внешняя оболочка наночастицы. Это обозначает, что в исходных пленках 10ST все электроны локализованы на ядрах наночастиц. Вследствие отсутствия свободных электронов обычное экранирование заряженных ядер оказывается невозможным, и последние объединяются в ансамбли взаимодействующих наночастиц, заполняющие объем образца. В силу однородности распределения ядер наночастиц по объему пленки однородным оказывается и распределение локальных полей в образце, что и отображается как относительно "гладкий" потенциальный рельеф поверхности исходной пленки. Неравновесные носители заряда, генерированные внешними воздействиями (освещение, адсорбция водорода), экранируют электростатические взаимодействия между наночастицами в ансамблях, что приводит к инжекции захваченных электронов проводимости в матрицу SnO_2, что ослабляет связи в ансамбле наночастиц и тем самым инициирует ее разрушение на микрообласти меньших размеров. Этим открываются маршруты протекания электронов по низкоомной оловооксидной матрице в обход микрообластей, все еще сохраняющих потенциальные барьеры. По мере увеличения давления газа или интенсивности освещения плотность таких маршрутов возрастает, и при некотором пороговом значении они объединяются в низкоомный бесконечный кластер, что сопровождается перколяционным переходом [10] типа диэлектрик–полупроводник. Именно эти свободные от локальных электрических полей маршруты и проявляются на рис. 3 как глубокие провалы на потенциальном рельефе образца. В конечном итоге проводимость системы 10ST становится близка к проводимости пленки SnO_2 с электрически нейтральными нановключениями другой фазы.

Вблизи порога перколяции в этом случае должна выполняться скейлинговая зависимость $\sigma \propto \tau^t$, где τ – параметр, характеризующий отклонение системы от порога протекания, $t \approx 1.6$–2.0 – критический индекс проводимости. Как видно на рис. 2, такая степенная зависимость действительно выполняется, при этом параметр τ оказывается пропорциональным давлению газа p. Интересно, что показатель степени в изотерме адсорбции оказывается близким к другому критическому индексу перколяционной теории, а именно плотности бесконечного кластера $\beta \sim 0.3$–0.5 в трехмерном случае [10]. В таком случае приведенная выше зависимость $N_{ad} \propto p^{0.3}$ может рассматриваться как уравнение адсорбции Фрейндлиха на неоднородной поверхности при условии, что центрами адсорбции являются микрообласти со средними размерами, определяемыми размерами ячеек сетки бесконечного кластера.

Это означает, что адсорбция одной молекулы водорода отражается на зарядовом состоянии многих связанных взаимодействием наночастиц. Данный эффект делает адсорбционные свойства скоррелированных ансамблей наночастиц существенно отличными от аналогичных свойств как изолированных наночастиц, так и массивных ма-

териалов. Вероятно, именно кооперативными явлениями в скоррелированных системах наночастиц и обусловливается возможность низкотемпературной адсорбции водорода на пленках ST.

Из обратимости адсорбционного отклика электропроводности можно сделать вывод об устойчивости исходной структуры пленок 10ST в цикле адсорбция–десорбция. Термодинамически неравновесным является распределение электронов, но система ядро–оболочка в целом электронейтральна. Фотогенерированные в матрице оксида олова электрон-дырочные пары разделяются электростатическими полями между взаимодействующими частицами. Неравновесные дырки мигрируя вдоль случайных полей достигают ядер наночастиц и рекомбинируют там с локализованными электронами. В результате система 10ST, не изменяя состава, становится равновесной и по заряду, т.е. переходит в устойчивое состояние, что и проявляется как необратимое изменение электропроводности при освещении.

Так же, как и при освещении, адсорбция водорода переводит систему из начального метастабильного состояния в другое, равновесное по заряду, но устойчивое только в атмосфере водорода. При удалении последнего система быстро релаксирует в исходное состояние. Таким образом, процессы адсорбции–десорбции водорода сопровождаются релаксацией системы между различными метастабильными состояниями, и обратимый адсорбционный отклик обусловлен "триггерными" свойствами пленки 10ST по отношению к изменению состава газовой атмосферы.

Основное различие между подробно рассмотренной системой ST и металл-оксидными и металл-полимерными композитами заключается в том, что ядрами нанонеоднородностей в последних являются металлы. Так как их объемная доля в пленке составляет не менее 0.1, включение их в маршруты электронного переноса должно сопровождаться заметным увеличением электропроводности пленок в целом. Однако их очень низкая начальная электропроводность свидетельствует о том, что этого не происходит. Квазиомический характер ВАХ однозначно указывает на то, что в исходных (доадсорбционных) состояниях возможные барьеры типа металл–диэлектрик на гетерограницах ядро–оболочка не оказывают заметного влияния на электропроводность, т.е. электроперенос осуществляется только по обедненным электронами перекрывающимся аморфным оболочкам. Основной причиной обеднения, как и в рассмотренном выше случае, является локализация электронов проводимости на ядрах наночастиц. Образующийся диполь отрицательное ядро–положительно заряженная оболочка в целом является стабильным.

Ситуация коренным образом меняется при адсорбции легких полярных молекул. Адсорбция такой молекулы на положительно заряженной оболочке диполя нарушает электронейтральность системы и понижает барьер на гетерогранице, тем самым инициируя освобождение локализованных электронов. Последние легко (энергия активации электропроводности 50–60 эВ) мигрируют на положительно заряженные оболочки соседних наночастиц, тем самым инициируя процессы перезаряжения и, соответственно, делокализацию электронов на соседнем диполе и т.д. Это обозначает, что адсорбция одной полярной молекулы отражается на зарядовом состоянии многих связанных наночастиц, т.е. процесс адсорбции, как и в системе ST, становится кооперативным. Основным механизмом АО электропроводности оказываются процессы освобождения электронов из ловушек и их перенос по системе связанных в бесконечный кластер наночастиц. Таким образом, металлические ядра наночастиц оказываются включенными в маршруты электропереноса. Поэтому на ВАХ пленок имеют место нелинейные особенности, связанные с барьерами на гетерограницах (а также, возможно, и с эффектами кулоновской блокады). Описанный процесс происходит при слабых формах адсорбции полярных молекул, поэтому эффект переключения механизмов проводимости имеет место при низких температурах (300 K и ниже) и полностью обратим при удалении полярных молекул из газовой фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно представленным выше результатам, наногетерогенные материалы с различным химическим составом и приготовленные по разным технологиям проявляют во многом сходный АО электропроводности на изменение состава газовой фазы, что позволяет предложить следующие корреляции между их микроструктурой и макросвойствами.

1) Оптимально организованные по структуре газочувствительные пленки представляют собой ансамбли взаимодействующих между собой наночастиц с легко изменяемыми зарядовыми характеристиками при адсорбции газовых молекул. Изменение электронного состояния одной частицы приводит к перераспределению заряда по всему ансамблю, благодаря чему адсорбцию молекулы можно рассматривать как процесс, протекающий не на одном активном центре, а на их множестве. Адсорбция оказывается кооперативным процессом с низкой энергией активации и, соответственно, может протекать при значительно более низких температурах, в частности, при температуре окружающей среды.

2) Газочувствительные пленки должны быть системой с двумя метастабильными состояниями.

В отсутствие внешних воздействий исходное состояние является устойчивым. При адсорбции система переходит из начального метастабильного состояния в другое, устойчивое только в атмосфере анализируемого газа. При удалении последнего система быстро релаксирует в исходное состояние. Таким образом, процессы адсорбции–десорбции газа сопровождаются быстрой релаксацией системы между различными метастабильными состояниями, и быстрый обратимый адсорбционный отклик может рассматриваться как проявление "триггерных" свойств пленок по отношению к изменению состава газовой атмосферы.

3) Метастабильные состояния в системе могут иметь место в материалах, приготовленных в неравновесных условиях. Все рассмотренные выше материалы были получены именно такими методами. В частности, это контролируемый термогидролиз в мягких условиях, позволяющий приготовить тонкие пленки, структура и состав которых стабилизируются раньше, чем устанавливается термодинамическое равновесие по заряду. Это и различные методы возгонки и распыления (в рассмотренных выше примерах магнетронное и электронно-лучевое) с последующим быстрым осаждением аэрозольных агрегатов на холодную подложку и другие.

Данное заключение может рассматриваться как рекомендация по поиску и методам приготовления новых газочувствительных элементов сенсоров с низкой рабочей температурой.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Совета научной программы "Физика твердотельных наноструктур".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sensors. V. 2. Chemical and Biochemical Sensors. Part 1. // Ed. by W. Goppel. et al. Weinheim; N. Y.; Basel; Cambridge, 1991.
2. *Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А.* // Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991.
3. *Averin D.V., Likharev K.K.* // Mesoscopic Phenomena in Solids / Ed. by B.L. Altshuler, P.A. Lee, R.A. Webb. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 173.
4. *Солдатов Е.С., Ханин В.В., Трифонов А.С. и др.* // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 2. С. 217.
5. *Постовалова Г.Г., Морозова О.В., Галямов Б.Ш. и др.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 43. С. 36.
6. *Gurevich S.A., Horenko V.V., Zarayskaya T.A. et al.* // JETP Letters. 1996. V. 64. № 10. P. 737.
7. *Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Завьялова Л.М. и др.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1071.
8. *Галямов Б.Ш., Завьялов С.А.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. С. 14.
9. *Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Постовалова Г.Г., Рогинская Ю.Е.* // Там же. 1998. Т. 24. С. 11.
10. *Федер Е.* // Фракталы. М.: Мир, 1991.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 466–472

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2000 г. А. И. Калиничев*, В. Хель**

** Российская академия наук, Институт физической химии, Москва*

*** Институт технической химии, Отдел гео- и водотехнологии, Исследовательский Центр, Карлсруэ, Германия*

Поступила в редакцию 28.12.98 г.

Представлено теоретическое описание динамического поведения многокомпонентных ионообменных систем на основе решения динамических уравнений материального баланса – уравнений в частных производных и уравнений кинетического внутридиффузионного процесса. Многокомпонентные ионообменные равновесия описаны на основе современного теоретического подхода – теории образования поверхностных комплексов. В этой теории предположено, что фиксированные группы ионита и противоионы образуют комплексы, расположенные на различных слоях (слои Штерна) и соответственно на разных расстояниях вблизи поверхности; слои образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов. Проведено сопоставление результатов компьютерных численных расчетов многокомпонентных хроматограмм и ряда аналитических решений, полученных для бинарных, тройных и четверных систем обмена ионов: A/B/C/E. Путем сравнения численных и аналитических решений для хроматограмм в стационарных режимах показана очень хорошая точность компьютерного описания динамики многокомпонентных систем с использованием теории многоионных равновесий – теории образования поверхностных комплексов.

Цель настоящего исследования состоит в моделировании динамического поведения многокомпонентных нелинейных сорбционных (ионообменных) систем. Для реальных многокомпонентных систем эта задача может быть решена только на основе компьютерного моделирования на современных быстродействующих персональных компьютерах (PC). В согласии с общей теорией динамики сорбции и хроматографии в динамическую модель входит нелинейная система кинетических и динамических уравнений баланса масс – система уравнений в частных производных, а также многокомпонентная система соотношений, определяющая многокомпонентное равновесие между концентрациями компонентов смеси в подвижной фазе и в фазе сорбента (многокомпонентные изотермы сорбции). При этом основные трудности в решении нелинейных многокомпонентных систем уравнений баланса масс – математические. Основная трудность при моделировании многокомпонентных равновесий (многокомпонентных изотерм сорбции) заключается в том, что известно очень мало моделей, описывающих эти равновесия для реальных многокомпонентных сорбционных систем. Одна из широко используемых до сих пор моделей равновесия – многокомпонентная ленгмюровская модель (или эквивалентная ей многокомпонентная система обмена равновалентных ионов) может рассматриваться как идеальная, так как в такой нелинейной системе многокомпонентных равновесий коэффициенты разделения компонентов постоянны [1, 2]. Известна также многокомпонентная обобщенная ленгмюровская модель сорбционных равновесий, где неидеальность системы вводится в виде феноменологических поправочных экспоненциальных коэффициентов, и которая может феноменологически описывать двухкомпонентные системы только в ряде частных случаев [2].

В случае реальных многокомпонентных сорбционных систем, для которых сорбируемые компоненты имеют коэффициенты разделения, зависящие от концентрационного состава смеси, модели для описания многокомпонентных равновесий в сорбенте (изотерм смеси) практически отсутствуют.

В данной посвященной динамическим расчетам работе для описания многокомпонентных ионообменных концентрационных равновесий (многокомпонентных изотерм ионного обмена) используется современная теоретическая модель, именуемая ее авторами "моделью образования поверхностных комплексов" [3]. Используемая нами в динамических расчетах модель образования поверхностных комплексов [3], описывающая многокомпонентные равновесия в сорбенте-ионообменнике, представляет собой очень удачную реализацию многокомпонентных ионообменных равновесий – нелинейных изотерм ионного обмена (сорбции) для смеси веществ.

В данном теоретическом подходе принимается [3], что фиксированные группы и противоионы (которые считаются сорбированными) образуют так называемые поверхностные комплексы. Электрические заряды фиксированных групп создают электрическое поле, перпендикулярное поверхности сорбента ионообменника. Противоионы каждого отдельного вида из смеси локализуются на индивидуальном сорбционном слое, с определенной плотностью заряда. Каждый из сорбционных слоев противоионов расположен на различном расстоянии от поверхности. Образованные таким образом двойные электрические слои расположены параллельно друг другу и потому образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов. К этим слоям примыкает диффузионный слой, в котором концентрация всех противоионов убывает экспоненциально (по распределению Больцмана). Применение всех этих постулатов, включая соотношения электронейтральности, позволяет получить количественные теоретические соотношения для обобщенных коэффициентов разделения компонентов [3]. Полученные на основе этой модели теоретические результаты для многокомпонентных ионообменных равновесий подтверждены экспериментально для целого ряда разнообразных сорбентов-ионообменников: комплексообразующих, хелатных, слабодиссоциирующих [3–5].

В том случае, если концентрацией компонентов в диффузионном слое можно пренебречь, описание многокомпонентных ионообменных равновесий приобретает аналитический вид [3]

$$\ln K^s_{s+1} + (\ln 10) m(s, s+1) \sum_{s=\mathrm{A}} y_{s+1} = \ln Q^s_{s+1} \quad (1)$$

с учетом условий стехиометричности (эквивалентности обмена), описывающего постоянство эквивалентных фракций компонентов в фазе смолы (y_s) и в жидкой фазе (x_s) соответственно

$$\sum_{s=\mathrm{A}} x_s = 1; \quad \sum_{s=\mathrm{A}} y_s = 1; \quad s = \mathrm{A, B, C, E, \ldots}, \quad (2)$$

где

$$Q^s_{s+1} = \frac{y_s (x_{s+1}/z_{s+1})^{W_{s+1}} C_0^{W_s}}{y_{s+1} (x_s/z_s)^{W_s} C_0^{W_{s+1}}},$$

$$y_s = \frac{a_s}{a_0}, \quad x_s = \frac{z_s C_s}{C_0}, \quad s = \mathrm{A, B, C, \ldots},$$

$$W_s = 2/z_s,$$

$$m(s, s+1) = 0.4343 \frac{z F^2 a_0}{A_0 C_{\mathrm{st}}(s, s+1) RT},$$

Q^s_{s+1} – обобщенный коэффициент разделения компонентов бинарной смеси ионов A/B; z_s – заряд компонента s; K^s_{s+1} – константа бинарного обмена (s = A)/(s + 1 = B); y_s – концентрация компонента s в фазе сорбента-ионообменника (сорбированное состояние); постоянная $m(s, s+1)$ зависит от емкости сорбента (a_0), площади поверхности (A_0) и от емкости двойных электрических слоев Штерна – $C_{\mathrm{st}}(i, j)$, которые образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов [3].

Параметр m определяется из экспериментальных данных, получаемых для статической (равновесной) зависимости бинарного обмена A/B. Процесс определения параметров многокомпонентных ионообменных изотерм (1), (2) для разнообразных ионообменных смол (слабодиссоциирующих, комплексообразующих, хелатных) с использованием экспериментальных данных для бинарного обмена A/B представлен в работах [3–5].

Основным преимуществом и одной из самых сильных сторон модели [3] являются полученные в результате такого подхода следующие свойства в описании сорбента-ионообменника: константы обмена – K_{ij} и параметр $m(s, s+1)$, которые определяются экспериментально для бинарной системы, оказываются применимыми без изменений также для многокомпонентных ионообменных систем, включающих эти ионы в смеси [3–5].

В данной работе предложено использовать соотношения (1), (2) многокомпонентных ионообменных равновесий для компьютерного описания динамического поведения многокомпонентных ионообменных (сорбционных) хроматографических систем. Для этого использовалась нелинейная многокомпонентная система динамических уравнений баланса масс

$$\delta \frac{a_0}{C_0} \frac{\partial y_i}{\partial T} + \frac{\partial x_i}{\partial T} + u \frac{\partial (x_i)}{\partial z} = 0_i, \quad i = 1, 2 \ldots, n \quad (3)$$

и кинетических (внутридиффузионная лимитирующая стадия) уравнений [2]

$$\partial y_i / \partial T = \beta_i (y_i^{\mathrm{eq}}(x) - y_i), \quad i = 1, 2, \ldots. \quad (4)$$

Использовано два варианта феноменологических модельных уравнений кинетики сорбции смеси, основанных на концепции линейных движущих сил: для внешнедиффузионной лимитирующей стадии [6] и для внутридиффузионной кинетической стадии – уравнение (4). В данной работе используется система феноменологических уравнений внутридиффузионной кинетики сорбции, записанной в виде (4), где скорость кинетического процесса пропорциональна разнице между равновесным и текущим значениями концентрации. Для компьютерного решения нелинейной многокомпонентной системы уравнений материального баланса (3), (4) – уравнений в частных производных – использовался метод конечных разностей [7]. Соответствующая явная численная схема – (предиктор-корректор) – расчета концентраций на (j + 1)-ом слое по известным зна-

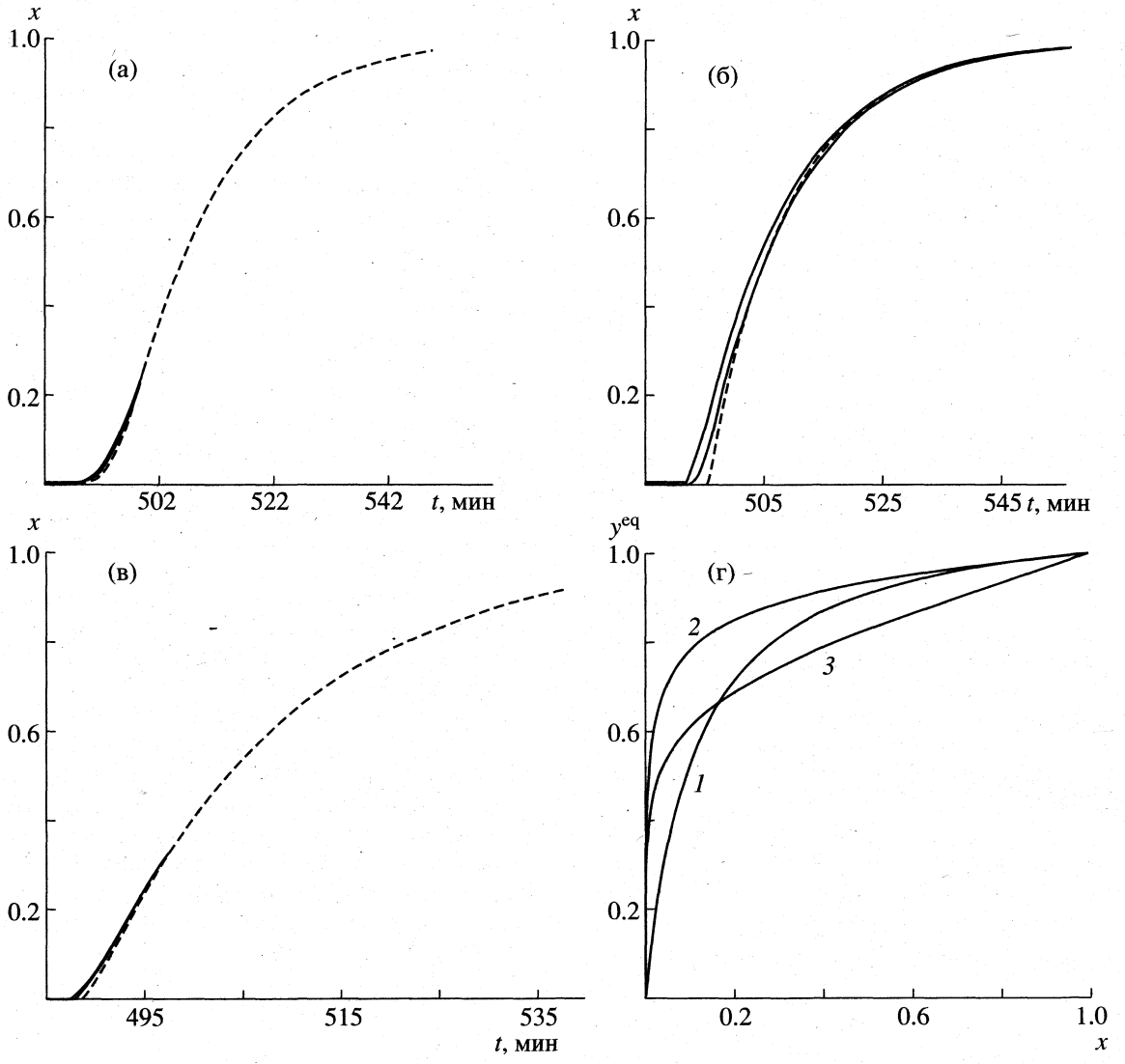


Рис. 1. Сравнение теоретических и численных стационарных профилей концентраций на выходе колонки длиной L для бинарного обмена ионов A/B ($Q_B^A = K_B^A$, $W_s = 1/z_s$, $\beta = 0.533$ мин$^{-1}$; $a_0/C_0 = 50$, $u = 1$ см/мин, $L = 10$ см): а – $z_A = z_B$, $K_{s+1}^s = 10$, при переходе от дискретности колонки 400 к 800 численное решение почти совпадает с аналитическим (9) (пунктир); б – $z_A = 2$, $z_B = 1$, $K_{s+1}^s = 10$, при переходе от шага по времени 0.005 к 0.002 численное решение вплотную приближается к аналитическому (пунктир); в – $z_A = 3$, $z_B = 1$, $K_{s+1}^s = 3$ (пунктир – аналитическое решение); г – нелинейные изотермы $Y^{eq}(x)$ обмена ионов A/B (*1* – система Ia, *2* – система Ib, *3* – система Ic).

чениям на предыдущем j-ом слое (и на промежуточном $j + 0.5$-ом слое) приобретает вид

$$x_i^{j+1}(k) = \delta\frac{a_0}{C_0}y_i^j(k) + x_i^j(k) - \frac{\tau u}{h}(x_i^j(k) - x_i^j(k-1)) -$$

$$-\delta\frac{a_0}{C_0}[y_i^j(k) + \tau\beta_i y_i^{j+0.5}(k)]/[(1 + \tau\beta_i)], \quad (5)$$

$$y_i^{j+1}(k) = [y_i^j(k) + \tau\beta_i y_i^{j+0.5}(k)]/[(1 + \tau\beta_i)],$$

где τ и h – шаг сетки по времени и координате соответственно.

Основная трудность в численном решении многокомпонентной системы (1)–(4) (и соответственно уравнений явной трехточечной схемы (5)) заключается в организации процесса расчета многокомпонентных ионообменных равновесий (1), (2) в течение динамического процесса движения образующихся концентрационных волн n компонентов в сорбционной среде. Для такого расчета многокомпонентных равновесий был внедрен итерационный процесс, и в результате применения к соотношениям (1) итерационного метода Ньютона были выведены соотношения, определяющие

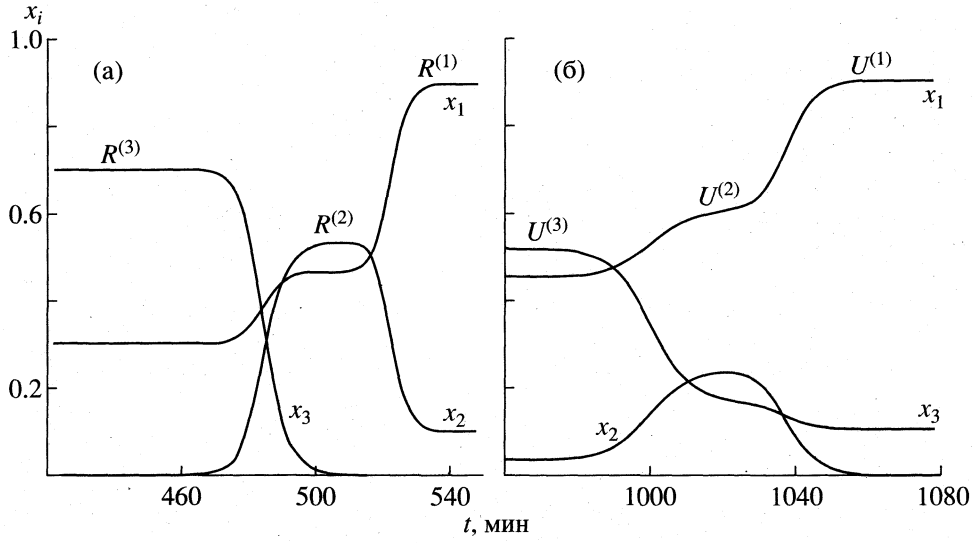


Рис. 2. Стационарные профили концентраций во фронтально вытеснительных хроматограммах ионообменной системы трех равновалентных ионов A/B/C ($Q_B^A = 10$, $Q_C^B = 1.5$ ($W_s = 1$), $\beta_1 = \beta_2 = 0.907$ мин$^{-1}$, $a_0/C_0 = 20$, $u = 1$ см/мин): а – $L = 100$ см, хроматограмма $R^{(1)}R^{(2)}R^{(3)}$, "быстрая" волна $R^{(2)}R^{(3)}$(волна 2-го рода) и "медленная" волна $R^{(1)}R^{(2)}$(волна 1-го рода): $R^{(1)} \longrightarrow \{0.9, 0.1, 0\}$; $R^{(2)} \longrightarrow \{0.466, 0.533, 0\}$; $R^{(3)} \longrightarrow \{0.3, 0.7, 0\}$; б – $L = 250$ см, хроматограмма $U^{(1)}U^{(2)}U^{(3)}$, "быстрая" волна $U^{(2)}U^{(3)}$(волна 2-го рода) и "медленная" волна $U^{(1)}U^{(2)}$ (волна 1-го рода): $U^{(1)} \longrightarrow \{0.9, 0, 0.1\}$, $U^{(2)} \longrightarrow \{0.6, 0.24, 0.16\}$, $U^{(3)} \longrightarrow \{0.452, 0.033, 0.514\}$.

равновесные концентрации x_i для каждого i-го иона многокомпонентной системы.

Для системы обмена четырех ионов A/B/C/E итерационные соотношения (от шага итерации n к шагу $n + 1$) имеют вид, например, для иона A

$$y_A^{n+1} = y_A^n\left\{1 + \frac{1}{\Delta}(-f_{A/B}[(m_{BC} + 1/y_B) \times \right.$$

$$\times (m_{CE} + 1/y_C + 1/y_E) + (m_{CE} + 1/y_E)/y_C] -$$

$$\left. -f_{B/C}[(m_{CE} + 1/y_E)/y_B] - f_{C/E}[1/y_B y_C])\right\},$$

$$f_{s/s+1} = W_{s+1}\ln[x_{s+1}/z_{s+1}] - W_s\ln[x_s/z_s] -$$

$$-m(s, s+1)\sum_{s=A} y_s + \ln[(y_s/y_{s+1})C_0^{W_B - W_A}], \qquad (6)$$

$$\Delta = (m_{AB} + 1/y_A)(m_{BC} + 1/y_B) \times$$

$$\times (m_{CE} + 1/y_C + 1/y_E) + (m_{CE} + 1/y_E)/(y_C y_B) +$$

$$+ (m_{AB} + 1/y_A)(m_{CE} + 1/y_E)/y_C +$$

$$+ m_{BC}((m_{CE} + 1/y_B) + 1/y_C)/y_B,$$

где y_A^{n+1}, y_A^n – концентрации иона A на $n + 1$ и n шаге итерации соответственно.

Итерационный метод с соотношениями (6) однозначно сходится для любого числа компонентов при соответствующем подборе значений концентраций x_s в начале итерационного процесса.

Составлены и отлажены программы ФОРТРАН, реализующие явную численную схему предиктор-корректор [7] с включением итерационного процесса (6) расчета многокомпонентных ионообменных равновесий. Для проверки точности и правильности работы программы проделан ряд тестовых расчетов фронтально-вытеснительных хроматограмм (рис. 1–3) для различных нелинейных ионнообменных систем при значениях параметров $m(i, i + 1) = 0$:

Ia – бинарная система обмена (A/B) равновалентных ионов, $z_B = z_A$;

Ib – бинарная система обмена (A/B) разновалентных ионов, $z_B = 1$, $z_A = 2$;

Ic – бинарная система обмена (A/B) разновалентных ионов, $z_B = 1$, $z_A = 3$;

II – тройная система обмена (A/B/C) равновалентных ионов;

III – система обмена четырех (A/B/C/E) равновалентных ионов.

Системы II и III полностью эквивалентны многокомпонентым ленгмюровским системам с изотермами смеси

$$y_i^{eq} = \frac{\alpha_{i1}x_i}{V} = x_i/\sum_s \alpha_{is}x_s,$$

$$V = \sum_{s=1}\alpha_{s1}x_s = 1 + \sum_s(\alpha_{s1} - 1)x_s, \qquad (7)$$

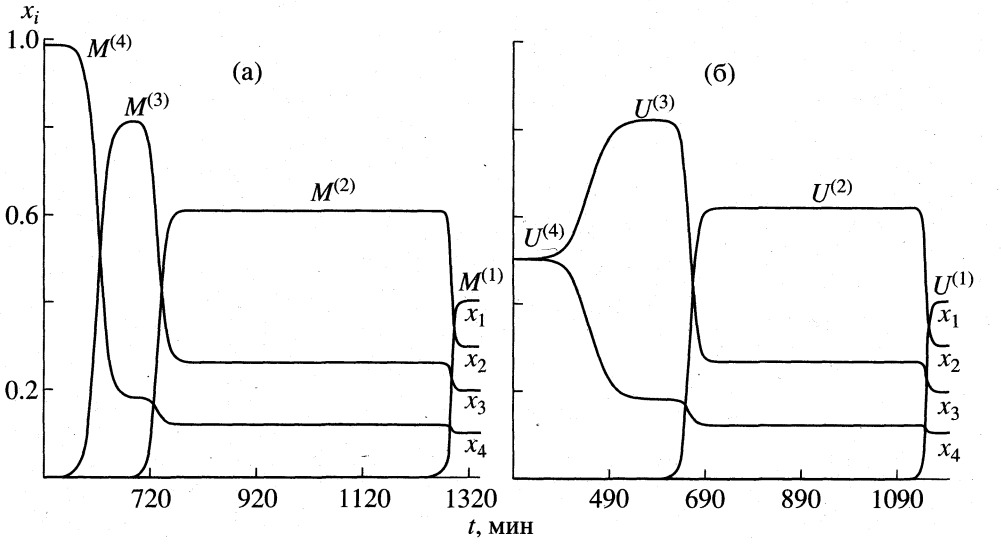


Рис. 3. Стационарные профили концентраций во фронтально вытеснительных хроматограммах ионообменной системы четырех равновалентных ионов A/B/C/E ($Q_B^A = 10$, $Q_C^B = 1.5$, $Q_E^C = 4/3$, ($W_s = 1$), $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0.533$ мин$^{-1}$, $a_0/c_0 = 20$, $u = 1$ см/мин): а – $L = 30$ см, хроматограмма $M^{(1)}M^{(2)}M^{(3)}M^{(4)}$, "самая быстрая" волна $M^{(3)}M^{(4)}$ (волна 3-го рода), промежуточная волна $M^{(2)}M^{(3)}$ (волна 2-го рода) и "самая медленная" волна $M^{(1)}M^{(2)}$(волна 1-го рода), $M^{(1)} \longrightarrow \{0.4, 0.3, 0.2, 0.1\}$, $M^{(2)} \longrightarrow \{0, 0.616, 0.264, 0.118\}$, $M^{(3)} \longrightarrow \{0, 0, 0.885, 0.115\}$, $M^{(4)} \longrightarrow \{0, 0, 0, 1\}$; б – $L = 25$ см, хроматограмма $U^{(1)}U^{(2)}U^{(3)}U^{(4)}$, "самая быстрая" волна $U^{(3)}U^{(4)}$(волна 3-го рода); промежуточная волна $U^{(2)}U^{(3)}$(волна 2-го рода) и "самая медленная" волна $U^{(1)}U^{(2)}$(волна 1-го рода), $U^{(1)} \longrightarrow \{0.4, 0.3, 0.2, 0.1\}$, $U^{(2)} \longrightarrow \{0, 0.616, 0.264, 0.118\}$, $U^{(3)} \longrightarrow \{0, 0, 0.82, 0.18\}$, $U^{(4)} \longrightarrow \{0, 0, 0.5, 0.5\}$.

где коэффициенты разделения $\alpha_{i1} = \dfrac{y_1/x_1}{y_i/x_i}$, $\alpha_{is} = \dfrac{y_i/x_i}{y_s/x_s}$ полностью соответствуют обобщенным коэффициентам разделения Q^s_{s+1} (и константам обмена K^s_{s+1}) в соотношениях (1) для многокомпонентных ионообменных равновесий.

Для бинарной системы Ia аналитические решения для стационарного фронта обмена равновалентных ионов известны [8, 9].

Для обмена равновалентных ионов (системы Ib, Ic) решения, описывающие стационарные фронты, получены нами интегрированием обычных дифференциальных уравнений, в которые переходят уравнения баланса масс (3), (4) в этом случае. Для ионообменных систем Ib, Ic

$$\frac{y}{1-y}\frac{(1-x_{eq})^{1/z_B}}{x_{eq}^{1/z_A}} = K_B^A, \quad z_A/z_B = 2/1, \quad z_A/z_B = 3/1 \tag{8}$$

аналитические решения в случае стационарного фронта иона A (режим параллельного переноса) для внутридиффузионной кинетики имеют вид (рис. 1б), система Ib

$$z_B/z_A = 1/2,$$

$$\frac{K_B^A \ln|1-\nu|}{2(1-K_B^A)} - \frac{K_B^A \ln|1+\nu|}{2(1+K_B^A)} + \frac{(K_B^A)^2 \ln\left|(K_B^A)-\nu\right|}{[(K_B^A)^{3/2}-1]} = \frac{\beta}{2\omega}(L-\omega t) + \text{const}, \tag{9}$$

где $\nu^2 = x = y$ – соотношение Зельдовича, которое соблюдается для стационарной стадии движения фронта,

$$y^{eq} = K_B^A \nu/(1 + K_B^A \nu - \nu^2);$$

(рис. 1в), система Ic

$$z_B/z_A = 1/3;$$

$$\frac{K_B^A \ln|1-\nu|}{3(1-K_B^A)} + \frac{\ln\left|(K_B^A)^{1/2}-\nu\right|}{2[(K_B^A)^{3/2}-1]} - \frac{\ln\left|(K_B^A)^{1/2}+\nu\right|}{2[(K_B^A)^{3/2}+1]} + \frac{K_B^A(1+K_B^A-2(K_B^A)^2)}{6((K_B^A)^3-1)}\ln\left|1+\nu+\nu^2\right| - \frac{K_B^A \operatorname{arctg}[(1+2\nu)/(3)^{1/2}]}{(3)^{1/2}(1+K_B^A+(K_B^A)^2)} = \tag{10}$$

$$= \frac{\beta}{3\omega}(L - \omega t) + \text{const},$$

$$\nu^3 = x = y, \quad y^{eq} = K_B^A \nu/(1 + K_B^A \nu - \nu^3),$$

где const (постоянная интегрирования), определяемая из условия, что центр тяжести сорбционной волны A/B (в подвижной системе координат L–ωt) равен нулю; ω – скорость стационарной волны A/B, $\omega = u/(1 + \delta a_0/C_0)$; y^{eq} – равновесная (с концентрацией x) концентрация входящего в колонку иона A.

Соответствующие аналитические (9), (10) и численные распределения для бинарных (A/B) систем I приведены на рис. 1а–1в. Как видно, аналитические и численные решения очень хорошо согласуются для систем бинарного обмена A/B.

Для многокомпонентных систем компоненты-ионы образуют сорбционный ряд A > B > C > E в порядке убывания сродства к сорбенту. В результате динамического процесса возникают хроматограммы, образованные из многокомпонентных концентрационных k-волн $M^{(k)}M^{(k+1)}$(волна k-го рода), разделенных концентрационными плато $M^{(k)}$ с координатами $\{x_i^{(k)}\}$ (рис. 3, 4). Для многокомпонентных (варианты II, III) систем значения $\{x_i^{(k)}\}$ на концентрационных плато ($R^{(k)}$, $U^{(k)}$, $M^{(k)}$ на рис. 2, 3), разделяющих многокомпонентные концентрационные волны, рассчитывались аналитически на основе равновесной идеальной модели [1] и приведены в подписях к рисункам.

Эти значения $\{x_i^{(k)}\}$ в установившемся режиме зависят исключительно от равновесных свойств многокомпонентных систем, не зависят от кинетических параметров [1, 2] и определяются лишь параметрами многокомпонентных изотерм (1), (2), (7). Рассчитанные аналитически и численно на ЭВМ значения $\{x_i^{(k)}\}$ на концентрационных плато практически полностью совпадают.

Для оценки компьютерных (численных) концентрационных профилей в многокомпонентных волнах в стационарном режиме использовались аналитические решения [10–13], полученные для многокомпонентных ленгмюровских систем (7) (или им эквивалентных систем обмена равновалентных ионов) при равенстве дисперсионных параметров (здесь $\beta_1 = \beta_2 = \ldots = \beta_m$) для каждого компонента смеси.

Особенно удобным для сравнения аналитических и численных решений является полученный при аналитических решениях критерий: линейность соотношений между нормированными безразмерными распределениями концентраций N^k (11) (в многокомпонентной волне $M^{(k)}M^{(k+1)}$ k-го рода) каждого из компонентов многокомпонентной смеси в стационарных k-волнах (при одинаковых факторах размывания) для многокомпонентных ленгмюровских изотерм (7) [2, 10–13]

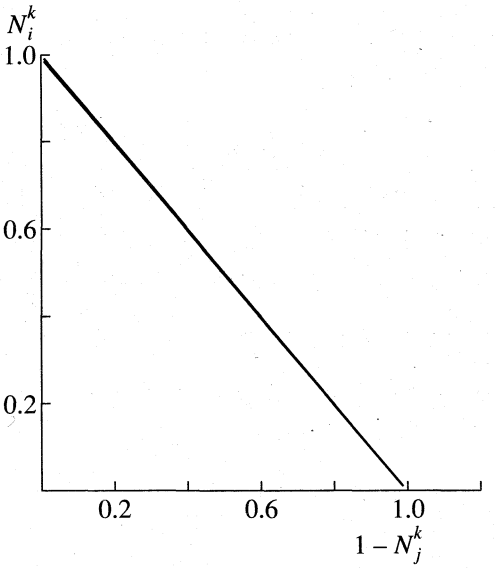


Рис. 4. Линейная зависимость $N_i^k(1 - N_j^k)$ в многокомпонентных хроматограммах (на рис. 2, 3) для многокомпонентных ленгмюровских систем при одинаковых дисперсионных факторах компонентов.

$$N^k = (x_s - x_s^k)/(x_s^{k+1} - x_s^k) = \\ = (x_j - x_j^k)/(x_j^{k+1} - x_j^k) \qquad (11)$$

для всех $1 < s, \ldots, i, \ldots, j < m$.

Соответствующее представление зависимости (11) на графиках для случая внешнедиффузионной кинетики представлено на рис. 4 в статье [6]. Точно такие же линейные соотношения (рис. 4) между концентрациями N^k в многокомпонентных волнах $M^{(k)}M^{(k+1)}$ получены и в данной работе для случая внутридиффузионной кинетики (4) в результате тестовых численных расчетов для многокомпонентных систем II и III, представленных на рис. 2, 3.

Таким образом, выбранный метод итерационного счета многокомпонентных равновесий позволяет успешно внедрить модель многокомпонентных равновесий – модель образования поверхностных комплексов в расчет динамического поведения многокомпонентных нелинейных ионообменных систем. Разработанные программы позволяют рассчитывать динамическое поведение (многокомпонентные концентрационные распределения) реальных многокомпонентных ионообменных систем на основе модели образования поверхностных комплексов.

Данная работа проведена при финансовой поддержке Немецкого научно-исследователь-

ского общества (DFG) (Германо-российский проект 436 RUS 113/83) и фонда НАТО (проект CRG 971709).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klein G., Helfferich F.* // Multicomponent Chromotography. N.Y.: M. Dekker, 1970.
2. *Калиничев А.И.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 103.
3. *Horst J., Hoell W.H., Eberle S.* // React. Polym. 1990. V. 13. P. 209.
4. *Hoell W.H., Horst Ju., Wernet M.* // Ibid. 1991. V. 14. P. 251.
5. *Hoell W.H., Horst Ju., Franzreb M.* // Ibid. 1993. V. 19. P. 123.
6. *Калиничев А.И., Хель В., Кифер Р.* // Журн. физ. химии. В печати.
7. *Самарский А.А., Гулин А.В.* Численные методы. М.: Наука, 1989. 429 с.
8. *Glueckauf E.* // Soc. Chem. Ind. Lond. 1955. V. 34. P. 1.
9. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Мир, 1962. Гл. 6.
10. *Калиничев А.И.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1658.
11. *Калиничев А.И.* // Там же. 1985. Т. 59. С. 2000.
12. *Калиничев А.И.* // Теорет. основы хим. технологии. 1985. Т. 20. С. 532.
13. *Kalinitchev A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 2625.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 473–487

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВНУТРИДИФФУЗИОННОГО БИНАРНОГО ОБМЕНА РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ В НЕЛИНЕЙНЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ СИСТЕМАХ

© 2000 г. А. И. Калиничев, Е. В. Колотинская

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 28.12.98 г.

Обсуждена предложенная ранее модель, что в течение процесса ионного обмена внутри зерна селективного ионита, сопровождающимся химической реакцией ассоциации $RA + B \longleftrightarrow RB + A$ противоионов (B и A) с фиксированными группами, эти противоионы могут существовать в фазе ионита в двух состояниях: связанном и свободном. Предположено, что противоионы i неподвижны в связанном состоянии (Ri) и диффундируют в свободном; модель основана на уравнении баланса масс для каждого иона, включая коион (Y), где потоки ионов описываются соотношением Нернста–Планка. Модель распространена на случаи обмена разновалентных ионов. С использованием компьютерного моделирования рассмотрено влияние диффузионных коэффициентов противоионов D_A и D_B, констант ассоциации K_{RA} и K_{RB}, а также влияние отношения зарядов z_i на движение концентрационных волн диффундирующих компонентов и на скорость внутридиффузионного кинетического процесса в зерне ионита. Результаты влияния основных факторов представлены в псевдо-трехмерном пространстве: {концентрация, радиус, время}. Показана возможность с помощью такого продуктивного способа представления результатов наглядно описать довольно сложный кинетический процесс в течение всего периода времени. Установлено, что различие в профилях концентрационных волн, а также скорости кинетического процесса между прямым и обратным обменами противоионов B/A возникает не только в зависимости от соотношения коэффициентов диффузии и констант ассоциации, но в значительной степени от зарядового фактора z_A/z_B.

Обсуждение многочисленных исследований по кинетике ионного обмена (ИО) представлено в ряде оригинальных и обзорных работ [1–4]. Эти исследования демонстрируют, что в большом числе случаев диффузионный механизм кинетического процесса осложнен рядом дополнительных взаимодействий. Теоретические рассмотрения [1, 5] основываются на предположении, что обменивающиеся ионы сохраняют свою индивидуальную природу, а процесс состоит в перераспределении вытесняющего (B) и вытесняемого (A) противоионов посредством диффузии между контактирующими фазами ионита и раствора. Такой подход справедлив для большего числа многочисленных ИО-систем, включая обмен разновалентных ионов в сильнокислотных или сильноосновных формах обменника, где скорость обмена определяется взаимодиффузией противоионов B и A в зерне смолы. Для внутридиффузионной кинетической стадии обмен характеризуется образованием или очень резкой подвижной (к центру) границы в зерне для прямого селективного обмена B/RA (поведение "оболочка–ядро"), или размытой границы обмена для обратного обмена A/RB, а закономерности процесса подчиняются так называемому правилу "меньшинства" [1].

Однако данный подход (с математической точки зрения, основанный только на одном диффузионном уравнении массопереноса, где потоки ионов описываются соотношениями Нернста–Планка) становится непригодным для ИО, включающего химические реакции ассоциации между фиксированными группами обменника R и противоионами B и A (или противоионами и коионами Y) [1, 2, 6]. Такие осложненные химической реакцией случаи рассмотрены качественно в [1] и, согласно представленным выводам, влияние химической реакции на процесс массопереноса ведет к существенному уменьшению скорости обмена, к изменению типа зависимости процесса от концентрации раствора (c_0) и к появлению отчетливых механических особенностей [1].

Вышеупомянутые осложнения ионообменных кинетических процессов ведут к взаимозависимости потоков диффундирующих ионов, что представляет собой проявление так называемых интерференционных эффектов, которые определяют взаимное влияние на процесс диффузии компонентов. Интерференционные эффекты диффузантов определяются модифицирующим влиянием общего для компонентов переменного электрического поля, возникающего в зерне ионита [1–10]. Использование положений неравновесной термодинамики [11] для диффузионного кинетического процесса в нелинейных ионообменных системах дает в соответствующих уравнениях слагаемые,

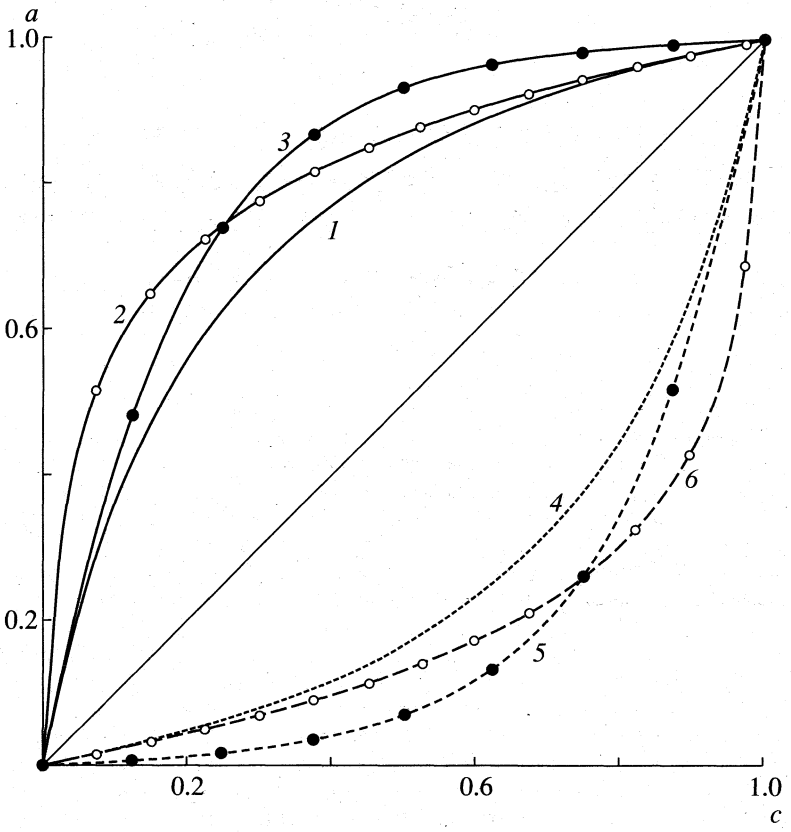


Рис. 1. Ионообменные изотермы для селективного прямого (сплошные линии) и неселективного обратного (пунктирные линии) бинарных обменов B/A для различных вариантов: *1* – I, II, III; *2* – z.I, z.II, z.III; *3* – I.z, II.z, III.z; *4* – Ie, IIe, IIIe; *5* – Ie.z, IIe.z, IIIe.z; *6* – z.Ie, z.IIe, z.IIIe.

содержащие перекрестные коэффициенты вида L_{ij}, описывающие эффекты интерференции компонентов i и j [4, 12, 13].

Существует аналогия между определяющими процесс уравнениями баланса масс для многокомпонентной диффузии и многокомпонентной динамики сорбции (или хроматографии) [12]. В обоих случаях образуются многокомпонентные концентрационные волны в сорбционной среде. В динамических процессах распространяющиеся многокомпонентные волны концентраций разделены в пространстве и движутся в сорбционной среде с различными скоростями. В процессах многокомпонентной диффузии интерпретация многокомпонентных диффундирующих волн несколько отличная [12, 13], так как они не движутся с различными скоростями, т.е. не являются гиперболическими, хотя их распространение и происходит (посредством диффундирования). Наличие таких волн здесь наглядно продемонстрировано с помощью компьютеризированных расчетов на основе модели многокомпонентной внутридиффузионной ионообменной кинетики в нелинейных селективных системах [4, 13–17].

Цель данной работы – рассмотреть на основе этой модели кинетику ионного обмена для разновалентных ионов в отличие от ранее представленных результатов для равновалентных ионов [4, 13–17]. Будет показано, в частности, что феноменологические критерии, применимые для кинетики ионного обмена в обычных системах [1, 5], неприменимы для ионного обмена в селективных системах.

Для наглядной интерпретации диффузионного кинетического процесса специально используется представление концентрационных распределений в псевдотрехмерном пространстве {концентрация, расстояние, время}. Использование в этом пространстве временной оси (см. рисунки) позволяет наглядно представить протекание процесса во всем временно́м диапазоне. Такое представление процесса показывает, в частности, распространение вышеупомянутых диффузионных волн вдоль радиуса зерна сорбента. Профили этих волн зависят от трех факторов: в первую очередь, от величины зарядового фактора z_A/z_B (для разновалентных ионов), а также от диффузионного фактора D_A/D_B и от фактора селективности K_{RA}/K_{RB}.

Профили концентрационных волн также сильно зависят от величин этих трех факторов.

Константы диссоциации K_{Ri} комплексов Ri (i = B или A) рассматриваются независимыми от степени обмена F. В случае слабо диссоциирующих комплексов (когда $\{K_{Ri}/c_0 \ll 1)$ фактор селективности K_{RA}/K_{RB} определяет форму изотермы $a_i = f_i(c_A, c_B)$ (где i = B или A) в фазе смолы (рис. 1). Изотерма ионного обмена A/B благоприятна для входящего иона B (или выпуклая, рис. 1), если ионит селективен по отношению к этому иону (рис. 1, сплошные линии) и неблагоприятна (или вогнута) для иона B, если ионит селективен по отношению к вытесняемому иону A (рис. 1, пунктир). Соотношение $\{K_{RA}/K_{RB} > 1\}$ справедливо в первом случае, а обратное соотношение $\{K_{RA}/K_{RB} < 1\}$ имеет место во втором случае.

В обозначениях данной статьи термином "прямой" ионный обмен обозначен обмен, проходящий при выпуклой изотерме иона B (рис. 1, сплошные кривые): когда сродство ионита к входящему иону B выше, чем к вытесняемому иону A. "Обратным" считается ионный обмен, проходящий при вогнутой изотерме иона B (рис. 1, пунктир), когда сродство ионита к нему ниже, чем к вытесняемому иону A. Для обмена разновалентных ионов кривизна выпуклых и вогнутых изотерм (и соответственно селективность ионита) существенно зависит также и от зарядов z_i противоионов (рис. 1).

Здесь для исследования кинетического внутридиффузионного процесса при наличии быстрой химической реакции между противоионами B и A (с одной стороны) и фиксированными группами R [4, 13–17] использован феноменологический подход неравновесной термодинамики [11] с включением уравнений Нернста–Планка для потоков ионов.

В рассматриваемой модели соотношения Нернста–Планка применяются в многокомпонентных кинетических системах и поэтому далее решается одновременно система двух нелинейных уравнений в частных производных, описывающая процесс массопереноса в системе с вариантностью, равной двум [10].

Диффузионная модель, предложенная в [4, 13–17] для изучения ионообменной кинетики в слабо диссоциирующих и комплексообразующих ионитах, описывает эти сорбенты как многокомпонентные системы, в отличие от ранее рассматриваемых [1–3, 5, 6, 8]. При этом кинетические эффекты интерференции в процессе диффундирования взаимодействующих компонентов учитываются посредством взаимозависимости потоков J_i и J_j этих компонентов.

Математическая формулировка рассматриваемого диффузионного кинетического процесса описывается системой нелинейных диффузионных уравнений, где эффективные коэффициенты самодиффузии D_{ii} и перекрестные диффузионные D_{ij} коэффициенты зависят от концентрации диффундирующих (B и A) противоионов, а также от концентрации коиона Y и от равновесных констант K_{RB} и K_{RA}, описывающих устойчивость комплексов (RB) и (RA) в фазе ионита [4, 13–17]. Присутствие коинов в фазе ионита обусловлено компенсацией доннановского исключения, как указано в работах [1, 2, 6]. Решение включает три вида ионов, а именно B, A и коион Y, так что задача не может быть сведена к одному диффузионному уравнению баланса масс.

Основная цель данной работы – исследовать влияние зарядов противоионов как на кинетическое поведение рассматриваемой нелинейной системы, так и на концентрационные распределения многокомпонентных волн, диффундирующих в зерне ионита.

Следует упомянуть, что, как указано в [18], возможен и другой подход к рассмотрению внутридиффузионных кинетических систем, включающий уравнения баланса масс с дополнительными источниками и стоками, величина которых определяется количествами различных компонентов, возникающих в процессах разнообразных химических реакций (модель Хванга–Гельфериха [2, 10]).

Все физические предпосылки данной модели и соответствующие физико-химические ограничения обсуждались ранее в ряде предшествующих работ [4, 13, 16]. Одним из существенных ограничений является исключение из рассмотрения возможности набухания зерна ионита. Упрощающее предположение о том, что концентрация иона B в свободном состоянии (c_B) одна и та же в растворе и на границе зерна r_0 в поверхностном слое ассоциированного зерна ионита, отвечает отсутствию доннановского исключения электролита в ассоциированном слое RB. То же самое предположение принималось для вычислений в работах [1, 10, 13–17].

В кинетической диффузионной модели рассматривается ионный обмен RA + B $\longleftrightarrow$ RB + A, включающий химическую реакцию ассоциации противоионов (B и A) с фиксированными группами R. Основным физическим постулатом модели является положение, согласно которому противоионы могут существовать в ионите в двух состояниях: свободном и связанном (с фиксированными группами R). Противоионы считаются неподвижными в связанном состоянии и диффундируют в свободном состоянии. В идеальном случае концентрации в свободном и связанном состояниях (концентрации c_i и a_i соответственно) связаны

равновесными соотношениями через константы диссоциации K_{Ri} комплексов (Ri) [4, 13, 16]. Эти равновесия диссоциации–ассоциации имеют вид

$$K_{Ri}/a_R = (c_i/a_i)^{1/z_i}, \quad i = B, A, \qquad (1)$$

где $a_R = a_0 - z_A a_A - z_B a_B$, a_0 – емкость ионита.

Массоперенос в слабо диссоциирующих ионообменниках происходит не переносом всей массы противоионов, как это предполагается в классической модели массопереноса для сильно диссоциирующих ионитов [1–3, 5, 6], а исключительно путем диффузии свободных противоионов (с концентрацией c_i).

Обсуждаемые ионнообменные системы с предположениями, представленными в [4, 13], описываются [4, 9, 13–17] с использованием безразмерных концентраций U_i и c_i следующими уравнениями:

уравнения материального баланса

$$\partial(U_i + c_i)/\partial Fo = -\mathrm{div}J_i, \quad U_i = a_i/c_0; \quad c_i = c_i/c_0; \qquad (2)$$

соотношение электронейтральности

$$\sum_i z_i c_i + \omega U_R = 0, \quad U_R = a_R/c_0, \quad \omega = -1 \text{ при } z_B > 0, \quad \omega = 1 \text{ при } z_B < 0, \quad i = B, A, Y; \qquad (3)$$

уравнения Нернста–Планка для потоков ионов

$$J_i = -D_i\left(\mathrm{grad}(c_i) + z_i c_i\left(\frac{J}{RT^\circ}\right)\mathrm{grad}\varphi\right), \quad i = B, A, Y; \qquad (4)$$

условие отсутствия электрического тока

$$\sum_i z_i J_i = 0, \quad i = B, A, Y, \qquad (5)$$

где число Фурье $Fo = D_0 t/r_0^2$ – безразмерное время $D_i = D_i/D_0$; D_0 – масштаб для диффузионного коэффициента, $R = r/r_0 (0 < R < 1)$ – безразмерная координата вдоль радиуса сферического зерна ионита, $U_i = a_i/c_0$ – безразмерная концентрация ($0 < U_i < a_0/c_0$), $U_i = V_i(a_0/c_0)$, $V_i = a_i/a_0$ (i = B, A) – нормированная концентрация.

Рассматриваемый ионообменный процесс ограничен условием, когда ионит, содержащий вначале ион A в качестве единственного противоиона, находится в непрерывно обновляемом растворе, содержащем ион B (условие "бесконечно большого объема раствора") [1, 2, 4, 13–17].

В противоположность обычным процессам ИО, когда принимают доннановское исключение коионов из фазы ионита, в уравнение (3) включена концентрация коионов c_Y, так как коионы присутствуют в ассоциированном слое зерна ионита, благодаря отсутствию доннановского исключения.

С использованием уравнения (5) градиент электрического потенциала φ может быть исключен из уравнений Нернста–Планка (4) перед тем, как подставить его в уравнения баланса масс (2), так что потоки ионов могут быть выражены только через концентрации и их градиенты [4, 7–10, 11, 13–17]. Только два из трех градиентов ($\mathrm{grad}(c_i)$, i = B, A и Y) в (4) независимы. Соотношения между тремя функциями – $\mathrm{grad}(c_i)$ могут быть легко получены дифференцированием уравнения (3). Одна из величин c_i исключается из рассмотрения путем использования соотношения электронейтральности (3). Наиболее симметричный вид дифференциальные уравнения приобретают окончательно после исключения величины c_Y [4, 13, 17].

Окончательно подстановка преобразованных выражений для потоков ионов в уравнения баланса масс в результате может быть представлена математически в виде системы двух нелинейных уравнений в частных производных параболического типа в безразмерной форме [13, 17], особенно необходимой для численного моделирования. Таким образом, уравнения для потоков ионов J_i и J_j могут быть записаны в виде обобщенного закона Фика

$$J_i = -(D_{ii}\mathrm{grad}c_i + D_{ij}\mathrm{grad}c_j), \quad i, j = B, A. \qquad (6)$$

Эффективные диффузионные коэффициенты D_{ij} составляют матрицу 2×2, где каждый из ее компонентов зависит от концентраций ионов c_i, c_j и c_Y. Соотношения для этих коэффициентов D_{ij} представлены ранее, включая случай разновалентных ионов [13].

Для получения диффузионной (2×2) матрицы $\|D\|$ обобщенного закона Фика достаточно только трех величин индивидуальных коэффициентов диффузии (D_A, D_B и D_Y). Эффективные диффузионные коэффициенты D_{ii} определяют диффузионный поток J_i компонента i, связанного с его же концентрационным градиентом. Эффективные диффузионные перекрестные коэффициенты D_{ij} ($i \neq j$) характеризуют эффекты взаимного влияния компонентов (кросс-эффекты или эффекты интерференции – см. выше) [4, 13, 17].

Система диффузионных уравнений вида (2) [13, 17] вместе с соответствующими начальными и граничными условиями решалась на компьютере неявным численным методом с применением итераций и прогонок [14]. В результате получены концентрационные профили диффундирующих в сферическом зерне компонентов c_i. Эти результаты обсуждаются в дальнейшем с помощью

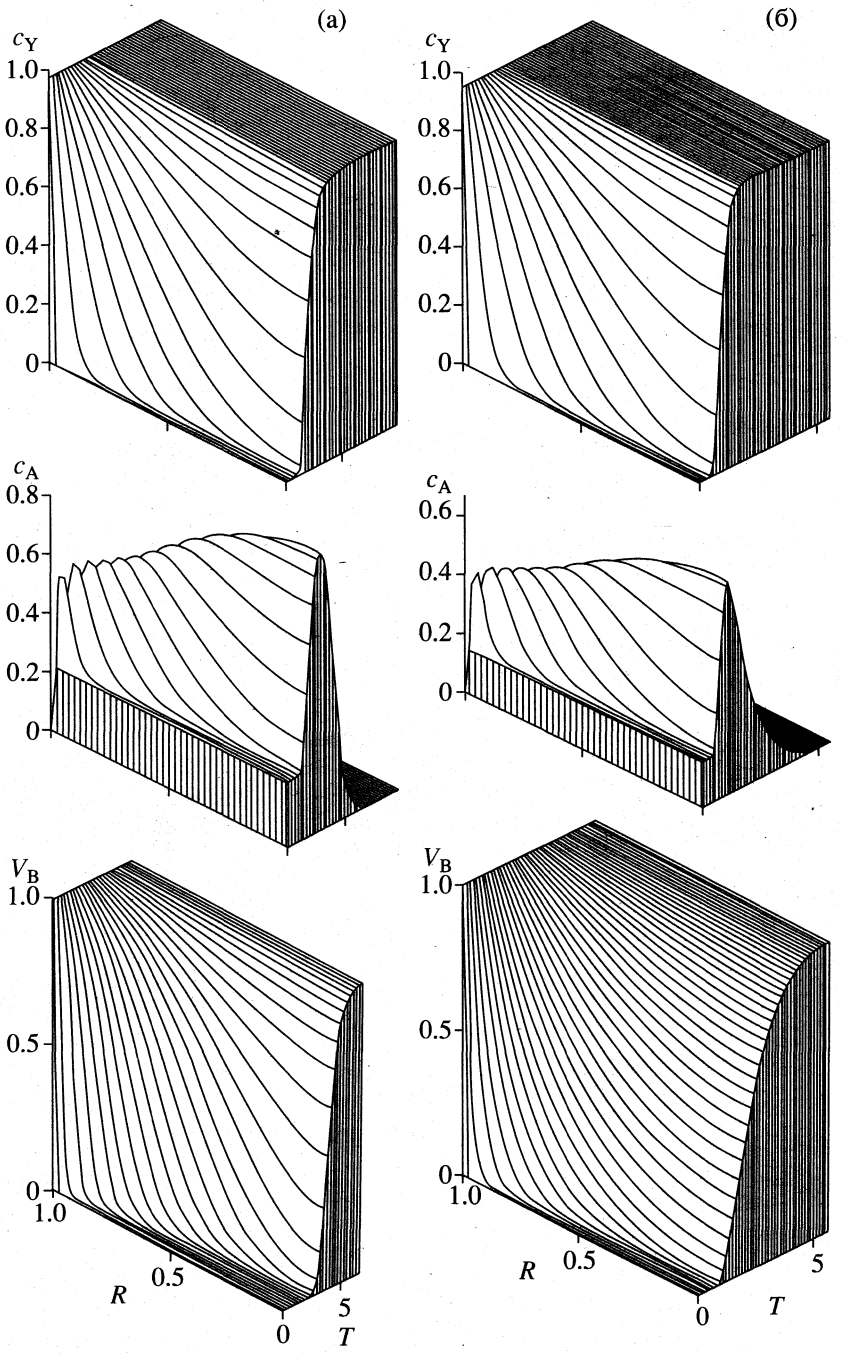


Рис. 2. Расчетные распределения V_B, c_A, c_Y в концентрационных волнах внутри зерна ионита в кинетическом процессе для варианта равнозарядных ионов при $D_A = D_B = 1.0$: а – I (прямой обмен), б – Ie (обратный обмен).

очень продуктивного и наглядного метода представления профилей в псевдотрехмерном пространстве безразмерных переменных: концентрация (c), радиус (R) и время (T) (рис. 2–7).

Неявный метод конечных разностей использовался для численного решения нелинейных дифференциальных диффузионных уравнений в широкой области безразмерных параметров модели: диффузионных коэффициентов D_A, D_B и D_Y; констант диссоциации K_{Ri}; емкости ионита a_0/c_0 и зарядов противоионов z_A, z_B, равных 1 или 2. В таблице представлена часть таких систем ионного обмена. Для слабодиссоциирующих ионитов (когда $\{K_{Ri}/c_0 \ll 1\}$) фактор селективности K_{RA}/K_{RB} характеризует тип (форму) ионообменных изотерм противоионов $U_i = f_i(c_A, c_B)$ в фазе ионита (см. рис. 1). В таблице перечислены как варианты "прямого" ионного обмена: I; I.z; z.I; II; II.z; z.II (при высокой

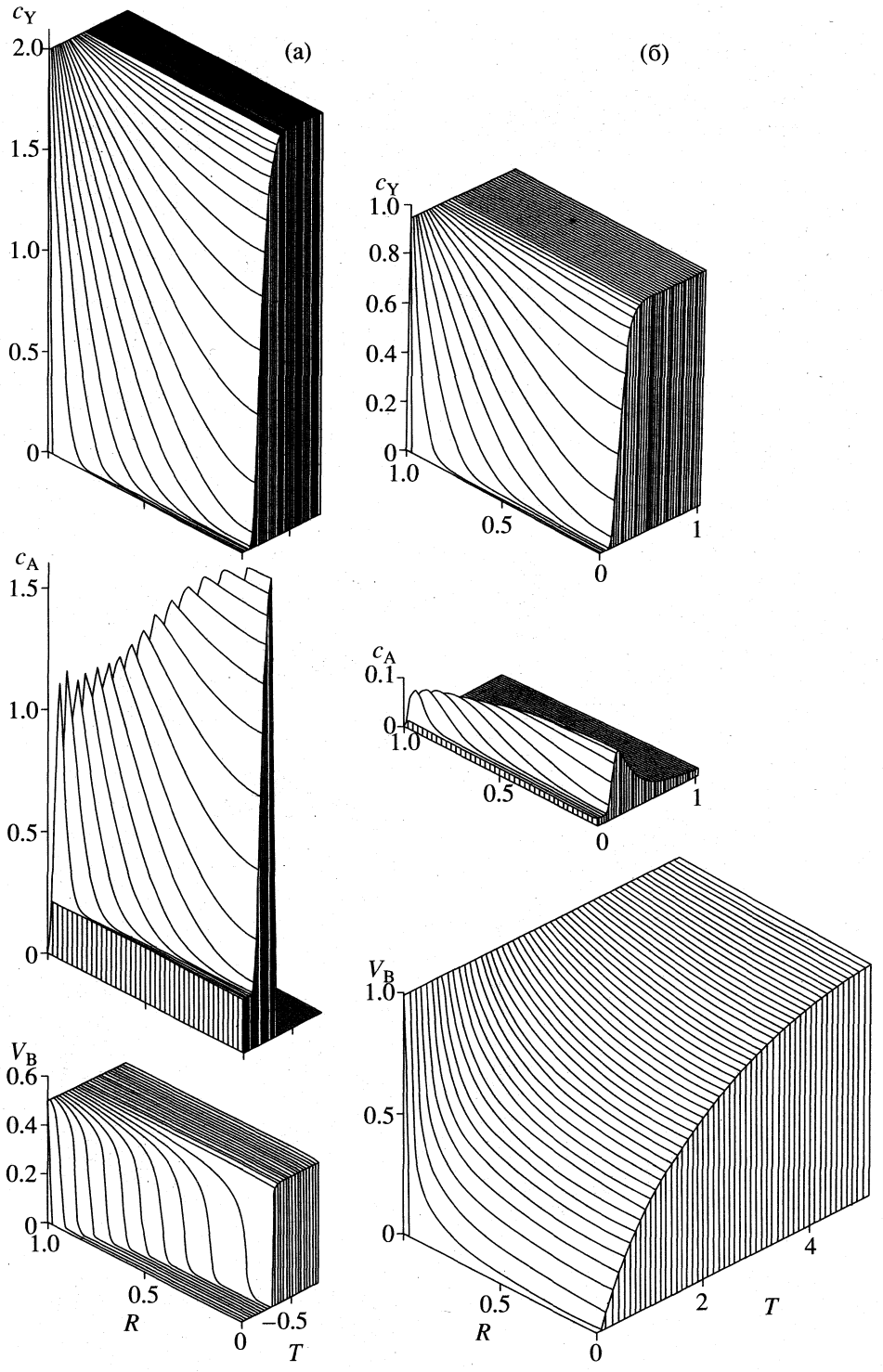


Рис. 3. Расчетные распределения V_B, c_A, c_Y в концентрационных волнах внутри зерна ионита в кинетическом процессе для вариантов: а – z.I (прямой обмен, $z_B = 2$, $z_A = 1$, $D_A = 0.1$, $D_B = 1.0$); б – Ie.z (обратный обмен, $z_B = 1$, $z_A = 2$, $D_A = 1.0$, DB = 0.1).

селективности – $\{K_{RA}/K_{RB} > 1\}$ вытесняющего иона B), так и варианты "обратного" обмена (обозначенного здесь знаком e): Ie; z.Ie; Ie.z; IIe; z.IIe; IIe.z (при низкой селективности $\{K_{RA}/K_{RB} < 1\}$ иона B). Все обсуждаемые результаты относятся только к кинетике обмена разновалентных ионов. Результаты (в таком же псевдотрехмерном пространстве), полученные для равновалентных

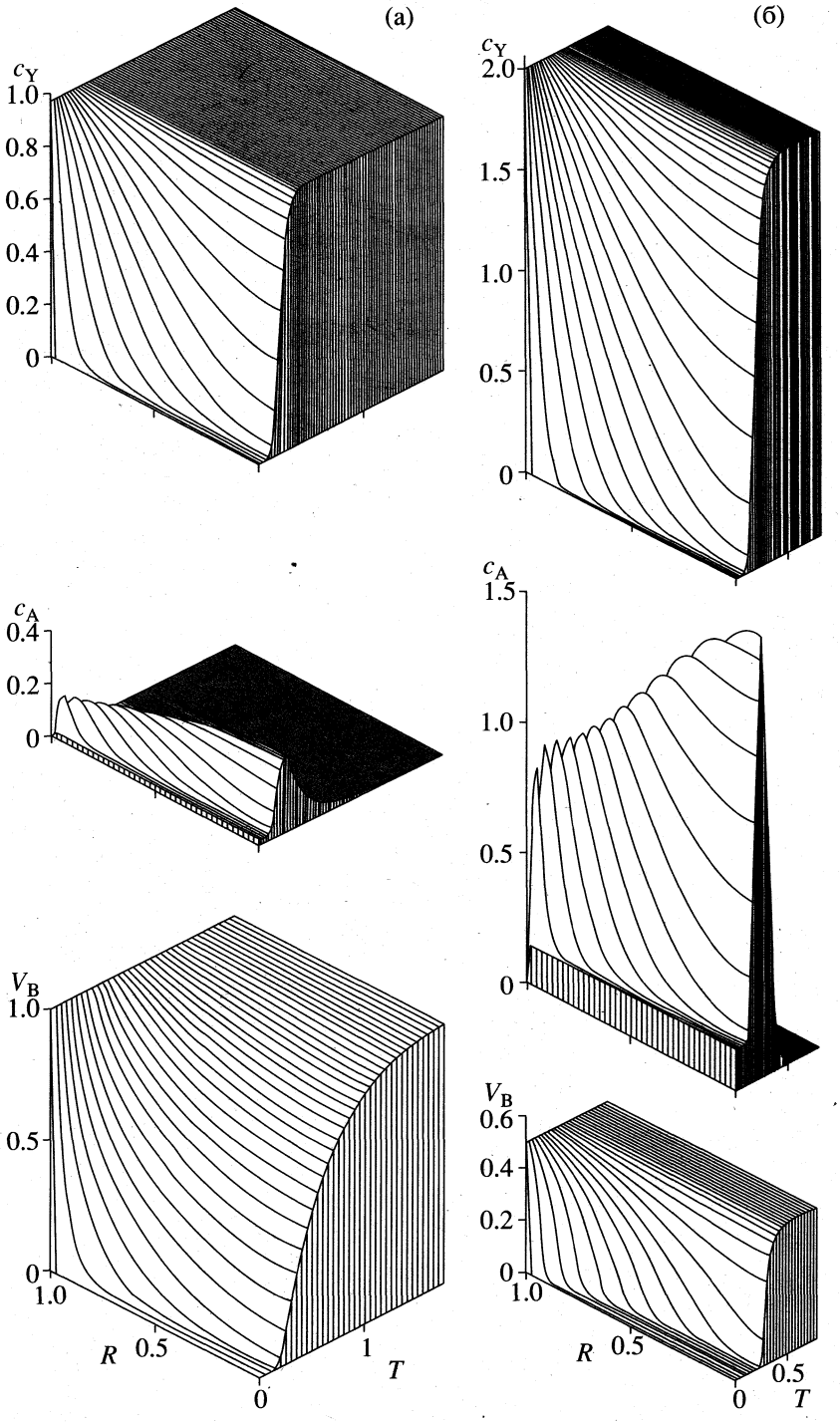


Рис. 4. Расчетные распределения V_B, c_A, c_Y в концентрационных волнах внутри зерна ионита в кинетическом процессе для вариантов: а – I.z (прямой обмен, $z_B = 1$, $z_A = 2$, $D_A = 0.1$, $D_B = 1.0$); б – z.Ie (обратный обмен, $z_B = 2$, $z_A = 1$, $D_A = 1.0$, $D_B = 0.1$).

ионов, обсуждены ранее [13, 17]. Два варианта представлены (варианты I и II) в качестве базовых пунктов для выявления влияния зарядового фактора, возникающего только для обмена разнозарядных ионов.

На рис. 8 представлены кинетические кривые: степень обмена (F) в зависимости от времени T для прямых обменов: варианты – I; I.z; z.I; II; II.z; z.II (сплошные линии) и для обратных обменов: варианты – Ie; z.Ie; Ie.z; IIe; z.IIe; IIe.z (пунктир).

Соответствующие концентрационные профили компонентов V_i, c_i (i = B, A и Y) в концентрационных волнах в зерне сорбента-ионита для различных степеней заполнения зерна F представлены на

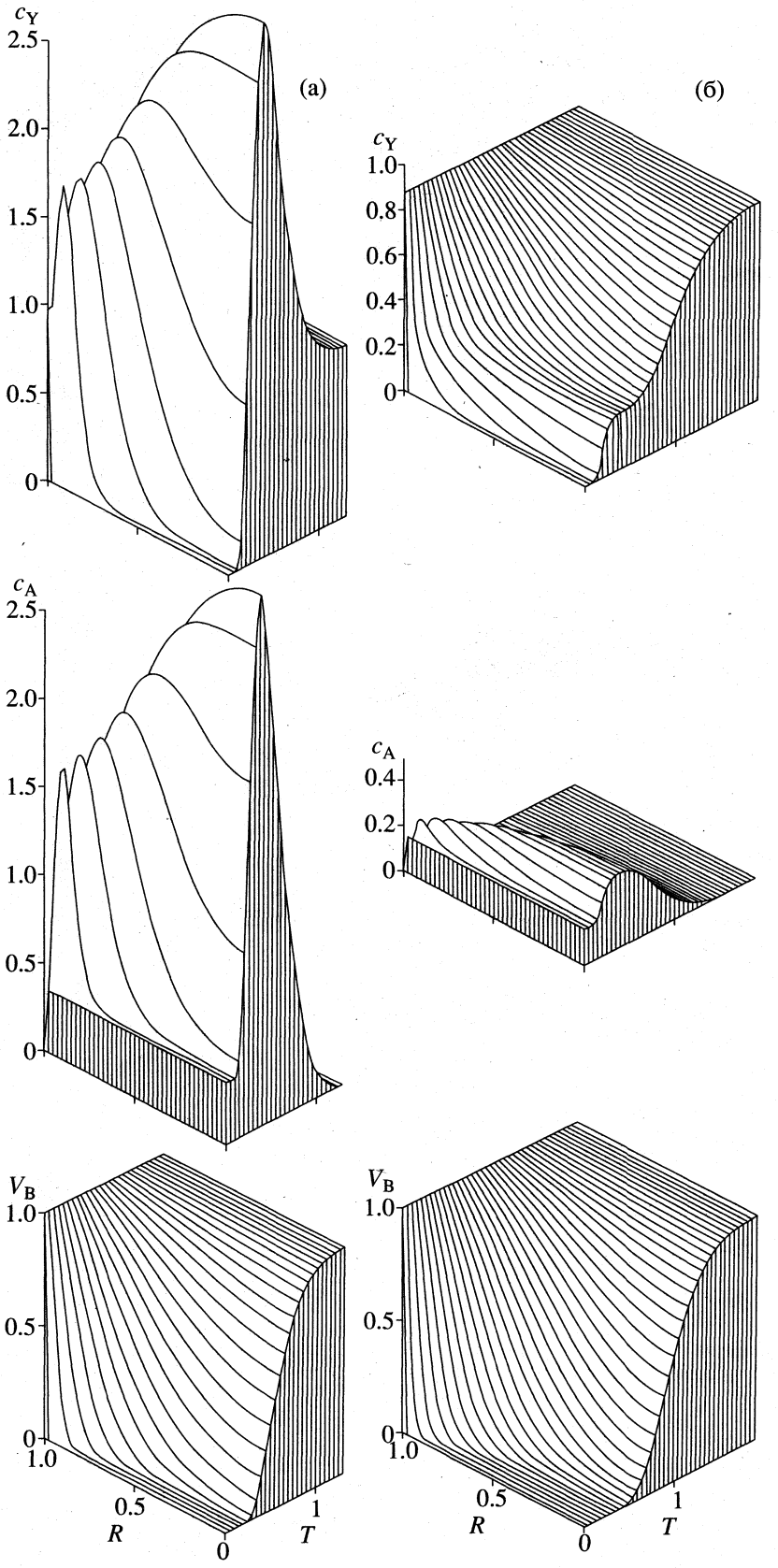


Рис. 5. Расчетные распределения V_B, c_A, c_Y в концентрационных волнах внутри зерна ионита в кинетическом процессе для варианта равнозарядных ионов при $D_A \neq D_B$ ($0.1 < D_A, D_B < 1.0$): а – I (прямой); б – IIIе (обратный обмен).

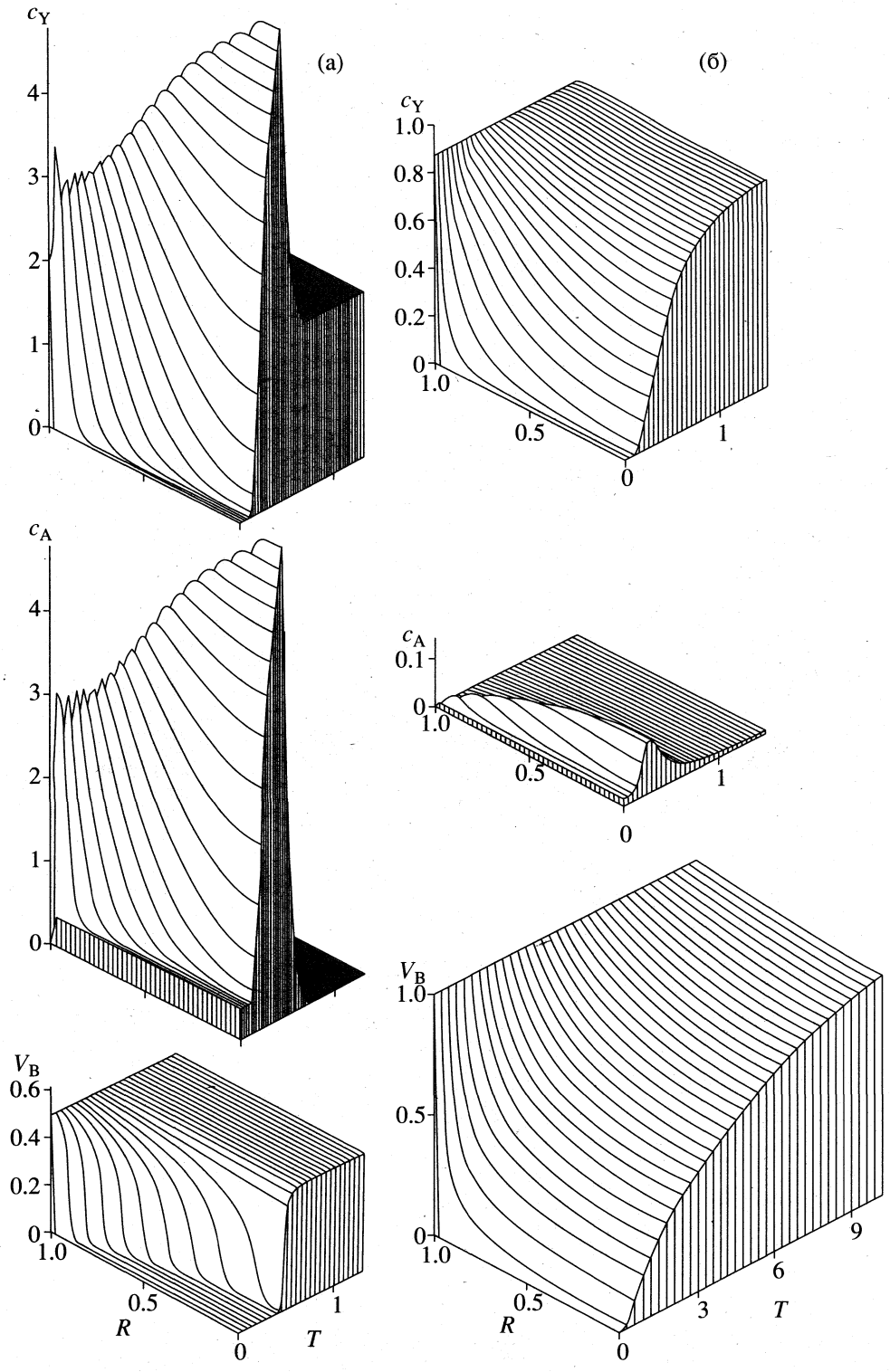


Рис. 6. Расчетные распределения V_B, c_A, c_Y в концентрационных волнах внутри зерна ионита в кинетическом процессе для вариантов: а – z. I (прямой обмен, $z_B = 2$, $z_A = 1$, $D_A = 0.1$, $D_B = 1.0$); б – IIIe.z (обратный обмен, $z_B = 1$, $z_A = 2$, $D_A = 1.0$, $D_B = 0.1$).

рис. 2 –7 в псевдотрехмерном пространстве {концентрация, радиус, время} = {c, R, T}. В таком представлении интерпретация кинетического процесса ионного обмена и его развитие в течение всего периода времени становится простым, ясным и наглядным. Концентрационные профили волн для прямого обмена представлены на рис. 2а–7а. В параллель, соответствующие концентрационные

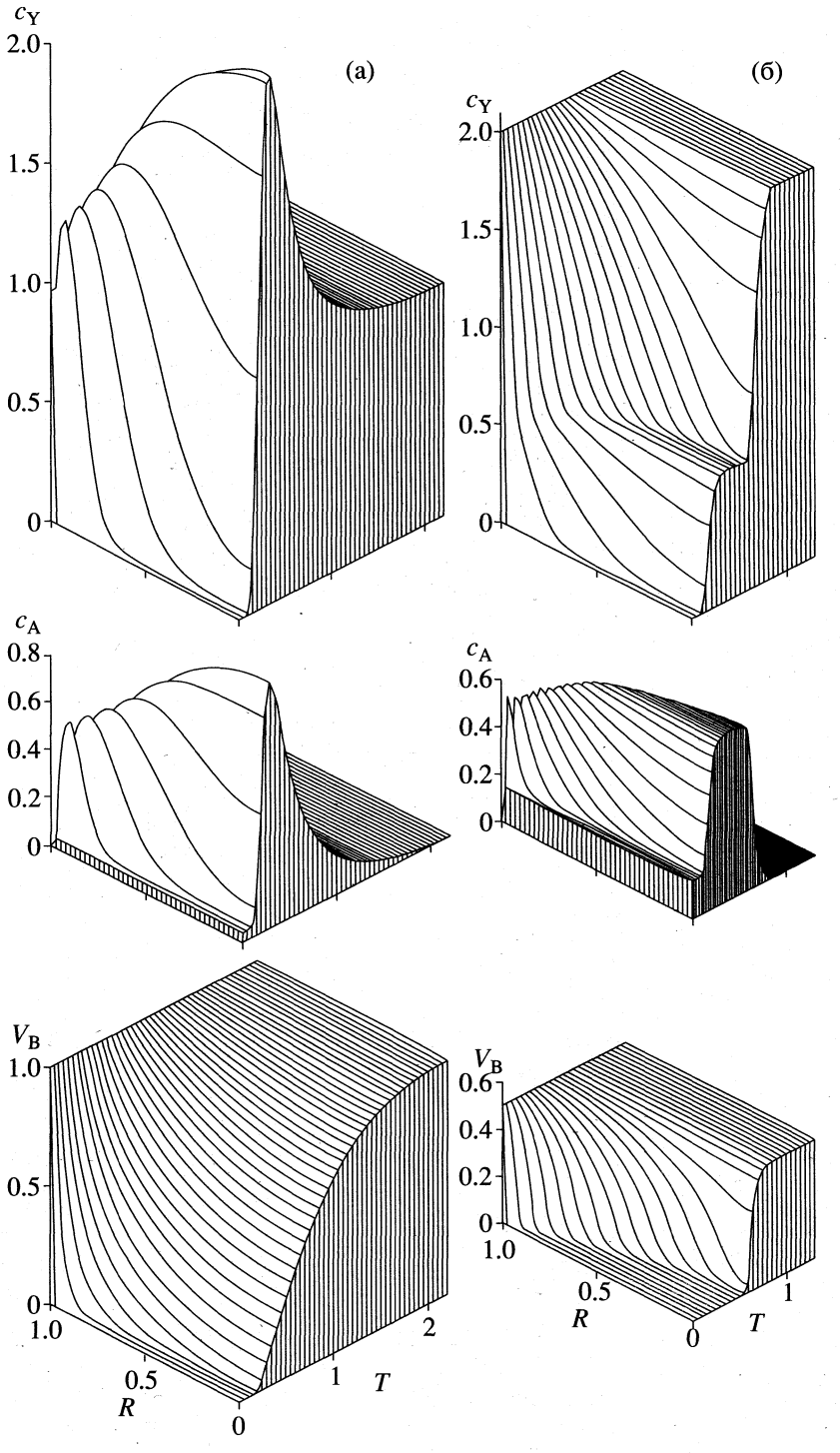


Рис. 7. Расчетные распределения V_B, c_A, c_Y в концентрационных волнах внутри зерна ионита в кинетическом процессе для вариантов: а – I.z (прямой обмен, $z_B = 1$, $z_A = 2$, $D_A = 0.1$, $D_B = 1.0$); б – z.IIe (обратный обмен, $z_B = 2$, $z_A = 1$, $D_A = 1.0$, $D_B = 0.1$).

профили для обратных обменов представлены рядом на рис. 2б–7б. Каждая пара этих рисунков (рис. 2–7) демонстрирует очевидное различие в концентрационных волнах V_i, c_i между прямым (а) и соответствующим обратным (б) обменами.

Из этих рисунках следует, что концентрационные профили V_i, c_i, c_Y зависят от комбинированного действия трех факторов – селективности K_{RA}/K_{RB}, диффузионного фактора D_A/D_B и зарядового фактора z_A/z_B. Далее мы покажем, что влия-

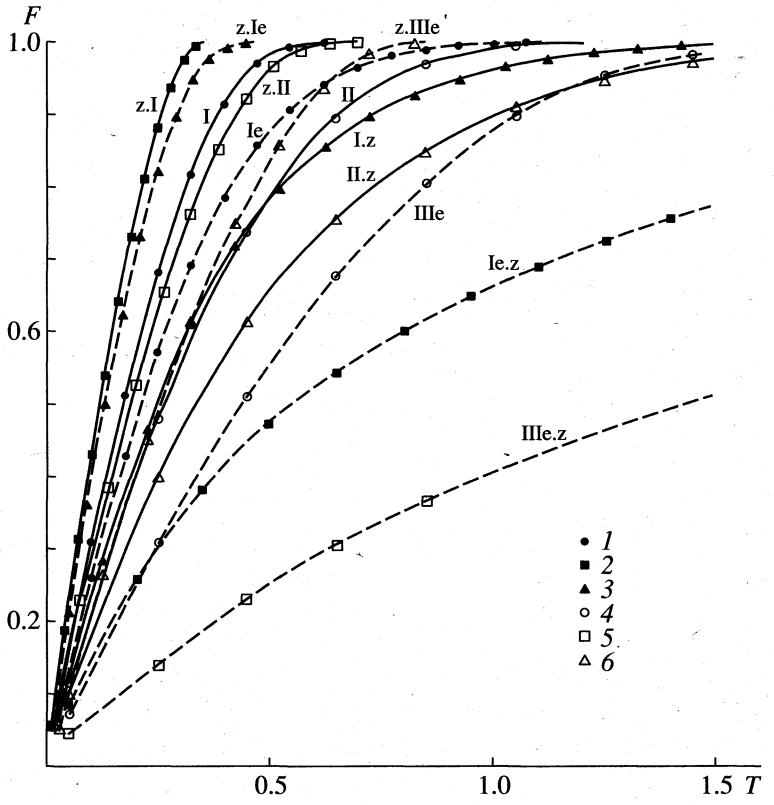


Рис. 8. Расчетные кинетические кривые $F(T)$ для вариантов, представленных в таблице от z.I до II.z (сплошные линии) и от z.Ie до IIIe.z (пунктир): *1* – I, Ie, *2* – z.I, Ie.z, *3* – I.z, z.Ie, *4* – II, IIIe; *5* – z.II, IIIe.z, *6* – II.z, z.IIIe.

ние зарядового фактора – z_A/z_B является наиболее значительным.

Рассматриваемый здесь на основе предложенной модели кинетический процесс ионного обмена, сопровождающийся ассоциацией–диссоциацией противоинов, отличается, с одной стороны, от нелинейных сорбционных процессов, где форма изотермы определяет концентрационные профили и скорость процесса. С другой стороны, этот ИО-кинетический процесс отличается и от процессов обычного ИО, где концентрационные профили c_A, c_B определяются диффузионным фактором D_A/D_B [1].

В модели для ИО равновалентных ионов одновременно оба фактора и селективность K_{RA}/K_{RB}, и диффузионный фактор D_A/D_B играют роль в ИО-кинетическом процессе, сопровождающимся реакцией диссоциации–ассоциации [4, 13, 17]. В рассматриваемом здесь процессе обмена разновалентных противоионов появляется дополнительное влияние зарядового фактора, которое оказывается двояким, так как фактор селективности дополнительно зависит от зарядов противоионов (см. рис. 1, где видно, что кривизна ИО-изотерм сильно зависит от этих зарядов). А кроме этого, сорбционные функциональные места в ионите, освобождаемые вытесняемым ионом A, затем занимаются противоионами B, и соотношение между освобождаемыми и занимаемыми местами зависит от величины этого фактора: z_A/z_B.

Величины безразмерных параметров для ИО-систем, используемых в компьютерном моделировании ($a_0/c_0 = 25$)

Вариант	D_B/D_0	D_A/D_0	D_Y/D_0	K_{RB}/c_0	K_{RA}/c_0	z_B	z_A	z_Y
				$D_A = D_B$				
I	1.0	1.0	0.1	0.002	0.001	1	1	–1
Ie	1.0	1.0	0.1	0.001	0.002	1	1	–1
I.z	1.0	1.0	0.1	0.002	0.001	1	2	–1
z.Ie	1.0	1.0	0.1	0.001	0.002	2	1	–1
z.I	1.0	1.0	0.1	0.002	0.001	2	1	–1
Ie.z	1.0	1.0	0.1	0.001	0.002	1	2	–1
				$D_A \neq D_B$				
II	1.0	0.1	0.1	0.005	0.001	1	1	–1
IIIe	0.1	1.0	0.1	0.001	0.005	1	1	–1
II.z	1.0	0.1	0.1	0.005	0.001	1	2	–1
z.IIIe	0.1	1.0	0.1	0.001	0.005	2	1	–1
z.II	1.0	0.1	0.1	0.005	0.001	2	1	–1
IIIe.z	0.1	1.0	0.1	0.001	0.005	1	2	–1

Уравнения рассматриваемой модели [4, 9, 14] теперь распространены и на варианты систем, включающих разновалентные ионы [13, 17]. На рис. 3, 4 и 6 показаны концентрационные волны V_i, c_i и c_Y для прямых обменов разновалентных ионов: z.I; I.z; z.II; II.z (таблица и рис. 3а, 4а, 6а и 7а) и соответственно для обратных обменов разновалентных ионов: z.Ie; Ie.z; z.IIe; IIe.z (таблица и рис. 3б, 4б, 6б и 7б). Эти результаты подтверждают ранее сделанные выводы о комбинированном влиянии упомянутых факторов. Все факторы, включая зарядовый (фактор), изменяются существенно (таблица) особенно, если сравнить варианты прямых и обратных ИО для разнозарядных ионов: вариант z.II с вариантом IIe.z (рис. 6) или вариант II.z с вариантом z.IIe (рис. 7). Естественно, что профили концентрационных волн и скорость кинетического процесса значительно отличаются в этих сопоставленных парах ИО-процессов (рис. 6, 7 и 8).

Наиболее резкие профили противоионов (поведение оболочка–ядро) получено для вариантов z.I и z.II (рис. 3а и 6а) прямого ИО ($z_B = 2$, $z_A = 1$). В случае z.II хотя диффузионная подвижность иона А низкая, но основное, обостряющее профиль влияние зарядового фактора z_A/z_B превалирует над размывающим влиянием диффузионного фактора и определяет такое поведение ("оболочка–ядро").

Один из интересных результатов состоит в том, что практически одинаково резкие профили противоионов В (поведение "оболочка–ядро") получено для вар. z.IIe обратного (!) обмена ($z_B = 2$, $z_A = 1$, рис. 7б), где подвижность иона А (в сравнении с подвижностью иона В) очень высока. В этом случае совместное обостряющее влияние как диффузионного D_A/D_B, так и зарядового $\{z_A/z_B = 1/2\}$ факторов превалирует над размывающим влиянием фактора селективности и определяет такое поведение системы.

Наиболее размытые концентрационные профили противоионов В получены для вариантов IIe.z обратного обмена ($z_B = 1$, $z_A = 2$, рис. 6б), где подвижность двухвалентного иона А высока, но влияние зарядового фактора $\{z_A/z_B\}$ и селективности $\{K_{RA}/K_{RB}\}$ превалирует над обостряющим профили влиянием диффузионного фактора $\{D_A/D_B\}$.

Интересно, что размытые профили противоионов V_i получены для вариантов II.z прямого (!) ИО $\{z_B = 1, z_A = 2\}$, где подвижность двухвалентного иона А очень низкая (рис. 7а). В этом случае размывающее совместное влияние как диффузионного, так и зарядового факторов превалирует над обостряющим профиль влиянием селективности.

Для промежуточных вариантов концентрационные профили относительно размыты или нет в зависимости от взаимного соотношения между величинами всех трех факторов – селективности $\{K_{RA}/K_{RB}\}$, диффузионного $\{D_A/D_B\}$ и зарядового $\{z_A/z_B\}$.

Соответственно для времени полуобмена $F = 0.5$ ($T(0.5) = Th$) справедливы следующие соотношения для различных вариантов II и III

$$Th(z.II) < Th(z.IIe) < Th(II) < Th(IIe) < Th(II.z) < Th(IIe.z), \quad (7)$$

для различных вариантов I

$$Th(z.I) < Th(z.Ie) < Th(I) < Th(Ie) < Th(I.z) < Th(Ie.z) \quad (8)$$

(на основе сравнения кинетических кривых на рис. 8).

Физическая сущность процесса становится очевидной, если рассмотреть распределения c_i и V_i в многокомпонентной концентрационной волне для свободных и связанных ионов соответственно (рис. 2–7). Ранее была отмечена роль диффузионного фактора и фактора селективности при обмене равновалентных ионов: наиболее резкие профили концентраций возникают, когда оба фактора обостряют концентрационные фронты, т.е. при $\{D_A/D_B > 1\}$ и $\{K_{RA}/K_{RB} > 1\}$ [4, 9, 13–17]. Для разновалентных ионов возникает влияние третьего и наиболее существенного фактора – зарядового z_A/z_B. Влияние его двояко: с одной стороны, он изменяет существенно форму изотермы (см. варианты I.z и z.I на рис. 1), с другой – один входящий ион В может нейтрализовать различное число фиксированных групп, освобождаемых вытесняемым ионом А, в зависимости от величины фактора z_A/z_B (в два раза больше для обмена B^{2+}/A^+ или в два раза меньше для обмена B^+/A^{2+}). Поэтому при неравенстве $\{z_A/z_B < 1\}$ этот фактор является обостряющим и соответственно при $\{z_A/z_B > 1\}$ – размывающим концентрационные волны V_i. В соответствии с этим, для вариантов, представленных в таблице, резкие профили волн получатся для прямого обмена при $\{z_A/z_B < 1\}$: z.I (рис. 3а); I (рис. 2а) и z.II (рис. 6а). Резкая граница распространяется к центру зерна, противоионы переносятся к этой границе и к поверхности зерна с участием коионов Y, проникающих из раствора в зерно. В то же время для вариантов I и z.I ионы А имеют возможность диффундировать наружу и выходить через поверхность зерна, благодаря тому, что их способность к диффузии высока $\{D_A > D_B\}$. Поэтому в этих случаях величина c_A относительно мала (ср. профили на рис. 2а и 6а).

Для выпуклой изотермы и одновременно при $\{D_A < D_B\}$ в зоне наиболее интенсивного обмена накапливаются вытесняемые ионы А (c_A-волна) благодаря их низкой подвижности – II (рис. 5а); z.II (рис. 6а); II.z (рис. 7а). Величина c_A увеличивается, и в результате равновесие реакции

RA + B ⟷ RB + A сдвигается влево и профиль V_B размывается (особенно для прямого (!) обмена II.z, где для зарядового фактора справедливо условие $\{z_A/z_B > 1\}$ с размыванием профиля V_B, рис. 7а). Для случая прямого обмена (вариант II.z) накопление, обусловленное влиянием фактора селективности {когда $K_{RA}/K_{RB} > 1$}, частично ослабляется влиянием зарядового фактора $\{z_A/z_B > 1\}$ (ср. варианты II (рис. 5а) и II.z (рис. 7а)). Коион Y также вторгается в зерно (рис. 7а, c_Y, вариант II.z), хотя и не в таких количествах, как для варианта z.II (рис. 6а). В соответствии с условием электронейтральности, накопление иона A становится заметным благодаря диффузии большого числа коионов Y из раствора в зерно под действием электрического поля: c_Y – профили – варианты z.II (рис. 6а), II (рис. 5а), II.z (рис. 7а).

Для вогнутой изотермы и одновременно при $\{D_A > D_B\}$ быстрая миграция ионов A из зерна в раствор благоприятствует обострению профилей (рис. 5б, V_B, обратный обмен IIIe). Однако для обратного обмена равнозарядных противоинов – IIIe (рис. 5б) концентрационные профили V_B размываются благодаря действию фактора селективности $\{K_{RA}/K_{RB} < 1\}$.

Для вариантов, представленных в таблице, наиболее сильное размывание концентрационных профилей возникает в ситуации, когда два фактора совместно влияют на размывание концентрационной волны иона B, т.е. при: $\{z_A/z_B < 1\}$ и $\{K_{RA}/K_{RB} < 1\}$ (рис. 6б, V_B, обратный обмен IIIe.z). В этом примере диффузия иона A быстрее, чем диффузия иона B$\{D_A > D_B\}$, и в результате происходит большое уменьшение концентрации иона *A* (рис. 6б, c_A, вариант IIIe.z). Тем не менее, этот обратный обмен наиболее медленный (рис. 8, кинетическая кривая IIIe.z), благодаря совместному замедляющему процесс влиянию зарядового и селективного факторов.

При сравнении концентрационных профилей следует отметить, что комбинированное влияние всех трех факторов (диффузионного, зарядового и селективности) может определить ситуацию, когда селективной адсорбции входящего иона (B) недостаточно для возникновения резких концентрационных профилей V_B, c_B (такая ситуация невозможна в кинетических процессах физической сорбции). Образование обостренной сорбционной волны типично для соотношений $\{z_A/z_B < 1\}$ и одновременно при выпуклых изотермах (V_B, рис. 3а, 2а, 6а и 5а).

В случае вогнутых изотерм и при $z_B > z_A$ (рис. 7б, V_B, обратный обмен z.IIIe) или для выпуклых изотерм и при $z_A > z_B$ (рис. 7а, V_B, прямой обмен II.z) влияние факторов, ответственных за обострение сорбционных профилей, частично компенсируется влиянием факторов, размывающих профили, включая влияние диффузионного фактора, однако влияние зарядового фактора превалирует над остальными. Как результат, концентрационные профили V_B в прямом обмене II.z, однако, при неблагоприятном соотношении $z_A/z_B > 1$, (рис. 7а) размываются даже сильнее, чем в обратном обмене z.IIIe при благоприятном соотношении $z_A/z_B < 1$ (ср. рис. 7а и 7б). Поэтому здесь для прямого ионного обмена процесс идет даже медленнее (!), чем в соответствующем обратном обмене (рис. 7 и 8).

Для оценки влияния зарядового фактора на кинетический процесс интересно сравнить варианты, которые отличаются лишь зарядами участвующих в обмене противоионов B и A: варианты – z.II; II и II.z (или z.I; I; I.z) (прямые обмены) с вариантами – z.IIIe; IIIe и IIIe.z (или z.Ie, Ie, Ie.z) (обратные обмены). Сравнение между рис. 5а–7а и 5б–7б показывает, что вид соответствующих концентрационных распределений сходный. Различие в максимумах концентраций c_A и c_Y (рис. 5а–7а) или c_A(рис. 5б–7б) обусловлено увеличением фактора селективности при переходе от варианта z.II к варианту II.z (или от варианта z.IIIe к варианту IIIe.z). Таким образом, качественное комбинированное влияние диффузионного фактора и фактора селективности то же самое для поливалентных ионов как и для равновалентных ионов, за исключением, естественно, сильного влияния зарядового фактора.

В результате такого влияния кинетический процесс существенно медленнее для прямых обменов в варианте II.z (рис. 7а – обмен одновалентного иона B на двухвалентный ион A), чем для варианта II (рис. 5а – обмен равновалентных ионов) и для варианта z.II (рис. 6а – прямой обмен двухвалентного иона B на одновалентный ион A) (ср. кинетические кривые для вариантов II и II.z, профили на рис. 5а–7а).

Наоборот, для обратного обмена z.IIIe (рис. 7б – обмен двухвалентного иона B на одновалентный ион A) кинетический процесс существенно быстрее, чем в аналогичном варианте IIIe (обратный обмен равнозарядных противоионов) или, в особенности, для варианта IIIe.z (см. рис. 6б – обмен одновалентного иона B на двухвалентный ион A, ср. кинетические кривые z.IIIe, IIIe и IIIe.z. на рис. 8 и концентрационные профили на рис. 5б–7б). Эти различия обусловлены тем фактом, что зарядовый фактор z_A/z_B увеличивается в первом случае (при переходе от z.II ⟶ через II ⟶ к II.z) и наоборот – уменьшается для соответствующих обратных обменов (от IIIe.z ⟶ через III ⟶ к z.IIIe).

Интересно отметить, что соотношение между временами завершения процесса ($T(0.9)$ = Tc) изменяется на противоположное благодаря различному влиянию зарядового фактора для соответствующих пар прямого и обратного обменов (ср. кинетические кривые z.II, II, II.z с соответствую-

щими кривыми IIIe.z, IIIe, z.IIIe на рис. 8; см. также T-оси на рис. 5–7):

$$\text{от } \{Tc(z.II) \lll Tc(IIIe.z)\} \longrightarrow \text{через } \{Tc(II) < Tc(IIIe)\} \longrightarrow \text{к } \{Tc(II.z) > Tc(z.IIIe)\}, \quad (9)$$

где Tc – время, соответствующее времени завершения процесса на 90%: $F = 0.9$.

Соответственно, сравнение численных расчетов для различных комбинаций зарядов и констант ассоциации и диффузионных коэффициентов показывает, что кинетическое поведение систем существенно зависит от влияния зарядового фактора (а затем от подвижности) иона, предпочтительно сорбирующегося ионитом (т.е. от заряда, а затем от подвижности D_B, когда $\{K_{RA} > K_{RB}\}$, и от зарядового фактора и подвижности D_A, когда $\{K_{RA} < K_{RB}\}$). Конечно, предпочтительно сорбирующийся ион образует более сильные комплексы и в его "свободном состоянии" более часто встречается в меньшинстве, так что это заключение находится в согласии с хорошо известным правилом "меньшинства" [1, 4, 13, 17, 18].

Результаты демонстрируют, что селективность входящего в зерно иона (более сильный комплекс, образованный входящим ионом) не является достаточным условием для образования хорошо известного типа распределения: оболочка–ядро [1]. Такой тип образуется при $\{z_A/z_B < 1\}$ и при высокой селективности иона B (рис. 3а, 6а или 2а), а также при $\{K_{RA}/K_{RB} > 1\}$) или высокой подвижности одновалентного иона A $\{D_A > D_B\}$ в ионном обмене двухвалентного иона B (рис. 4б, 7б).

Такие системы могут демонстрировать поведение вида "оболочка–ядро" в зависимости от соотношения между зарядовыми и диффузионными факторами и от того, образует ли входящий противоион B сильный или слабый комплекс. Во всех случаях присутствием коиона Y в фазе ионообменника можно пренебречь, поскольку эффект Доннана (в обычных процессах исключающий коионы) очень сильно подавлен, так как противоионы ассоциированы с фиксированными группами.

Методы идентификации кинетических механизмов [1, 2, 5], используемые для кинетики ионного обмена в неселективных системах применимы только в очень ограниченных размерах для селективных систем. Это заключение основано на представленных здесь, а также предыдущих результатах теоретического и экспериментального анализов, основанных на кинетической модели, предложенной для слабо диссоциирующих и комплексообразующих ионитах [4, 9, 13–17].

На основе компьютеризированного моделирования внутридиффузионного кинетического процесса для селективного ионного обмена разновалентных ионов показано, что скорость взаимодиффузии ионов и профили концентрационных волн зависят от комбинированного действия трех факторов: диффузионного, зарядового и от фактора селективности. Различие прямого (B/A) и обратного (A/B) кинетических процессов обмена для разновалентных ионов наиболее существенным образом определяется влиянием зарядового фактора. Согласно теории массопереноса, в сорбционных системах движение концентрационных волн сорбирующихся компонентов зависит от формы изотерм сорбции (или ионного обмена). Для ионообменных селективных систем этот эффект связан с факторами селективности и зарядами ионов, так как в ионообменных системах эти два фактора определяют форму изотерм ИО.

Метод представления результатов в псевдотрехмерном пространстве дает наглядное новое описание многокомпонентного диффузионного кинетического процесса. В данном случае, в частности, он дает возможность наглядно представить движение диффундирующих концентрационных волн компонентов в зерне сорбента-ионита. Благодаря этому предстает довольно наглядно концептуальная аналогия между распространением концентрационных волн в многокомпонентной хроматографии и движением диффундирующих концентрационных волн в зерне ионита. Отклонение от идеальных кинетических зависимостей, обусловленное влиянием эффектов селективности может возникать в любой ИО-системе, в которой ионы в фазе сорбента могут существовать в двух состояниях (как в данной модели): относительно свободном и связанном (в виде комплексов) [4, 9, 13–17]. Этот вывод справедлив для комплексообразующих, слабо диссоциирующих, химически и структурно неоднородных ионитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Helfferich F.* // Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange / Ed. by L. Liberty, F. Helfferich. Hague: M. Nijhoff, 1983. Ch. 5.
2. *Helfferich F., Hwang Y.* // Ion Exchanger / Ed. by K. Dorfner. N.Y.: Walter de Gruyter, 1991. Ch. 6.2 (Ion Exchange Kinetics).
3. *Bunzl K.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. V. 12 / Ed. by J. Marinsky, Y. Marcus. N.Y.: M. Dekker, 1995. Ch. 6.
4. *Kalinitchev A.I.* // Ibid. Ch. 4.
5. *Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф.* Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972. Гл. 2, 3.
6. *Helfferich F.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1178.
7. *Dolgonosov A.M., Khamisov R.Ch., Krachak A.N., Prudkovsky A.* // React. & Funct. Polym. 1995. V. 228. P. 13.
8. *Franzreb M., Holl W.H., Eberle S.H.* // Ind. & Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 2670.

9. *Калиничев А.И., Семеновская Т.Д., Чмутов К.В.* // Сорбция и хроматография / Под ред. П.Е. Тулупова. М.: Наука, 1979. С. 144.
10. *Hwang Y.L., Helfferich F.* // React. Polym. 1987. V. 5. P. 237.
11. *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
12. *Tondeur D., Bailly M.* // Chem. Eng. Process. 1987. V. 222. P. 91.
13. *Kalinitchev A.I.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. V. 16 / Ed. by D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshavsky, N.Y.; Basel; Hong Kong: M. Dekker, 1998. № 1. P. 345.
14. *Kalinitchev A.I., Kolotinskaya E.V., Semenovskaya T.D.* // J. Chromatogr. 1982. V. 17. P. 243.
15. *Semenovskaya T.D., Kalinitchev A.I., Kolotinskaya E.V.* // Ion Exchange Technology / Ed. by M. Streat, D. Naden. Chichester: Ellis Horwood, 1984. P. 257.
16. *Kalinitchev A.I., Semenovskaya T.D., Kolotinskaya E.V.* // Proc. Intern. Symp. on Metal Speciation, Separation and Recovery. Chicago, 1986. P. IV-39.
17. *Калиничев А.И., Колотинская Е.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. С. 384.
18. *Petruzelli D., Helfferich F., Liberty L.* // React. Polym. 1987. V. 7. C. 2.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 488–496

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОПИСАНИЕ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ ВОДЫ ИЗ РАСТВОРОВ В *н*-ОКТАНЕ И *п*-КСИЛОЛЕ ЦЕОЛИТАМИ ТИПА А И Х НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР

© 2000 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 06.01.99 г.

Уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина–Радушкевича (ДР), Дубинина–Астахова (ДА) и Дубинина–Стекли (ДС) применены для описания изотерм сорбции воды из увлажненных *н*-октана и *п*-ксилола цеолитами NaA, CaA, NaX и CaX. На основании анализа полученных результатов показано, что эти уравнения удовлетворительно описывают процесс сорбции воды из растворов в нормальном и ароматическом углеводороде цеолитами типа А и Х.

Пористые кристаллы цеолитов типа А и Х обладают набором специфических уникальных свойств, главным из которых можно считать способность поглощать водяные пары из окружающей атмосферы и влагу из органических жидкостей. Это свойство, так же как и многие другие свойства цеолитов, обусловлено структурой и химическим составом кристаллов цеолитов.

Глубокую осушку таких органических растворителей, как *н*-гексан, бензол, толуол и многих других жидких углеводородов и их смесей в настоящее время осуществляют главным образом с помощью цеолитов. Исследованию процессов сорбции воды из увлажненных углеводородов цеолитами типа А и Х посвящено немало работ (см., например, [1–5]).

Известно, что для описания процесса адсорбции паров многих органических веществ микропористыми адсорбентами успешно используются уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина–Радушкевича (ДР) [6, 7], Дубинина–Астахова (ДА) [8] и Дубинина–Стекли (ДС) [9]. Уравнения ТОЗМ использовались и для описания изотерм адсорбции органических веществ из бинарных растворов различными микропористыми адсорбентами [10]. Цеолиты типа А и Х также можно отнести к микропористым адсорбентам, а процесс глубокой осушки органических неполярных растворителей в изотермических условиях цеолитами типа А и Х может быть рассмотрен как случай адсорбции воды из растворов микропористыми адсорбентами.

В данной работе сделана попытка применения уравнений ДР, ДА и ДС для описания изотерм сорбции воды из углеводородов – *н*-октана и *п*-ксилола цеолитами NaA, CaA, NaX и CaX.

ТЕОРИЯ

Уравнение ДР, предложенное в 1947 г. [6, 7], для описания изотермы адсорбции из растворов может быть записано в следующем виде [10]:

$$n_1^s = (W_0/V)\exp[-(RT\ln(c_s/c_1))^2/(E_0\beta)^2], \quad (1)$$

где n_1^s – полное содержание преимущественно адсорбируемого компонента 1 в адсорбционном объеме, W_0 – объем адсорбционного пространства, c_s и c_1 – растворимость и равновесная концентрации компонента 1 соответственно, V – мольный объем компонента 1, E_0 – характеристическая энергия адсорбции, β – коэффициент аффинности (традиционно, это отношение парахоров или мольных объемов), R – газовая постоянная, T – температура.

Уравнение ДР, в котором значение n – показателя степени принимается равным 2, отличается от уравнения ДА, в котором n может принимать различные, в том числе и дробные, значения [8]

$$n_1^s = (W_0/V)\exp[-(A_1/E_0\beta)^n], \quad (2)$$

где $A_1 = RT\ln c_s/c_1$ – дифференциальная мольная работа адсорбции.

Уравнение ДС [9] было предложено, в основном, для описания адсорбции паров микропористыми активными углями, структура микропор которых характеризуется бимодальным распределением пор по размерам или наличием наряду с микропорами супермикропор. Уравнение ДС тождественно модифицированному уравнению ДР, предложенному в [11]. Поэтому для синтетических цеолитов, характеризующихся весьма узким распределением микропор по размерам, применение уравнения ДС имеет чисто формальное значение. Тем не менее, нам представляется уместным провести сопоставление полученных кон-

стант изотерм сорбции воды цеолитами при использовании уравнения ДС для описания адсорбции из растворов в следующем виде [10]:

$$n_1^s = W_0/2V(1+2m\delta^2A_1^2)^{1/2}\times$$
$$\times\exp(-mx_0^2A_1^2/1+2m\delta^2A_1^2)\times \quad (3)$$
$$\times\{1+\mathrm{erf}[x_0/\delta\sqrt{2}(1+2m\delta^2A_1^2)^{1/2}]\},$$

где $m=(1/\beta k)^2$, при $k=E_0x_0=12.0\pm1.4$ (нм кДж)/моль [12], δ – дисперсия, характеризующая ширину распределения микропор,

$$\delta = (W_{01}+W_{02})^{-1/2}\times$$
$$\times[(x_{01}-x_0)^2W_{01}+(x_{02}-x_0)^2W_{02}]^{1/2}, \quad (4)$$

$$W_0 = W_{01}+W_{02}, \quad (5)$$

$$x_0 = (W_{01}+W_{02})^{-1}(x_{01}W_{01}+x_{02}W_{02}), \quad (6)$$

где x_{01} и x_{02} – полуширины микропор (обычно, менее 0.6 нм) и супермикропор (обычно, более 0.6 и менее 1.65 нм), W_{01} и W_{02} – объемы микропор и супермикропор соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цеолиты. Объекты исследования, а именно, кристаллические цеолиты NaA, CaA, NaX и CaX, были синтезированы в лаборатории ГОБ НИИ (Нижний Новгород). Характеристики изученных цеолитов приведены в табл. 1.

Углеводороды. В адсорбционных опытах растворителями служили *н*-октан и *п*-ксилол, которые сохранялись над свежедегидратированным порошком цеолита NaA. Предварительную перегонку углеводородов производили в колбе, содержащей металлический натрий.

В опытах использовали воду – тридистиллят. Смесь воды и углеводорода готовили в количестве 25 мл в мерной колбе с дозированием воды калиброванным микрошприцом.

Анализ равновесных растворов, а также определение растворимости воды в углеводородах производили методом Фишера [13] по объему выделяющегося водорода в результате реакции воды с гидридом кальция.

Растворимость воды при 25°C, оцененная из трех измерений, составляла для системы вода–*н*-октан – 68 мг/л и для системы вода–*п*-ксилол – 180 мг/л соответственно.

Методика измерения величины сорбции воды из увлажненных углеводородов описана ранее в [2].

Перед адсорбционными опытами кристаллические цеолиты прогревались в стеклянных ампулах при 360°C в вакууме в течение 6 ч. После охлаждения в ампулы вводили сухой азот и дозу 10 мл углеводорода, содержащего определенное количество воды. Адсорбционные опыты проводили при температуре 25°C.

Таблица 1. Характеристики исследованных цеолитов

Цеолит	Si : Al	α	S, мг/г		m, г/см^3
			p/p_s= 0.0003	p/p_s= 0.99	
NaA	1.0	–	180	280	0.87
CaA	1.0	0.81	210	260	0.70
NaX	1.5	–	290	365	0.65
CaX	1.5	0.73	260	320	0.62

Обозначения: α – степень ионного обмена, S – величина сорбции, m – насыпной вес.

Избыточную величину сорбции n_1^σ вычисляли по изменению концентрации воды в результате контакта увлажненного углеводорода с дегидратированным цеолитом по формуле

$$n_1^\sigma = V_0(c_{01}-c_1)/m_a, \quad (7)$$

где c_{01} и c_1 – исходная и равновесная концентрации компонента 1, V_0 – объем прилитого увлажненного углеводорода, m_a – количество взятого цеолита.

Величина n_1^s – полное содержание компонента 1 – связана с экспериментально определяемой избыточной величиной сорбции следующим соотношением [10, 14]:

$$n_1^s = n_1^\sigma + W_0c_1. \quad (8)$$

Поскольку растворимость углеводородов в воде мала, то произведение $W_0c_1 \le n_1^\sigma$, и следовательно, с большой степенью точности можно принять

$$n_1^s = n_1^\sigma. \quad (9)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–4 и в табл. 2–6 приведены результаты сопоставления экспериментально измеренных и вычисленных с использованием уравнений ДР, ДА и ДС величин сорбции. Рисунки 1–4 демонстрируют применимость уравнений ДР, ДА и ДС при описании экспериментальных изотерм адсорбции для систем вода–*н*-октан и вода–*п*-ксилол цеолитами.

Следует подчеркнуть, что практически все изотермы адсорбции не достигают максимума (или, иными словами, насыщения). Форма изотерм адсорбции указывает на то, что практически при любых равновесных концентрациях имеет место распределение воды между двумя фазами –

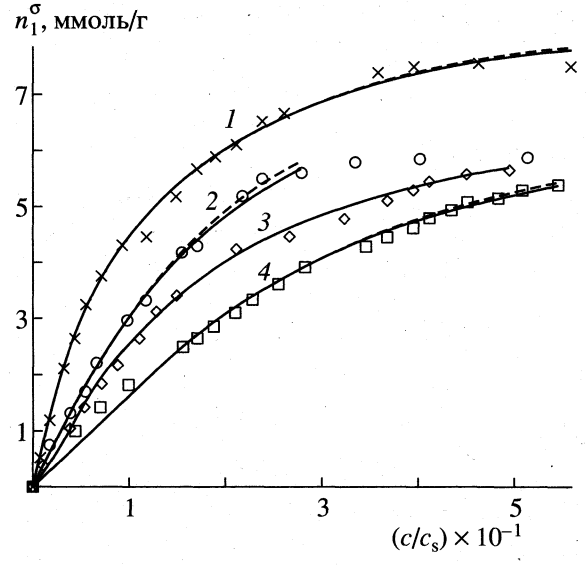


Рис. 1. Изотермы адсорбции воды из растворов в *н*-октане цеолитами NaA (*1*), CaA (*2*), CaX (*3*) и NaX (*4*). Точки – эксперимент, сплошная линия – ДР, пунктирная линия – ДС.

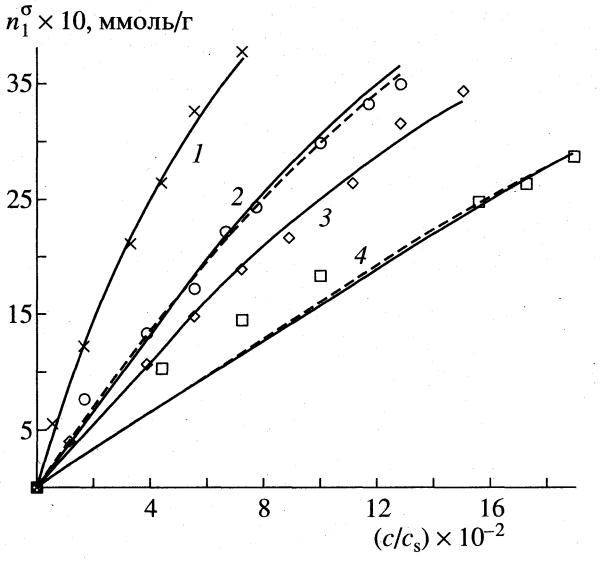


Рис. 2. Начальные участки изотерм адсорбции воды из растворов в *н*-октане цеолитами NaA (*1*), CaA (*2*), CaX (*3*) и NaX (*4*). Точки – эксперимент, сплошная линия – ДР, пунктирная линия – ДС.

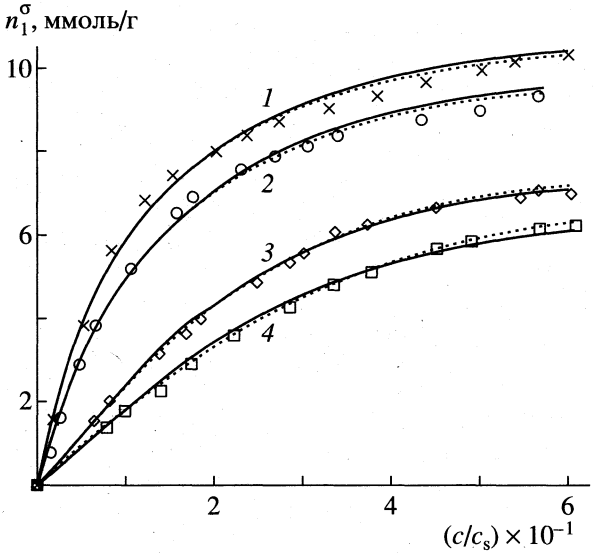


Рис. 3. Изотермы адсорбции воды из растворов в *п*-ксилоле цеолитами NaA (*1*), CaA (*2*), CaX (*3*) и NaX (*4*). Точки – эксперимент, сплошная линия – ДР, пунктирная линия – ДС.

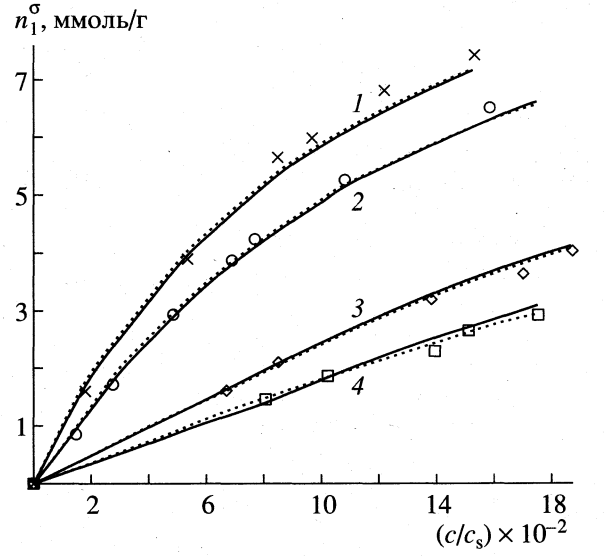


Рис. 4. Начальные участки изотерм адсорбции воды и растворов в *п*-ксилоле цеолитами NaA (*1*), CaA (*2*), CaX (*3*) и NaX (*4*). Точки – эксперимент, сплошная линия – ДР, пунктирная линия – ДС.

объемной (углеводородом) и сорбционной (цеолитом). Естественно, что коэффициент распределения воды между твердой фазой (цеолитом) и жидкой фазой (углеводородом) весьма высок.

Положение изотерм адсорбции воды из раствора в *н*-октане (рис. 1 и 2) показывает, что цеолит NaA поглощает воду в большей степени, чем другие цеолиты. По положению изотерм адсорбции для системы вода–*н*-октан цеолиты по поглотительной способности располагаются в следующей последовательности: NaA > CaA > CaX > NaX. Такая же последовательность адсорбционной способности прослеживается для системы вода–*п*-ксилол (рис. 3 и 4). В то же время при адсорбции паров воды сорбционная емкость этих цеолитов следует другой закономерности NaX > CaX > > NaA > CaA (табл. 1). Следует отметить, что для системы вода–*н*-октан–NaX начальный участок

Таблица 2. Сопоставление экспериментальных и вычисленных величин адсорбции n^{σ} (ммоль/г) воды из *н*-октана цеолитами типа А

c/c_s	$n_{эксп}$	n (ДР)	Δ, %	n (ДА)	Δ, %	n (ДС)	Δ, %
			цеолит NaA				
0.005556	0.5556	0.4783	13.9	0.4638	16.5	0.5089	8.4
0.016667	1.2222	1.3743	–12.4	1.3017	–6.5	1.3044	–6.7
0.033333	2.1111	2.3522	–11.4	2.2361	–5.9	2.2098	–4.7
0.044444	2.6667	2.8554	–7.1	2.7284	–2.3	2.6964	–1.1
0.055556	3.2778	3.2799	–0.1	3.1505	3.9	3.1182	4.9
0.072222	3.7778	3.8098	–0.8	3.6868	2.4	3.6591	3.1
0.094444	4.3333	4.3753	–1.0	4.2719	1.4	4.2539	1.8
0.116667	4.5000	4.8285	–7.3	4.7512	–5.6	4.7433	–5.4
0.150000	5.2222	5.3640	–2.7	5.3311	–2.1	5.3364	–2.2
0.172222	5.6667	5.6517	0.3	5.6495	0.3	5.6615	0.1
0.188889	5.9444	5.8397	1.8	5.8604	1.4	5.8764	1.1
0.211111	6.1667	6.0603	1.7	6.1110	0.9	6.1309	0.6
0.238889	6.5556	6.2963	4.0	6.3833	2.6	6.4060	2.3
0.261111	6.7222	6.4591	3.9	6.5739	2.2	6.5976	1.9
0.355556	7.3889	6.9685	5.7	7.1881	2.7	7.2061	2.5
0.394444	7.5000	7.1170	5.1	7.3736	1.7	7.3861	1.5
0.461111	7.5556	7.3157	3.2	7.6279	–1.0	7.6287	–1.0
0.555556	7.5000	7.5103	–0.1	7.8863	–5.2	7.8683	–4.9
			цеолит CaA				
0.016667	0.7778	0.6318	18.8	0.5473	29.6	0.6318	18.8
0.038889	1.3333	1.5080	–13.1	1.3955	–4.7	1.4274	–7.1
0.055556	1.7222	2.0481	–18.9	1.9415	–12.7	1.9412	–12.7
0.066667	2.2222	2.3624	–6.3	2.2651	–1.9	2.2494	–1.2
0.077778	2.4444	2.6461	–8.3	2.5606	–4.8	2.5335	–3.6
0.100000	3.0000	3.1386	–4.6	3.0800	–2.7	3.0397	–1.3
0.116667	3.3333	3.4547	–3.6	3.4174	–2.5	3.3734	–1.2
0.127778	3.5000	3.6446	–4.1	3.6215	–3.5	3.5771	–2.2
0.155556	4.2222	4.0594	3.9	4.0708	3.6	4.0304	4.5
0.172222	4.3333	4.2740	1.4	4.3051	0.7	4.2695	1.5
0.216667	5.2222	4.7500	9.0	4.8290	7.5	4.8103	7.9
0.238889	5.5556	4.9459	11.0	5.0465	9.2	5.0373	9.3
0.277778	5.6667	5.2372	7.6	5.3714	5.2	5.3792	5.1
0.338889	5.8333	5.5929	4.1	5.7712	1.1	5.8040	0.5
0.400000	5.8889	5.8581	0.5	6.0715	–3.1	6.1260	–4.0
0.511111	5.9444	6.1858	–4.1	6.4455	–8.4	6.5299	–9.8

изотермы сорбции в области весьма малых равновесных концентраций (см. рис. 2) не описывается уравнениями ДР и ДС.

Из табл. 2–5 видно, что начальные участки изотерм сорбции (экспериментальные величины адсорбции в области c/c_s до 0.05) не описываются уравнениями ТОЗМ. Следует отметить, что применение уравнения ДС для большинства изученных систем оказывается предпочтительным и дающим наименьшие среднеквадратичные отклонения. В то же время, адсорбционное равновесие систем вода–*н*-октан–цеолит NaA и вода–*п*-ксилол–цеолит CaA лучше описывается уравнением ДА. Уравнение ДР удовлетворительно описывает адсорбцию воды из растворов в *п*-ксилоле цеолитом NaX лишь в области равновесных концентра-

Таблица 3. Сопоставление экспериментальных и вычисленных величин адсорбции n^σ (ммоль/г) воды из *н*-октана цеолитами типа X

c/c_s	$n_{эксп}$	n (ДР)	Δ, %	n (ДА)	Δ, %	n (ДС)	Δ, %
			цеолит NaX				
0.044444	1.0278	0.8637	16.0	0.9824	4.4	1.0310	–0.3
0.072222	1.4444	1.4612	–1.2	1.4465	–0.1	1.4652	–1.4
0.100000	1.8333	1.9776	–7.9	1.8545	–1.2	1.8713	–2.1
0.155556	2.5000	2.7978	–11.9	2.5581	–2.3	2.6091	–4.4
0.172222	2.6667	2.9992	–12.5	2.7471	–3.0	2.8116	–5.4
0.188889	2.8889	3.1836	–10.2	2.9277	–1.3	3.0055	–4.0
0.211111	3.1111	3.4062	–9.5	3.1569	–1.5	3.2511	–4.5
0.227778	3.3333	3.5576	–6.7	3.3209	0.4	3.4257	–2.8
0.255556	3.6667	3.7841	–3.2	3.5805	2.3	3.6991	–0.9
0.283333	3.9444	3.9825	–1.0	3.8249	3.0	3.9512	–0.2
0.344444	4.3333	4.3389	–0.1	4.3158	0.4	4.4361	–2.4
0.366667	4.5000	4.4461	1.2	4.4803	0.4	4.5905	–2.0
0.394444	4.6667	4.5661	2.2	4.6765	–0.2	4.7683	–2.2
0.411111	4.8333	4.6314	4.2	4.7896	0.9	4.8673	–0.7
0.433333	5.0000	4.7114	5.8	4.9351	1.3	4.9909	0.2
0.450000	5.1111	4.7666	6.7	5.0405	1.4	5.0775	0.7
0.483333	5.2222	4.8656	6.8	5.2422	–0.4	5.2361	–0.3
0.505556	5.3333	4.9241	7.7	5.3704	–0.7	5.3316	0.0
0.544444	5.4444	5.0137	7.9	5.5830	–2.5	5.4808	–0.7
			цеолит CaX				
0.011111	0.4000	0.3173	20.7	0.3096	22.6	0.3528	11.8
0.038889	1.0556	1.2674	–20.1	1.1455	–8.5	1.1324	–7.3
0.055556	1.4778	1.7321	–17.2	1.5710	–6.3	1.5460	–4.6
0.072222	1.8889	2.1297	–12.7	1.9488	–3.2	1.9222	–1.8
0.088889	2.1667	2.4733	–14.2	2.2872	–5.6	2.2648	–4.5
0.111111	2.6667	2.8651	–7.4	2.6880	–0.8	2.6757	–0.3
0.127778	3.1667	3.1188	1.5	2.9572	6.6	2.9536	6.7
0.150000	3.4444	3.4142	0.9	3.2811	4.7	3.2890	4.5
0.21111	4.2778	4.0403	5.6	4.0119	6.2	4.0427	5.5
0.266667	4.5000	4.4470	1.2	4.5270	–0.6	4.5641	–1.4
0.322222	4.8333	4.7517	1.7	4.9404	–2.2	4.9714	–2.9
0.366667	5.1667	4.9426	4.3	5.2149	–0.9	5.2340	–1.3
0.394444	5.3333	5.0432	5.4	5.3655	–0.6	5.3746	–0.8
0.411111	5.5000	5.0977	7.3	5.4491	0.9	5.4515	0.9
0.450000	5.6111	5.2098	7.2	5.6262	–0.3	5.6112	–0.0
0.494444	5.7222	5.3161	7.1	5.8016	–1.4	5.7644	–0.7

ций c/c_s от 0.2 до 0.4 (отклонение экспериментальных величин от теоретически вычисленных не превышает 10%).

В табл. 6 сопоставлены параметры уравнений ДР, ДА и ДС, при использовании этих уравнений для описания сорбции воды из растворов в *н*-октане и *п*-ксилоле цеолитами NaA, CaA, NaX и CaX. Из табл. 6 видно, что значения W_0, E_0 и x_0 для систем вода–*н*-октан–цеолит NaA (или NaX, CaX) и для систем вода–*п*-ксилол–цеолит NaA (или CaA, CaX) соответственно близки. Заметные различия наблюдаются в величинах W_0 и E_0 для системы вода–*н*-октан–CaA и в величинах E_0 и x_0 для системы вода–*п*-ксилол–NaX. Показа-

Таблица 4. Сопоставление экспериментальных и вычисленных величин адсорбции n^{σ} (ммоль/г) воды из *n*-ксилола цеолитами типа А

c/c_s	$n_{эксп}$	n (ДР)	Δ, %	n (ДА)	Δ, %	n (ДС)	Δ, %
			цеолит NaA				
0.010000	1.1667	1.0753	7.8	1.0266	12.0	1.0738	8.0
0.018333	1.6111	1.8860	–17.1	1.8502	–14.8	1.8837	–16.9
0.040000	3.7778	3.4595	8.4	3.4655	8.3	3.4563	8.5
0.053333	3.8889	4.1860	–7.6	4.2105	–8.3	4.1824	–7.5
0.085000	5.6667	5.4888	3.1	5.5380	2.3	5.4847	3.2
0.096667	6.0000	5.8664	2.2	5.9199	1.3	5.8623	2.3
0.121667	6.8333	6.5492	4.2	6.6061	3.3	6.5449	4.2
0.153333	7.4444	7.2323	2.8	7.2864	2.1	7.2279	2.9
0.203333	8.0000	8.0366	–0.5	8.0775	–1.0	8.0321	–0.4
0.236667	8.3889	8.4455	–0.7	8.4746	–1.0	8.4409	–0.6
0.273333	8.7222	8.8121	–1.0	8.8273	–1.2	8.8074	–1.0
0.330000	9.0556	9.2530	–2.2	9.2465	–2.1	9.2484	–2.1
0.385000	9.3333	9.5756	–2.6	9.5488	–2.3	9.5709	–2.5
0.441667	9.7222	9.8298	–1.1	9.7839	–0.6	9.8251	–1.1
0.503333	10.0000	10.0402	–0.4	9.9755	0.2	10.0355	–0.4
0.540000	10.2222	10.1398	0.8	10.0651	1.5	10.1350	0.9
0.600000	10.3889	10.2703	1.1	10.1812	2.0	10.2656	1.2
			цеолит CaA				
0.008333	0.6111	0.5242	14.2	0.4547	25.6	0.5080	16.9
0.015000	0.8944	1.0272	–14.8	0.9519	–6.4	1.0041	–12.3
0.028333	1.7278	1.9260	–11.5	1.8759	–8.6	1.8984	–9.9
0.048333	2.9444	3.0157	–2.4	3.0149	–2.4	2.9901	–1.5
0.068333	3.8889	3.8796	0.2	3.9178	–0.7	3.8594	0.8
0.076667	4.2222	4.1899	0.8	4.2408	–0.4	4.1723	1.2
0.108333	5.2778	5.1736	2.0	5.2567	0.4	5.1662	2.1
0.158333	6.5556	6.2966	3.9	6.3958	2.4	6.3039	3.8
0.175000	6.9444	6.5910	5.1	6.6898	3.7	6.6026	4.9
0.230000	7.5556	7.3706	2.4	7.4565	1.3	7.3944	2.1
0.268333	7.8889	7.7848	1.3	7.8557	0.4	7.8155	0.9
0.308333	8.1667	8.1357	0.4	8.1886	–0.3	8.1725	–0.1
0.340000	8.3889	8.3673	0.3	8.4052	–0.2	8.4083	–0.2
0.436667	8.7778	8.8916	–1.3	8.8841	–1.2	8.9423	–1.9
0.501667	9.0000	9.1333	–1.5	9.0981	–1.1	9.1887	–2.1
0.566667	9.3333	9.3133	0.2	9.2533	0.9	9.3721	–0.4
0.575000	9.1111	9.3327	–2.4	9.2698	–1.7	9.3920	–3.1

тель степени n в уравнении ДА для всех изученных систем близок к 2, что свидетельствует о хорошей выполнимости уравнения ДР для этих систем. Об этом также свидетельствуют и низкие значения параметра ширины дифференциального распределения энергий адсорбции по размерам пор в терминах ТОЗМ.

Данные табл. 6 демонстрируют исключительно высокие значения энергии сорбции воды (E_0 = = 71 кДж/моль) цеолитом NaA из растворов в *н*-октане. Для этой системы характерно то, что молекула воды по своим размерам способна беспрепятственно проникать в полости цеолита NaA, тогда как молекула *н*-октана, ширина вытянутой цепи которой составляет 0.44 нм, не может проникнуть в эти полости. Молекулы *n*-ксилола также не могут проникать в полости цеолита NaA, поэтому для системы вода–*n*-ксилол–цеолит NaA

Таблица 5. Сопоставление экспериментальных и вычисленных величин адсорбции n^{σ} (ммоль/г) воды из *n*-ксилола цеолитами типа X

c/c_s	$n_{эксп}$	n (ДР)	Δ, %	n (ДА)	Δ, %	n (ДС)	Δ, %
			цеолит NaX				
0.013333	0.3333	0.2252	32.5	0.2445	26.6	0.3118	6.4
0.031667	0.6111	0.7127	–16.6	0.6248	–2.2	0.6325	–3.5
0.053333	1.0000	1.2610	–26.1	1.0511	–5.1	1.0097	–1.0
0.080000	1.4444	1.8427	–27.6	1.5346	–6.2	1.4686	–1.7
0.101667	1.8889	2.2455	–18.9	1.8970	–0.4	1.8318	3.0
0.140000	2.3333	2.8354	–21.5	2.4812	–6.3	2.4430	–4.7
0.151667	2.6667	2.9893	–12.1	2.6462	0.8	2.6199	1.8
0.175000	2.9444	3.2676	–11.0	2.9606	–0.5	2.9596	–0.5
0.225000	3.6667	3.7563	–2.4	3.5717	2.6	3.6234	1.2
0.286667	4.3333	4.2092	2.9	4.2274	2.4	4.3238	0.2
0.336667	4.8889	4.4894	8.2	4.6933	4.0	4.8025	1.8
0.380000	5.1667	4.6852	9.3	5.0565	2.1	5.1593	0.1
0.453333	5.6667	4.9412	12.8	5.5973	1.2	5.6552	0.2
0.491667	5.8889	5.0455	14.3	5.8473	0.7	5.8672	0.4
0.568333	6.1667	5.2079	15.5	6.2885	–2.0	6.2093	–0.7
0.608333	6.2778	5.2728	16.0	6.4904	–3.4	6.3503	–1.2
			цеолит CaX				
0.021667	0.6111	0.5003	18.1	0.5039	17.5	0.5709	6.6
0.045000	1.1667	1.2470	–6.9	1.1667	–0.0	1.1684	–0.1
0.066667	1.6111	1.8819	–16.8	1.7366	–7.8	1.7002	–5.5
0.085000	2.1111	2.3604	–11.8	2.1776	–3.1	2.1252	–0.7
0.138333	3.2222	3.4863	–8.2	3.2700	–1.5	3.2208	0.0
0.170000	3.6667	4.0075	–9.3	3.8084	–3.9	3.7768	–3.0
0.186667	4.0556	4.2475	–4.7	4.0648	–0.2	4.0438	0.3
0.250000	4.8889	4.9913	–2.1	4.8999	–0.2	4.9160	–0.6
0.286667	5.3889	5.3266	1.2	5.3006	1.6	5.3320	1.1
0.301667	5.6111	5.4478	2.9	5.4499	2.9	5.4860	2.2
0.336667	6.1111	5.7000	6.7	5.7691	5.6	5.8124	4.9
0.375000	6.2778	5.9339	5.5	6.0774	3.2	6.1227	2.5
0.453333	6.6667	6.3045	5.4	6.5962	1.1	6.6294	0.6
0.546667	6.8889	6.6084	4.1	7.0609	–2.5	7.0587	–2.5
0.566667	7.1111	6.6587	6.4	7.1428	–0.4	7.1310	–0.3
0.603333	7.0000	6.7400	3.7	7.2791	–4.0	7.2485	–3.6

Таблица 6. Значения констант W_0 ($см^3$/г), E_0 (кДж/моль), x_0 (нм), n, δ (нм) уравнений ТОЗМ для сорбции воды из растворов в *н*-октане и *n*-ксилоле цеолитами NaA, CaA, NaX и CaX

Цеолит	ДР			ДА				ДС			
	W_0	E_0	x_0	W_0	E_0	x_0	n	W_0	E_0	x_0	δ
					вода–*н*-октан						
NaA	0.15	71.4	0.17	0.15	71.3	0.17	2	0.15	71.0	0.17	0.01
CaA	0.13	58.5	0.21	0.16	53.2	0.23	1.7	0.15	53.9	0.22	0.05
NaX	0.11	47.3	0.25	0.11	46.4	0.26	1.7	0.11	45.6	0.26	0.08
CaX	0.11	58.3	0.20	0.11	58.3	0.21	2	0.11	58.2	0.21	0.001
					вода–*n*-ксилол						
NaA	0.19	48.5	0.25	0.19	50.1	0.24	2.2	0.19	49.4	0.24	0.001
CaA	0.18	44.9	0.27	0.17	46.9	0.26	2.3	0.18	45.7	0.26	0.001
NaX	0.12	33.4	0.36	0.13	31.6	0.38	1.7	0.12	30.8	0.39	0.11
CaX	0.14	35.9	0.33	0.14	35.5	0.34	1.9	0.14	35.1	0.34	0.05

наблюдаются наиболее высокие значения E_0 из всех изученных систем вода–*п*-ксилол–цеолит. Различие в значениях E_0 (71 и 49 кДж/моль) для сорбции воды цеолитом NaA обусловлено тем, что молекулы *п*-ксилола сильнее взаимодействуют с кластерами воды и неохотно отдают молекулы воды цеолиту NaA.

Сопоставление значений W_0 (табл. 2 и 6) для сорбции цеолитом NaA паров воды и молекул воды из раствора в углеводороде показывает, что в условиях нашего опыта емкость цеолита реализуется не полностью: для системы вода–*н*-октан примерно 0.5 и для системы вода–*п*-ксилол примерно 0.7 от полной емкости цеолита NaA. Такое поведение цеолита объясняется конкурентным характером адсорбции из растворов в отличие от адсорбции паров. Цеолит NaA с большей силой извлекает воду из увлажненного *н*-октана по сравнению с извлечением из увлажненного *п*-ксилола, но емкость цеолита NaA при сорбции воды из *н*-октана меньше его емкости при сорбции воды из *п*-ксилола.

Несомненно, что полученные в работе значения W_0 – емкости цеолитов при сорбции воды могут быть объяснены частичной гидратацией цеолитов в период подготовки для проведения адсорбционных опытов или тем, что условия термической обработки цеолитов не способствовали полной дегидратации образцов. Однако дополнительная термообработка и повторные опыты с этими образцами цеолитов не привели к существенным изменениям полученных результатов.

Вычисленные значения x_0 – полуширины щелевидных пор лишь весьма приблизительно отвечают значениям радиусов входных отверстий в полости. Как известно, входные отверстия в большие полости в цеолите NaA, образованные ионами кислорода, имеют средний радиус 0.21 нм, объем большой полости 0.776 нм^3, диаметр полости 1.14 нм. Объем малой полости цеолита NaA составляет 0.15 нм^3, диаметр 0.66 нм, радиус входных отверстий в малую полость 0.12 нм. Сравнение размеров входных отверстий в полости цеолита и найденных значений x_0 лишний раз подчеркивает формальный характер приложения уравнений ТОЗМ к описанию адсорбционных равновесий в системах вода–углеводород–цеолит.

Представляет интерес сравнение адсорбции воды из *н*-октана и параксилола цеолитом CaA. Молекулы *н*-октана проникают через входные отверстия (диаметр которых составляет 0.5 нм) в полости цеолита CaA, в то время как молекулы параксилола из-за стерических препятствий не способны проникнуть в эти полости. По-видимому, в первый момент в большую полость цеолита устремляются молекулы растворителя – *н*-октана. Энергия адсорбции молекул *н*-октана велика, и можно было бы предположить, что молекулы *н*-алкана не вытесняются молекулами воды из полости цеолита. Однако проведенные в первые 10–30 мин измерения кинетики поглощения воды из растворов в *н*-октане указывают на рост положительной (избыточной) адсорбции молекул воды. Следовательно, вместе с молекулами *н*-алкана в полости цеолита CaA проникают и молекулы воды.

Полного вытеснения молекул растворителя – *н*-октана из больших полостей цеолита CaA молекулами воды не происходит: максимальная доля заполнения полостей цеолита водой составляет 0.6, а значения E_0 для адсорбции цеолитами CaA и NaA практически одинаковы. При взаимодействии с катионами кальция молекулы воды образуют кластеры более энергетически прочные [15].

Из сопоставления параметров уравнения ДР, ДА и ДС (табл. 6) для описания адсорбции воды цеолитами NaA и CaA из растворов в параксилоле следует, что замещение ионов натрия на ионы кальция мало влияет на параметры равновесия при поглощении воды, хотя изотермы адсорбции заметно различны по положению (рис. 2).

Эффект замещения ионов натрия на ионы кальция более четко проявляется при сравнении процессов поглощения воды из углеводородов цеолитами типа NaX и CaX. При практически равных величинах емкости (W_0 = 0.11–0.14 см^3/г) цеолитов NaX и CaX в процессах обезвоживания *н*-октана и *п*-ксилола значения энергии адсорбции E_0 различаются более чем на 10 кДж/моль для систем, содержащих *н*-октан, и на 2.5 кДж/моль для систем, содержащих *п*-ксилол.

Специфическое строение молекулы *п*-ксилола, содержащей π-связи, благоприятствует более сильному взаимодействию молекул *п*-ксилола с катионами полостей цеолита типа X и тем самым снижению суммарной энергии взаимодействия молекул (кластеров) воды с катионами этого цеолита. Увеличение энергии сорбции паров воды при замещении ионов натрия на ионы кальция отмечалось ранее [15] и объясняется повышением вклада энергии диполь-ионных взаимодействий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует отметить, что уравнения ТОЗМ удовлетворительно описывают сорбцию воды из *н*-октана и *п*-ксилола цеолитами типа A и X и могут довольно успешно использоваться в подобных случаях.

В отличие от адсорбции микропористыми углеродными сорбентами, характеризующимися однородной химической природой и структурой пор, поглощение молекул и образование адсорбционных комплексов в полостях цеолитов типа A

и X протекает на катионах, отличающихся положением в полостях и адсорбционной способностью. Вследствие этих причин применение ТОЗМ для изученных адсорбционных систем носит, в большей степени, формальный характер.

Учет специфического взаимодействия молекул (и кластеров) воды с катионами различной энергетической способности требует дальнейшего развития ТОЗМ и новых методов исследования особенностей структуры цеолитов, состояния и положения катионов в полостях и изменения их состояния в процессе сорбции воды.

Авторы выражают благодарность проф. Ж. Фрейсарду и проф. К. Сингу за полезное обсуждение, а также Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку данной работы (код проекта 96-2-26777).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herch C.K.* Molecular Sieves. N.Y.: Reinhold Publ., 1961. P. 241.
2. *Александрова Г.Я., Эльтеков Ю.А.* // Весці АН БССР. 1966. № 1. С. 81.
3. *Eltekov Yu.A., Kiselev A.V.* Mocelular Sieves. L.: Soc. Chem. Ind., 1968. P. 267.
4. *Hoelderich W.* Zeolites: Facts, Figure, Future / Ed. by P.A. Jacobs, R.A. van Santen. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 69.
5. *Portsmouth P.L., Gladen L.F.* Fundamentals of Adsorption / Ed. by M. Suzuki. Tokyo: Kodansha, 1993. P. 523.
6. *Дубинин М.М., Радушкевич Л.В.* // Докл. АН СССР. 1947. Т. 55. С. 331.
7. *Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радушкевич Л.В.* // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. С. 1351.
8. *Дубинин М.М., Астахов В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 5.
9. *Dubinin M.M., Stoeckli H.F.* // J. Coll. Interface Sci. 1980. V. 75. P. 34.
10. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 2052.
11. *Dubinin M.M.* // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. P. 1814.
12. *Dubinin M.M.* Characterization of Porous Solids / Ed. by S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli. L.: Soc. Chem. Ind., 1979. P. 1.
13. *Митчел Д., Смит Д.* // Акваметрия. Изд-во иностр. лит., 1952. С. 101.
14. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. С. 177.
15. *Маленков Г.Г., Франк-Каменецкий М.А.* // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. С. 88.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 497–501

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ

© 2000 г. И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин

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

Поступила в редакцию 08.02.99 г.

Газохроматографическим методом исследованы адсорбционные свойства в области Генри промышленных макропористых кремнеземов силохрома С-120 и силикагеля КСК-1, исходного и модифицированного полиэтиленгликолем 20 М, по отношению к представителям разных классов органических соединений. Из экспериментальных данных вычислены дифференциальные теплоты адсорбции и вклады в них энергий специфического взаимодействия (водородных связей, диполь-дипольных взаимодействий). Оценены электронодонорные и электроноакцепторные свойства поверхности этих адсорбентов. Показано, что модифицирование КСК-1 приводит к значительному улучшению симметричности хроматографических пиков, резкому снижению удерживаемых объемов и теплот адсорбции полярных адсорбатов. Сделан вывод, что это позволяет использовать их в качестве адсорбентов для концентрирования микропримесей этих соединений при температуре окружающей среды с последующей термодесорбцией при более низких температурах, чем это требуется в случае исходных силикагелей.

Низкая химическая однородность поверхности и высокая гидрофильность промышленных макропористых кремнеземных адсорбентов ограничивают возможность их использования в качестве адсорбентов для хроматографии, а также для концентрирования микропримесей органических соединений из атмосферы. Для хроматографии и особенно жидкостной широко применяется химическое модифицирование поверхности кремнеземов [1, 2]. Однако и с помощью адсорбционного модифицирования можно значительно улучшить однородность поверхности и изменить ее химическую природу.

Нанесение тонких слоев органических молекул или макромолекул с различными функциональными группами позволяет направленно регулировать свойства поверхности. Если количество модифицирующих веществ не превышает емкости монослоя, то они прочно удерживаются на поверхности силикагеля без заметного изменения его структуры [3, 4].

В настоящей работе исследованы адсорбционные свойства промышленных кремнеземов – силохрома С-120 и силикагеля КСК-1, исходного и модифицированного полиэтиленгликолем. Полиэтиленгликоль широко применяется в качестве компонента стационарной фазы в газожидкостной и газовой хроматографии [5–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбентов использовали промышленные макропористые кремнеземные адсорбенты: силохром С-120 Ставропольского завода химреактивов и люминофоров и силикагель КСК-1 производства ГОЗ ВНИИНП, исходный и модифицированный полиэтиленгликолем. Их характеристики приведены в табл. 1.

В качестве модифицирующего вещества использовали полиэтиленгликоль с молекулярной массой 20000 (ПЭГ-20 М). ПЭГ наносили на поверхность КСК-1 с помощью адсорбции из раствора в бензоле в количестве 1.7 мг/м^2 [3, 9], что примерно соответствовало емкости монослоя [7].

В качестве адсорбатов применяли *н*-алканы, ароматические углеводороды, простые и сложные эфиры, кетоны, *н*-спирты, хлорсодержащие соединения. В качестве тестовых адсорбатов использовали полярные соединения с различными электронодонорными и электроноакцепторными числами [10], такие как $CHCl_3$, CH_3NO_2, CH_3CN, $(CH_3)_2CO$, $CH_3COOC_2H_5$, $(C_2H_5)_2O$.

Исследования выполняли на хроматографе "Цвет-106" с пламенно-ионизационным детектором. В случае КСК-1 (исходного и модифицированного) применяли стеклянные колонки (80 ×

Таблица 1. Характеристики адсорбентов

Адсорбент	S, м^2/г	$d_{пор}$, Å	$V_{пор}$, см^3/г
Силохром С-120	127	320	1.18
Силикагели			
КСК-1	74	500	0.8
КСК-1, модифицированный ПЭГ	40	–	–

Таблица 2. Коэффициенты корреляции (γ), коэффициенты уравнения (1) и термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на силохроме С-120

Адсорбат	t, °C	γ	$-A$	B	$V_{m,1}$ (20°C), л/г	$V_{m,1}$ (100°C), мл/г	$V_{m,1}$ (200°C), мл/г	$q_{v,1}$, ккал/моль	$-\overline{\Delta S_1}$, кал/(моль K)
н-Гексан	50–80	1.0000	3.8196	1822.3	0.25	11.6	1.08	8.9	17.5
н-Гептан	60–100	1.0000	4.1389	2066.5	0.78	24.3	1.65	9.4	18.9
н-Октан	70–120	1.0000	4.3142	2249.4	2.3	51.8	2.75	10.3	19.7
н-Нонан	90–130	0.9999	4.6768	2500.2	7.1	105.6	4.0	11.4	21.4
Бензол	50–100	1.0000	4.2170	2124.9	1.07	30.0	1.87	9.7	19.3
Толуол	80–120	1.0000	4.5774	2407.8	4.3	75.1	3.2	10.9	20.9
Этилбензол	100–140	1.0000	4.6990	2569.5	11.6	153.6	5.4	11.6	21.5
п-Ксилол	100–140	0.9996	4.6280	2562.1	12.9	173.1	6.1	11.7	21.2
м-Ксилол	100–140	1.0000	4.8637	2646.2	14.6	169.1	5.4	12.1	22.2
о-Ксилол	100–140	1.0000	4.8037	2639.5	15.9	186.2	6.0	12.1	22.0
Метанол	80–120	1.0000	5.1028	2627.5	7.2	86.8	2.8	12.0	23.3
Этанол	110–150	1.0000	5.1287	2789.6	24.4	222.4	5.9	12.7	23.4
н-Пропанол	120–160	0.9998	5.2324	2945.5	65.4	458.3	9.8	13.5	23.9
н-Бутанол	140–180	0.9998	5.2960	3083.7	167.2	929.1	16.6	14.1	24.2
Диэтиловый эфир	120–160	0.9998	5.3748	2978.8	61.1	405.6	8.3	13.6	24.5
Дипропиловый эфир	140–180	1.0000	5.4318	3142.9	194.8	979.4	16.2	14.4	24.8
Дибутиловый эфир	160–200	0.9997	5.9610	3577.2	1745.0	4224.0	39.8	16.3	27.2
Этилацетат	130–170	1.0000	4.9702	2941.9	116.2	820.0	17.7	13.5	22.7
Пропилацетат	150–190	0.9999	5.1106	3104.6	301.9	1619.6	28.2	14.8	22.7
Бутилацетат	160–200	0.9997	5.3864	3321.5	879.2	3727.7	43.0	15.2	24.6
Ацетон	120–160	1.0000	5.1608	2939.1	73.4	520.0	11.3	13.4	23.6
МЭК	140–180	1.0000	5.2420	3054.3	150.2	876.9	16.3	14.0	24.0
Хлороформ	50–90	0.9996	3.5811	1760.2	0.3	13.7	1.4	8.0	16.4
Хлорбензол	80–120	0.9999	4.1176	2220.8	2.9	68.2	3.8	10.0	18.8
Ацетонитрил	100–140	0.9999	4.7217	2613.1	15.6	191.1	6.3	11.9	21.6
Нитрометан	80–120	0.9997	4.4945	2388.1	4.5	80.4	3.6	10.9	20.5
Четыреххлористый углерод	50–90	0.9999	3.6376	1766.2	0.2	12.5	1.2	8.1	16.6
Тетрагидрофуран	130–180	0.9999	5.3445	3108.5	181.7	968.4	16.8	14.2	24.4

× 0.3 см). Измерения проводили в узком интервале температур (100–150°C).

В случае силохрома С-120 использовали колонки из нержавеющей стали (24 × 0.4 см). Для каждого адсорбата исследования проводили в том температурном интервале, в котором соблюдался закон Генри. Скорость газа-носителя азота составляла 30 мл/мин. Образцы перед исследованиями кондиционировали в токе азота при 200°C в течение 20 ч. Адсорбаты вводили медицинским шприцем в виде разбавленных воздухом насыщенных паров.

Для каждого адсорбата в области Генри определяли зависимости удерживаемых объемов $V_{m,1}$ от температуры ($\lg V_{m,1}$ от $1/T$), из которых рассчитывали дифференциальные мольные изменения внутренней энергии $-\overline{\Delta U_1}$, равные дифференциальным теплотам адсорбции $q_{v,1}$. С целью выяснения возможности применения этих адсорбентов для концентрирования вредных микропримесей из атмосферы при температуре окружающей среды с последующей термодесорбцией для анализа определяли экстраполированные значения $V_{m,1}$ при 20°C (температуре накопления), характеризующие объем $V_{m,1}$ до проскока этих соединений, и $V_{m,1}$ при 200°C (температуре термодесорбции).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На всех адсорбентах, кроме исходного КСК-1, для всех адсорбатов в исследованном интервале температур пики были симметричны, и времена удерживания почти не зависели от величины пробы, т.е. исследования проводились в области Генри. На КСК-1 симметричными были только пики

Таблица 3. Коэффициенты корреляции (γ), коэффициенты уравнения (1) и термодинамические характеристики адсорцбии органических соединений на КСК-1

Адсорбат	γ	$-A$	B	$V_{m,1}$ (20°C), л/г	$V_{m,1}$ (100°C), мл/г	$V_{m,1}$ (200°C), мл/г	$q_{v,1}$, ккал/моль	$-\Delta S_1$, кал/(моль K)
н-Пентан	0.9995	2.0617	1117.5	0.056	8.5	2.0	5.1	9.4
н-Гексан	0.9998	2.2096	1297.4	0.16	18.5	3.2	5.9	10.1
н-Гептан	0.9993	2.9716	1512.7	0.48	37.9	3.3	6.9	11.3
н-Октан	0.9996	2.6769	1697.3	1.30	74.4	8.1	7.8	12.2
н-Нонан	0.9973	3.3572	2078.4	5.0	152.3	10.1	9.5	15.7
Бензол	0.9971	3.2369	1974.5	3.15	113.4	8.6	9.0	14.8
Толуол	0.9935	2.8853	1995.0	8.3	289.5	21.4	10.1	13.1

н-алканов C_5–C_9, бензола и толуола. Зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ в этой области температур были линейны с коэффициентом корреляции выше 0.99. В качестве примера на рис. 1 приведены эти зависимости для тестовых адсорбатов на силохроме С-120.

В табл. 2–4 приведены коэффициенты корреляции линейного уравнения

$$\lg V_{m,1} = A + B/T, \qquad (1)$$

где $A = (\overline{\Delta S_1} + R)/2.3R$, $B = -\overline{\Delta U_1}/2.3R = q_{v,1}/2.3R$ ($\overline{\Delta S_1}$ – стандартная энтропия; $-\overline{\Delta U_1}$ – дифференциальное мольное изменение внутренней энергии, равное дифференциальной теплоте адсорбции $q_{v,1}$ при малых заполнениях поверхности).

Силохром С-120 обладает довольно однородной поверхностью. Хроматографические пики даже полярных адсорбатов (за исключением спиртов) в исследованном интервале температур были почти симметричны, хотя наличие на поверхности групп SiOH приводит к сильному удерживанию полярных адсорбатов, способных к образованию водородных связей с этими группами. Это видно из табл. 5, в которой приведены значения $V_{m,1}$, $V_{отн}$ и $q_{v,1}$ для тестовых адсорбатов.

Зависимости $q_{v,1}$ и $\lg V_{m,1}$ от n_C (числа атомов углерода в молекуле) линейны с коэффициентом корреляции 0.99. Коэффициенты уравнений

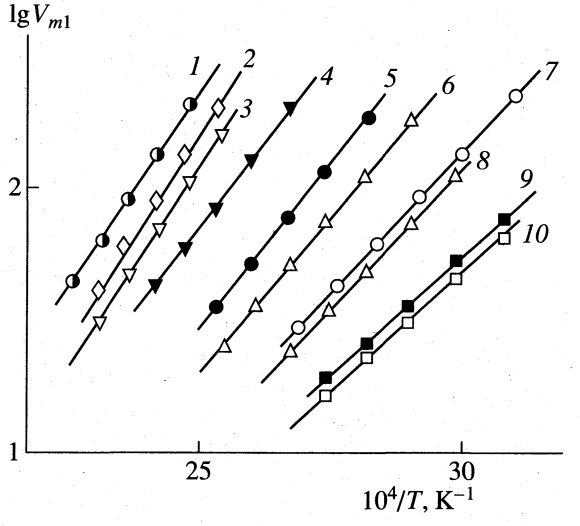
$$q_{v,1} = a + bn_C, \qquad (2)$$

$$\lg V_{m,1}(100°C) = a' + b'n_C \qquad (3)$$

приведены а табл. 6.

Поверхность промышленного силикагеля КСК-1 химически и энергетически очень неоднородна, особенно по отношению к полярным адсорбатам, молекулы которых способны образовывать водородные связи с SiOH-группами (простые и сложные эфиры, кетоны, спирты, нитрилы). Эти соединения в исследованном интервале температур сильно удерживаются в колонке с исходным КСК-1 и выходят несимметричными пиками с растянутыми границами. Их времена удерживания сильно зависят от величины пробы. Поэтому для этих соединений не удалось определить зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ в области Генри и вычислить термодинамические характеристики адсорбции. Такие зависимости были получены только для *н*-алканов, которые адсорбируются лишь за счет дисперсионных взаимодействий, и для ароматических углеводородов, для которых энергия специфического взаимодействия (образования водородной связи с донорно-акцепторными группами) невелика.

Модифицирование КСК-1 привело к резкому изменению адсорбционных свойств в области Генри особенно по отношению к полярным адсорбатам. На модифицированном КСК-1 пики всех соединений в исследованном интервале тем-



Зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ для разных адсорбатов на силохроме С-120: *1* – $CH_3COOC_2H_5$, *2* – $(CH_3)_2CO$, *3* – $(C_2H_5)_2O$, *4* – CH_3CN, *5* – CH_3NO_2, *6* – *н*-C_8H_{18}, *7* – C_6H_6, *8* – *н*-C_7H_{16}, *9* – $CHCl_3$, *10* – CCl_4.

Таблица 4. Коэффициенты корреляции (γ), коэффициенты уравнения (1) и термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на КСК-1, модифицированном ПЭГ

Адсорбат	γ	$-A$	B	$V_{m,1}$ (20°C), л/г	$V_{m,1}$ (100°C), мл/г	$V_{m,1}$ (200°C), мл/г	$q_{v,1}$, ккал/моль	$-\Delta S_1$, кал/(моль K)
н-Гексан	0.9917	2.7381	1358.0	0.08	7.9	1.3	6.2	12.5
н-Гептан	0.9659	3.0303	1582.0	0.23	16.2	2.1	7.2	13.8
н-Октан	0.9932	3.3720	1819.0	0.68	32.0	2.9	8.3	15.4
н-Нонан	0.9980	3.5358	1984.0	1.7	60.1	4.5	9.1	16.2
н-Декан	0.9829	4.0907	2297.5	5.6	116.5	5.8	10.5	18.7
Бензол	0.9943	2.4238	1372.4	0.18	18.0	3.0	6.3	11.1
Толуол	0.9920	2.8188	1628.0	0.54	35.2	4.2	7.4	–
Этилбензол	0.9961	3.0769	1822.0	1.4	63.9	5.9	8.3	14.1
	0.9989	2.9528	1772.8	1.2	62.8	6.2	8.7	13.9
Этанол	0.9841	3.2755	1700.2	0.33	19.1	2.1	7.8	15.0
н-Пропанол	0.9773	3.5645	1902.0	0.84	34.2	2.9	8.7	16.3
н-Бутанол	0.9715	3.9303	2151.0	2.6	68.4	4.1	9.8	18.0
Диэтиловый эфир	0.9916	2.5800	1250.0	0.05	6.1	1.2	5.3	11.8
Дибутиловый эфир	0.9990	3.5620	2016.7	2.1	69.5	5.0	9.2	16.3
	1.0000	4.1034	2221.2	2.9	70.6	3.9	10.2	18.7
Ацетон	0.9985	2.7966	1455.0	0.15	12.7	1.9	6.65	12.8
Ацетонитрил	0.9930	2.4166	1431.7	0.29	26.3	4.0	6.5	11.0

Таблица 5. Величины $V_{m,1}$ (мл/г), $V_{отн}$ (по отношению к *н*-гептану) при 100°C, $q_{v,1}$ (ккал/моль) тестовых адсорбатов на силохроме С-120 (I), силикагеле КСК-1 (II) и силикагеле КСК-1, модифицированном ПЭГ 20М (III)

Адсорбат	I			II			III		
	$V_{m,1}$	$V_{отн}$	$q_{v,1}$	$V_{m,1}$	$V_{отн}$	$q_{v,1}$	$V_{m,1}$	$V_{отн}$	$q_{v,1}$
н-Гептан	24.3	1.0	9.4	38.5	1.0	6.9	16.2	1.0	7.2
н-Октан	51.8	2.1	10.3	74.4	1.9	7.8	32.0	2.3	8.3
н-Нонан	105.6	4.3	11.4	152.3	4.0	9.5	60.1	3.9	9.7
Бензол	30.0	1.2	9.7	113.4	3.0	9.0	18.0	1.1	6.3
Нитрометан	80.4	3.3	10.9	248.5*	6.5	–	75.5	4.7	8.4
Ацетонитрил	191.1	7.9	11.9	267.0*	6.9	–	26.3	1.6	6.5
Ацетон	520.0	21.4	13.4	726.0*	18.8	–	12.7	0.8	6.7
Диэтиловый эфир	405.6	16.7	13.6	534.8*	13.8	–	6.1	0.4	5.3

* Хроматографические пики несимметричны.

пературы были симметричны, и времена выхода не зависели от величины пробы (т.е. исследования проводились в области Генри).

В табл. 5 приведены величины $V_{m,1}$ тестовых адсорбатов на исходном и модифицированном образцах КСК-1. Видно, что для всех адсорбатов, особенно для полярных, величины $V_{m,1}$ уменьшались после модифицирования. Это заметно проявляется при сопоставлении относительных удерживаемых объемов ($V_{отн}$). Величины $V_{отн}$ *н*-алканов на том и другом адсорбенте близки, также близки величины $q_{v,1}$ (табл. 5). Это указывает на близость энергии дисперсионных взаимодействий на обоих адсорбентах.

Величины $V_{отн}$ и $q_{v,1}$ для ароматических соединений после модифицирования резко уменьшаются. Это связано с изменением природы межмолекулярных взаимодействий, уменьшением вклада энергий специфических взаимодействий в общую величину $q_{v,1}$. К сожалению, вследствие неоднородности поверхности определить величины $q_{v,1}$ для полярных адсорбатов на КСК-1 не удалось, и значения $q_{v,1}$ для этих соединений на силикагеле, модифицированном ПЭГ, сопоставлены с таковыми на силохроме С-120.

Вклады энергий специфического взаимодействия ($\Delta q_{v,1}^{спец}$) в общую энергию адсорбции были определены из зависимости $q_{v,1}$ от α (общей поля-

Таблица 6. Коэффициенты линейных уравнений (2) и (3) для адсорбции на силохроме С-120

Адсорбат	a	b	a'	b'
н-Алканы	2.20	1.02	–0.855	0.33
Ароматические углеводороды	3.76	1.00	–0.635	0.355
Простые эфиры	10.72	0.67	1.547	0.255
Сложные эфиры	10.87	0.90	1.936	0.32
н-Спирты	11.30	0.71	1.62	0.343

ризуемости молекул) как разность теплот адсорбции данного соединения и *н*-алкана с той же самой величиной α [11]. Величины $\Delta q_{v,1}^{спец}$ приведены в табл. 7. Видно, что для всех тестовых адсорбатов на модифицированном КСК-1 они значительно ниже, чем на силохроме С-120.

Энергия специфического взаимодействия определяется в конечном счете электронодонорными и электроноакцепторными свойствами молекул адсорбата и функциональными группами поверхности адсорбента и может быть выражена уравнением [12]

$$\Delta q_{v,1}^{спец} = ANK_D + DNK_A \quad (4)$$

или

$$\Delta q_{v,1}^{спец}/AN = K_D + K_A DN/AN, \quad (5)$$

где AN и DN – электроноакцепторные и электронодонорные числа молекул адсорбата [10], а K_A и K_D – электроноакцепторные и электронодонорные характеристики поверхности адсорбента [12].

Определенные по уравнению (4) или (5) значения $K_A = 0.32$ и 0.04, $K_D = 0.18$ и 0.15 для поверхности силохрома С-120 и силикагеля КСК-1, модифицированного ПЭГ 20 М соответственно. Поверхность силохрома С-120 обладает как электронодонорными, так и электроноакцепторными свойствами, но электроноакцепторные преобладают. Модифицирование силикагеля полиэтиленгликолем почти не изменяет величину K_D, но очень сильно уменьшает K_A. Поверхность модифицированного силикагеля обладает в основном электронодонорными свойствами обусловленными заменой SiOH-группы на –O–, что и приводит к резкому снижению величин $V_{m,1}$ и $q_{v,1}$, особенно для соединений, молекулы которых обладают электронодонорными свойствами.

Таблица 7. Значения $\Delta q_{v,1}^{спец}$ (ккал/моль) тестовых адсорбатов на силохроме С-120 (I), силикагеле КСК-1 (II) и силикагеле КСК-1, модифицированном ПЭГ 20М (III)

Адсорбат	I	II	III
Бензол	2.3	4.0	0.8
Нитрометан	5.3	–	5.2
Ацетонитрил	7.4	–	4.0
Ацетон	8.2	–	3.8
Этанол	8.8	–	5.1
Диэтиловый эфир	7.0	–	0.7

Модифицированный КСК-1 может быть использован в качестве адсорбента для концентрирования примесей полярных соединений при температуре окружающей среды с последующей термодесорбцией для анализа при более низкой температуре, чем в случае силохрома С-120. Силикагель КСК-1 для этой цели вовсе не пригоден.

Зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ дают возможность оптимизировать процессы накопления и термодесорбции, т.е. определить объемы до проскока, равные удерживаемым объемам при температуре концентрирования и определить $V_{m,1}$ при температуре термодесорбции. В табл. 2–4 приведены значения $V_{m,1}$ при 20 и 200°С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные силикагели в адсорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. С. 247.
2. *Roschchina T.M., Davydov V.Ya., Khrustaleva N.M. et al.* // Adsorption Science and Technology. 1997. V. 15. P. 147.
3. *Kiselev A.V., Kovaleva N.V., Nikitin Yu.S.* // J. Chromatogr. 1971. V. 58. P. 19.
4. *Hille J., Prochazka M., Felte L. et al.* // Ibid. 1984. V. 283. P. 77.
5. *Белякова Л.Д., Киселев А.В., Ковалева Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 1. С. 177.
6. *Corcia A.D., Liberti A., Samperi R.* // J. Chromatogr. Sci. 1974. V. 12. P. 710.
7. *Eltekov Yu.A., Khopina V.V., Kiselev A.V., Kovaleva N.V.* // J. Colloid and Interface Sci. 1974. V. 47. № 3. P. 795.
8. *Nikitin Yu.S., Viryasov M.B.* // Chromatographia. 1986. V. 21. № 12. P. 681.
9. *Гаркавенко Л.Г., Киселев А.В., Никитин Ю.С., Топчиева И.Н.* // Коллоидн. журн. 1986. Т. 48. № 3. С. 534.
10. *Gutman V.* // Coord. Chem. Rev. 1991. V. 18. P. 225.
11. *Barrer R.M.* // J. Colloid and Interface Sci. 1966. V. 21. P. 415.
12. *Donnet J.B., Park S.J.* // Carbon. 1991. V. 2. № 7. P. 955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 502–505

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544

СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛБЕНЗОАТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

© 2000 г. Л. А. Онучак*, В. П. Гарькин*, И. М. Муханова*, Е. П. Соколова**

** Самарский государственный университет*

*** Санкт-Петербургский государственный университет*

Поступила в редакцию 09.02.99 г.

Экспериментально изучены сорбционные свойства (в том числе *мета–пара*-селективность (α) к разделению изомерных ксилолов) смешанной жидкокристаллической (ЖК) неподвижной фазы на основе слабополярного 4-*н*-октилоксифенил-4'-*н*-пентилоксибензоата (I) и сильнополярного 4-нитрофенил-4'-*н*-октилоксибензоата (II). Эквимолярная смесь I и II, образующая индуцированную смектическую А-фазу, обладает повышенными значениями α (по сравнению с индивидуальными составляющими смеси). Температурная и концентрационная зависимости структурной селективности в разных фазах ЖК-сорбента обсуждены на основе представлений о характере смешанных межмолекулярных взаимодействий в тройной системе и соответствующих бинарных подсистемах.

Применение жидкокристаллических (ЖК) неподвижных фаз в газожидкостной хроматографии связано с их повышенной селективностью к разделению структурных изомеров органических соединений [1]. Установлено, что эвтектические смеси нематических ЖК обладают более высокой *мета–пара*-селективностью к разделению изомеров ксилола [2], чем исходные ЖК. Селективность более сложных бинарных систем ЖК, проявляющих не только нематические, но и смектические фазы, практически не исследована.

Цель данной работы – изучение сорбционных свойств (в том числе и *мета–пара*-селективности к разделению изомерных ксилолов) фениловых ЖК-эфиров 4-*н*-алкилоксибензойной кислоты – слабополярного 4-*н*-октилоксифенил-4'-*н*-пентилоксибензоата $C_5H_{11}O–C_6H_4–COO–C_6H_4–OC_8H_{17}$ (I) и 4-нитрофенил-4'-*н*-октилоксибензоата $C_8H_{17}O–C_6H_4–COO–C_6H_4–NO_2$(II) с сильнополярной концевой нитрогруппой, а также смесей этих ЖК различного состава и типа мезофазы.

Физико-химические свойства соединений (I) и (II), синтезированных в Университете им. Мартина Лютера (Галле, Германия), представлены в таблице. Слабополярный компонент II образует мезофазу нематического типа. В I имеется еще одна мезоморфная модификация – смектическая А-фаза. Ее появлению способствует усиление латерального притяжения между молекулами, приводящее к антипараллельному перекрытию частей ароматического остова молекул I. Это обусловлено сильно выраженной асимметрией распределения электронной плотности при появлении нитрогруппы в качестве терминального заместителя [3, 4].

Фазовая диаграмма состояния системы I–II, полученная в [5] методом поляризационной микроскопии, показана на рис. 1. Смешение компонентов способствует расширению температурного интервала существования смектической А-фазы, который максимален (50.6–102.6°C) при эквимолярном соотношении компонентов. Росту термостабильности этой фазы способствует сопряжение концевых фрагментов разнородных молекул, имеющих акцепторные (нитрогруппа) и донорные (алкоксигруппа) свойства [6]. Возможность донорно-акцепторных взаимодействий в исследуемой системе косвенным образом подтверждается экзотермическими эффектами при образовании смешанных фаз [5, 7]. Следует, однако, отметить, что смешанный комплекс I–II, согласно данным метода упругого рассеяния нейтронов [8], в смектической А-фазе плохо различим как самостоятельная структурная единица.

Физико-химические характеристики жидких кристаллов [7]

ЖК	*M*	$t_{C–N}$, °C	$t_{C–S}$, °C	$t_{S–N}$, °C	$t_{N–I}$, °C	μ, D	$\Delta H_{N–I}$, Дж/моль
I	412.57	51.0	–	–	81.5	2.8	480
II	371.43	–	49.2	62.5	68.2	6.7	1220

Этот факт может быть объяснен сильно выраженной непланарностью комплекса, что обусловлено неплоским строением как нитрогруппы, так и мостикового карбоксильного фрагмента.

Для исследования данной мезоморфной системы нами были приготовлены пять хроматографических колонок. В двух из них в качестве неподвижной фазы использовали индивидуальные ЖК, в трех других – смеси I и II в мольных соотношениях 9 : 1, 1 : 1 и 1 : 9. В качестве твердого носителя использовали отмытый кислотой хроматон N зернением 0.125–0.16 мм. Масса неподвижной жидкой фазы составляла 15% по отношению к массе твердого носителя. Газохроматографический эксперимент проводили на хроматографе ЛХМ 80-МД с пламенно-ионизационным детектором на насадочных колонках длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм в интервале температур 49–116°C, что соответствует различным фазовым состояниям сорбента. Эксперимент проводили при малых скоростях газа-носителя (не более 25 мл/мин), с объемами жидких проб сорбатов не более 0.2 мкл. Для сорбатов различного строения (*н*-гексан, *н*-гептан, тетрахлорметан, бензол, *м*-ксилол, *п*-ксилол) определяли удельный удерживаемый объем $V_g^T = V_N/W_s$, (V_N – чистый объем удерживания; W_s – масса неподвижной жидкой фазы в колонке), удерживание сорбата относительно *н*-гексана $r = t'_{R,c}/t'_{R,г}$ и *мета–пара*-селективность к разделению изомерных ксилолов $\alpha = t'_{R,пара}/t'_{R,мета}$ (t'_R – приведенное время удерживания).

На рис. 2а представлены зависимости удельного удерживаемого объема V_g^T от состава неподвижной ЖК-фазы при 59°C. Для всех сорбатов эти зависимости имеют минимум при эквимолярном соотношении компонентов, что косвенно указывает на образование комплекса состава 1 : 1 между смешиваемыми ЖК. Концентрационные зависимости относительного удерживания (r) *п*-ксилола, бензола и тетрахлорметана при той же температуре показаны на рис. 2б. При интерпретации этих свойств необходимо принимать во внимание следующие факторы. С одной стороны, в системах с тетрахлорметаном возможны слабые специфические взаимодействия, поскольку атом галогена за счет вакантных 3*d*-орбиталей может служить акцептором по отношению к π-электронам ароматических фрагментов молекул ЖК [9]. Эти взаимодействия могут частично компенсировать вклад от стерически "невыгодных" конфигураций, возникающих при внедрении квазисферических молекул тетрахлорметана в среду ЖК-растворителя. С другой стороны, наблюдаемые во всей области составов ЖК-растворителя более высокие значения r бензола по сравнению с тетрахлорметаном, скорее всего,

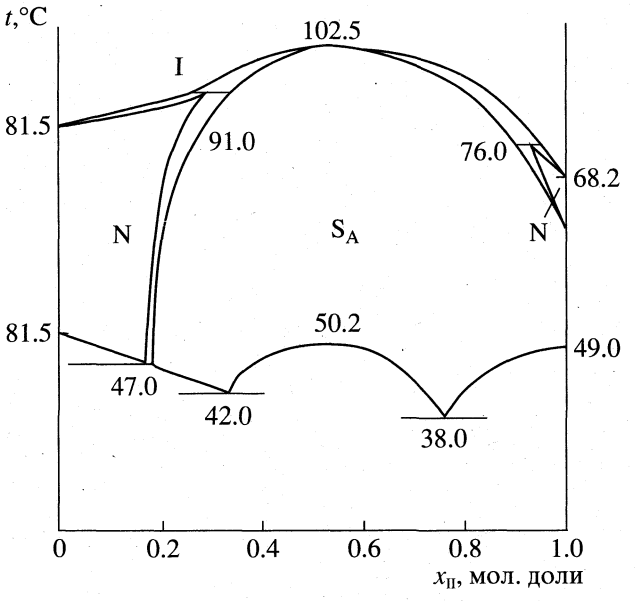


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы системы I и II.

объясняются различием форм этих молекул (хотя их объемы близки и составляют соответственно 0.082 и 0.080 нм^3 [10]). Увеличение r в системах, содержащих *п*-ксилол, может быть связано с усилением роли смешанных дисперсионных взаимодействий благодаря возрастанию поляризуемости молекулы за счет метильных групп.

Концентрационная и температурная зависимости *мета–пара*-селективности имеют сложный характер (рис. 3 и 4). При 59 и 61°C заметной особенностью первой зависимости является уменьшение значений α сорбента при добавлении 10 мол. % II по сравнению с чистым ЖК I. Однако при температуре 75°C с увеличением концентрации II в системе наблюдается рост селективности, достигающий максимума при эквимолярном соотношении компонентов. Эквимолярная смесь I–II, представляющая собой смектическую А фазу, обладает более высокой, по сравнению с чистым ЖК II, селективностью практически во всем исследованном интервале температур (рис. 4). Сопоставляя сорбционные свойства этой смеси и чистого ЖК I, можно видеть, что значения α смеси заметно выше при $t > 70$°C. Значительное уменьшение селективности системы эквимолярного состава наблюдается при переходе ее в изотропную фазу.

При интерпретации температурных и концентрационных зависимостей α ЖК-сорбента, который может находиться в разных фазовых состояниях, необходимо учитывать многие молекулярные характеристики, в том числе данные о структуре и устойчивости смешанного донорно-акцепторного комплекса. Статистико-термодинамический анализ роли отдельных составляю-

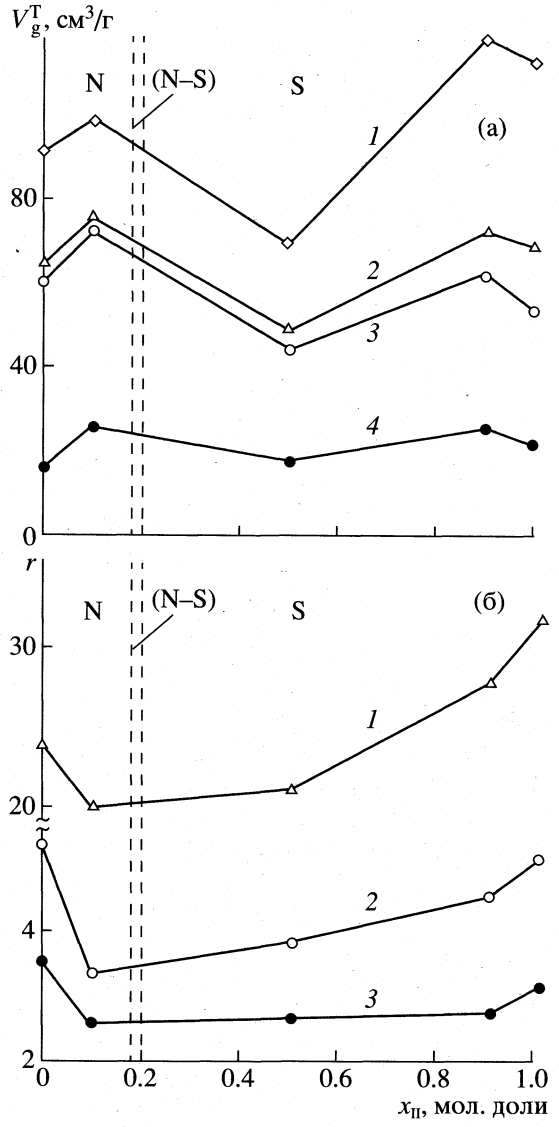


Рис. 2. Зависимости удельного удерживаемого объема сорбатов V_g^T (а) и относительного удерживания r (б) от состава неподвижной ЖК-фазы I–II при 59°C; а: *1* – бензол, *2* – тетрахлорметан, *3* – *н*-гептан, *4* – *н*-гексан; б: *1* – *п*-ксилол, *2* – бензол, *3* – тетрахлорметан.

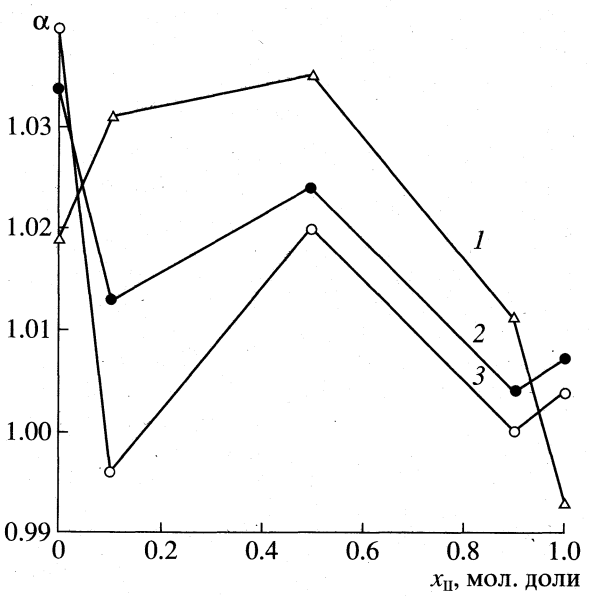


Рис. 3. Зависимости *мета–пара*-селективности α от состава системы I–II при 75 (*1*), 61 (*2*) и 59°C (*3*).

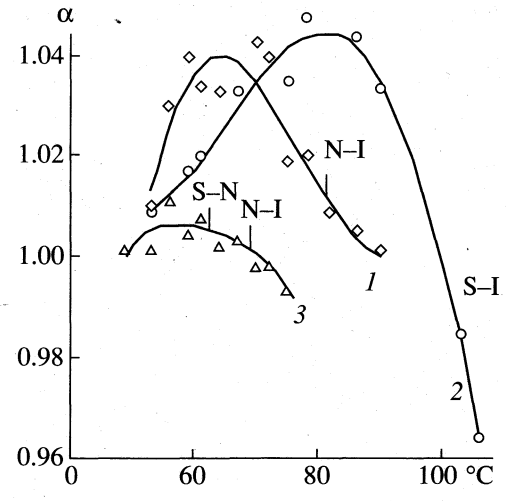


Рис. 4. Температурные зависимости *мета–пара*-селективности α к разделению изомеров ксилола для неподвижных ЖК-фаз: *1* – I, *2* – смешанная неподвижная фаза I–II (1 : 1), *3* – II.

щих межмолекулярного взаимодействия – стерических и ван-дер-ваальсовых – в механизме удерживания неподвижных ЖК-фаз проведен пока лишь для ряда однокомпонентных систем [11–13]. В указанных работах рассматривается коэффициент увеличения селективности $S_{m/p} = \gamma_m^\infty/\gamma_p^\infty$ (γ_i^∞ – коэффициент активности сорбата *м*- и *п*-ксилола при бесконечном разбавлении), который и определяет величину структурной селективности $\alpha = \gamma_m^\infty f_m^0/\gamma_p^\infty f_p^0$, так как отношение фугитивностей f_m^0/f_p^0 чистых сорбатов близко к единице [1, 14].

Что касается исследуемых систем, то некоторые особенности поведения α можно объяснить на основе качественных представлений о вкладе в коэффициент $S_{m/p}$ разных составляющих смешанных межмолекулярных взаимодействий. Так, одной из причин низких значений α для нематической смеси состава 90 мол. % I (рис. 3) при 59 и 61°C может быть появление рыхлых структурных образований из разнородных молекул ЖК. Такие комплексы приведут к уменьшению плотности системы и, в свою очередь, к изменению характера продольных корреляций между структурными единицами ЖК-сорбента и изомерами

ксилола в смеси и в чистом ЖК I. Действительно, в менее плотной среде смешанного ЖК корреляции продольных осей молекул немезогена и ЖК ослабевают, причем этот эффект в случае *п*-ксилола, вероятно, более значителен, чем в случае *м*-ксилола. Как следствие, уменьшение энтропии поступательного движения молекул *п*-ксилола станет более заметным, что приведет к сближению значений γ^{∞} обоих ксилолов и уменьшению α. Кроме того, если устойчивость смешанного ЖК-комплекса невелика, то данный эффект может заметно ослабляться при повышении температуры. Этим могут быть объяснены понижение α при повышении температуры от 59 до 61°С и инверсия эффекта при 75°С.

Рассматривая данные о селективности смектической А-фазы, можно сделать ряд предположений о соотношении энтропийного и энергетического вкладов в значения коэффициента $S_{m/p}$ при разных составах ЖК-растворителя. Если при эквимолярном составе плотность и ориентационная упорядоченность смектической А-фазы выше чем нематической смеси, то вклад от усиления продольных корреляций молекул *п*-ксилола со структурными единицами ЖК-растворителя станет более заметным, чем для *м*-ксилола. Таким образом, величина α в смектической А-фазе эквимолярного состава возрастет за счет того, что энтропийный вклад в значение γ^{∞} *п*-ксилола увеличится больше, чем в γ^{∞} *м*-ксилола. Падение селективности при возрастании содержания II может быть связано с ростом вклада диполь-дипольных взаимодействий между полярной нитрогруппой II и молекулой *м*-ксилола, что обусловливает уменьшение значений γ^{∞} *мета*-изомера. Именно взаимодействия этого типа, приводящие к повышению удерживания *мета*-изомера по сравнению с *пара*-изомером, могут быть причиной низкой селективности этого ЖК по сравнению с чистым слабополярным ЖК I. Дополнительной причиной повышения селективности эквимолярной смеси по сравнению с чистым ЖК II может быть то, что парные взаимодействия разнородных молекул ЖК экранируют концевую нитрогруппу молекулы II, ослабляя тем самым взаимодействие постоянных диполей молекул *м*-ксилола и компонентов ЖК-смеси.

Таким образом, изучение смесей ЖК методом газовой хроматографии перспективно как для целей практического изомерспецифического анализа, так и для развития представлений о роли различных составляющих межмолекулярных взаимодействий в образовании смешанных мезоморфных фаз различной симметрии.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы "Интеграция" (код проекта К0357), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 96-03-32903 и № 96-15-97399).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 5. С. 943.
2. *Вигдергауз М.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 1. С. 7.
3. *Gray G.W.* // Liquid Crystals and Plastic Crystals. 1974. V. 50. № 4. P. 103.
4. *Tsvetkov V.N., Rjumtsev E.I., Kovshik A.P.* // Forsch. Ueber Fluessige Kristalle. 1978. B. 21. S. 56.
5. *Ernst S., Churjusova T.G., Sokolova E.P. et al.* // Cryst. Res. Technol. 1994. V. 29. № 2. P. 297.
6. *De Jeu W.H., Longa L., Demus D.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 94. № 11. P. 6410.
7. *Соколова Е.П., Чурюсова Т.Г.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 893.
8. *Dambrowsky R., Janik J.A., Janik J.M. et al.* // Liq. Crystals. 1988. V. 3. P. 443.
9. *Эндрюс Л., Кифер Р.* Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1987. С. 297.
10. *Bondy P.S.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
11. *Martire D.E.* // J. Ghromatogr. 1987. V. 406. № 1. P. 27.
12. *Yan C., Martire D.E.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 8. P. 3489.
13. *Соколова Е.П., Власов А.Ю., Козак П.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 521.
14. Handbuch der Gaschromatographie / Ed. by E. Leibnitz, H.-G. Struppe. Leipzig: Acad. Verlagges. Geest und Portig K.-G., 1984.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 506–510

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2000 г. Э. А. Чувелева, О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, И. Б. Башлыкова

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 03.11.98 г.

Обобщены результаты работ авторов по разделению редкоземельных и трансплутониевых элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии в квазистационарных условиях при неустановившемся режиме параллельного переноса границ зон разделяемых элементов.

Метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии широко используется для разделения и выделения близких по свойствам веществ с высокой химической и радиохимической чистотой. Как правило, подобные хроматографические системы являются многокомпонентными (удерживающий ион, разделяемые элементы, разделяющий ион, ион-вытеснитель, а также сорбирующиеся ионы комплексонов). В многокомпонентных системах процессы разделения, формирование стационарных фронтов происходят неодновременно [1]. Это может приводить к появлению на сорбенте нескольких хроматографических зон разделяемых, разделяющих, вытесняемых элементов, отличающихся концентрацией самих элементов в обеих фазах, ионов водорода, вытеснителя, комплексона. Возможны также случаи, когда сродство компонентов к смоле может быть различным в каждой из двух зон. В конечном итоге на эффективность разделения может влиять характер формирования зон удерживающего иона, разделяемых и разделяющих ионов, комплексона, иона-вытеснителя.

В настоящей статье обобщены результаты работ авторов по разделению редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых (ТПЭ) элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии, происходящему в квазистационарных условиях при неустановившемся режиме параллельного переноса границ зон разделяемых элементов.

При проведении экспериментов по разделению значительных количеств РЗЭ методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии в условиях, когда степень заполнения сорбента составляет более 50%, было обнаружено двухзонное вымывание раствором диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПК) неодима и празеодима [2], каждая из зон которых характеризовалась своим значением pH, концентрацией металла в растворе и сорбенте, различными коэффициентами разделения с европием (табл. 1)

Как следует из табл. 1, концентрации РЗЭ, ионов водорода в растворе и сорбенте, коэффициенты разделения α_{Pr}^{Eu} различны в разных зонах. Европий был использован в качестве одного из РЗЭ при определении коэффициентов разделения для разных зон празеодима. Было также отмечено, что наличие и протяженность двух зон вымывания одного и того же элемента зависят от числа полос разделения (ν). В предельном случае (при увеличении ν), когда осуществляется режим параллельного переноса фронтов разделяемых элементов, двухзонное вымывание элементов отсутствует.

При изучении условий разделения кюрия и америция [3] было установлено, что полное разделение кюрия и америция при элюировании раствором нитрилотриуксусной кислоты (НТК) в присутствии разделяющего иона кадмия (рис. 1) происходит в неустановившихся условиях при несформированном режиме параллельного переноса границ зон разделяемых элементов. При этом было обнаружено, что число полос разделения (ν), определяющее время контакта элементов с разделительной системой [2, 3], оказывает существенное влияние на протекание процесса и явля-

Таблица 1. Параметры вымывания неодима и празеодима 0.05 моль/л раствором ДТПК на КУ-2 в Ni-форме

Зона	pH	[Nd], мг/мл	$[\overline{Nd}]$, мг/мл смолы	pH	[Pr], мг/мл	α_{Pr}^{Eu}
A	2.45	4.0	35	2.45	8.4	14.5
B	2.20	5.4	76	2.30	10.0	10.9

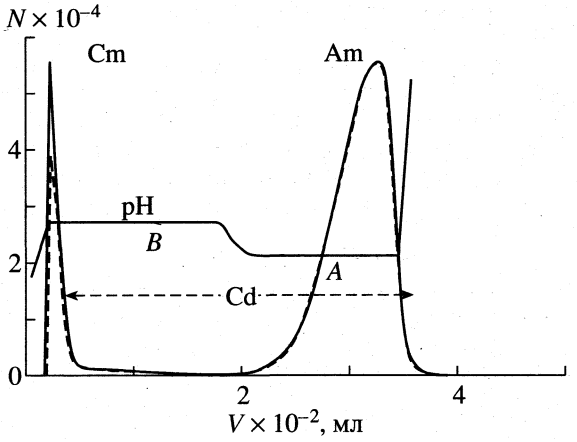


Рис. 1. Кривые разделения Cm и Am раствором НТК (10 г/л) в присутствии кадмия при ν = 5.0, N – число γ-импульсов.

ется основным параметром, регулирующим взаимное положение разделяемых элементов при выбранных условиях элюирования. На рис. 2 показано положение зоны Am по отношению к зоне кадмия с изменением ν от 5 до 13. При ν > 5 америций начинает накапливаться в полосе кюрия, и при ν = 6 наблюдаются два пика америция по обеим границам полосы кадмия. При ν = 13 весь америций концентрируется на переднем фронте полосы кадмия (равновесное состояние). Такое поведение америция связано с двухзонным вымыванием полосы кадмия, что соответствует несформированному режиму вымывания.

Полученные результаты можно объяснить, рассмотрев изотерму ионного обмена разделяющего иона кадмия и иона-вытеснителя аммония. Эта изотерма имеет S-образный вид (рис. 3). Точка A на изотерме соответствует начальной стадии элюирования. Графически она определяется проведением касательной линии к нижней полуволне изотермы. После начала элюирования, согласно теории вытеснительного метода, ион-вытеснитель не создает вытесняющего фронта, а начинает проникать в зону кадмия, и состояние системы будет описываться точкой, скользящей по кривой A–B.

Таким образом, в какой-то момент времени (произвольная точка на кривой A–B) в полосе, занимаемой кадмием, будут присутствовать две зоны: зона A с концентрацией кадмия $[Cd]_1$ и аммония $[NH_4^+]_1$ и зона B с концентрациями $[Cd]_2$ и $[NH_4^+]_2$. Зона B по своему составу, значению pH и скорости перемещения передней границы соответствует стационарному (сформированному) режиму параллельного переноса фронтов, зона A – несформированному режиму, т.е. чем ближе система к стационарному режиму, тем меньше длина зоны A. В предельном случае, когда осуществляется режим параллельного переноса границ зон разделяемых элементов, остается одна зона B (рис. 2г).

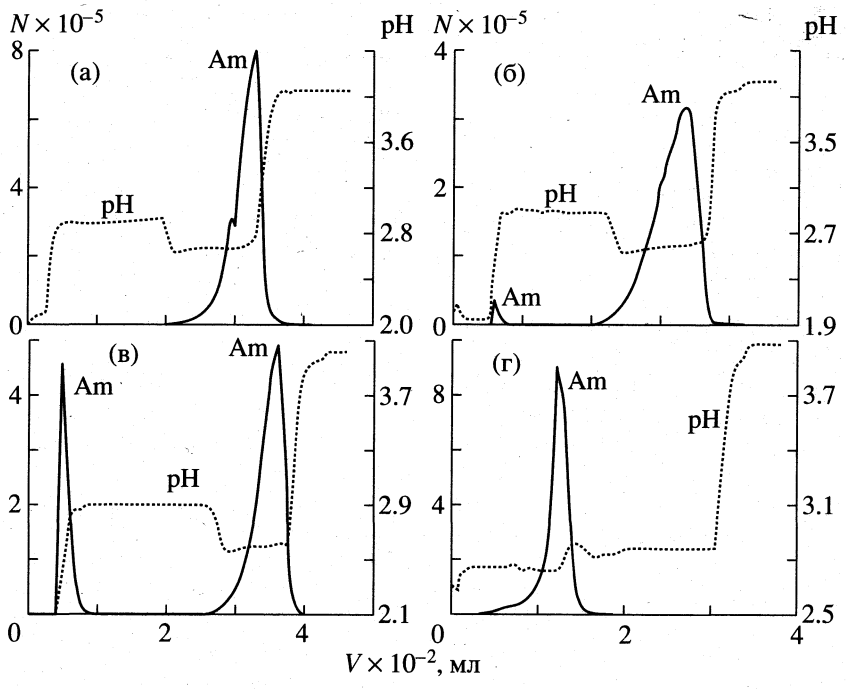


Рис. 2. Положение зоны америция по отношению к зоне кадмия при элюировании НТК (10 г/л) и изменении числа полос для разделения; ν = 4.9 (а), 5.0 (б), 6.0 (в) и 13 (г).

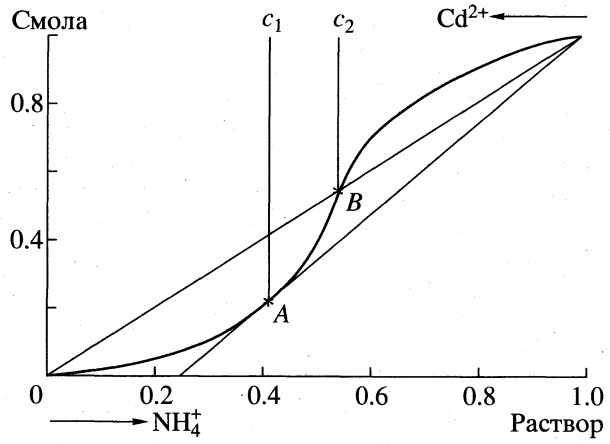


Рис. 3. Вид изотермы обмена ионов кадмия и аммония на ионообменной смоле с учетом комплексообразования в растворе.

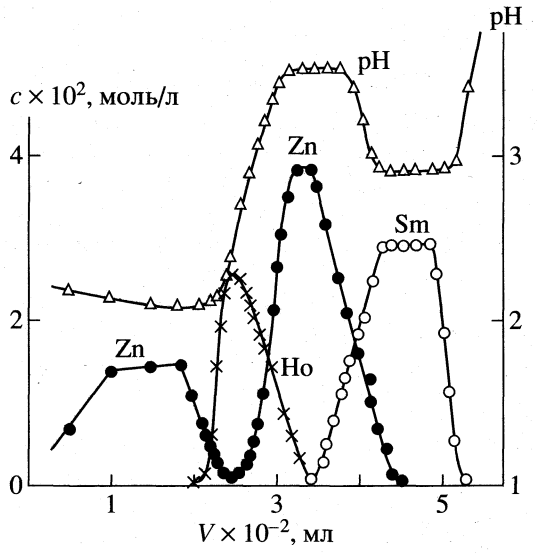


Рис. 4. Разделение гольмия и самария в присутствии цинка на КУ-2 в Н-форме раствором 0.025 моль/л ДТПК, содержащим 0.0155 моль/л лимонной кислоты, $\nu = 2$.

Таким образом, полосы разделения кадмия характеризуются различными концентрациями кадмия и аммония, а также различными значениями pH. Поэтому можно полагать, что поведение кюрия и америция по отношению к этим зонам также будет различно, что подтверждается данными табл. 2. Из табл. 2 видно, что коэффициенты разделения (α) америция и кадмия для двух зон кадмия равны соответственно 1.59 и 0.81. Коэффициент разделения, равный единице, соответствует отсутствию разделения компонентов, а при переходе α через единицу происходит инверсия их вымывания. Из табл. 2 следует также, что значение α_{Cd}^{Cm} для зоны *B* (сформированной) выше, чем в несформированной зоне *A* (2.27 и 1.12 соответственно). Наблюдаются также различия в концентрациях ионов водорода (pH 2.5 и 2.85 в зонах *A* и *B* соответственно) и кадмия в равновесном растворе $[Cd]_p$ и смоле $[\overline{Cd}]$, причем концентрация кадмия в равновесном растворе и смоле в сформированной зоне *B* ниже, чем в несформированной зоне *A*. Отмечено значительное возрастание кажущегося коэффициента разделения кюрия и америция $\alpha_{Am_A}^{Cm_B} = 2.79$ вместо $\alpha_{Am}^{Cm} = 1.38$ и 1.43 для зон *A* и *B* соответственно.

Таблица 2. Параметры вымывания кадмия и значения коэффициентов разделения Cm, Am–Cd

Зона	pH	$[Cd]_p$, мг/мл	$[\overline{Cd}]$, мг/мл	α_{Cd}^{Cm}	α_{Cd}^{Am}	α_{Am}^{Cm}
A	2.5	4.61	86.1	1.12	0.81	1.38
B	2.85	2.62	42	2.27	1.59	1.43

Исходя из полученных коэффициентов разделения, процесс разделения кюрия и америция с разделяющим ионом кадмия можно представить следующим образом. После начала элюирования кадмий начинает опережать как америций, так и кюрий. Америций сразу сдвигается на заднюю границу полосы кадмия, так как $\alpha_{Cd}^{Am} = 0.81$ в зоне *A*, где и остается до определенного момента ($\nu \le 5$) (рис. 2). По мере проникновения аммония в зону кадмия появляется, затем и расширяется зона *B*, в которой кадмий обладает более высоким коэффициентов разделения с кюрием ($\alpha_{Cd}^{Cm} = 2.27$), и кюрий, проскакивая сквозь зону кадмия, накапливается в виде острого пика на передней границе полосы кадмия. Коэффициент разделения кадмия с америцием становится больше единицы ($\alpha_{Cd}^{Am} = 1.59$), зона *B* уже не удерживает америций, и он начинает проскакивать сквозь нее, накапливаясь в полосе кюрия (рис. 2в, $\nu = 6$), когда наблюдается два пика америция по обеим границам полосы кадмия. После исчезновения зоны *A* ($\nu = 13$) весь америций концентрируется на переднем фронте полосы кадмия.

Аналогичным образом можно объяснить и результаты по разделению неодима и празеодима, представленные в табл. 1. Рассмотрим изотерму ионного обмена празеодима на ион аммония. Эта изотерма также имеет S-образный вид (как на рис. 3), и состояние системы будет описываться точкой, скользящей по кривой *A–B*. Таким образом, в какой-то момент времени (произвольная точка на кривой *A–B*) в полосе, занимаемой празеодимом, будут присутствовать две зоны: зона *A* с концентрацией празеодима $[Pr]_A$ и квазиравновесным значением pH_A и зона *B* – с концентрацией

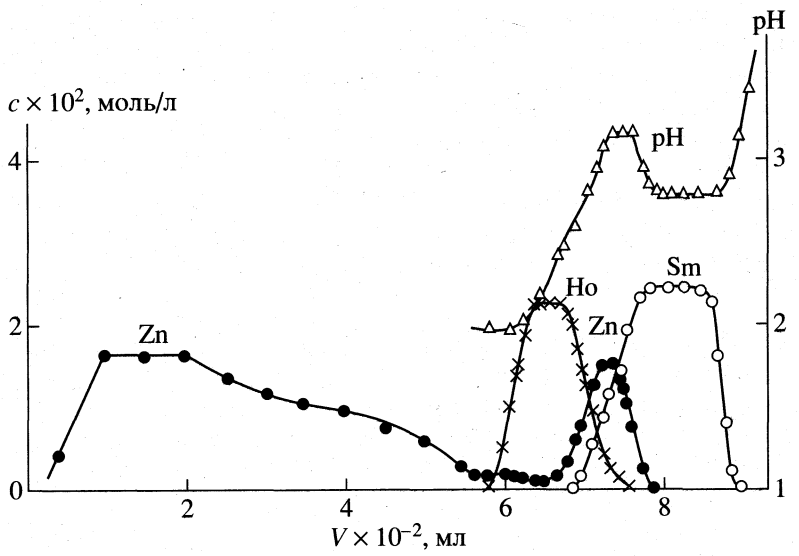


Рис. 5. Кривые элюирования гольмия и самария в присутствии цинка на КУ-2 в Н-форме раствором 0.025 моль/л ДТПК, содержащим 0.0155 моль/л лимонной кислоты, ν = 6.5.

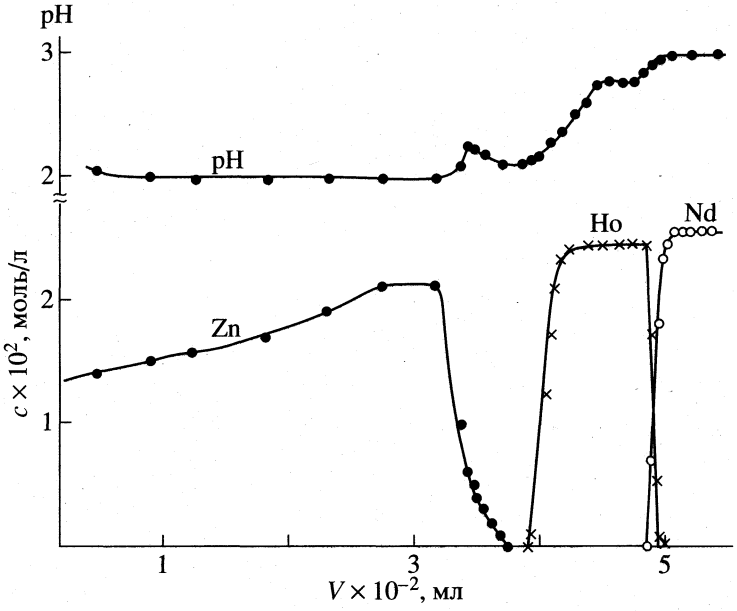


Рис. 6. Кривые элюирования гольмия и неодима раствором ДТПК (0.025 моль/л), содержащим 0.0155 моль/л лимонной кислоты, с введением цинка на КУ-2 в Н-форме в присутствии 5.1 г ДТПК в исходном растворе.

празеодима $[Pr]_B$ и равновесным значением pH_B. Как было установлено, коэффициенты разделения α_{Pr}^{Eu} для празеодима, вымываемого в сформированной зоне *B*, ниже, чем для празеодима, вымываемого в несформированной зоне *A* (табл. 1).

В работах [4, 5] нами было показано, что при разделении РЗЭ в присутствии цинка элюированием ДТПК на КУ-2 в Н-форме, цинк вымывается двумя зонами. Это объясняется тем, что при использовании смолы в водородной форме ДТПК при элюировании образует на катионите отдельную полосу, длина которой зависит от числа полос разделения (ν), длины колонки, количества пропущенного элюента. При относительно небольшом числе полос разделения (ν < 2), пока еще не завершается формирование зоны сорбированного комплексона, поведение цинка определяется S-образной изотермой обмена цинка с ионом-вытеснителем (аммонием), и цинк в большей степени будет накапливаться между зонами гольмия и самария (рис. 4). С ростом числа полос разделения (ν > 2) при одном и том же количестве

цинка по мере формирования зоны сорбированного комплексона поведение цинка определяется уже S-образной изотермой обмена цинк–комплексон, и большая часть цинка будет проникать в зону сорбированной ДТПК (рис. 5). При формировании полосы ДТПК и сорбции на смоле ее большого количества весь цинк вымывается перед зоной сорбированного комплексона, которая в этом случае является разделяющей между цинком и гольмием (рис. 6).

Таким образом, разделение элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии в условиях, отличных от режима параллельного переноса границ зон разделяемых элементов, имеет такие особенности, которые нельзя не учитывать; они могут иметь как положительное, так и отрицательное влияние на процесс разделения элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гелис В.М., Маслова Г.Б., Назаров П.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 1. С. 38.
2. *Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Пешков А.С.* // Там же. 1992. Т. 66. № 11. С. 3127.
3. *Чувелева Э.А., Пешков А.С., Харитонов О.В., Фирсова Л.А.* // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 5. С. 439.
4. *Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Фирсова Л.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 7. С. 1318.
5. *Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А.* // Там же. 1995. Т. 69. № 7. С. 1322.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 511–513

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ОЦЕНКА НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ АДСОРБЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАГЕЛЯ МЕТОДОМ ВЭЖХ

© 2000 г. С. Н. Сычев*, К. С. Сычев*, С. Н. Ланин**

* *Орловский государственный технический университет*

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

Поступила в редакцию 03.12.98 г.

Изучено хроматографическое поведение замещенных бензойных кислот на адсорбционно-модифицированном пропионовой кислотой гидроксилированном силикагеле при элюировании бинарными подвижными фазами *н*-гексан–пропионовая кислота (содержание кислоты в подвижной фазе варьировали от 1 до 10 об. %). Из хроматографических данных рассчитаны дипольные моменты ряда замещенных бензойных кислот. Показана возможность оценки напряженности электростатического поля поверхности сорбента по хроматографическим параметрам удерживания сорбатов, имеющих дипольный момент.

Разработка полуэмпирических моделей адсорбции является одной из важных задач физической химии, позволяющей понять механизм удерживания в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), а также использовать положения этих моделей для оценки свойств компонентов хроматографической системы: сорбатов, стационарной фазы (сорбента) и компонентов подвижной фазы.

Цель данной работы – оценка одного из параметров электростатической модели адсорбции (и свойства одного из компонентов хроматографической системы) – напряженности электростатического поля поверхности адсорбционно-модифицированного пропионовой кислотой силикагеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические эксперименты проводили на жидкостном хроматографе, состоящем из поршневого насоса фирмы "Milton Roy", спектрофотометрического детектора хроматографа "Милихром", стальной колонки (200 × 4 мм), заполненной силикагелем силасорб-600 (средний размер частиц 10 мкм). В качестве подвижной фазы использовали бинарные растворы *н*-гексан–пропионовая кислота в следующих соотношениях (в объемных частях): 100 : 1; 100 : 3; 100 : 5; 100 : 7; 100 : 10. Объемная скорость подвижной фазы составляла 1.5 мл/мин.

В качестве адсорбатов использовали растворы (в подвижной фазе) ароматических кислот: бензойной, *орто*-, *мета*- и *пара*-толуиловой, хлор-, бром-, метокси- и нитробензойных кислот. Для измерения мертвого объема V_0 в качестве практически несорбируемого вещества использовали бензол (V_0 = 1.8 мл).

Измеренные параметры удерживания замещенных бензойных кислот использовали для расчета значений k'_0 – коэффициента емкости сорбата при элюировании чистым гексаном (табл. 1) по уравнению [1]

$$1/k' = 1/k'_0 + Bc, \qquad (1)$$

где k' – коэффициент емкости сорбата, c – концентрация полярной добавки (пропионовой кислоты) в подвижной фазе, B – коэффициент.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционное модифицирование поверхности гидроксилированного силикагеля проводили путем пропускания через хроматографическую

Таблица 1. Расчетные значения коэффициентов емкости сорбатов (замещенных бензойных кислот) при элюировании чистым гексаном (k'_0)

Заместитель	Положение заместителя в бензольном кольце		
	орто-	*мета-*	*пара-*
H	6.42	6.42	6.42
CH_3	5.56	5.73	5.73
Cl	20.06	10.79	9.08
Br	21.45	10.33	9.42
OCH_3	1833	20.96	16.33
NO_2	2778	222.2	113.3

Таблица 2. Дипольные моменты (I – справочные, II – рассчитанные) замещенных бензойных кислот (μ, D)

Заместитель	Положение заместителя в бензольном кольце					
	орто-		*мета-*		*пара-*	
	I	II	I	II	I	II
H	1.78	1.80	1.78	1.80	1.78	1.80
CH_3	–	1.71	–	1.73	–	1.73
Cl	2.43	2.51	2.20	2.12	2.00	2.01
Br	2.50	2.55	2.15	2.09	2.08	2.04
OCH_3	–	5.31	–	2.53	2.37	2.38
NO_2	–	5.57	4.02	4.00	–	3.58

колонку раствора пропионовой кислоты в *н*-гексане до установления в колонке динамического равновесия, момент наступления которого определяли по воспроизводимости удерживаемых объемов выбранных сорбатов. После установления в колонке динамического равновесия на поверхности сорбента образовывался тонкий адсорбционный слой полярного компонента (димеров пропионовой кислоты) подвижной фазы, за счет взаимодействия с которым и происходило удерживание выбранных ароматических кислот.

Взаимодействие молекул замещенных бензойных кислот (сорбатов) с адсорбционно-модифицированной поверхностью гидроксилированного силикагеля (в данном случае нормально-фазового варианта ВЭЖХ) можно описать моделью, рассмотренной в работе [1]. Эти взаимодействия имеют преимущественно электростатический характер, что подтверждается полученными эмпирическими зависимостями между хроматографическими параметрами удерживания (величинами $\lg k'_0$ и $\lg V'_{R,0}$) и дипольными моментами μ сорбатов, имеющими вид

$$\mu = (1.43 \pm 0.078)\lg k'_0 + (0.64 \pm 0.096), \quad (R_{xy} = 0.9974), \qquad (2)$$

где μ – дипольный момент замещенной бензойной кислоты; k'_0 – коэффициент емкости замещенной безойной кислоты при элюировании чистым гексаном, рассчитанный из величин исправленного объема удерживания $V'_{R,0}$. Рассчитанные по уравнению (2) значения дипольных моментов замещенных бензойных кислот близки к их справочным [2] значениям (табл. 2).

Известно [3], что энергия адсорбции и коэффициент емкости сорбата k находятся в соотношении

$$W_{адс} = -2.3RT\lg(\Phi k'), \qquad (3)$$

где $W_{адс}$ – энергия адсорбции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, K; Ф – фазовое отношение – отношение объема стационарной фазы к объему подвижной фазы.

С другой стороны, простейшей моделью, позволяющей оценить напряженность электростатического поля, является взаимодействие диполя с однородным электростатическим полем [4]. Энергия такого взаимодействия определяется по формуле

$$W = -\mu E\cos(\alpha), \qquad (4)$$

где W – энергия взаимодействия диполя с однородным электростатическим полем; μ – дипольный момент диполя; E – напряженность электростатического поля; α – угол между направлением дипольного момента и направлением напряженности электростатического поля.

Мольная энергия взаимодействия диполя с однородным электростатическим полем равна

$$W_м = -\mu E N_A \cos\alpha, \qquad (5)$$

где $W_м$ – мольная энергия взаимодействия, N_A – постоянная Авогадро.

Высокое значение коэффициента корреляции R_{xy} для уравнения (2) позволило предположить, что для рассматриваемой хроматографической системы энергия адсорбции равна энергии взаимодействия диполя с однородным электростатическим полем при значениях $\cos\alpha$, близких к единице. Приравнивая уравнения (3) и (5) и принимая $\cos\alpha = 1$, получили

$$2.3RT\lg(\Phi k'_i) = \mu_i E N_A. \qquad (6)$$

Пусть сорбат i с коэффициентом емкости k'_i имеет дипольный момент μ_i, а сорбат j с коэффициентом емкости k'_j имеет дипольный момент μ_j. В таком случае можно записать

$$2.3RT\lg\Phi + 2.3RT\lg k'_i = \mu_i E N_A, \qquad (7)$$

$$2.3RT\lg\Phi + 2.3RT\lg k'_j = \mu_j E N_A. \qquad (8)$$

Решив систему уравнений (7) и (8) относительно E, получили

$$E = (2.3RT/N_A)[\lg(k'_i/k'_j)/(\mu_i - \mu_j)]. \quad (9)$$

Вследствие линейности зависимости дипольного момента замещенной бензойной кислоты μ от логарифма ее коэффициента емкости $\lg k'$ (R_{xy} = = 0.9974), множитель $\lg(k'_i/k'_j)/(\mu_i - \mu_j)$ практически одинаков для любых двух пар рассматриваемых замещенных бензойных кислот. Усредняя этот множитель по данным для n исследованных кислот, получили

$$E = \frac{2.3RT}{N_A}\frac{1}{n(n-1)}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}[\lg(k'_i/k'_j)/(\mu_i - \mu_j)]^{-1}, \quad (10)$$

$$i = 1\ldots n,\ j = 1\ldots n,\ j \neq i.$$

Отношение

$$\frac{1}{n(n-1)}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}[\lg(k'_i/k'_j)/(\mu_i - \mu_j)]^{-1}$$

равно коэффициенту 1.43 уравнения (2). Подставив также в уравнение (10) значения универсальной газовой постоянной R = 8.314 Дж/(моль K), постоянной Авогадро $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$ и T = 293.15 K, получили значение напряженности электростатического поля адсорбционно модифицированного силикагеля $E = 1.95 \times 10^9$ В/м или 1.95 В/нм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32690).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сычев С.Н., Аксенова Н.С., Криволапов С.С.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 59. № 8. С. 1996.
2. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 414 с.
3. Курс физической химии. Т. I / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1970. 592 с.
4. *Савельев И.В.* Курс физики. Т. II. М.: Наука, 1989. 128 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 514–520

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ УДЕРЖИВАНИЯ В ВЭЖХ

© 2000 г. С. Н. Ланин, Ю. С. Никитин, А. А. Пятыгин

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

Поступила в редакцию 03.12.98 г.

Рассмотрены закономерности удерживания незамещенных полифенилов и конденсированных полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ) в нормально-фазовом и обращенно-фазовом вариантах высокоэффективной жидкостной хроматографии с неполярной и полярными органическими и водно-органическими подвижными фазами на модифицированных пироуглеродом и октадецильными группами силикагелях. Исследовано влияние строения молекул сорбатов изученных классов ароматических углеводородов на их хроматографическое поведение и показано, что величина и селективность удерживания зависят не только от числа атомов углерода, но также и от их окружения и от характера связи между ароматическими кольцами в молекулах полифенилов и конденсированных ПАУ. Рассчитаны коэффициенты корреляционных уравнений "удерживание–структура", характеризующих межмолекулярные взаимодействия атомов углерода разных типов с подвижной и стационарной фазами хроматографической системы.

В современной химии и биологии изучение строения молекул и их межмолекулярных взаимодействий в конденсированных фазах и гетерогенных системах является весьма актуальной задачей. В частности, большой интерес представляют исследования процессов адсорбции полиароматических углеводородов (с одной стороны, являющихся удобным модельным рядом, с другой – биологически активными веществами) из неполярных и полярных растворителей на поверхности твердых тел с различной химией поверхности, обладающих разной адсорбционной активностью и селективностью. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) является одним из наиболее перспективных экспериментальных методов, позволяющих достаточно надежно и в мягких условиях проводить данные исследования.

В работах [1–4] исследованы закономерности хроматографического удерживания незамещенных и метилзамещенных полифенилов и конденсированных полиядерных ароматических углеводородов в нормально-фазовой (НФ) (на гидроксилированном силикагеле) и обращенно-фазовой (ОФ) (на октадецильной и фенильной фазах) ВЭЖХ.

Цель данной работы – изучение и сопоставление влияния строения молекул сорбатов на закономерности и селективность удерживания полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ) на силикагелях, модифицированных пироуглеродом (ПУ) и октадецильными группами (ОФ ВЭЖХ) и на гидроксилированном силикагеле (НФ ВЭЖХ) при элюировании органическими и водно-органическими подвижными фазами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические эксперименты проводили на жидкостных хроматографах "VARIAN 5060" (детектор – спектрофотометр UV-50), "Цвет-304" (УФ-детектор, $\lambda = 254$ нм) и "Милихром" (детектор – спектрофотометр). При работе на приборах "Цвет-304" и "Милихром" хроматографические колонки не термостатировали. Основную часть измерений хроматографических параметров удерживания выполняли на жидкостном хроматографе "VARIAN 5060", который благодаря своим высоким технологическим характеристикам: высокое постоянство скорости потока подвижной фазы (относительное отклонение от среднего времени удерживания сорбатов не превышает 1%) и высокая стабильность термостатирования хроматографических колонок (±0.5°C) – очень удобен для проведения физико-химических исследований.

В качестве адсорбентов использовали силикагели с гидроксилированной поверхностью (Si-10 MicroPak) и поверхностью, покрытой слоем пироуглерода (Si-500-ПУ), а также силикагель с привитыми к поверхности октадецильными группами (МСН-10 MicroPak). Характеристики использованных хроматографических колонок приведены в табл. 1.

В качестве компонентов моно- и бинарных подвижных фаз использовали следующие растворители: *н*-гексан ("ч"), хлороформ ("ч"), этанол ("ч").

В качестве адсорбатов использовали незамещенные полиароматические конденсированные углеводороды (ПАУ) и полифенильные углево-

Таблица 1. Характеристики использованных хроматографических колонок

Колонка	l, мм	$d_{вн}$, мм	$S_{уд}$, м^2/г	d, мкм	Модификатор		N
					тип	мас. %	
I	300	4	400	10	–	–	4800
II	300	4	400	10	ОГ	14	4000
III	250	2	38	10	ПУ	2.7	230

Примечание. Использованы следующие обозначения: I – Si-10 MicroPak, II – МСН-10 MicroPak, III – Si-500-ПУ; l – длина колонки, $d_{вн}$ – ее внутренний диаметр; $S_{уд}$ – удельная поверхность носителя, d – средний размер его частиц; модификатор ОГ – октадецильные группы (мономерный слой), ПУ – пироуглерод; N – эффективность по пирену (число теоретических тарелок на колонку). Для колонки III величина $S_{уд}$ = 38 м^2/г – это поверхность подложки (исходного силикагеля).

Таблица 2. Относительные (к нафталину) величины удерживания ароматических углеводородов ($\alpha = k_i'/k_н'$) при различном содержании модификатора в подвижной фазе (от 0 до 100 об. %)

N	Адсорбат	I					II	III	IV
		0	20	50	70	100	0	0	80
1	Нафталин	1	1	1	1	1	1	1	1
2	Дифенил	1.37	0.86	0.6	1.0	0.5	–	1.695	1.493
3	*о*-Терфенил	1.16	0.71	0.4	–	–	–	4.74	1.287
4	*м*-Терфенил	13.16	5.29	3.2	2.75	4.5	–	4.94	4.367
5	*п*-Терфенил	20.16	9.57	5.6	4.5	3.25	–	5.32	6.366
6	Фенантрен	77.26	28.43	25.4	18.3	15.5	1.896	2.15	2.718
7	Антрацен	–	32.43	31.6	21.75	16.25	1.757	2.01	3.404
8	Пирен	–	137.6	91.2	73.5	53	2.086	2.25	5.425
9	2-Фенилфенантрен	–	370.1	161.8	–	76.2	–	–	–
10	Трифенилен	–	–	216.2	166.2	104.5	3.414	4.72	6.366
11	Тетрафен	–	–	302.4	255	165	3.172	4.28	7.320
12	Хризен	–	–	–	–	128.5	3.276	4.36	7.390

Примечание. Адсорбенты обозначены: I – Si-500-ПУ (2.7 мас. % ПУ), II – Si-10 MicroPak, III – Силасорб-600 [5], IV – Silica-C18 [6]; подвижные фазы: для I – *н*-гексан + $CHCl_3$, для II и III – *н*-гексан, для IV – H_2O + CH_3CN; модификатор: для I – $CHCl_3$, для II и III – нет, для IV – CH_3CN.

дороды (ПФУ): бензол, нафталин, антрацен, фенантрен, пирен, тетрафен, трифенилен, дифенил, *о*-, *м*-, *п*-терфенил, 2-фенилфенантрен, хризен. Чистоту использованных адсорбатов проверяли масс-спектрометрически и по спектрам люминесценции.

В ОФ ВЭЖХ для определения мертвого объема использовали метанол, в НФ ВЭЖХ – четыреххлористый углерод.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведены значения относительных (к нафталину) величин удерживания ($\alpha = k_i'/k_н'$) исследованных ароматических углеводородов (АУ) на силикагеле, модифицированном пироуглеродом, при элюировании бинарной подвижной фазой *н*-гексан–хлороформ при разном содержании в ней модификатора – хлороформа. Там же для сравнения приведены значения для тех же АУ, полученные в режиме нормально-фазовой (система гидроксилированный силикагель–*н*-гексан) и обращенно-фазовой (система силикагель, модифицированный октадецильными группами, подвижная фаза вода–ацетонитрил) ВЭЖХ.

Полученные результаты показывают, что удерживание ПАУ на силикагеле, модифицированном пироуглеродом, происходит по механизму ОФ ВЭЖХ. Это хорошо проявляется в последовательности элюирования изомеров ПАУ. Как известно, в НФ ВЭЖХ фенантрен удерживается сильнее, чем антрацен, а трифенилен сильнее, чем тетрафен или хризен [7], т.е. более компактные молекулы ангулярно аннелированных ПАУ адсорбируются сильнее, чем менее компактные молекулы или молекулы линейно аннелированных ПАУ. В ОФ ВЭЖХ наблюдается противоположная последовательность элюирования изоме-

Таблица 3. Относительные (к нафталину) величины удерживания ароматических углеводородов ($\alpha = k'_i/k'_н$) на адсорбенте МСН-10 MicroPak при различных концентрациях этанола в воде (39°С)

Адсорбат	Содержание этанола в воде, об. %				
	96	86.4	76.8	67.2	57.6
Нафталин	1	1	1	1	1
Фенантрен	1.647	1.781	1.763	1.904	2.092
Антрацен	1.705	1.906	1.915	2.096	2.347
Пирен	2.412	2.531	2.508	2.769	3.128
Трифенилен	2.706	3.062	3.136	3.577	4.235
Хризен	2.824	3.219	3.390	3.990	4.857
Тетрафен	2.706	3.219	3.407	4.077	5.061

ров ПАУ. Из данных табл. 2 видно, что при всех исследованных составах слабополярной подвижной фазы (*н*-гексан–хлороформ) из колонки с сорбентом Si-500-ПУ антрацен элюируется после фенантрена, а тетрафен после трифенилена, т.е. в той же последовательности, что и в ОФ ВЭЖХ на Silica-C18. В то же время отмечается заметно более высокая селективность удерживания изомеров незамещенных ПАУ на сорбенте с пироуглеродным покрытием.

Так, например, для пары веществ тетрафен–трифенилен селективность удерживания $\alpha = k'_{\text{TePh}}/k'_{\text{TrPh}}$ (где k'_{TePh} и k'_{TrPh} – коэффициенты емкости тетрафена и трифенилена) равна 1.4 и 1.6 при содержании хлороформа в подвижной фазе 50 и 100 об. % соответственно. В то время как в ОФ ВЭЖХ в системе Silica-C18 (H_2O : CH_3CN = = 20 : 80 об. %) величина α составляет 1.15, а в НФ ВЭЖХ(гидроксилированный силикагель–*н*-гексан) значение $\alpha = 1.10$.

Особенно высокой селективностью удерживания адсорбент Si-500-ПУ обладает по отношению к ароматическим углеводородам класса полифенилов. Ранее уже отмечалась большая чувствительность адсорбентов, модифицированных пироуглеродом, к адсорбции и разделению на них изомерных соединений, отличающихся геометрическим строением [8, 9]. Из табл. 2 видно, что *о*-, *м*- и *п*-терфенилы с одинаковым числом атомов углерода в молекуле ($n_C = 18$), характеризующиеся неплоским расположением ароматических колец, элюируются *н*-гексаном значительно раньше, чем фенантрен ($n_C = 14$), при этом *о*-терфенил элюируется даже раньше, чем дифенил ($n_C = 12$). Относительные (к нафталину) величины удерживания α пироуглеродным адсорбентом *о*-, *м*- и *п*-терфенилов и фенантрена составляют соответственно 1.16, 13.2, 20.2 и 77.3, в то время как в НФ ВЭЖХ на силикагеле $\alpha = 4.7$, 4.9, 5.3 и 2.2, а в ОФ ВЭЖХ на Silica-C18 значения α равны 1.3, 4.4, 6.4 и 2.7 соответственно.

Характерной особенностью пироуглеродных адсорбентов является отмечавшаяся и ранее [10] их высокая адсорбционная активность к ароматическим углеводородам. Из данных табл. 2 видно, что в гомологическом ряду незамещенных конденсированных ПАУ введение в молекулу каждого следующего ароматического ядра чрезвычайно сильно увеличивает удерживание ПАУ. Так, например, в ряду нафталин–фенантрен–тетрафен относительные (к нафталину) величины удерживания фенантрена и тетрафена пироуглеродным образцом составляет 15 и 165 при элюировании чистым хлороформом; при 50%-ном содержании хлороформа в элюенте α равны 25 и 302 соответственно, а при элюировании *н*-гексаном фенантрен удерживается в 77 раз сильнее, чем нафталин.

Как видно из табл. 2, в НФ ВЭЖХ в системе силикагель–*н*-гексан величины α тех же соединений равны 2.2 и 4.3, а в ОФ ВЭЖХ на адсорбентах с привитыми алкильными группами селективность удерживания конденсированных ПАУ при использовании *н*-гексана настолько мала (близка к нулю), что для их разделения приходится применять водно-органические подвижные фазы типа вода–метанол, вода–этанол, вода–ацетонитрил и т.п. (см., например, табл. 2 и 3), характеризующиеся значительно меньшей элюирующей силой в ОФ ВЭЖХ. Так, по данным Гиошона с сотрудниками [10], определившим элюирующую силу ε° ряда растворителей в ОФ ВЭЖХ на углеродном адсорбенте, значения ε° для хлороформа, *н*-гексана, метанола и воды составляют 0.19, 0.13, 0 и –0.34 соответственно. Из данных табл. 3 видно, что значения α фенантрена и тетрафена в системе алкилсиликагель–этанол–вода значительно меньше, чем в ОФ ВЭЖХ на пироуглеродном сорбенте.

Можно ожидать, что силикагель, модифицированный пироуглеродом, с твердой ненабухающей поверхностью и высокой адсорбционной активностью окажется хорошим адсорбентом для проверки применимости адсобционных моделей удерживания в ОФ ВЭЖХ.

В жидкостной адсорбционной хроматографии из зависимостей удерживания адсорбатов от концентрации модифицирующей добавки в подвижной фазе наиболее часто используют линейные уравнения Снайдера–Сочевинского [11–13]

$$\lg k' = a - n\lg c_m \qquad (1)$$

и Скотта–Кучеры [14, 15]

$$1/k' = A + Bc_m, \qquad (2)$$

где k' – коэффициент емкости сорбата, c_m – концентрация модификатора в подвижной фазе. Эти

уравнения выведены на основе представлений о механизме конкурентной адсорбции между молекулами сорбата и модификатора из инертного растворителя на поверхности неподвижной фазы. На рис. 1 в качестве примера приведена в координатах Скотта–Кучеры зависимость удерживания исследованных незамещенных конденсированных ПАУ от состава подвижной фазы. Наблюдается достаточно хорошая линейная зависимость $1/k'$ от концентрации хлороформа в подвижной фазе. Аналогичная прямолинейная зависимость установлена также при обработке данных по уравнению Снайдера–Сочевинского. Таким образом, в случае ОФ ВЭЖХ на пироуглеродном адсорбенте с высокой адсорбционной активностью по отношению к ПАУ хорошо выполняются обе рассматриваемые адсорбционные модели удерживания.

В случае же ОФ ВЭЖХ ароматических углеводородов на адсорбентах с привитыми алкильными группами часто наблюдаются заметные отклонения от указанных линейных зависимостей [16], что обусловлено значительной ролью межмолекулярных взаимодействий сорбат–модификатор и модификатор–модификатор в подвижной фазе. Вследствие слабой сорбционной активности алкилсиликагелей вклад в удерживание взаимодействий молекул сорбата и модификатора с поверхностью сорбента становится соизмеримым с их межмолекулярными взаимодействиями в подвижной фазе. Это приводит к сложным криволинейным зависимостям параметров удерживания от содержания модификатора в подвижной фазе, которые описываются с помощью более сложных моделей, учитывающих кроме конкурентной адсорбции также и межмолекулярные взаимодействия в подвижной фазе [17, 18].

Ранее нами предложено уравнение, описывающее удерживание незамещенных ПАУ в НФ ВЭЖХ и ОФ ВЭЖХ с помощью некоторых молекулярных параметров, учитывающих различия в окружении атома углерода в молекуле ПАУ [19]

$$\ln k' = D_1 n_I + D_2(n_{II} + n_{III}) + D_3(n_\pi/L) + D_0, \quad (3)$$

где n_I – число атомов углерода, принадлежащих только одному ароматическому кольцу ("краевые" атомы I типа), n_{II} и n_{III} – число атомов углерода, принадлежащих одновременно двум или трем ароматическим кольцам (внутренние атомы углерода II и III типа), n_π – число π-электронов в молекуле, L – длина молекулы вдоль главной оси (см. схему в [19]), D_1, D_2, D_3 и D_0 – коэффициенты уравнения.

В уравнении (3) первый и второй члены отражают вклад в удерживание ($\ln k'$ – величина, пропорциональная изменению свободной энергии адсорбции) краевых и внутренних атомов углерода, характеризующихся разным распределением электронной плотности. Третий член, учитывающий среднюю плотность π-электронного облака в молекуле ПАУ, позволяет выявить различия в специфических взаимодействиях изомерных ПАУ с подвижной фазой в ОФ ВЭЖХ и с неподвижной фазой в НФ ВЭЖХ.

Таблица 4. Структурные параметры молекул полициклических ароматических углеводородов

N	Вещество	Формула	Число атомов углерода			n_π	L, Å
			n_I	n_{II}	n_{III}		
1	Нафталин	$C_{10}H_8$	8	2	0	10	8.0
2	Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	10	4	0	14	9.5
3	Антрацен	$C_{14}H_{10}$	10	4	0	14	10.5
4	Пирен	$C_{16}H_{10}$	10	4	2	16	9.5
5	Трифенилен	$C_{18}H_{12}$	12	6	0	18	9.5
6	Тетрафен	$C_{18}H_{12}$	12	6	0	18	13.8
7	Хризен	$C_{18}H_{12}$	12	6	0	18	11.8

Результаты обработки по уравнению (3) данных табл. 2 по удерживанию на пироуглеродном адсорбенте шести соединений конденсированных ПАУ разного строения (нафталин, фенантрен, антрацен, пирен, трифенилен, тетрафен), структурные параметры которых приведены в табл. 4, при элюировании их смесью *н*-гексан–хлороформ разного состава представлены в табл. 5.

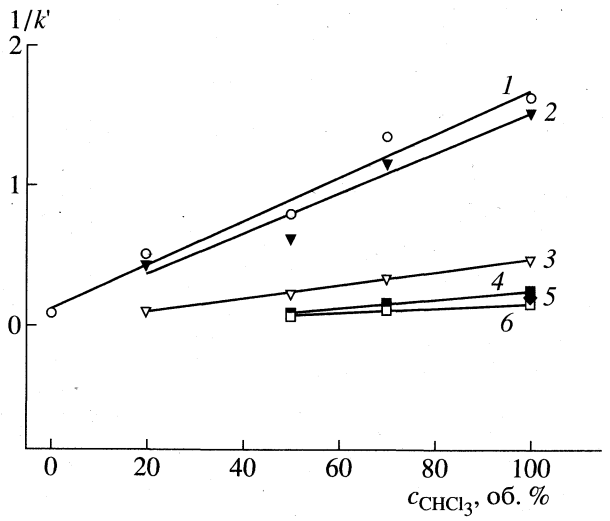


Рис. 1. Зависимости обратной величины коэффициента емкости ($1/k'$) на сорбенте Si-500-ПУ от концентрации модификатора–хлороформа (c_{CHCl_3}) в подвижной фазе *н*-гексан–хлороформ: *1* – фенантрен, *2* – антрацен, *3* – пирен, *4* – трифенилен, *5* – хризен, *6* – тетрафен.

Таблица 5. Значения коэффициентов (D_i) и множественной корреляции (R) зависимости (3) для ВЭЖХ на пироуглеродном силикагеле (Si-500-ПУ) и алкилсиликагеле (МСН-10 MicroPak)

D_i, R	Si-500-ПУ			МСН-10 MicroPak					Si-10 MicroPak
	% хлороформа в *н*-гексане			% этанола в воде					*н*-гексан
	50	70	100	57.6	67.2	76.8	86.4	96	100
D_1	0.5656	0.5271	0.4643	0.1852	0.1525	0.1271	0.1083	0.0777	0.5797
D_2	0.8412	0.8510	0.8022	0.2254	0.2029	0.1826	0.1848	0.1711	–0.0263
D_3	–0.6947	–0.7895	–0.7910	–0.3326	–0.2486	–0.1663	–0.1105	0.0873	0.4803
D_0	–8.0166	–7.9689	–7.3721	–0.8309	–1.2667	–1.6944	–2.2161	–2.8421	–4.3616
R	0.9915	0.9971	0.9934	0.9991	0.9991	0.9990	0.9984	0.9992	0.9864

Там же (в табл. 5) для сравнения приведены значения коэффициентов уравнения (3) для хроматографических систем алкилсиликагель–вода–этанол (ОФ ВЭЖХ) и гидроксилированный силикагель–*н*-гексан (НФ ВЭЖХ).

Из табл. 5 видно, что уравнение (3) достаточно хорошо описывает удерживание ПАУ на пироуглеродном адсорбенте; коэффициент множественной корреляции R составляет 0.9915–0.9971. Значения инкрементов D_1 и D_2 положительны и уменьшаются с увеличением концентрации модификатора (хлороформа) в подвижной фазе, что указывает на усиление воздействия молекулярного поля подвижной фазы на молекулы ПАУ. При этом вклад в удерживание краевых атомов углерода (типа I), характеризующихся большей электронной плотностью, меньше, чем вклад внутренних атомов углерода (типа II и III), $D_1 < D_2$ (рис. 2). В НФ ВЭЖХ, напротив, D_1 намного больше D_2(табл. 5), поскольку краевые атомы углерода (типа I) с избыточной плотностью π-электронов сильнее взаимодействуют с силанольными группами поверхности силикагеля, чем атомы II и III типов. В отличие от НФ ВЭЖХ, на силикагеле, где $D_3 > 0$, для пироуглеродного адсорбента $D_3 < 0$, что указывает на преобладание специфических взаимодействий π-электронов молекул ПАУ с подвижной фазой.

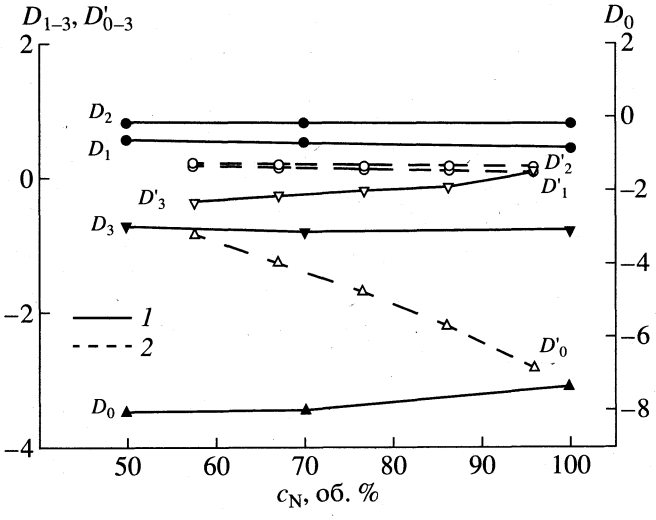


Рис. 2. Зависимости коэффициентов D_1, D_2, D_3, D_0 уравнения (3) от содержания модификатора (c_N, об. %) в подвижной фазе: *1* – *н*-гексан–хлороформ: D_i, $c_N = c_{CHCl_3}$, об. %, *2* – вода–этанол: D'_i, $c_N = c_{C_2H_5OH}$, об. %.

Таким образом, наблюдается большое сходство в зависимости удерживания от состава подвижной фазы в жидкостной хроматографии конденсированных незамещенных ПАУ на пироуглеродном адсорбенте и на алкилсиликагеле.

В то же время применение уравнения (3) для анализа данных по удерживанию ПАУ позволяет выявить и определенные различия в закономерностях удерживания на этих сорбентах. Из данных табл. 5 и рис. 2 видно, что значения коэффициентов D_1 и D_2 для пироуглеродного образца заметно больше, чем для алкилсиликагеля, несмотря на то, что в первом случае использовались подвижные фазы с большой элюирующей силой (для хлороформа ε° = 0.19, для *н*-гексана ε° = 0.13), а в ОФ ВЭЖХ на алкилсиликагеле в качестве подвижной фазы применяли водно-этанольные смеси с намного меньшей элюирующей способностью (для этанола ε° = 0.05, для воды ε° = –0.34). Отрицательное значение коэффициента D_3, отражающего в ОФ ВЭЖХ взаимодействия π-электронов молекул ПАУ с подвижной фазой, значительно больше для подвижной фазы *н*-гексан–хлороформ, чем для подвижной фазы вода–этанол, причем с уменьшением концентрации модификатора в подвижной фазе в случае этанола абсолютное значение D_3 сильно увеличивается вследствие повышения полярности подвижной фазы за счет роста концентрации воды. По классификации Снайдера [20, 21] полярность P' этанола равна 4.3, а воды 10.2. В случае же подвижной фазы

н-гексан–хлороформ (величины P' равны 0.1 и 4.1 соответственно) коэффициент D_3 изменяется слабо, лишь незначительно уменьшаясь по абсолютному значению с уменьшением концентрации модификатора–хлороформа, хотя полярность подвижной фазы при этом уменьшается, что должно было бы приводить к уменьшению абсолютных значений D_3. Такое различие в характере изменения коэффициента D_3 с изменением состава (полярности) подвижной фазы можно объяснить образованием π-комплексов молекул ПАУ с хлороформом [22].

Значительно большие абсолютные значения коэффициента D_3 в случае модификатора хлороформа по сравнению с этанолом при близких значениях их полярности (4.1 и 4.3) однозначно указывают на дополнительное (к электростатическому) взаимодействие молекул ПАУ с хлороформом, по-видимому, за счет образования π-комплексов. С этой точки зрения становится понятным высокое значение элюирующей силы хлороформа в ОФ ВЭЖХ на углеродном адсорбенте и его аномальное положение в элюотропном ряду растворителей. По данным [10] значение ε° хлороформа, равное 0.19, больше, чем неполярного *н*-гексана (ε° = 0.13). С точки зрения конкурентной адсорбционной модели Снайдера это должно означать, что более сильное уменьшение удерживания ПАУ при элюировании хлороформом по сравнению с *н*-гексаном происходит потому, что хлороформ адсорбируется на поверхности углерода сильнее *н*-гексана; однако этому противоречат адсорбционные и хроматографические экспериментальные данные [23, 24]. По нашему мнению, это уменьшение удерживания ПАУ на пироуглеродном образце обусловлено главным образом сильным взаимодействием молекул ПАУ с модификатором подвижной фазы – хлороформом, вследствие образования π-комплексов. Поэтому рассчитанная по формуле Снайдера элюирующая сила хлороформа (при использовании в качестве сорбатов ароматических углеводородов [10]) оказывается больше, чем у *н*-гексана, который не способен к специфическому взаимодействию с молекулами АУ, хотя и сильнее чем хлороформ адсорбируется на поверхности углерода.

Уравнение (3) можно использовать не только для анализа и объяснения механизма удерживания ПАУ в ОФ ВЭЖХ, но и для их групповой и индивидуальной идентификации при хроматографическом разделении сложных смесей, содержащих конденсированные ПАУ. Из данных рис. 3 видна достаточно хорошая корреляция между экспериментальными и расчетными значениями k' незамещенных ПАУ. Применив модельную смесь молекул ПАУ разного строения, можно определить коэффициенты уравнения (3), а затем рассчитать по ним значения k' других ПАУ, используя их молекулярные параметры: n_I, $n_{II} + n_{III}$, n_π / L.

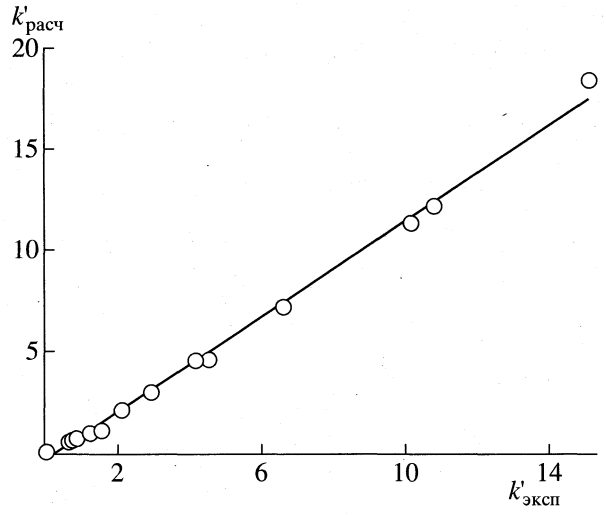


Рис. 3. Зависимость расчетных коэффициентов ($k'_{расч}$) от экспериментальных коэффициентов ($k'_{эксп}$) емкости на сорбенте Si-500-ПУ при элюировании *н*-гексаном, содержащим 50, 70 и 100 об. % хлороформа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32690).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lanin S.N., Nikitin Yu.S.* // Chromatographia. 1988. V. 25. № 4. P. 272.
2. *Аль-Ахмед А., Ланин С.Н., Никитин Ю.С.* // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 12. С. 2240.
3. *Lanin S.N., Nikitin Yu.S., Pyatygin A.A., Staroverov S.M.* // Chromatographia. 1989. V. 27. № 2/3. P. 147.
4. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С.* // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 10. С. 1939.
5. *Никитин Ю.С.* // Сб. тез. докл. 2-го Всесоюз. симпоз. "Жидкостная хроматография". Черноголовка, 1982. С. 13.
6. *Chmielewiec J., George A.E.* // Anal. Chem. 1980. V. 52. № 7. P. 1154.
7. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
8. *Hanai T., Walton H.F.* // Anal. Chem. 1977. V. 49. P. 1954.
9. *Colin H., Eon C., Guiochon G.* // J. Chromatogr. 1976. V. 119. P. 41.
10. *Colin H., Guiochon G., Jandera P.* // Chromatographia. 1982. V. 15. № 2. P. 131.
11. *Snyder L.R.* Principles of Adsorption Chromatography. N.Y.: Marcel Dekker, 1968. 413 p.
12. *Snyder L.R.* // Anal. Chem. 1974. V. 46. P. 1384.

13. *Soszewinski E.* // Ibid. 1969. V. 41. P. 179.
14. *Scott R.P.W., Kucera P.* // J. Chromatogr. 1975. V. 112. P. 424.
15. *Scott R.P.W.* // Ibid. 1976. V. 122. P. 35.
16. *Hennion M.C., Picard C., Combellas C.C. et al.* // Ibid. 1981. V. 210. P. 211.
17. *Jaroniec M., Jaroniec J.A.* // Ibid. 1981. V. 210. P. 130; 1984. V. 295. P. 377.
18. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 10. С. 1971.
19. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С.* // Там же. 1987. Т. 42. № 9. С. 1661.
20. *Snyder L.R.* // J. Chromatogr. 1974. V. 92. P. 223.
21. *Snyder L.R., Dolan J.W., Gant J.R.* // Ibid. 1979. V. 165. P. 3.
22. *Foster R.* Organic Charge-Transfer Complexes. L.: Academic Press, 1969. 182 p.
23. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
24. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 256 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 521–535

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

О РОЛИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ В КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2000 г. В. Г. Березкин

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва

Поступила в редакцию 08.12.98 г.

Вопреки распространенному мнению о независимости относительных величин удерживания от природы газа-носителя и его среднего давления в капиллярной колонке, теоретически и экспериментально показано, что в области обычных для рутинной аналитической хроматографии давлений (менее 5 атм) газ-носитель заметно влияет на величины удерживания. Для традиционно используемых в газожидкостной хроматографии (ГЖХ) легких газов теоретически получена и экспериментально подтверждена линейная зависимость относительного удерживания от среднего давления газа-носителя в колонке. Теоретически и экспериментально показано, что разрешение пиков зависит от давления и природы газа-носителя; по увеличению влияния на относительные величины удерживания газы-носители образуют следующий ряд: гелий < водород < азот < диоксид углерода. Предложен кислотно-основный вариант газовой хроматографии, основанный на использовании химических взаимодействий кислого газа-носителя (например, диоксида углерода) и основного сорбата (например, аминов), в результате которых удерживание основных сорбатов существенно увеличивается (аналогичные эффекты наблюдаются и при применении основного газа-носителя (например, аммиака) и разделении кислых сорбатов (например, органических кислот)). Сделан вывод, что новые представления о роли газа-носителя в традиционной газовой хроматографии (при $P < 5$ атм) и новые закономерности по влиянию газа-носителя на удерживание свидетельствуют о возможности использования газа-носителя в капиллярной ГЖХ как инструмента для улучшения разделения, аналогично использованию подвижной фазы в жидкостной хроматографии.

Анализируя хроматографический процесс в газожидкостной хроматографии (ГЖХ), необходимо выделить в нем, по крайней мере, три основных участника: 1) хроматографируемое (анализируемое) соединение, 2) неподвижная жидкая фаза (НЖФ) и 3) газ-носитель. Подавляющее число исследований в ГЖХ посвящено изучению роли НЖФ, взаимодействию НЖФ и хроматографируемых соединений, а также определению относительных величин удерживания, которые обычно рассматривались как хроматографические константы анализируемых соединений. В аналитической ГЖХ используются практически исключительно относительные величины удерживания, для которых характерна (по сравнению с абсолютными величинами удерживания), во-первых, инвариантность по отношению к ряду условий эксперимента (например, к линейной скорости газа-носителя) и, во-вторых, существенно бóльшая воспроизводимость.

Большинство исследователей полагало, что значения величины этих констант (относительные величины удерживания) не зависят от природы и давления газа-носителя (см., например, [1–4]). В качестве примера приведем несколько типичных мнений о роли газа-носителя. “Роль подвижной фазы в газовой хроматографии ограничена перемещением хроматографируемого вещества вдоль колонки” [1]. “Подвижная фаза в газовой хроматографии в общем рассматривается как инертная фаза в том смысле, что она не реагирует химически с анализируемым образцом или неподвижной фазой, а также не влияет на сорбционно-десорбционные или распределительные процессы, которые происходят в колонке. Выбор газа-носителя не влияет на селективность” [2]. “Относительные характеристики удерживания имеют большое значение, главным образом, в газовой хроматографии, где фазовое равновесие по существу зависит только от свойств неподвижной фазы” [4].

Конечно, вышеприведенные высказывания относятся к условиям обычной (традиционной) аналитической газовой хроматографии невысокого давления, когда среднее давление газа-носителя в колонке не превышает 5.0 атм. Однако даже принимая во внимание известные зависимости абсолютных величин удерживания от давления газа-носителя в области высоких давлений [5], влияние газа-носителя на относительные величины удерживания в области небольших давлений (менее 5 атм) заранее не является очевидным, поскольку из эксперимента и теории известно, что относительные величины более устойчивы и часто не зависят от тех параметров эксперимента, которые резко влияют на абсолютные величины.

Так, например, время удерживания обратно пропорционально скорости газа-носителя, однако относительное время удерживания от скорости газа-носителя не зависит.

В последние годы, главным образом в результате работ российских исследователей, было показано, что природа газа-носителя и его давление заметно влияют на относительные величины удерживания даже при использовании таких традиционных газов-носителей как He, H_2, N_2. Поэтому основной целью данного обзора являлось изложение результатов изучения влияния природы и давления газа-носителя на относительные величины удерживания в условиях рутинной капиллярной газожидкостной хроматографии и оценка аналитического значения этого эффекта.

В настоящем обзоре влияние газа-носителя на относительные величины удерживания обсуждается только для капиллярных колонок, поскольку, во-первых, аналитическая хроматография в настоящее время является, в основном, капиллярной, и, во-вторых, точность измерения величин удерживания заметно выше именно для этого типа высокоэффективных колонок.

Как известно, относительные величины удерживания наиболее широко используются в практике газовой хроматографии и, следовательно, теоретическая интерпретация этих величин и установление закономерностей их изменения от параметров эксперимента представляет наибольший интерес. Они представляют собой отношение времен удерживания (или объемов удерживания) двух соединений. Если относительное удерживание характеризует отношение удерживания двух веществ i и j в одной фазе (например, в НЖФ), то для относительного времени удерживания справедливо следующее выражение:

$$\alpha_{ij} = \frac{t'_{Ri}}{t'_{Rj}} = \frac{t_{Ri} - t_м}{t_{Rj} - t_м} = \frac{(t_{Ri}/t_м) - 1}{(t_{Rj}/t_м) - 1}, \qquad (1)$$

где $t'_{Ri} = t_{Ri} - t_м$, $t'_{Rj} = t_{Rj} - t_м$, t'_{Ri} и t'_{Rj} – приведенное время удерживания для веществ i и j соответственно, t_{Ri} и t_{Rj} – время удерживания веществ i и j в хроматографе, $t_м$ – мертвое время колонки (время удерживания несорбирующегося вещества).

Необходимо подчеркнуть, что по физическому смыслу традиционные относительные величины удерживания суть отношения времен пребывания двух соединений i и j в одной и той же неподвижной фазе.

В частном случае, когда вещество j стандарт (j = st), можно записать

$$\alpha_{ist} = t'_{Ri}/t'_{Rst} \qquad (2а)$$

или

$$\alpha_i = t'_{Ri}/t'_{Rst}. \qquad (2б)$$

Величину фактора удерживания k_i для вещества i определяют по формуле

$$k_i = t'_{Ri}/t_м = \frac{t_{Ri} - t_м}{t_м} = t'_{Ri}/t_м - 1. \qquad (3)$$

В уравнении (3) числитель выражает время пребывания соединения i в неподвижной фазе (например, в НЖФ), а знаменатель – время пребывания несорбирующегося соединения М в колонке (т.е. в газовой подвижной фазе).

В хроматографической литературе величину фактора удерживания k_i не относили к классу относительных величин удерживания, что не представляется нам логичным. Действительно, уравнения (1) и (3) представляют собой отношение времен удерживания двух веществ и, следовательно, величину фактора удерживания следует также рассматривать как одну из величин, относящихся к классу относительных величин удерживания. Однако необходимо отметить, что фактор удерживания – это особая величина относительного удерживания.

В отличие от стандартных, традиционно используемых относительных величин удерживания, величина k_i представляет собой отношение времен пребывания двух веществ в разных фазах. Числитель – это время удерживания (пребывания) вещества i в неподвижной жидкой фазе, а знаменатель – это время удерживания несорбирующегося вещества М в подвижной газовой фазе. Поэтому, по мнению автора, относительное время удерживания можно рассматривать как величину однофазного относительного удерживания, а фактор удерживания – как величину полифазного (разнофазного) относительного удерживания. Само собой разумеется, что однофазное относительное удерживание и однофазная хроматография – это различные и независимые понятия.

Следует отметить, что данный подход к трактовке понятия "относительное удерживание" в хроматографии не является традиционным. В дальнейшем под общим понятием "относительное удерживание" нами понимается совокупность следующих терминов (см., например, [6]): фактор удерживания k_i, относительное время удерживания α_{ij} (или α_i) и индекс удерживания Ковача I_i (логарифмическая функция относительного времени удерживания).

Фактор удерживания представляет особый интерес для определения физико-химических величин, поскольку он пропорционален константе распределения (см., например, [1, 2]):

$$k_i = K_{Di}(1/\beta), \qquad (4)$$

где K_{Di} – константа распределения летучего соединения i в системе НЖФ/газ, β – фазовое отно-

шение, $\beta = V_M/V_1$, V_M – объем газовой фазы в колонке, V_1 – объем НЖФ в колонке.

Относительные величины удерживания широко используются в современной ГЖХ для характеристики компонентов анализируемых смесей и их идентификации; они также представляют определенный интерес для измерения равновесных физико-химических величин [1–5]. Следует отметить, что зависимость относительных величин удерживания от природы и давления газа-носителя теоретически была рассмотрена только недавно.

При использовании ГЖХ для измерения равновесных физико-химических величин (а также в теории ГЖХ), широко используют абсолютные величины удерживания (объемы удерживания) [2, 6–8]

$$V_{Ni} = V'_{Ri}j, \quad (5)$$

$$V'_{Ri} = V_{Ri} - V_м, \quad (6)$$

$$V_{Ri} = t_{Ri}F_c, \quad (7)$$

$$V_м = t_м F_c, \quad (8)$$

где V_{Ni} – чистый объем удерживания соединения i, V'_{Ri} – приведенный объем удерживания соединения i, $V_м$ – мертвый объем, F_c – объемная скорость подвижной фазы на выходе из колонки (т.е. при атмосферном давлении P_a и температуре колонки T_c), j – фактор коррекции на сжимаемость подвижной газовой фазы, $V_{gi} = V_{Ni}/g$, V_{gi} – удельный объем удерживания соединения i, g – масса сорбента (НЖФ).

В 60-е годы в период интенсивной разработки теоретических основ ГЖХ ряд физико-химических школ начал активно изучать зависимость объема удерживания от давления газа-носителя в колонке (см., например, [9–15]). Результаты этих исследований наиболее полно и систематически обобщены в превосходной монографии Кондера и Янга [5]. Согласно этим исследованиям, для объема удерживания справедливы следующие уравнения [5, 9–15]:

$$\ln[V_{gi}(P_{av})/V_{gi}(0)] = \beta'_i P_{av} + \chi_i P_{av}^2, \quad (9)$$

$$\beta'_i = (2B_{12} - V_i^\infty)/RT + \quad (10а)$$

$$+ \lambda[1 - (\partial \ln\gamma_i^\infty/\partial X_2)_{X_2=0}] = \beta'_{gi} + \beta'_{li},$$

$$\beta'_{gi} = (2B_{12} - V_i^\infty)/RT, \quad (10б)$$

$$\beta'_{li} = \lambda[1 - (\partial \ln\gamma_i^\infty/\partial X_2)_{X_2=0}], \quad (10в)$$

$$P_{av} = P_0 J_3^4, \quad (11)$$

$$J_3^4 = \frac{3}{4}\frac{[(P_i/P_0)^4 - 1]}{[(P_i/P_0)^3 - 1]}, \quad (12)$$

где $V_{gi}(P_{av}) = V_{Ni}(P_{av})/g$, $V_{gi}(P_{av})$ – удельный объем удерживания соединения i, g – масса сорбента (НЖФ); $V_{gi}(P)$ и $V_{gi}(0)$ – удельные объемы удерживания сорбата в системе неподвижная жидкая фаза (НЖФ)–газ при среднем давлении газа-носителя P_{av} и при "нулевом" давлении соответственно; P_i и P_0 – давление газа-носителя на входе и выходе из колонки соответственно; β'_i – коэффициент, характеризующий влияние газа-носителя на удерживание сорбата; $(1/J_4^3) = J_3^4$; J_3^4 – поправка, учитывающая перепад давления в колонке; B_{12} – второй смешанный вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие газа-носителя и сорбата в газовой фазе; V_i^∞ – парциальный молярный объем растворенного вещества i при бесконечном разбавлении (обычно при расчетах вместо V_i^∞ используют величину мольного объема жидкого сорбата при абсолютной температуре колонки T [5]); X_2 – мольная доля газа-носителя, растворенного в НЖФ (обычно при небольших давлениях, т.е. $P \le 5$ атм, $X_2 \approx \lambda P$, причем λ – мольная растворимость газа-носителя в НЖФ при давлении 1 атм, т.е. λ – количество молей газа-носителя, растворенного в одном моле НЖФ при давлении 1 атм); γ_i^∞ – коэффициент активности сорбата в НЖФ при бесконечном разбавлении; χ_i – постоянный коэффициент, зависящий от характеристик хроматографической системы и условий эксперимента; R – газовая постоянная.

Отметим, что второй член правой части уравнения (9) нами не учитывался, поскольку, согласно оценке Круикшенка и сотр. [7], его величина пренебрежимо мала по сравнению с другими членами этого уравнения, если среднее давление в колонке ниже 15 атм (напомним, что мы рассматриваем область давлений $P \le 5$ атм). Поэтому в дальнейшем при обсуждении зависимости объема удерживания от давления газа-носителя для традиционных условий аналитического газохроматографического эксперимента нами были использованы следующие уравнения:

$$\ln[V_{gi}(P_{av})/V_{gi}(0)] = \beta'_i P_{av} \quad (13а)$$

или

$$\lg[V_{gi}(P_{av})/V_{gi}(0)] = 0.4343\beta'_i P_{av}. \quad (13б)$$

Рассмотрим более подробно физический смысл коэффициента β'. Как известно (см., например, [8]), величина удельного объема удерживания прямо пропорциональна величине фактора удерживания и, следовательно, с учетом уравнения (13) можно записать следующие соотношения:

$$Z = V_{gi}(P_{av})/V_{gi}(0) = k_i(P_{av})/k_i(0), \quad (14а)$$

$$d\ln Z/d(P_{av}) = \beta', \quad (14б)$$

где $k_i(P_{av})$ – фактор удерживания вещества i при среднем давлении газа-носителя в колонке P_{av}; $k_i(0)$ – фактор удерживания вещества i при "нулевом" давлении: $k_i(0) = \lim k_i(P_{av})$ при $P_{av} \longrightarrow 0$.

Как следует из уравнения (14б), величина β' представляет собой скорость изменения $\ln Z$ с давлением газа-носителя. Величина β' (см. уравнение (10)) является суммой двух слагаемых, первое из которых отражает взаимодействие сорбата и газа-носителя в подвижной газовой фазе, а второе – в неподвижной жидкой фазе.

ФИЗИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ГАЗОМ-НОСИТЕЛЕМ И СОРБАТАМИ

Зависимость относительных величин удерживания от давления и природы используемого газа-носителя (теоретические представления)

Удельный объем удерживания прямо пропорционален исправленному времени удерживания (см., например, [1–3, 8]). Следовательно, используя вышеуказанные зависимости, можно получить следующее уравнение для относительного времени удерживания:

$$\alpha_{ij} = \frac{t'_i}{t'_j} = \frac{V_{gi}(P_{av})}{V_{gj}(P_{av})} = \frac{V_{gi}(0)\exp(\beta'_i P_{av})}{V_{gj}(0)\exp(\beta'_j P_{av})} = \frac{V_{gi}(0)}{V_{gj}(0)}\exp[(\beta'_i - \beta'_j)P_{av}] = \alpha_{ij}(0)\exp[(\beta'_i - \beta'_j)P_{av}]. \quad (15)$$

Отметим, что величина $\Delta\beta_{ij} = (\beta'_i - \beta'_j)$ мала. Так, используя экспериментальные данные, приведенные в обзоре Янга [14], нами были рассчитаны величины $\Delta\beta_{ij}$ для двух следующих примеров:

1) сорбаты: 2-метилпентан и 2-метилбутан, НЖФ – динонилфталат, газ-носитель – аргон, температура – 298 K; $\Delta\beta_{ij} = 0.3 \times 10^{-2}$ атм$^{-1}$;

2) сорбаты: *н*-октан и 2,2,4-триметилпентан, НЖФ – сквалан, газ-носитель – водород, температура – 338 K, $\Delta\beta_{ij} = 0.09 \times 10^{-2}$ атм$^{-1}$.

Поскольку максимальное давление газа-носителя не превышает 5 атм, а наиболее часто используемая в хроматографической практике величина P_{av} не превышает 2 атм, то для 3 атм величина $(\beta'_i - \beta'_j)P_{av}$ в рассматриваемых нами случаях составляет 0.0027 и 0.009, т.е. величины $(\beta'_i - \beta'_j)P_{av}$ действительно достаточно малы. Это позволяет (с целью представления показательной функции линейной) разложить функцию $\exp[(\beta'_i - \beta'_j)P_{av}]$ в ряд Маклорена. Ограничивая разложение двумя первыми членами, получим (см., например, [16]):

$$\exp[(\beta'_i - \beta'_j)P_{av}] \approx 1 + (\beta'_i - \beta'_j)P_{av}. \quad (16)$$

Подставляя выражение (16) в уравнение (15), можно получить следующее линейное соотношение, которое отражает зависимость α_{ij} от P_{av}:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}(0)[1 + (\beta'_i - \beta'_j)P_{av}] = \alpha_{ij}(0) + \alpha_{ij}(0)(\beta'_i - \beta'_j)P_{av} = a_{ij}(0) + b_{\alpha ij}P_{av}. \quad (17)$$

В ГЖХ (см., например, [2, 8, 17]) наиболее распространенной формой представления данных по относительному удерживанию является система индексов Ковача. Индекс Ковача (I_i) для соединения i определяется по следующей формуле:

$$I_i = 100z + 100\frac{\lg\alpha_{iz}}{\lg\alpha_{(z+1)z}}, \quad (18)$$

где α_{iz} – относительное удерживание i-го соединения по отношению к *н*-алкану, молекула которого содержит z атомов углерода; $\alpha_{(z+1)z}$ – относительное удерживание *н*-алкана, молекула которого содержит $(z + 1)$ атомов углерода, по отношению к *н*-алкану, молекула которого содержит z атомов углерода, причем $t_{z+1} > t_i \geq t_z$, где t_z, $t_{(z+1)}$ – времена удерживания *н*-алканов, молекулы которых содержат z и $(z + 1)$ атомов углерода соответственно, а t_i – время удерживания соединения i.

Используя соотношение (15), можно записать следующие уравнения для числителя и знаменателя в уравнении (18):

$$\lg\frac{\alpha_{iz}(P_{av})}{\alpha_{iz}(0)} = 0.4343(\beta'_i - \beta'_z)P_{av}, \quad (19)$$

$$\lg\frac{\alpha_{i(z+1)}(P_{av})}{\alpha_{i(z+1)}(0)} = 0.4343(\beta'_{(z+1)} - \beta'_z)P_{av}. \quad (20)$$

Подставляя соотношения (19) и (20) в (18), получим следующие выражения для I_i:

$$I_i = 100z + 100\frac{\lg\alpha_{iz}(0) + 0.4343\Delta\beta'_{iz}P_{av}}{\lg\alpha_{(z+1)}(0) + 0.4343\Delta\beta'_{(z+1)z}P_{av}}, \quad (21)$$

где

$$\Delta\beta'_{iz} = (\beta'_i - \beta'_z), \quad (22)$$

$$\Delta\beta'_{(z+1)z} = (\beta'_{(z+1)} - \beta'_z). \quad (23)$$

Таблица 1. Сравнение значений показательной функции $\alpha_1(P_{av})$ и результатов ее линейного приближения $\alpha_2(P_{av})$, используемого в настоящей работе, в интервале давлений P_{av} = 1–5 атм (условия эксперимента см. табл. 9)

P_{av}, атм	Гептанол-1		Деканол-1		2,6-Диметилфенол	
	$\alpha_1(P_{av})$	$\alpha_2(P_{av})$	$\alpha_1(P_{av})$	$\alpha_2(P_{av})$	$\alpha_1(P_{av})$	$\alpha_2(P_{av})$
1.0	0.125	0.125	0.438	0.438	0.847	0.847
1.5	0.126	0.126	0.440	0.440	0.848	0.848
2.0	0.127	0.127	0.442	0.442	0.849	0.849
2.5	0.128	0.128	0.443	0.443	0.851	0.851
3.0	0.129	0.129	0.445	0.445	0.852	0.852
3.5	0.130	0.130	0.447	0.447	0.854	0.854
4.0	0.131	0.131	0.448	0.448	0.855	0.855
4.5	0.132	0.132	0.450	0.450	0.856	0.856
5.0	0.133	0.133	0.452	0.452	0.858	0.858
5.5	0.135	0.134	0.454	0.454	0.859	0.859

Разлагая в ряд Маклорена выражение (21) и ограничивая разложение двумя первыми членами, получим следующее соотношение для I_i:

$$I_i \approx I_i(0) - b_{Ii}P_{av}, \quad (24)$$

где

$$b_{Ii} = 100\frac{0.4343}{\lg\alpha_{(z+1)z}(0)}\left[\frac{\Delta\beta'_{(z+1)z}\lg\alpha_{iz}(0)}{\lg\alpha_{(z+1)z}(0)} - \Delta\beta'_{iz}\right]. \quad (25)$$

Для выражения зависимости фактора удерживания k_i от P_{av} используем уравнение (13). Отмечая, что величины $\beta'_i P_{av}$, вообще говоря, малы (для приведенных выше примеров они составляют максимально ~4×10^{-2}), разлагая функцию $\exp\beta'_i P_{av}$ в ряд Маклорена и ограничивая ее разложения двумя первыми членами, можно получить следующее соотношение для $V_{gi}(P_{av})$:

$$V_{gi}(P_{av}) = V_{gi}(0)[1 + \beta'_i P_{av}]. \quad (26)$$

Поскольку

$$V_{gi} = Ak_i \quad (27)$$

и

$$A = 273\beta/T\rho \quad (28)$$

(ρ – плотность НЖФ, β – фазовое отношение), то комбинируя уравнения (26) и (27), можно записать для фактора удерживания $k_i(P_{av})$ следующие уравнения:

$$k_i(P_{av}) = k_i(0)(1 + \beta'_i P_{av}) = k_i(0) + b_{ki}P_{av}, \quad (29)$$

$$b_{ki} = k_i(0)\beta'_i. \quad (30)$$

Таким образом, относительные величины α_{ij}, I_i и k_i, во-первых, линейно зависят от среднего давления газа-носителя в хроматографической колонке и, во-вторых, они зависят от природы используемого газа-носителя, поскольку коэффициент β' зависит от таких характеристик газа-носителя как второй смешанный вириальный коэффициент и растворимость газа-носителя в НЖФ.

Относительное удерживание α_{ij}, выраженное показательной функцией [см. уравнение (15)], с большой точностью может быть представлено линейным уравнением [см. уравнение (17)]. Для сравнения были получены значения двух функций: показательной $\alpha_1(P_{av})$ [уравнение (15)] и линейной $\alpha_2(P_{av})$ [уравнение (17)], рассчитанные для одних и тех же значений P_{av} в интервале давлений P_{av} = 1–5.5 атм. Для расчета были использованы экспериментальные значения α_{ij} и значения $(\beta'_i - \beta'_j)$, определенные по уравнению (17) для экспериментальных значений относительных величин удерживания органических соединений при использовании в качестве газа-носителя неидеального SF_6. Значения $\alpha_1(P_{av})$ и $\alpha_2(P_{av})$ для трех соединений представлены в табл. 1. Как следует из данных этой таблицы, с высокой степенью точности $\alpha_1(P_{av}) \approx \alpha_2(P_{av})$. Приведенное сравнение $\alpha_1(P_{av})$ и $\alpha_2(P_{av})$ является обоснованием возможности замены сложной показательной функции $\alpha_1(P_{av})$ более простой линейной функцией $\alpha_2(P_{av})$.

Зависимость относительных величин удерживания от давления и природы используемого газа-носителя (экспериментальные основы)

Особое значение функциональная зависимость относительных величин удерживания от давления, на которую заметное влияние оказывает и природа газа-носителя, представляет для капиллярных

Таблица 2. Влияние природы газа-носителя на индексы удерживания некоторых ароматических углеводородов (капиллярная колонка 100 м × 0.25 мм), НЖФ – сквалан, давление на входе в колонке 4.0 атм, температура 70°С) [19]

Соединение	I		$\Delta I = I(N_2) - I(H_2)$
	водород	азот	
Бензол	642.07	643.34	1.27
Толуол	749.30	750.49	1.19
Этилбензол	838.94	840.12	1.18
п-Ксилол	853.26	854.27	1.01
о-Ксилол	874.41	875.56	1.15

высокоэффективных колонок, поскольку точность измерения величин удерживания и разрешение для колонок этого типа существенно выше, чем для насадочных колонок. Так, например, Матисовой и Куран [18], было показано, что воспроизводимость измерений величин индекса удерживания в капиллярной ГЖХ является достаточно высокой, она характеризовалась среднеквадратичным стандартным отклонением, равным 0.03 е. и. при доверительном интервале ±0.07 е.и. В последнее время воспроизводимость величин индексов удерживания несколько возросла.

В 70-х годах были опубликованы некоторые данные по удерживанию углеводородов на капиллярных колонках при использовании различных газов-носителей в области невысоких давлений ($P_{av} < 3$ атм) [18–20]. В табл. 2 приведены данные по влиянию природы газа-носителя на индексы удерживания ароматических углеводородов, полученные Сояком и Райксом [19]. Как следует из приведенных данных, замена газа-носителя (водорода на азот) приводит к заметному увеличению индексов удерживания на 1.01–1.27 е.и.; это изменение удерживания заметно превышает ошибку эксперимента. Однако, к сожалению, из результатов этих интересных работ не были сделаны принципиальные выводы, и практически они остались для многих хроматографистов незамеченными.

Для того чтобы продемонстрировать общность отмеченного выше явления, нами было проведено дополнительное исследование по влиянию природы газа-носителя на относительное удерживание не только углеводородов, что было установлено Сояком и Райксом [18–20], но и соединений других классов – например, полярных кислород- и азотсодержащих органических соединений [21, 22]. Полученные нами результаты [21, 22] свидетельствуют о том, что замена газа-носителя, например, гелия на азот, приводит к заметному (существенно превышающему ошибку измерения) изменению индекса удерживания: для октанола-1 на 0.21 е.и., для 2,6-диметилфенола на 0.53 е.и., для 2,6-диметиланилина на 0.52 е.и., для нафталина на 0.69 е.и. [21]. Таким образом, установленное ранее явление для углеводородов [18–20] является общим, оно характерно для органических соединений различных химических классов.

Однако полученные данные не изменили общего мнения, согласно которому газ-носитель в условиях традиционной аналитической хроматографии выполняет только транспортные функции по отношению к хроматографируемым соединениям и не влияет на межфазное равновесие анализируемых соединений (см., например, [1]). Такое мнение многих хроматографистов объясняется, возможно, тем, что обсуждаемый выше эффект влияния природы газа-носителя на величины удерживания был отмечен не во всех работах. Так, например, на капиллярной колонке (120 м × 0.25 мм) с октадеценом-1 (НЖФ) были получены следующие значения фактора удерживания для давления газа-носителя 2.1–2.5 атм (в скобках указан газ-носитель): для пентана – 0.68 (He), 0.66 (Ar), 0.68 (CO_2), для *н*-гексана 2.16 (He), 2.14 (Ar), 2.18 (CO_2), для метилциклопентана – 2.68 (He), 2.68 (Ar), 2.73 (CO_2), для бензола – 3.32 (He), 3.35 (Ar), 3.35 (CO_2) [23]. Как следует из приведенных выше данных, в области небольших давлений газа-носителя четкая зависимость удерживания от природы газа-носителя в работе [23] не была обнаружена.

Ниже рассмотрены зависимости относительных величин удерживания различных сорбатов от природы и давления газа-носителя для "легких" (He, H_2, N_2, CO_2) и "тяжелых" (SF_6) газов-носителей.

"Легкие" газы-носители. В последние годы были изучены функциональные зависимости относительных величин удерживания от среднего давления следующих газов-носителей: He, H_2, N_2, N_2O, CO_2. Уравнения (17), (24), (29) вполне удовлетворительно согласуются с полученными экспериментальными данными во всех проведенных исследованиях [24–32] на различных (по диаметру и длине) капиллярных колонках с различными НЖФ (неполярной SE-30 и полярной PEG-20M) и для различных классов органических соединений (сорбатов).

В качестве примера в табл. 3 приведены характеристики зависимости индекса удерживания I_i от давления для гелия (наиболее идеальный газ-носитель). Как следует из данных табл. 3, уравнение (24) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными даже для гелия, наиболее близкого к идеальному газу. Эксперимент был выполнен на высокоэффективной узкой капиллярной колонке (диаметр 0.14 мм). Развитию хроматографии на колонках этого типа в последние

Таблица 3. Характеристики зависимости индекса удерживания от давления (уравнение (24)) для газа-носителя гелия на капиллярной колонке (75 м × 0.14 мм) с SE-30 (d_f = 0.3 мкм) при 120°C

Сорбат	I_{i0}	b_{Ii}	R	SD
Октанол-1	1054.61 ± 0.03	0.0056 ± 0.0022	0.87	0.022
2,6-Диметилфенол	1090.07 ± 0.11	–0.0825 ± 0.0104	0.98	0.093
2,6-Диметилнафталин	1148.81 ± 010	–0.0939 ± 0.0103	0.98	0.093
Нафталин	1176.40 ± 0.07	–0.1032 ± 0.0069	0.99	0.061

Примечание. В этой и последующих таблицах R – коэффициент корреляции, SD – сводная дисперсия.

годы уделяется большое внимание (см., например, [33]).

Отметим, что при использовании других газов-носителей (водорода и особенно азота) зависимость индекса удерживания от давления $(\partial I_i/\partial P_{av}) = b_{Ii}$ заметно больше, чем для гелия (см. табл. 4). Поэтому для минимизации эффекта влияния газа-носителя на относительные величины удерживания желательно использовать в качестве газа-носителя гелий.

Следует обратить внимание на то, что коэффициенты $b_{\alpha ij} = \alpha_{ij}(0)(\beta_i' - \beta_j')$ (см. уравнение (17)) и b_{Ii} (см. уравнение (25)) могут быть как положительными, так и отрицательными. Это обусловлено тем, что разность $(\beta_i' - \beta_j')$, входящая в выражение для этих коэффициентов, может иметь как положительное, так и отрицательное значение (см. табл. 3 и 4) в зависимости от того, будет ли $\beta_i' > \beta_j'$ или $\beta_i' < \beta_j'$.

Линейные зависимости относительных величин удерживания справедливы и для диоксида углерода, для которого, в соответствии с теоретическими представлениями об отклонении газов от идеальности [5], изменение фактора удерживания k_i от P_{av} существенно больше, чем для азота (см. табл. 5). Как следует из табл. 5, при замене газа-носителя N_2 на CO_2 чувствительность фактора удерживания к изменению давления значительно возрастает и, следовательно, увеличивается влияние газа-носителя на удерживание и разделение.

В табл. 6 как пример приведены предельные значения I_{i0} для двух газов-носителей: N_2 и CO_2. Как следует из данных таблицы, $I_{iN_2}(0) \approx I_{iCO_2}(0)$, т.е. предельные значения индексов удерживания не зависят от природы газа-носителя (для "легких" газов).

В табл. 7 с целью наглядного представления влияния различных газов-носителей на относительное удерживание приведены изменения индексов удерживания для гелия, водорода и азота, которые наблюдаются при увеличении среднего давления в колонке на 2 атм. Как следует из данных этой таблицы, во-первых, наибольшие изменения индекса удерживания наблюдаются в рассматриваемых экспериментах для азота, а наименьшие для гелия; во-вторых, приведенные в обсуждаемой таблице данные заметно превышают ошибку эксперимента для всех изученных соединений для двух использованных газов-носителей (водорода и азота), а для гелия это справедливо для изученных соединений 3 и 4.

При изучении влияния газа-носителя на относительные величины удерживания были рассмотрены газы как широко используемые в аналитической практике (гелий, водород, азот), так и крайне редко применяемые как газы-носители в ГЖХ (закись азота). В табл. 8 приведены характеристики линейной зависимости фактора удерживания органических соединений различных классов от среднего давления газа-носителя в капиллярной колонке для двух газов-носителей (ге-

Таблица 4. Сравнение коэффициентов b_{Ii} (уравнение (24)) для различных органических соединений на SE-30 при температуре 120°C и использовании газов-носителей: He, H_2 и N_2 [24, 30]

Сорбат	He	H_2	N_2
Октанол-1	0.0056	0.091	0.203
2,6-Диметилфенол	–0.0825	0.137	0.326
2,6-Диметиланилин	–0.0939	0.155	0.364
Нафталин	–0.1032	0.153	0.411

Таблица 5. Характеристики линейной зависимости фактора удерживания для двух различных газов-носителей (уравнения (29), (30) для колонки 25 м × 0.25 мм с PEG-20M (d_f = 0.5 мкм)) при 125°C [27] (соединения: 2,6-диметил-фенол (1), 2,6-диметиланилин (2), нафталин (3), метилпеларгонат (4))

N	N_2			CO_2		
	$k_i(0)$	$-b_{ki}$	R	$k_i(0)$	$-b_{ki}$	R
1	8.364	0.132	0.99	8.392	0.218	0.99
2	6.782	0.113	0.99	6.794	0.179	0.99
3	4.767	0.074	0.99	4.772	0.112	0.99
4	1.479	0.022	0.99	1.476	0.032	0.99

Таблица 6. Значения предельного индекса удерживания I_{i0} для двух газов-носителей (N_2 и CO_2) и двух НЖФ [27]

Сорбат	$I_{i0}(N_2)$	$I_{i0}(CO_2)$
НЖФ: SE-30, 130°C, стандарты – *н*-алканы		
Октанол-1	1052.66 ± 0.19	1052.51 ± 0.15
2,6-Диметилфенол	1091.03 ± 0.02	1090.88 ± 0.05
2,6-Диметиланилин	1151.61 ± 0.18	1151.40 ± 0.01
Нафталин	1182.09 ± 0.07	1181.96 ± 0.05
НЖФ: PEG-20M, 100°C, стандарты – *н*-спирты		
Метилпеларгонат	758.99	758.50
Деканол	858.66	857.74
Нафталин	986.66	986.53
2,6-Диметилфенол	1142.12	1142.46

Таблица 7. Изменение индексов удерживания ΔI при увеличении среднего давления в колонке на 2 атм

Сорбат	He	H_2	N_2
Октанол-1	0.01	0.18	0.40
2,6-Диметилфенол	–0.16	0.28	0.66
2,6-Диметиланилин	–0.19	0.31	0.72
Нафталин	–0.20	0.30	0.82

Примечание. Условия эксперимента: колонка 75 м × 0.14 мм, НЖФ – SE-30 (d_f = 0.3 мкм), температура 120°C.

лия и закиси азота). Как следует из приведенных данных, эксперимент хорошо согласуется с линейным уравнением (29). Отметим, что при использовании в качестве газа-носителя закиси азота (N_2O) зависимость фактора удерживания от давления (dk_i/dP_{av}) в 2.3–3.9 раза больше, чем при использовании в качестве носителя He.

Различие в характеристиках удерживания сорбатов при использовании различных газов-носителей может являться дополнительным фактором при идентификации хроматографируемых соединений. Природа сорбата проявляется в различных величинах второго смешанного вириального коэффициента B_{12}, мольного объема V_i^{∞} и $(d\ln\gamma_i^{\infty})/dX_2$ (см. уравнение (10)).

На основании приведенных выше и опубликованных в литературе экспериментальных зависимостей можно отметить следующие хроматографические закономерности для "легких" газов-носителей. Во-первых, линейные уравнения (17), (24) и (29), отражающие зависимость относительных величин удерживания от среднего давления газа-носителя в колонке, хорошо согласуются с экспериментальными данными для следующих газов-носителей: He, H_2, N_2, CO_2 и N_2O. Во-вторых, традиционно используемые в литературе относительные индексы удерживания не являются хроматографическими константами, так как они зависят от давления газа-носителя и его природы. В-третьих, влияние среднего давления газа-носителя на относительные индексы удерживания (например, на фактор удерживания) увеличивается (т.е. возрастает величина $b_{ki} = \partial k_i/\partial P_{av}$) в следующем ряду изученных газов-носителей: He < H_2 < N_2 < CO_2 (в этом же ряду увеличивается и неидеальность газов-носителей). В-четвертых, хроматографической константой вещества является предельная величина $\lim \mathrm{Rel}(P) = \mathrm{Rel}(0)$ при $P \longrightarrow 0$. В-пятых, для всех изученных хроматографируемых соединений и газов-носителей приближенно выполняется следующее соотношение: $\mathrm{Rel}_{i\mathrm{He}}(0) \approx \mathrm{Rel}_{i\mathrm{H}_2}(0) \approx \mathrm{Rel}_{i\mathrm{N}_2} \approx \mathrm{Rel}_{i\mathrm{CO}_2}(0)$, т.е. предельная величина (хроматографическая константа) $\mathrm{Rel}_i(0)$ является инвариантной величиной, поскольку она не зависит от природы используемого газа-носителя.

"Тяжелые" газы-носители. С целью наиболее полного изучения обнаруженной нами зависимости относительного удерживания от давления га-

Таблица 8. Характеристики линейной зависимости фактора удерживания органических сорбатов от среднего давления газа-носителя в капиллярной колонке (уравнение (29)) для двух газов-носителей (гелий и закись азота)

N	Соединение	Газ-носитель – закись азота				Газ-носитель – гелий			
		$k_i(0)$	$-b_{ki}$	*R*	*SD*	$k_i(0)$	$-b_{ki}$	*R*	*SD*
1	*н*-декан	2.317	0.096	0.983	0.043	2.278	0.032	0.943	0.013
2	октанол-1	3.285	0.124	0.977	0.066	3.241	0.041	0.996	0.004
3	2,6-диметилфенол	4.733	0.289	0.890	0.091	3.925	0.045	0.993	0.006
4	*н*-ундекан	4.334	0.165	0.975	0.116	4.364	0.071	1.000	0.000
5	2,6-диметиланилин	5.734	0.235	0.980	0.094	5.586	0.065	0.999	0.002
6	нафталин	6.592	0.257	0.989	0.072	6.459	0.074	0.997	0.006
7	*н*-додекан	8.208	0.297	0.995		8.097	0.076	0.978	0.019

Примечание. Условия эксперимента: колонка 25 м × 0.16 мм, НЖФ – SE-30 (толщина слоя 0.25 мкм), температура 100°C.

за-носителя представлялось интересным рассмотреть нестандартные "тяжелые" газы-носители. Исследование особенностей газовой хроматографии с "тяжелыми" газами-носителями (молекулярная масса более 100) представляет интерес по следующим причинам: 1) эти газы, по-видимому, должны проявлять большее влияние на величины удерживания как следствие их большей неидеальности (см., например, [34]) и, следовательно, они могут также представлять особый интерес для практического использования; 2) при использовании нестандартных "тяжелых" газов-носителей можно ожидать некоторых отклонений от установленных ранее линейных зависимостей; 3) эти соединения в качестве газов-носителей практически ранее не были изучены.

В литературе опубликована только одна работа по изучению зависимости относительных индексов удерживания от давления "тяжелого" газа-носителя SF_6 (молекулярная масса 146) [35]. Полученные результаты для линейной зависимости относительного времени удерживания α_{ij} приведены в табл. 9. Как следует из табл. 9, линейная зависимость $\alpha_{ij} = f(P_{av})$ хорошо согласуется с экспериментальными данными. Однако предельные величины относительного удерживания (индекса удерживания I_{i0}) для газов-носителей He и SF_6 (см. табл. 10) отличаются друг от друга (погрешность измерения 0.05 е.и.), т.е. установленная ранее для "легких" газов-носителей зависимость $Rel_{G_1}(0) \approx Rel_{G_2}(0)$ для тяжелого газа-носителя не выполняется (G – обозначение газа-носителя).

В заключение этого раздела отметим следующие особенности капиллярной газовой хроматографии с "тяжелым" газом-носителем SF_6 [35]: 1) хотя индекс удерживания линейно зависит от давления SF_6 (коэффициент корреляции R во всех случаях более 0.99), однако, в отличие от ранее изученных легких газов-носителей, предельные величины индексов удерживания I_{i0} при использовании "тяжелого" газа SF_6 и гелия различны; 2) обнаружено качественное различие в форме пиков на полярной (PEG-20M) и неполярной (SE-30) НЖФ: на колонке с неполярной фазой пики (зоны) хроматографируемых соединений были асимметричны.

О влиянии растворимости газа-носителя в неподвижной жидкой фазе на относительное удерживание

Вопрос о влиянии растворимости газа-носителя в НЖФ на зависимость относительного удерживания хроматографируемых соединений от давления и природы газа-носителя при невысоких давлениях (до 10–15 атм) является спорным. Согласно распространенной точке зрения, процессами, связанными с растворением газа-носителя в НЖФ, обычно можно пренебречь. Так, по мнению Кондера и Янга [5], "для обычных газов-носителей, используемых в газожидкостной хроматографии, таких как гелий, водород, азот, аргон, кислород, ошибка, обусловленная предположением об их нерастворимости при комнатной температуре, пренебрежимо мала (менее 5×10^3 мм^3 моль$^{-1}$)". Круикшанк и сотр. [14] также показали, что при 80°C для системы диоксид углерода–*н*-октадекан ошибка, связанная с отсутствием учета растворимости газа-носителя в НЖФ, является достаточно малой. Поэтому многие исследователи (см., например, [36]) при оценке и интерпретации экспериментальных данных по влиянию газа-носителя на удерживание полагают (см. уравнение (10)), что $\beta_i' \approx \beta_{gi}$, $[\beta_{gi} = (2B_{12} - V_i^\infty)/RT]$, т.е. учитывают только процессы, протекающие в газовой фазе. Однако в наших работах была высказана иная точка зрения (см., например, [22, 29, 30]).

Для выяснения этой проблемы нам представлялось целесообразным, во-первых, определить растворимость некоторых распространенных газов-носителей в неподвижных фазах типа полиэтиленгликоля и полидиметилсилоксана, поскольку в

Таблица 9. Характеристики зависимости относительного времени удерживания α_{ij} от среднего давления газа-носителя в капиллярной колонке (уравнение (17))

Сорбат	$\alpha_{ij}(0)$	$-b_{ij}$	R
Гептанол-1	0.123	0.0020	0.99
Метилпеларгонат	0.153	0.0025	0.98
Октанол-1	0.187	0.0020	0.99
Деканол-2	0.239	0.0041	0.99
Нонанол-1	0.290	0.0058	0.99
Деканол-1	0.435	0.0033	0.99
Нафталин	0.491	0.0024	0.99
2,6-Диметилфенол	0.844	0.0027	0.99

Примечание. Условия эксперимента: колонка 30 м × 0.25 мм, НЖФ – PEG-20M (d_f = 0.25 мкм), температура колонки 155°C, газ-носитель SF_6, стандарт – *н*-додеканол.

Таблица 10. Величины предельного индекса удерживания для капиллярной колонки с PEG-20M при 155°C при использовании двух газов-носителей: He и SF_6 (экспериментальные условия указаны в табл. 8)

Сорбат	I_{0i}(He)	$I_{0i}(SF_6)$	ΔI_{0i}
Метилпеларгонат	754.24	751.63	–2.61
Октанол-1	854.77	855.84	1.07
Нафталин	1025.17	1027.62	2.45
2,6-Диметиланилин	1094.01	1093.46	–0.55
2,6-Диметилфенол	1152.91	1155.77	2.86

Таблица 11. Растворимость газов-носителей (мл/л) в некоторых НЖФ при 90°С и 760 мм рт. ст.

Газ-носитель	Полиэтиленгликоль PEG-600	Полидиметилсилоксан ПМС-100
Гелий	16	71
Азот	32	170
Диоксид углерода	770	890

Таблица 12. Зависимости величин коэффициентов β'_{ip} (PEG-20M) и β'_{ia} (SE-30) от природы используемой НЖФ для газа-носителя азота (рассчитано нами по данным работы [31])

Сорбат	SE-30	PEG-20M	β'_{ia}/β'_{ip}
Октанол-1	–0.029	–0.024	1.21
2,6-Диметилфенол	–0.029	–0.024	1.21
2,6-Диметиланилин	–0.029	–0.025	1.16
Нафталин	–0.030	–0.024	1.25

литературе мы не обнаружили этих данных, и, во-вторых, изучить влияние природы используемой НЖФ на эффект влияния газа-носителя на удерживание хроматографируемых соединений.

В табл. 11 приведены данные по растворимости газов в жидкостях, аналогичных некоторым НЖФ [37]. Как следует из приведенных в этой таблице данных, растворимость газов-носителей в полиэтиленгликоле и полидиметилсилоксане является, во-первых, заметной величиной и, во-вторых, порядок увеличения растворимости исследуемых газов в изучаемых жидкостях ($He < N_2 < CO_2$) совпадает с порядком увеличения их влияния на удерживание сорбатов. Полученные данные по растворимости газов в органических жидкостях согласуются с предположением о важной роли процессов в НЖФ в явлении влияния давления газа-носителя (и его природы) на величины удерживания.

Для исследования влияния НЖФ на функциональную зависимость $\mathrm{Rel}_i(P_{av}) = \varphi(P_{av}(\mathrm{G}))$, где G – обозначение газа-носителя, нами были определены величины β'_{ip} и β'_{ia} (уравнения (29), (30)) для двух различных НЖФ: полярной (β'_{ip}) и неполярной (β'_{ia}) соответственно. В том случае, если НЖФ не влияет на исследуемое явление, то величины β'_{ip} и β'_{ia} должны быть очень близки по величине для колонок с различными НЖФ; и наоборот, различие величин β'_{ip} и β'_{ia} для колонок с различными НЖФ свидетельствовало бы о том, что НЖФ влияет на исследуемые процессы.

В табл. 12 приведены результаты сравнения величин β'_{ip} и β'_{ia}, полученные при исследовании зависимости фактора удерживания от давления азота при 130°С на двух колонках 25 м × 0.16 мм с двумя различными НЖФ SE-30 (β'_{ia}) и PEG-20 (β'_{ip}) (при толщине слоя фазы 0.22–0.26 мкм). Как следует из представленных в таблице данных, коэффициенты β'_{ip} и β'_{ia} заметно отличаются друг от друга (на 17–25%) и, следовательно, природа НЖФ оказывает заметное влияние на исследуемое явление.

Дополнительно исследование роли процессов в НЖФ было нами проведено [38] на примере хроматографической системы, в которой использовалась смешанная подвижная фаза, содержащая примесный активный компонент (воду), а также две НЖФ различной природы, в одной из которых (силикон SE-30) вода в условиях эксперимента практически не растворима, а в другой (полиэтиленгликоль-20М) – растворима. Полученные в данном эксперименте результаты убедительно свидетельствуют о том, что природа НЖФ может оказывать сильное влияние на относительное удерживание органических соединений.

Так, относительное удерживание сорбатов на капиллярной колонке с неполярной полидиметилсилоксановой фазой SE-30 не зависит от того, используется в качестве газа-носителя сухой гелий или влажный гелий (парциальное давление паров воды 22 мм рт.ст.). Полученный результат можно объяснить тем, что вода практически не растворима в SE-30.

Напротив, применение увлажненного гелия в качестве газа-носителя в капиллярной колонке с полиэтиленгликолем приводит к существенному изменению относительных величин удерживания органических соединений. Наблюдаемое явление, по-видимому, объясняется тем, что пары воды, содержащиеся в газе-носителе, при контакте с пленкой полиэтиленгликоля PEG-20M (НЖФ) растворяются в этой фазе, что приводит в резкому изменению селективности этой НЖФ. Таким образом, в отличие от распространенного в литературе мнения, природа НЖФ оказывает заметное влияние на относительные величины удерживания. Этот эффект, несомненно, можно использовать и в практических целях.

Влияние газа-носителя на разделение соединений в капиллярной ГЖХ

Улучшение разрешения критических пар пиков в разделяемой смеси является часто основной задачей аналитика. Влияние давления и природы используемого газа-носителя на относительные величины удерживания вызывает необходимость рассмотрения влияния этих величин на величину

R_s [39]. Как известно (см., например, [40]), разрешение пиков является функцией трех факторов: селективности S, эффективности E и емкости C:

$$R_s = SEC, \quad (31)$$

где

$$S = (\alpha_{ij} - 1)/\alpha_{ij}, \quad (32)$$

$$E = N^{1/2}/4, \quad (33)$$

$$C = k/(k+1), \quad (34)$$

α_{ij} – относительное удерживание двух соединений, образующих критическую для разделения пару, N – число теоретических тарелок используемой колонки, k – фактор удерживания второго из разделяемой пары компонентов. Отметим, что для критических пар обычно $\alpha_{ij} \approx 1.0$ и, следовательно, $S \approx \alpha_{ij} - 1$.

Рассмотрим зависимость R_s от давления и природы используемого газа-носителя в предположении, что зависимостью факторов E и C от давления газа-носителя в первом приближении можно пренебречь, а α_{ij} зависит от давления газа-носителя, тогда, принимая во внимание вышеприведенные соотношения, можно записать

$$R_s(P_{av}) = EC[\alpha_{ij}(P_{av}) - 1]. \quad (35)$$

После подстановки уравнения (17) в (35) получаем

$$R_s(P_{av}) = EC[\alpha_{ij}(0) - 1] + ECb_{\alpha ij}P_{av} = \\ = R_s(0) + ECb_{\alpha ij}P_{av}, \quad (36)$$

где

$$R_s(0) = EC[\alpha_{ij}(0) - 1]. \quad (37)$$

Как следует из уравнения (36), разрешение пиков $R_s(P_{av})$ зависит от давления и природы газа-носителя. Поэтому, изменяя давление и (или) заменяя один газ-носитель на другой, вообще говоря, можно эффективно влиять на разделение. Таким образом, подвижная фаза в ГХ может быть фактором, улучшающим селективность разделения и, следовательно, увеличивающим величину $R_s(P_{av})$. Полученные в работе [39] новые уточненные уравнения (36) и (37) для разрешения пиков $R_s(P_{av})$ отражают обсуждаемую зависимость.

В качестве примера рассмотрим влияние состава газа-носителя на разрешение пиков, вплоть до их инверсии в условиях, когда изменяется парциальное давление паров воды, в двухкомпонентном газе-носителе N_2–H_2O [41]. На рис. 1 приведены примеры разделения смесей органических соединений в зависимости от использования сухого или влажного газа-носителя. Так, на рис. 1а приведена хроматограмма разделения органических смесей в сухом газе-носителе (N_2), а на рис. 1а' – во

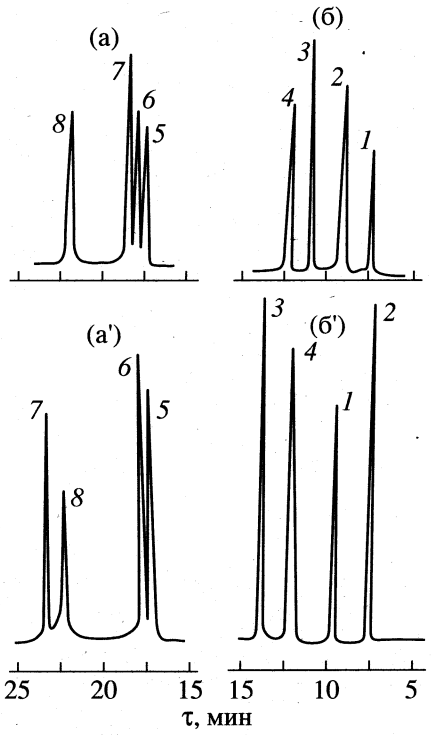


Рис. 1. Влияние паров воды на порядок элюирования компонентов анализируемой смеси: *1* – этанол, *2* – декан, *3* – пропанол, *4* – ундекан, *5* – этилбензол, *6* – *п*-ксилол, *7* – бутанол, *8* – *о*-ксилол. Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка 30 м × 0.5 мм, НЖФ – PEG-20M, толщина пленки – 0.5 мкм, температура колонки 71°C, газ-носитель – азот (а, б), азот + водяной пар (а' – 70 мм рт. ст. H_2O, б' – 165 мм рт. ст. H_2O).

влажном (70 мм рт. ст. H_2O) газе-носителе. Как следует из приведенных хроматограмм, в сухом газе-носителе бутанол элюируется из колонки ранее *о*-ксилола, а во влажном газе-носителе вначале выходит *о*-ксилол, а затем *н*-бутанол. На рис. 1б и 1б' показано изменение порядка элюирования спиртов и *н*-алканов при переходе от сухого к влажному газу-носителю.

Изменение порядка элюирования соединений и улучшение их разделения может быть реализовано и при использовании обычных газов-носителей. На рис. 2 приведены хроматограммы определения смеси пестицидов кельтана (dicofol) и метоксихлора (methoxychlor) на колонке с Carbowax 20M при использовании двух газов-носителей: гелия (рис. 2а) и диоксида углерода (рис. 2б). Как следует из хроматограмм, замена газа-носителя гелия на диоксид углерода приводит, во-первых, к изменению порядка выхода анализируемых соединений (при использовании CO_2 как газа-носителя вначале элюируется метоксихлор, а затем кельтан) и, во-вторых, к улучшению разделения этой пары анализируемых соединений.

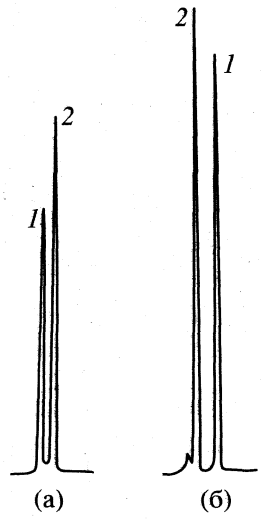


Рис. 2. Хроматограмма разделения пестицидов: кельтана (*1*) и метоксихлора (*2*) при использовании двух газов-носителей: гелия (а) и диоксида углерода (б). Условия эксперимента: хроматограф HP5890 (серия П) с пламенно-ионизационным детектором, колонка 12 м × 0.32 мм, НЖФ – Carbowax 20M, толщина слоя 0.25 мкм, температура 260°С. Время удерживания (мин) на гелии: кельтана – 8.11, метоксихлора – 8.26, на диоксиде углерода метоксихлора – 16, кельтана – 16.32.

Таким образом, приведенные выше примеры свидетельствуют о возможности использования газа-носителя как фактора управления процессом разделения.

Таблица 13. Экспериментальная проверка линейного корреляционного уравнения (39)

N	Газ-носитель	P_{av}, атм	Параметры уравнения (39)			
			A	*B*	*R*	*SD*
1	He	2.67	0.0120	1.0484	0.9999	0.00426
	H_2	2.56				
2	He	4.52	0.0089	0.9635	1.0000	0.00196
	H_2	4.15				
3	He	11.85	0.0255	0.9450	0.9999	0.01655
	H_2	11.3				
4	He	6.38	0.2450	0.9469	0.9999	0.01488
	N_2	6.76				
5	He	2.67	0.0061	0.9661	0.9999	0.00545
	N_2	2.58				
6	N_2	5.26	0.0301	0.9002	0.9999	0.00477
	CO_2	5.67				
7	N_2	1.78	0.0150	0.9568	1.0000	0.00343
	CO_2	1.68				

Примечание. В первой строке указан газ-носитель G_1, во второй – G_2. Экспериментальные данные по факторам удерживания получены на капиллярной колонке 75 м × 0.14 мм, НЖФ – SE-30, температура 120°С [32].

Корреляционное соотношение для относительных величин удерживания хроматографируемых соединений, измеренных на одной колонке при использовании различных газов-носителей

Поскольку величины относительного удерживания зависят от природы и давления используемого газа-носителя, представлялось целесообразным найти корреляционное соотношение, устанавливающее для сорбатов функциональную связь следующего типа:

$$\mathrm{Rel}_i(P_1(\mathrm{G}_1)) = f[\mathrm{Rel}_i(P_2(\mathrm{G}_2))], \qquad (38)$$

где $\mathrm{Rel}_i(P_1(\mathrm{G}_1))$ и $\mathrm{Rel}_i(P_2(\mathrm{G}_2))$ – относительные величины удерживания соединения i при давлении P_1 (газ-носитель G_1) и при давлении P_2 (газ-носитель G_2).

Используя накопленный опыт в области сравнительного расчета физико-химических свойств органических соединений (см., например, [42]), нами было предложено следующее линейное уравнение для фактора удерживания [32]:

$$k_i(P_1(\mathrm{G}_1)) = Ak_i(P_2(\mathrm{G}_2)) + B, \qquad (39)$$

где A и B – коэффициенты.

В табл. 13 приведены результаты экспериментальной проверки последнего уравнения. Как следует из приведенных данных, обсуждаемое линейное уравнение хорошо согласуется с экспериментом. Поэтому оно может быть рекомендовано для использования при необходимости получения расчетных данных при новых условиях измерения, если известен массив данных при других условиях эксперимента и ограниченное число данных по относительному удерживанию в новых условиях эксперимента.

ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ГАЗОМ-НОСИТЕЛЕМ И СОРБАТОМ

Кислотно-основная газовая хроматография – новый вариант газовой хроматографии

Выше были рассмотрены хроматографические процессы, определяющие относительное удерживание сорбатов и основанные на различных физических взаимодействиях газа-носителя в газовой фазе и НЖФ. Однако возможна реализация и другого подхода. Использование более сильного и селективного химического фактора во взаимодействиях газа-носителя и анализируемых соединений является новым и представляет принципиальный интерес; такой подход открывает новые возможности в осуществлении целенаправленных изменений во временах удерживания хроматографируемых соединений. В основе нового кислотно-основного варианта газовой хроматографии [43, 44] лежит использование основных или кислых газов-носителей (или активных компонентов подвижной

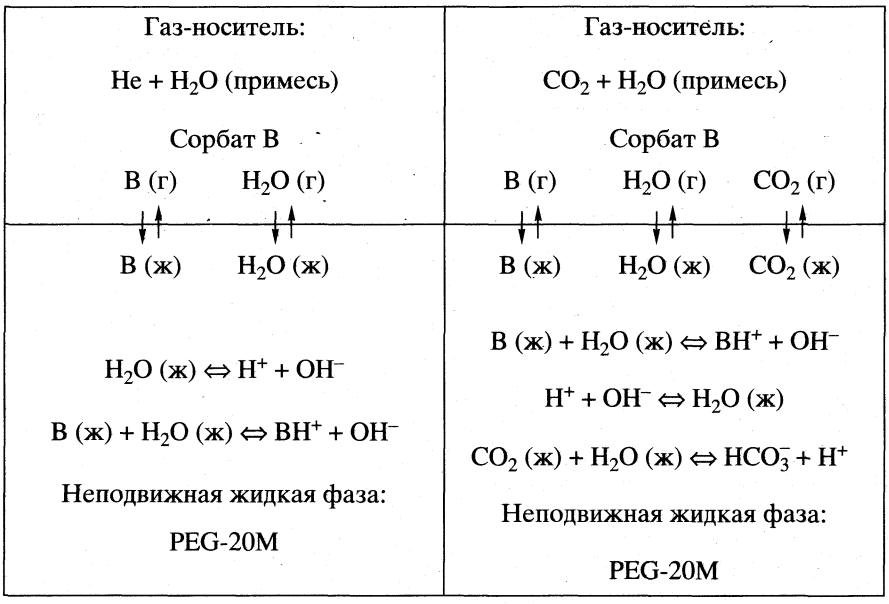


Рис. 3. Схемы равновесных хроматографических процессов, протекающих в хроматографических системах с влажными кислым (CO_2) и нейтральным (Не) газами-носителями и сорбатом основного типа (В).

фазы), которые при растворении в НЖФ влияют на ее кислотность. В результате изменяются общие константы распределения для ионогенных хроматографируемых соединений в системе НЖФ/подвижная газообразная фаза и, следовательно, изменяются их времена удерживания.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие кислого влажного газа-носителя (например, диоксида углерода) и основного сорбата (например, амина) в условиях ГЖХ. Схема физических и химических взаимодействий компонентов рассматриваемой нами хроматографической системы, показана на рис. 3. При использовании влажного газа-носителя в НЖФ происходит процесс диссоциации основного сорбата В с образованием ионов BH^+ и OH^-. В НЖФ при взаимодействии кислого газа-носителя с влагой происходит образование иона гидроксония. Ион гидроксония взаимодействует с ионом гидроксила, смещая реакцию основного сорбата и H_2O вправо. В результате увеличивается общая константа распределения сорбата (В)

$$K_{\text{beff}} = \{[BH^+] + [B_1]\}/B(г)$$

между НЖФ и газовой фазой. Увеличение общей константы распределения в системе НЖФ/газ приводит к росту величин удерживания, в соответствии со следующим уравнением для времени удерживания t_{Ri} [43] и к изменению относительного удерживания α_{ij}:

$$t_{Ri} = t_m(K_{2\beta_i} + 1) + t_m\bar{K}_{\beta_i}W, \quad (40)$$

$$\alpha_{ij} = (1 + K_{2\beta_i} + \bar{K}_{\beta_i}W)/(1 + K_{2\beta_j} + \bar{K}_{\beta_j}W), \quad (41)$$

$$W = [H_2O(г)]^3[CO_2(г)]/[HCO_3^-], \quad (42)$$

где t_m – мертвое время колонки, $K_{2\beta_i} = K_{2i}/\beta$, K_{2i} – константа равновесия процесса В(г) ⇔ B_1, β – фазовое отношение в колонке, $\bar{K}_{\beta_i}$ – постоянная, определяемая значением констант равновесных процессов, происходящих в рассматриваемой системе. Аналогичное выражение справедливо и для t_{Rj} и входящих в него величин.

Как следует из вышеприведенного уравнения, время удерживания (а также фактор удерживания) линейно зависит от концентрации CO_2(г) в газовой фазе. Эта зависимость полностью согласуется с экспериментом, что является подтверждением вышеприведенного уравнения.

В табл. 14 показано влияние природы газа-носителя на фактор удерживания органических соединений на капиллярной колонке с полиэтиленгликолем. Как следует из представленных в таблице данных, замена нейтрального влажного газа-носителя гелия на кислый влажный диоксид углерода приводит, во-первых, к заметному увеличению удерживания вторичного амина (7.8%) и к небольшому (2.0–3.4%) уменьшению удерживания прочих хроматографируемых соединений, во-вторых, к бесконечно большому удерживанию первичных аминов в колонке при 70°С. Отметим, что при повышении температуры до 90°С из колонки в изотермических условиях элюируется октиламин (k = 5.01), а при температуре 110°С – диаминопропан (k = 3.20).

Отметим, что аналогичные результаты по селективному удерживанию органических кислот были получены при использовании основного газа-носителя – аммиака.

Таблица 14. Химические взаимодействия диоксида углерода и аминов в хроматографической колонке (влияние природы влажных газов-носителей на фактор удерживания органических соединений в капиллярной колонке с PEG-20M при 70°C

Сорбат	$k_1(He + H_2O)$	$k_2(CO_2 + H_2O)$	$(k_2 - k_1)/k_1 \times 100$, %
Пропанол	0.817	0.801	–2.0
Дибутиламин	1.299	1.400	7.8
н-Бутанол	1.697	1.660	–2.2
Трибутиламин	2.694	2.604	–3.4
н-Пентанол	3.520	3.436	–2.4
Октиламин	5.373	*	∞
Диаминопропан	6.440	*	∞
Гексанол	7.112	6.923	–2.7

* Бесконечно большое удерживание (амин не элюируется из колонки).

Таблица 15. Некоторые физические свойства газов-носителей [34, 45]

G	$t_{кип}$, °C	$t_{кр}$, °C	$a \times 10^{14}$, (Па см^2)/моль	B_{12}, см^3/моль
He	–268.9	–267.9	0.033	49 ± 8
H_2	–252.9	–239.9	0.248	–7.5
N_2	–195.8	–147.1	1.37	–94 ± 10
CO_2	–78.5	31.1	3.65	–250 ± 15

Обозначения: $t_{кип}$ – температура кипения, $t_{кр}$ – критическая температура, a – константа в уравнении Ван-дер-Ваальса (отражает притяжение молекул в результате межмолекулярного взаимодействия), B_{12} – второй смешанный вириальный коэффициент для системы бензол–газ-носитель (G).

Использование нового принципа селективного взаимодействия может быть использовано в других вариантах хроматографии и других методах разделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований, проведенных в последние годы, разработана новая концепция для относительных величин удерживания в традиционной газовой хроматографии. В отличие от распространенного ранее мнения показано, что относительные величины удерживания линейно зависят от среднего давления газа-носителя в колонке и его природы.

Хроматографической константой сорбата является предельная величина относительного удерживания, экстраполированная к нулевому давлению газа-носителя, а не традиционно используемая величина относительного удерживания.

В соответствии с увеличением влияния газов-носителей на относительные величины удерживания, они образуют следующий ряд: гелий < водород < азот < диоксид углерода, который коррелирует с их физическими свойствами (см. табл. 15 [34, 45]), отражающими степень их неидеальности.

Предложен новый вариант газовой хроматографии (кислотно-основная хроматография), основанный на использовании химических взаимодействий между сорбатом и газом-носителем в НЖФ.

В заключение необходимо подчеркнуть, что развитие новых представлений о роли газа-носителя в капиллярной газовой хроматографии далеко не закончено. Автор не сомневается, что перспективы дальнейшего развития этой области привлекут новых исследователей.

Автор выражает благодарность А.А. Лопаткину за полезную дискуссию и ряд ценных замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ravindranath B.* Principles and Practice of Chromatography. Chichester: Ellis Hohrwood Ltd., 1989.
2. *Poole C.F., Schuette S.A.* Contamporary Practice of Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1984.
3. High Resolution Chromatography / Ed. by Hyver, K.J. Wilmington: Hewlett-Packard Col., 1989. Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. К. Хайвера. М.: Мир, 1993.
4. *Krejci M., Pajurek J., Komers R. et al.* Vypačty a relicity v sorpcny kolonove chromatografii. Praha: SNTL, 1990. *Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др.* Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993.

5. *Conder J.R., Young C.L.* Phisicochemical Measurements by Gas Chromatography. Chichester: J. Wiley, 1978 (Chapter 8).
6. Хроматография. Основные понятия. Терминология / Под ред. В.А. Даванкова. Сер. "Сборники научно-нормативной терминологии". Вып. 114. М.: Комитет научной терминологии РАН, 1997.
7. *Cruickshank A.J.B., Gainey B.W., Hichs C.P. et al.* // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 1014.
8. *Guiochon G., Guillemin C.L.* Quantitative Gas Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1988. *Гиошон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография: в 2-х ч. М.: Мир, 1991.
9. *Everett D.H., Stoddart C.T.H.* // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 746.
10. *Desty D.H., Goldup A., Luckhurst G.R., Swanton W.T.* // Gas Chromatography / Ed. by M. van Sway. L.: Butterworths, 1962. P. 67.
11. *Cruickshank A.J.B., Windsor M.L., Young C.L.* // Proc. Roy. Soc. 1966. V. 295A. P. 271.
12. *Sie S.T., van Beersum W., Rijnders G.W.A.* // Separat. Sci. 1966. V. 1. P. 459.
13. *Cruickshank A.J.B., Ganey B.W., Hichs C.P. et al.* // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 1014.
14. *Young C.L.* // Chrom. Rev. 1968. V. 14. P. 1.
15. *Everett D.H.* // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1637.
16. *Двайт Г.Б.* Таблицы интегралов и другие математические формулы. М.: Наука, 1977. 228 с. *Dwight H.B.* Tables of Integrals and Other Mathematical Data. N.Y.: The McMillan Co., 1961.
17. *Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н.* Качественный газо-хроматографический анализ. М.: Наука, 1978.
18. *Matisova E., Kuran P.* // Chromatographia. 1990. V. 30. № 5/6. P. 328.
19. *Sojak L., Rijks J.A.* // J. Chromatogr. 1976. V. 119. P. 505.
20. *Sojak L., Farkas P., Janak J.* // Ibid. 1984. V. 287. P. 271.
21. *Березкин В.Г., Королев А.А.* //Завод. лаб. 1993. № 6. С. 15.
22. *Березкин В.Г., Королев А.А.* // Докл. РАН. 1995. Т. 340. № 4. С. 490.
23. *Вигдергауз М.С., Семкин В.И.* // Нефтехимия. 1969. Т. 9. С. 470.
24. *Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V.* // J. Microcolumn Sep. 1996. V. 8. P. 389.
25. *Березкин В.Г., Королев А.А., Малюкова И.В.* // Нефтехимия. 1995. Т. 35. С. 463.
26. *Березкин В.Г., Королев А.А., Алишоев В.Р. и др.* // Там же. 1997. Т. 37. С. 557.
27. *Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V.* // Analysis. 1997. V. 25. P. 299.
28. *Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V.* // J. High Resol. Chromatogr. 1997. V. 20. P. 333.
29. *Березкин В.Г., Королев А.А., Малюкова И.В., Марданов Р.Г.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 12. С. 2177.
30. *Березкин В.Г., Королев А.А., Малюкова И.В.* // Там же. 1998. № 2. С. 314.
31. *Березкин В.Г., Королев А.А., Малюкова И.В.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 2. С. 123.
32. *Berezkin V.G., Sorokina E.Yu., Malyukova I.V. et al.* // J. High Resol. Chromatogr. 1998. V. 21. P. 407.
33. *van Es A.* High Speed Narrow Bore Capillary Gas Chromatography. Heidelberg: Huethig, 1992.
34. *Dymond J.H., Smith E.B.* The virial coefficients of pure gases and mixtures. Oxford: Crarendon Press, 1980.
35. *Малюкова И.В., Березкин В.Г., Крамерс К., Йансен Х.Г.* // Нефтехимия. 1997. Т. 37. С. 266.
36. Modern Practice of Gas Chromatography / Ed. by R.L. Grob. N.Y.: J. Wiley, 1995.
37. *Березкин В.Г., Егоров В.В., Кузнецов В.В., Королев А.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 5. С. 923.
38. *Березкин В.Г., Королев А.А.* // Там же. 1998. № 11. С. 2258.
39. *Березкин В.Г.* // Нефтехимия. 1997. Т. 37. С. 366.
40. *Berezkin V.G.* Gas-Liquid-Solid Chromatography. N.Y.: M. Dekker, 1991.
41. *Березкин В.Г., Попова Т.П.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8.
42. *Карапетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965.
43. *Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V., Kuznetsov V.V.* // J. Microcolumn Sep. 1999. V. 11. № 5. P. 331.
44. *Березкин В.Г., Королев А.А.* // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 3. С. 348.
45. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974. С. 709.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 536–540

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.13

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПАССИВИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА МЕТАЛЛАХ

© 2000 г. Ю. А. Попов, Саумитра Саха

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 22.12.98 г.

Рассмотрен процесс образования кристаллического пассивирующего слоя на анодно растворяющейся металлической поверхности по механизму гетерогенного зарождения двумерных зародышей пассивирующего оксида. Получено выражение для скорости $I_з(\varphi_a, \varphi, \varphi_0)$ зародышеобразования как функции анодного потенциала (φ_a), энергии межчастичных связей в зародыше (φ) и энергии его связи с металлической подложкой. Показано, что функция $I_з$ является одной из основных физических величин в проблеме пассивности (в частности, она необходима для последующей разработки теории активно-пассивного перехода).

При контакте металлов с электролитом металлические ионы, как известно, переходят в раствор и поверхность металла M непрерывно разрушается. Но при достаточно больших значениях контактного потенциала, зависящего от состава раствора, металл переходит в так называемое пассивное состояние, когда плотность тока ионных переходов уменьшается на много порядков.

Несмотря на большое значение этого явления, открытого еще М. Фарадеем, механизм установления пассивности остался во многом неясным. Считается, что она обусловлена превращением поверхностного металлического слоя в тончайший кристаллический слой оксида с термодинамически неравновесной структурой. Он называется пассивирующим, ибо его стойкость в агрессивных электролитах многократно превышает стойкость металла в активном состоянии.

В данной работе изложена модель возникновения пассивирующего слоя на анодно растворяющейся поверхности M. Этому процессу активно-пассивного перехода на рисунке соответствует участок II схематической вольт-амперной кривой, характерной для большинства металлов. Сложность ее формы с резкими изломами обусловлена тем, что на узком интервале значений анодного потенциала φ_a шириной всего лишь в несколько десятков милливольт плотность i тока активного растворения падает на 4–6 порядков (интервал $\varphi_п \le \varphi_a \le \varphi_0$). С ростом потенциала (при $\varphi_0 \le \varphi_a \le \varphi_{пп}$) изменение тока прекращается. Теория должна объяснить и описать эти эффекты.

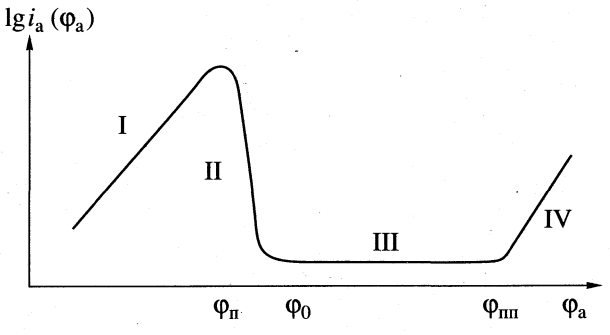
Примем, что на участке II (см. рисунок) в результате взаимодействия с электролитом на растворяющейся поверхности M интенсивно образуются двумерные зародыши оксида. Уравнение этого гетерогенного процесса

$$M + (z/2)H_2O \Leftrightarrow MO_{z/2} + zH^+ + ze^- . \qquad (1)$$

Необходимо определить зависимость от потенциала φ_a скорости зародышеобразования $I_з(\varphi_a)$, степени заполнения $\theta_з(\varphi)$ зародышами поверхности M, плотности тока $i(\varphi_a)$ ее растворения. С этой целью можно было бы использовать термодинамическую теорию [1–3] Гиббса–Фольмера, согласно которой при возникновении новой фазы свободная энергия системы изменяется на величину $\Delta F = (\Delta F_s - \Delta F_v)$. Слагаемые ΔF_v, ΔF_s описывают, как известно, образование определенного количества новой фазы и поверхности раздела S, причем

$$\left\{ \begin{array}{c} \Delta F_s = ql^2\sigma, \ \Delta F_v = (\mu_1 - \mu_2)\Delta n \\ \Delta n = q(l^3\rho/M), \ \mu_i = \mu_0 + RT\ln(f_i c_i) \end{array} \right\},$$

где q – геометрический фактор, l – размер зародыша, M, ρ – молекулярная масса и плотность



Принципиальная форма кривой зависимости плотности тока $i(\varphi_a)$ растворения металла в электролите от анодного потенциала (φ_a).

твердой фазы, $\mu_{1,2}$ – химические потенциалы пересыщенного раствора и твердой фазы с концентрациями $c_{1,2}$ и коэффициентами активности $f_{1,2}$. В точке максимума $\Delta F_{max} = \Delta F(l_{кр})$ зародыш равновесен, его критический размер $l_{кр}$ на несколько порядков превосходит размеры строительных частиц (молекул). Вероятность его образования определяется работой A данного процесса

$$W = W_0 \exp(-A/kT), \quad A = \Delta F_{max}, \qquad (2)$$

при этом докритические зародыши (флуктуации плотности) исчезают, а закритические растут.

Термодинамическая теория [1–3] учитывает конденсацию частиц, которая, однако, достаточна для возникновения только жидких зародышей. Но при образовании кристаллической структуры одной лишь конденсации мало. В этом случае для роста дозародышей недостаточно попадания на поверхность М новых молекул или ионов. Необходимо образование из них новых количеств кристаллической решетки, ее новых слоев. Поэтому, при прочих равных условиях, вероятность $W_к$ кристаллического зародышеобразования меньше величины W (2) и равна

$$W_к = W_0 W_c \exp(-A/kT), \qquad (3)$$

где W_c – фактор структурирования. Он определяется классическими подходами [4–12], согласно которым образование равновесного кристаллика происходит путем последовательного присоединения строительных частиц к уже имеющимся на поверхности М комплексам.

Авторы [4–12] подчеркивают, что все принципиально существенное в этих процессах может быть выяснено на простых и общих моделях, аппроксимирующих кристалл точечной решеткой или структурой из простых кубиков. Для этих моделей характерно приближение взаимодействия ближайших соседей, обусловленное быстрым уменьшением с расстоянием сил взаимодействия между реальными частицами[1]. В [5–11] образование трехмерного зародыша моделируется последовательными стадиями соединения частиц в цепочки, цепочек в плоские слои, слоев в кубики. Соответственно двумерные зародыши растут порядно, а трехмерные послойно. Соответственно фактор W_c в (3) учитывает вероятность образования двумерного зародыша на грани трехмерного или присоединения нового ряда частиц к стороне двумерного зародыша. Дальнейшей рост структуры происходит без затруднений, так как на подложке появляются участки, удобные для присоединения новых частиц внешней среды.

При вычислении вероятности (3) в [5–10] принято, что на поверхности М спонтанно возникают (или, наоборот, распадаются) двумерные кристаллические частицы различных размеров a с межатомным расстоянием r_0. Размеры изменяются в результате последовательных элементарных актов (переходов) типа $a \Leftrightarrow a \pm r_0$, т.е. роста или распада кристаллических частиц.

Из двумерной частицы со стороной a образуется частица со стороной $a \pm r_0$ в зависимости от присоединения или отделения от нее периферийного кристаллического ряда. На основе представлений о динамике роста и распада спонтанно возникающих двумерных кристалликов ниже определена искомая скорость процесса (1) образования на поверхности М двумерных зародышей пассивирующего оксида.

Вероятность элементарных переходов обозначим $P_a \longrightarrow a \pm r_0$, $P_{a \pm r_0} \longrightarrow a$, их скорости $V_{a \to a \pm r_0}$, $V_{a \pm r_0 \to a}$. Эти величины представляют количество данных актов, происходящих за 1 с на 1 см^2 поверхности М. Они пропорциональны поверхностным концентрациям n_a частиц данного размера и вероятностям элементарных актов

$$\begin{aligned} V_{a \to a \pm r_0} &= n_a P_{a \to a \pm r_0}, \\ V_{a \pm r_0 \to a} &= n_{a \pm r_0} P_{a \pm r_0 \to a}. \end{aligned} \qquad (4)$$

Результирующая скорость прямых и обратных переходов

$$\begin{aligned} J &= [V_{a - r_0 \to a} - V_{a \to a - r_0}] = \\ &= [V_{a \to a + r_0} - V_{a + r_0 \to a}]. \end{aligned} \qquad (5)$$

При стационарном распределении количество частиц любого размера не должно изменяться во времени. Поэтому

$$V_{a - r_0 \to a} + V_{a + r_0 \to a} = V_{a \to a - r_0} + V_{a \to a + r_0} \qquad (6)$$

или

$$\begin{aligned} &[n_{a - r_0} P_{a - r_0 \to a} + n_{a + r_0} P_{a + r_0 \to a}] = \\ &= [n_a P_{a \to a - r_0} + n_a P_{a \to a + r_0}]. \end{aligned} \qquad (7)$$

При достаточно большом a

$$\begin{aligned} P_{a + r_0 \to a} &\approx P_{a \to a - r_0}, \\ P_{a \to a + r_0} &\approx P_{a - r_0 \to a}. \end{aligned} \qquad (8)$$

Поэтому (7) приводится к форме

$$(n_{a + r_0} - n_a)/(n_a - n_{a - r_0}) = P_{a \to a + r_0}/P_{a \to a - r_0}. \qquad (9)$$

[1] Согласно М. Фольмеру [3], это ограничение устраняется заменой энергии φ взаимодействия пары соседних частиц их химическими потенциалами. В подходах [5–11] можно использовать, как известно, аддитивность взаимодействия соседей различного порядка близости. Его общая энергия φ_v в v-ом месте решетки равна $\varphi_v = \sum_k (n_{kv}, \varphi_k)$, где n_{kv} и φ_k – число соседей k-го порядка и потенциалы их парного взаимодействия. Отсюда $\varphi_v = [\varphi \sum_k (n_{kv}\, \alpha_k)]$, $\alpha_k = (\varphi_k/\varphi)$; при $\varphi_k \approx (\text{const}/r_k^n)$ величина $\alpha_k = (r_0/r_k)^n$. Для многих задач достаточен учет ближайших соседей первого порядка.

В левой части (9) при достаточно большом a

$$n_{a+r_0} - n_a = r_0(dn/da)_{a+r_0},$$

$$n_a - n_{a-r_0} = r_0\left(\frac{dn}{da}\right)_a$$

и, кроме того,

$$r_0\frac{d\ln(dn/da)}{da} = \ln\left(\frac{dn}{da}\right)_{a+r_0} - \ln\left(\frac{dn}{da}\right)_a.$$

Поэтому из (9) имеем

$$r_0\frac{d}{da}\left[\ln\left(\frac{dn}{da}\right)\right] = \ln\left[\frac{P_{a\to a+r_0}}{P_{a\to a-r_0}}\right]. \qquad (10)$$

С помощью (8) преобразуется также выражение для скорости J в (5). Если к правой части (5) прибавить и вычесть $(n_a P_{a\to a+r_0} - P_{a\to a-r_0})$, то с учетом (8)

$$J = n_a(P_{a\to a+r_0} - P_{a\to a-r_0}) - \\ - P_{a\to a-r_0}(n_{a+r_0} - n_a). \qquad (11)$$

При критическом размере $a = r$, т.е. в случае равновесных зародышей, первая скобка в (11) благодаря (8) зануляется, а J равно скорости (I) возникновения равновесных зародышей. Следовательно

$$I = -P_{r\to r-r_0}[dn(r)/dr]r_0. \qquad (12)$$

Вероятность $P_{r\to r-r_0}$ определяется зависимостью

$$P = P_0[a\exp(-A_1/RT)]^2, \qquad (13)$$

где A_1 – изменение свободной энергии при образовании периферийного молекулярного ряда на стороне $a = r$, т.е. работа этого процесса. Показатель степени в (13) равен двум потому, что для перехода от кристаллика со стороны r к кристаллику со стороной $(r \pm r_0)$ необходимо одновременное присоединение (или отделение) двух рядов к двум смежным сторонам кристаллика.

С помощью (10), (12) в [5–10] показано

$$dn(r)/dr = -C\exp\left(-\frac{\varphi r}{r_0 kT}\right), \quad r = a, \qquad (14)$$

где φ – энергия парного взаимодействия (парный потенциал) ближайших соседей первого порядка. Число атомов n_2 на стороне $a = r$ двумерного равновесного зародыша, краевая удельная энергия H и работа A_2 его образования равны[2]

$$n_2 = a/r_0, \quad H = (\varphi/2r_0),$$
$$A_2 = n_2\varphi = LH/2, \qquad (15)$$
$$L = 4a, \quad a = r.$$

Поэтому $\varphi r/r_0 = A_2$, следовательно

$$dn(r)/dr = -C\exp(-A_2/kT)$$

и из (12), в согласии с (3), имеем

$$I = I_0[r\exp(-A_1/kT)]^2\exp(-A_2/kT). \qquad (16)$$

Полученная функция I определяет число зародышей, возникающих за 1 с на единичной площадке. Каждый из них закрывает часть поверхности $\delta S \sim r^2$. При необходимости учесть это обстоятельство нужно умножить I на r^2. Поэтому окончательно скорость зародышеобразования

$$I_з = r^2 I. \qquad (16а)$$

Далее определим величины A_1 и A_2, число n_2 частиц на ребре зародыша и получим $A_2 = n_2\varphi$. Эта задача решается методом средних работ отрыва [5–12]. Частицы на поверхности М имеют различное число n_i, ближайших собственных соседей и различную энергию связи (отрыва), равную $\varphi_i = (n_i\varphi + \varphi_0)$, где φ_0 – энергия связи частицы с подложкой.

Для каждого двумерного квадратного кристаллика со стороной $a = n_2 r_0$, спонтанно образовавшегося на поверхности М можно определить среднюю работу отрыва одной частицы. Для этого подсчитаем среднюю энергию $\bar{\varphi}_2$ периферийного ряда кристаллика

$$\bar{\varphi}_2 = [(n_2 - 1)(2\varphi + \varphi_0) + (\varphi + \varphi_0)]/n_2 = \\ = 2\varphi + \varphi_0 - \varphi/n_2. \qquad (17)$$

В [13, 14] показано, что при возникновении кристаллика свободная энергия системы изменяется на величину

$$\Delta F = \sum_i(\bar{\varphi}_2 - \varphi_i), \qquad (18)$$

где суммирование проводится по всем микропозициям частиц в кристаллической решетке. В нашем случае изотермического образования двумерного квадратного зародыша работа A_2 равна ΔF. Отсюда

$$A_2 = (\bar{\varphi}_2 - \varphi_0) + 2(n_2 - 1)[\bar{\varphi}_2 - (\varphi + \varphi_0)] + \\ + (n_2 - 1)^2[\bar{\varphi}_2 - 2(\varphi + \varphi_0)] = \varphi n_2,$$

что подтверждает (15). Согласно [13, 14], положение (место) на поверхности кристаллика, для которого энергия отрыва равна $\bar{\varphi}_2$, является равновесным. Это означает, что в среднем это место столь же часто занято, сколько остается свободным. При отрыве частицы из этого положения ее свободная энергия в соответствии с (18) не изменяется.

[2] Работа A_3 образования трехмерного кубического зародыша с ребром $a_3 = n_3 r_0$, поверхностью $S = 6a_3^2$ и удельной поверхностной энергией $\sigma = \varphi/2r_0^2$ равна $A_3 = n_3^2\varphi = S\sigma/3$.

Работа A_1 образования нового периферийного ряда на ребре равновесного двумерного зародыша определяется присоединением первой частицы ряда (его нуль-мерного зародыша с энергией отрыва $\varphi_1 = \varphi + \varphi_0$). С ним связано изменение $\Delta F_1 = (\bar{\varphi}_2 - \varphi_1)$ свободной энергии, поскольку работа отрыва этой частицы $(\varphi + \varphi_0) \le \bar{\varphi}_2$. Для остальных $(n_2 - 1)$ частиц ряда работа отрыва каждой из них $(2\varphi + \varphi_0) \ge \bar{\varphi}_2$. В рамках кристаллической модели [5–9] это означает, что относительно этих $(n_2 - 1)$ частиц равновесная среда пресыщена и достройка ими периферийного ряда происходит автоматически (суммирование по микропозициям всех частиц этого ряда дает $\Delta F = [\bar{\varphi}_2 - (\varphi + \varphi_0) + (n_2 - 1)(\bar{\varphi}_2 - (2\varphi + \varphi_0))] = 0$). Соответственно

$$A_1 = \bar{\varphi}_2 - (\varphi + \varphi_0) = \varphi - \varphi/n_2.$$

Определим число частиц n_2 на ребре равновесного двумерного зародыша. Для этого к процессу (1) его образования применим общее условие электрохимического равновесия

$$ze\varphi_a = \sum_i (\nu_i \mu_i), \qquad (19)$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты, μ_i – химические потенциалы реагентов[3]. Получим

$$\mu^{ч}(MO_{z/2}) + z\mu(H^+) - \mu(M) - (z/2)(H_2O) = ze\varphi_a, \qquad (20)$$

где $\mu^{ч}(MO_{z/2})$ – химический потенциал двумерного зародыша оксида, причем верхним индексом "ч" отмечается чужеродность металлической подложки М. Каждому значению анодного потенциала φ_a соответствует равновесный радиус $r = r(\varphi_a)$ зародыша.

Наряду с реальной гетерогенной реакцией (1) рассмотрим теоретический процесс образования равновесного (фазового) оксида. Потенциал его равновесия со средой φ_p. Уравнение этого процесса формально совпадает с (1), однако металл М уже не является чужеродной подложкой. Применяя к нему условие (19), имеем

$$\mu^{c}_{1/2}(MO_{z/2}) + z\mu(H^+) - \mu(M) - (z/2)\mu(H_2O) = ze\varphi_p, \qquad (21)$$

где $\mu^{c}_{1/2}(MO_{z/2})$ – химический потенциал бесконечного равновесного двумерного зародыша с $n_2 = \infty$. Его верхний и нижний индексы отмечают, что подложка является собственным полукристаллом. Использование (21) позволит определить точку отсчета потенциала φ_a, удобную при рассмотрении процесса образования пассивирующего оксида.

Уравнения (20), (21) совместно дают

$$\mu^{ч} - \mu^{ч}_{1/2} = ze(\varphi_a - \varphi_p) + (\mu^{c}_{1/2} - \mu^{ч}_{1/2}). \qquad (22)$$

Согласно [3, 11],

$$\mu^{ч} - \mu^{ч}_{1/2} = -(\bar{\varphi}^{ч}_2 - \varphi^{ч}_{1/2}),$$
$$\mu^{c}_{1/2} - \mu^{ч}_{1/2} = -(\bar{\varphi}^{c}_{1/2} - \varphi^{ч}_{1/2}). \qquad (23)$$

Причем, в соответствии с (17),

$$\bar{\varphi}^{ч}_2 = \bar{\varphi}_2 = 2\varphi + \varphi_0 - \varphi/n_2,$$
$$\bar{\varphi}_{1/2} = 2\varphi + \varphi_0, \quad \bar{\varphi}^{c}_{1/2} = 3\varphi. \qquad (24)$$

Равенства (22), (23), (24) совместно определяют искомые соотношения

$$n_2 = \varphi/[ze(\varphi_a - \varphi_p) + \varphi_0 - \varphi],$$
$$A_2 = n_2\varphi = \varphi^2/[ze(\varphi_a - \varphi_p) + \varphi_0 - \varphi], \qquad (25)$$
$$A_1 = \varphi(1 - 1/n_2)$$

и следовательно, скорость (16) рождения двумерных зародышей оксида. Действительно, используя их и (16), (16а), находим

$$I_к = I'_0 \exp[-\Phi(n_2)],$$
$$\Phi(n_2) = [un_2 + 2u(n_2 - 1/n_2) - 4\ln n_2], \qquad (26)$$
$$u = \varphi/kT \approx 20, \quad \varphi \approx 0.5 \text{ эВ}.$$

Приближению $\Phi \cong u(2 + n_2)$. Обозначив $I_0 = I'_0 \exp(-2u)$, окончательно имеем

$$I_з = I_0 \exp\left[-\frac{\varphi^2/kT}{ze(\varphi_a - \varphi_p) + \varphi_a - \varphi}\right]. \qquad (27)$$

Согласно (27), возникновение зародышей начинается при потенциале $\varphi_a = \varphi_p + (1/ze)(\varphi - \varphi_0)$, зависящем от соотношения энергии связи φ и φ_0. Если $\varphi_0 > \varphi$, т.е. связь с подложкой прочнее и зарождение оксида облегчается, то этот процесс может идти уже в начале активной области I (рисунок). Дальнейшая задача состоит в том, чтобы с помо-

[3] Согласно [3, 11], химический потенциал $\mu = [-\bar{\varphi}_2 - kT\ln v]$, где $v = V/N$ – удельный объем одной частицы, колеблющейся в решетке металла, N – число частиц в объеме V. Отсюда следует (23). В случае раствора $\mu = \mu_0 + RT\ln c$. Очевидна аналогия обеих формул для μ. Константу μ_0 обычно связывают с теплотой испарения. В кристаллической модели [5–10] средняя работа отрыва $\bar{\varphi}_2$ определяется разностью потенциальной энергии молекулы газа и молекулы на поверхности кристалла.

щью (27) найти степень $\theta_з(\varphi_a)$ заполнения поверхности М двумерными очагами пассивирующего оксида и разработать теорию активно-пассивного перехода на участке II (рисунок) поляризационной кривой, т.е. теорию формирования пассивирующего оксида.

Работа выполнена по программе "Университеты России – Фундаментальные исследования".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехиздат, 1950. 326 с.
2. *Бакли Г.* Рост кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 220 с.
3. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 205 с.
4. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1945. 458 с.
5. *Kaischew R., Krastanow L.* // Z. Phys. Chem. 1934. B. 26B. S. 144.
6. *Kaischew R., Stranski I.* // Ibid. 1933. B. 23B. S. 158.
7. *Kahlweit M.* // Ibid. 1960. B. 25. S. 1.
8. *Stranski I., Kaischew R.* // Phys. Z. 1935. B. 36B. S. 393.
9. *Stranski I., Kaischew R.* // Z. Phys. Chem. 1934. B. 26B. S. 312.
10. Элементарные процессы роста кристаллов / Под ред. А.А. Чернова. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 300 с.
11. *Хонигман Б.* Рост и форма кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 210 с.
12. *Козлова О.Г.* Рост и морфология кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1980. 356 с.
13. *Stranski I., Kaischew R.* // Phys. Z. 1935. B. 36. S. 395; 1936. B. 102. S. 684.
14. *Stranski I., Kaischew R.* // Z. Phys. Chem. 1934. B. 26B. S. 114.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 541–545

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.13

АКТИВНО-ПАССИВНЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ

© 2000 г. Ю. А. Попов, Саумитра Саха

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 22.12.98 г.

Разработана теоретическая модель перехода металла из состояния активного растворения в электролите в пассивное состояние. Получен эффект значительного спада плотности анодного тока, локализованный в узком интервале изменения потенциала. Установлено, что данный эффект обусловлен образованием на поверхности металла двумерных очагов пассивирующего оксида. Учтена зависимость кинетики этого процесса от анодного потенциала и энергетической неоднородности поверхности.

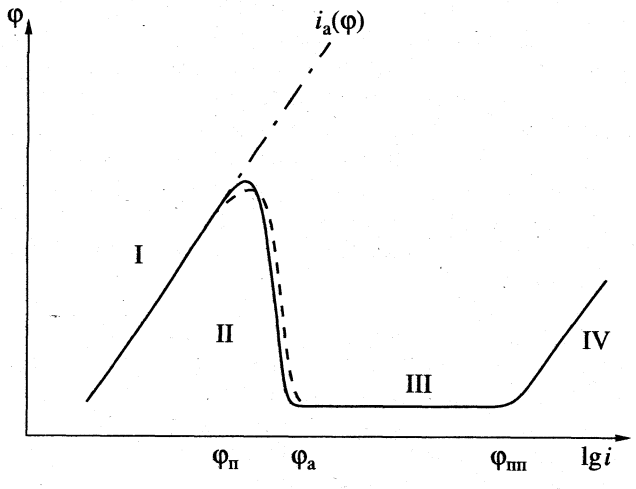
Существует несколько основных состояний поверхности металла М, контактирующего с раствором электролита. Это состояние активного растворения, активно-пассивного перехода, пассивное и транспассивное. Каждое из них определяется, при прочих равных условиях, величиной анодного (контактного) потенциала. На рисунке приведена принципиальная форма вольт-амперной кривой, на которой указанным состояниям соответствуют участки I, II, III, IV. Их вычисление служит предметом теоретического исследования.

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

При рассмотрении межфазных явлений на границе металл–электролит необходимо принять единую модель процессов, способную охватить одновременно все указанные выше состояния поверхности М. Она должна состоять из схемы нескольких главных процессов, кинетика которых неодинаково зависит от анодного потенциала φ. Вследствие этого в различных интервалах значений φ доминирует какой-либо один процесс, чем обусловлена смена участков вольт-амперной кривой, приведенной на рисунке, ее универсальная для большинства металлов форма, наличие на ней резких изломов и явно выраженных характерных потенциалов активации φ_a, пассивации $\varphi_п$, транспассивации $\varphi_{пп}$. В этих точках происходит смена механизмов растворения.

Принцип единой модели соответствует физической природе явления. Его несоблюдение и изолированное рассмотрение отдельных участков вольт-амперной кривой (рисунок) часто ведет к произвольным и ошибочным выводам. Вместе с тем очевидно, что модель главных процессов не в состоянии отразить все многообразие коррозионных явлений и специфику различных конкретных случаев. Для этого требуются соответствующие модификации модели, для которых излагаемая теория открыта.

К главным отнесем процессы активного и пассивного растворения металла; его пассивирования, т.е. возникновения кристаллического слоя оксида на поверхности М по механизму гетерогенного двумерного зародышеобразования; вакансионно-ионного переноса через пассивирующий оксидный слой по механизму прыжковой миграции в сильном электрическом поле; образования новых ячеек оксида на его границе с металлом (стационарную переработку металла в оксид). Задача теории состоит в правильном определении кинети-



Характерная для большинства металлов форма вольт-амперной кривой; I, II, III, IV – участки кривой, соответствующие состояниям активного растворения, активно-пассивного перехода, пассивного и транспассивного; $i_a(\varphi)$ – ток активного растворения.

ки каждого из этих процессов. Оперируя ею, участки I, II, III, IV вначале можно рассматривать автономно, сохраняя при этом возможность последующей "сшивки" результатов (в том числе согласования значений характерных физических величин на смежных концах участков).

В данной работе в рамках единой модели изложена теория для описания наименее изученного участка II активно-пассивного перехода, на котором происходит чрезвычайно быстрый спад тока. В интервале значений анодного потенциала φ_a шириной всего лишь в несколько десятков милливольт для многих наиболее важных металлов ток уменьшается на 4–6 порядков. Здесь конкурируют два основных процесса, а именно активное анодное растворение и постепенное пассивирование металлической поверхности М.

Пассивирование начинается с диссоциативной адсорбции молекул воды (или ионов OH^-). Кислород этих молекул (или ионов) попадает в положение "между" поверхностными частицами металла, совершающими поперечные колебания. Возникающие при этом межчастичные связи можно моделировать попаданием кислорода в потенциальную яму на поверхности М. По мере накопления кислорода и упорядочения взаимного расположения частиц появляется вероятность возникновения двумерных зародышей оксида ($MO_{z/2}$) по гетерогенной реакции

$$M + (z/2)H_2O \Leftrightarrow MO_{z/2} + zH^+ + ze^-. \qquad (1)$$

С ростом потенциала φ эта вероятность возрастает и зародыши покрывают все большую часть М. При этом, согласно (1), поверхностный слой металла постепенно превращается (перерабатывается) в тончайший слой оксида, стойкость которого в агрессивных электролитах на много порядков выше стойкости чистой поверхности М. Именно поэтому ток анодного растворения стремительно уменьшается. К концу участка II (при $\varphi \sim \varphi_a$) покрывается вся поверхность, т.е. образуется первый монослой оксида, наблюдаемый экспериментально, что свидетельствует о реальности процесса (1) и именно в этом состоит пассивирование М.

Кинетику пассивирования можно исследовать, используя подход [1–3], согласно которому зародыши образуются по механизму последовательного присоединения частиц к их растущим элементарным комплексам. В итоге возникает упорядоченная структура, так как строительные частицы соединяются в цепочки, цепочки в плоские слои, слои в кубики. Двумерные зародыши растут порядно, трехмерные послойно. Их размеры можно найти, применив к (1) общее условие равновесности электрохимической реакции (минимума термодинамического потенциала)

$$\sum_i \mu_i \nu_i = ze\varphi,$$

μ_i, ν_i – химические потенциалы и стехиометрические числа реагентов. На основании этого в [4] показано, что скорость гетерогенного двумерного зародышеобразования равна

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{2(\psi^2/kT)}{ze(\varphi - \varphi_{p0}) - \psi + \psi_i}\right], \qquad (2)$$

где φ_{p0} – равновесный потенциал образования массивного оксида, ψ – энергия межчастичных связей в его ячейке, ψ_i – энергия его связей с частицами металлической подложки. Нижний индекс i нумерует площадки поверхности М с энергией связи ψ_i. Она изменяется в некотором интервале значений $\psi_{min} \le \psi_i \le \psi_{max}$, который можно назвать энергетическим спектром М. Максимальное значение ψ_{max}, по-видимому, соответствует изломам атомарных ступеней, межзерновым границам, выходам дислокации и другим.

Из соотношения (2) видно, что кинетика анодного растворения существенно зависит от энергетической неоднородности М. Для ее учета поверхность М представим совокупностью площадок dS_i, в пределах каждой из которых энергия ψ_i неизменна. Общая площадь S металлической поверхности М равна

$$S = \sum_i d\varepsilon_i. \qquad (3)$$

Статистическое распределение этих площадок описывается плотностью вероятности $f(\psi_i)$, так что вероятность dW_i найти на поверхности М значение ψ_i равна

$$dW_i = f(\psi_i)d\psi_i,$$
$$\int_{\psi_{min}}^{\psi_{max}} f(\psi_i)d\psi_i = 1. \qquad (4)$$

Определение функции $f(\psi_i)$ является автономной задачей. В случае часто используемой модели "равномерно-неоднородной" поверхности

$$f(\psi_i) = \begin{cases} 1/\Delta\psi, & \psi_{min} \le \psi_i \le \psi_{max}, \\ 0, & \psi_{min} > \psi_i, \text{ или } \psi_{max} < \psi_i, \end{cases} \qquad (5)$$

$$\Delta\psi = (\psi_{max} - \psi_{min}).$$

Через $f(\psi_i)$ и локальную плотность тока $i = i(\varphi, \psi_i)$, генерируемую совокупностью i-ых площадок dS_i, выражается интегральная плотность тока

$$i(\varphi) = \int_{\psi_{min}}^{\psi_{max}} i(\varphi, \psi_i) f(\psi_i) d\psi_i. \quad (6)$$

Согласно (2), каждой паре значений (φ, ψ_i) соответствует определенная вероятность $I(\varphi, \psi_i)$ образования двумерных зародышей и локальная степень $\theta_{3i} = \theta_3(\varphi, \psi_i)$ заполнения ими i-ых площадок поверхности М. Строго говоря, эта вероятность и заполнение возникают при анодном потенциале

$$\varphi_{min} = \varphi_p + (1/ze)(\psi - \psi_{max}) \quad (7)$$

и, по-видимому, становятся заметными при несколько большем его значении $\varphi = \varphi_{нач} \geq \varphi_{min}$. Это очевидно, ибо при $\varphi = \varphi_{min}$ образование оксида идет с бесконечно малой скоростью. Значение $\varphi_{нач}$ можно назвать потенциалом начала пассивации. Априори оно неизвестно и в общем случае может располагаться в области активного растворения, т.е. в тафелевской области. По-видимому, уже здесь спонтанно возникают очаги оксида, хотя экспериментально этот вероятностный процесс не всегда легко обнаружить. Внешне он может проявиться в нарушении экспоненциальной (тафелевской) зависимости плотности анодного тока от потенциала φ.

С ростом потенциала φ зародышеобразование становится все более интенсивным. Усиливается диссоциативная адсорбция воды, блокируются все менее активные участки поверхности М вплоть до минимальных значений $\psi_i = \psi_{min}$. Этому минимуму соответствует максимальный анодный потенциал

$$\varphi_{max} = \varphi_p + (1/ze)(\psi - \psi_{min}). \quad (8)$$

Соответственно возрастает интегральная степень $\theta_3(\varphi)$ ее заполнения зародышами, равная

$$\theta_3(\varphi) = \int_{\psi_{min}}^{\psi_{max}} \theta_3(\varphi, \psi_i) f(\psi_i) d\psi_i. \quad (9)$$

При $\varphi \sim \varphi_a$ она достигает значения[1] $\theta_3(\varphi_a) \sim 1$. Переработка первого тонкого поверхностного слоя металла в оксид завершается. Его двумерные очаги сливаются, образуя сплошной монослой. Происходит полная пассивация поверхности М, участок II кривой (см. рисунок) сменяется участком III, для которого характерны новые физические условия.

[1] В действительности, возможно образование пакетов зародышей, благодаря чему монослойность покрытия на участке II нарушается. Обобщение модели пассивации в этом направлении будет проведено в последующем.

ВЫЧИСЛЕНИЕ АКТИВНО-ПАССИВНОГО ПЕРЕХОДА (ОБЛАСТЬ II)

С помощью соотношений (3)–(9) можно определить локальные функции $\theta_3(\varphi, \psi_i)$, $i(\varphi, \psi_i)$и вычислить искомые интегральные величины $\theta_3(\varphi)$, $i(\varphi)$. С этой целью рассмотрим конкурирующие на участке II вольт-амперной кривой (рисунок) процессы двумерного зародышеобразования (1) и активного растворения (отрыва ионов металла M^{z+} от поверхности М). Растворение представим двухстадийной схемой

$$\begin{gathered} M + \rho A^{n-} \Leftrightarrow (M\rho A)^{-\rho n + \sigma} + \sigma e, \\ (M\rho A)^{-\rho n + \sigma} \longrightarrow M^{z+} + \rho A^{n-} + (z - \sigma)e. \end{gathered} \quad (10)$$

На первой стадии хемосорбируются активирующие анионы A^{n-} и образуются промежуточные поверхностные комплексы $(M\rho A)^{-\rho n + \sigma}$, где σ – частично переносимый электронный заряд, реализующий хемосорбционную связь. Активирующими (стимулирующими отрыв) анионами могут быть OH^-, Cl^-, а также молекулы H_2O или возникающие при их диссоциативной адсорбции ионы O^{2-}.

Связь с решеткой ионов M^{z+}, вошедших в состав комплексов, ослабляется. Поэтому на второй стадии через некоторое среднее время τ комплексы ионизуются (отдают электроны решетке; τ представляет собой среднее время жизни комплексов на поверхности М), и следовательно, переходят в раствор ионы металла M^{z+}.

Степень заполнения М поверхностными комплексами, скорости хемосорбции и ионизации в стадиях (10) обозначим $\theta_a(\varphi)$, $K_a(\varphi)$, $K_и(\varphi)$. Очевидно, что $K_и(\varphi) \sim 1/\tau$, причем

$$\begin{gathered} K_a(\varphi) = K_a c_a \exp[\alpha_a \sigma F(\varphi/RT)], \; c_a = [A^{n-}], \\ K_и(\varphi) = K_и \exp[\alpha_и (z - \sigma)(F\varphi/RT)]. \end{gathered} \quad (11)$$

Величины $\theta_a(\varphi)$ и $\theta_{3i}(\varphi)$ взаимно связаны. Они зависят одновременно от процессов (1), (10) и должны вычисляться совместно. Учтем, что, согласно (1), источником ионов, образующих на М двумерные зародыши, являются различные фазы, именно металлическая подложка М и электролит. При этом подложка термодинамически неравновесна относительно электролита, что и служит причиной анодного растворения. Соответственно и для двумерного зародыша оксида, возникшего на М не выполнены условия [5, 6] равновесия ионный кристалл–раствор. Поэтому его ионы $M^{z+}_{ОК}$, $O^{2-}_{ОК}$ должны с определенной скоростью переходить в раствор. Этот разрушительный процесс, обратный зародышеобразованию, лимитирует величину заполнений $\theta_{3i}(\varphi)$, $\theta_3(\varphi)$ и обусловливает их зависимость от φ совместно с (2).

Однако уход ионов $M_{ОК}^{z+}$ непрерывно компенсируется их источником[2], т.е. подложкой М. Поэтому время жизни зародышей определяется уходом иона $O_{ОК}^{2-}$. Плотность их тока равна

$$I_к(\varphi) = \vec{K}c_{ОК}\exp\left(-\alpha_к\frac{z_kF}{RT}\varphi_г\right) - \overleftarrow{K}c_{H_2O}c_{ОМ}\times$$

$$\times\exp\left(\beta_к\frac{z_кF}{RT}\varphi_г\right),$$

$$c_{ОК} = [O_{ОК}^{2-}],\quad c_{ОМ} = [M_{ОК}^{z+}],\quad \alpha_к + \beta_к = 1$$

или

$$I_к(\varphi) = i_{ОК}\left\{\exp\left[-\alpha_к\frac{z_кF}{RT}(\varphi_г - \varphi_р)\right] - \right. \qquad (12)$$

$$\left. - \exp\left[\beta_к\frac{z_кF}{RT}(\varphi_г - \varphi_р)\right]\right\},$$

$$\varphi_р = \frac{RT}{z_кF}\ln\left(\frac{\overleftarrow{K}}{\vec{K}}\frac{c_{ОК}}{c_{ОМ}c_{H_2O}}\right),$$

$$i_{ОК} = \vec{K}c_{ОК}\exp\left(\alpha_к\frac{z_к}{RT}\varphi_р\right),$$

где $\varphi_г$ – потенциал межфазной границы зародыш–электролит, $\varphi_р$ – ее равновесный потенциал. Парциальное равновесие по ионам кислорода между оксидным зародышем и раствором электролита достигается лишь в конечной точке $\varphi = \varphi_а$ участка II, причем $\varphi_а = \varphi_г + \Delta\varphi$, где $\Delta\varphi$ – скачок потенциала в монослойном оксиде, и $\varphi_г = \varphi_р$. Именно поэтому здесь прекращается растворение зародышей, начинается равновесный кислородный обмен $H_2O \Leftrightarrow [O_{ОК}^{2-} + 2H^+]$ между их кислородными подрешетками и диссоциирующими молекулами воды и достигается предельное значение $\theta_з(\varphi_а) = 1$.

Согласно изложенному, входящая в (6) локальная плотность тока на участке II равна

$$i(\varphi, \psi_i) = \theta_а K_и(\varphi) + [I_к(\varphi) + i_к]\theta_{зi}. \qquad (13)$$

В уравнении (13) первое слагаемое представляет собой ток активного растворения по механизму (10) той части поверхности М, которая остается незапассивированной, свободной от оксидных зародышей. Остальные слагаемые $I_к(\varphi)$, $\theta_{зi}$ и $i_к\theta_{зi}$ учитывают переход в раствор оксидных ионов $O_{ОК}^{2-}$ и $M_{ОК}^{z+}$. Степени заполнения $\theta_а$ и $\theta_{зi}$ определяются системой уравнений, адекватных схеме процессов (1), (10)

$$\Gamma_а(d\theta_а/dt) = (1 - \theta_а - \theta_{зi})K_а(\varphi) - \theta_а K_и(\varphi),$$
$$\Gamma_з(d\theta_{зi}/dt) = (1 - \theta_а - \theta_{зi})I_{зi} - \theta_{зi}I_к(\varphi). \qquad (14)$$

Из (14) для стационарного режима находим

$$\theta_а = (1 - \theta_{зi})\frac{K_а(\varphi)}{K_а(\varphi) + K_и(\varphi)},\quad \theta_{зi} \cong \frac{I_{зi}(\varphi)}{I_к(\varphi) + I_{зi}(\varphi)}$$

и, согласно (6), (9), имеем

$$\theta_з(\varphi) = \int_{\psi_{min}}^{\psi_{max}} d\psi_i f(\psi_i)\left[\frac{I_{зi}(\varphi, \psi_i)}{I_к(\varphi) + I_{зi}(\varphi, \psi_i)}\right],$$

$$i(\varphi) = \int_{\psi_{min}}^{\psi_{max}} d\psi_i f(\psi_i)\times \qquad (15)$$

$$\times\left[(1 - \theta_{зi})\frac{K_а(\varphi)K_и(\varphi)}{K_а(\varphi) + K_и(\varphi)} + (I_к(\varphi) + i_к)\theta_{зi}\right].$$

Из (6) и (15) следует

$$i(\varphi) = [1 - \theta_з(\varphi)]i_а(\varphi) + [I_к(\varphi) + i_к]\theta_з(\varphi),$$
$$i_а(\varphi) = \theta_а K_и(\varphi) = \frac{K_а(\varphi)K_и(\varphi)}{K_а(\varphi) + K_и(\varphi)}. \qquad (16)$$

Таким образом, необходимо вычислить первый интеграл в (15), используя выражение (2) для скорости зародышеобразования $I_{зi} \equiv I_з(\varphi, \psi_i)$. Если перейти к новым переменным

$$\xi = -\frac{1}{(z/\omega)(E - E_{p1}) - 1 + \nu},$$

$$E = \frac{e\varphi}{kT},\quad \nu = \frac{\psi_{0i}}{\psi},\quad \omega = \frac{\psi}{kT},$$

то получим с учетом (5)

$$\theta_з(\varphi) = \frac{\psi}{\Delta\psi}\int_{\xi_{min}}^{\xi_{max}}\frac{d\xi}{d\xi^2}\frac{1}{1 + \exp[-2\omega(\xi - \xi_0)]},$$

$$\xi_{min} = \xi(\psi_{min}),\quad \xi_{max} = \xi(\psi_{max}), \qquad (17)$$

$$\xi_0 = \frac{1}{2\omega}\ln[I_к(\varphi)/I_0].$$

Поскольку параметр $\omega \gg 1$, то интеграл (17) вычисляется асимптотически. В итоге получен результат, соответствующий переходному участку II (пунктирная кривая на рисунке). Отсюда следует, что изложенная теория содержит наблюдаемый на опыте эффект значительного спада плотности тока $i(\varphi)$, локализованный в малом интервале изменения анодного потенциала φ. Излом вольт-

[2] Можно подсчитать, что при средней плотности тока с поверхности пассивирующего оксидного зародыша, равной $i \sim 10^{-5}$ А/см^2, ежесекундно переходит в раствор около 1% ионов $M_{ОК}^{z+}$. Скорость их замещения ионами M^{z+} подложки М должна быть большой.

амперной кривой в окрестности точки φ_0 можно интерпретировать с помощью полученной выше формулы (16).

Действительно, во-первых, в этой точке в (16) второе слагаемое $[I_к + i_к]\theta_з$ дает относительно малый вклад и основная роль принадлежит первому слагаемому. Во-вторых, в первом слагаемом в окрестности значения $\varphi = \varphi_0$ выполняется условие $i_a(\varphi) \sim [1 - \theta_з(\varphi_0)]$, т.е. сравниваются интенсивности конкурирующих здесь процессов активного растворения и кристаллизации очагов пассивирующего оксида. С ростом $\varphi > \varphi_0$ второй процесс ускоряется, степень заполнения $\theta_з(\varphi) \longrightarrow 1$ и полная плотность тока $i \longrightarrow i_к$. Соответственно в точке φ_0 происходит излом вольт-амперной кривой (рисунок). При этом возникновение очагов оксида, в согласии с изложенным выше, начинается при значениях $\varphi < \varphi_0$, т.е. в тафелевской области.

В точке $\varphi \sim \varphi_a$ выполняется условие $\theta_з(\varphi) \sim 1$ и возникает область III собственно пассивности. Она послужит предметом последующих исследований.

Работа выполнена по программе "Университеты России – Фундаментальные исследования".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stranski J., Kaischew R.* // Phys. Z. 1935. B. 36. S. 395.
2. *Stranski J., Kaischew R.* // Z. Phys. Chem. 1934. B. 26B. S. 312.
3. *Хонигман Б.* Рост и форма кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 210 с.
4. *Попов Ю.А., Саумитра Саха* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 536.
5. *Jaenicke W., Haase U.* // Z. Electrochem. 1959. B. 63. S. 591.
6. *Jaenicke W.* // Ibid. 1952. B. 56. S. 473.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 546–551

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.14

МОДЕЛЬ РЕАКЦИЙ ПРИ КОРОННОМ РАЗРЯДЕ В СИСТЕМЕ O_2(г)–H_2O

© 2000 г. И. М. Пискарев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва

Поступила в редакцию 08.02.99 г.

Исследованы реакции в системе жидкость–газ (кислород) при вспышечном коронном электрическом разряде между электродом и поверхностью жидкости (ток разряда 0.1 мА, напряжение на зазоре электрод–жидкость 10 кВ, полярность напряжения на электроде отрицательная). Предложена модель для описания реакций в жидкости, инициируемых активными частицами, образующимися в газовой фазе. На примере системы O_2(г)–H_2O показано, что радикалы H, OH и HO_2 при большой концентрации озона в газовой фазе не гибнут, а, взаимодействуя с озоном, превращаются друг в друга по схеме: H ⟶ OH ⟷ HO_2. Установлено, что выход реакции с веществами, растворенными в жидкости, под действием активных частиц может равняться выходу образования радикалов H и OH. На основе экспериментальных данных определены параметры модели.

В системе, состоящей из жидкости и газа, электрический разряд между электродом и поверхностью жидкости или иной источник ионизации инициирует образование в газовой фазе химически активных радикалов. В условиях, предложенных в работах [1, 2], обеспечивается эффективное взаимодействие этих радикалов с веществами, растворенными в воде, а также перемешивание движением ионов слоя жидкости толщиной до 2 см [2]. В настоящей работе предложена модель процесса и на основе анализа реакций в простейшей системе вода–кислород определены параметры модели, что позволяет использовать ее для расчета конкретных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерена стационарная концентрация озона в системе кислород–вода при вспышечном коронном электрическом разряде [3]. Ток разряда составлял 0.1 мА, напряжение на зазоре электрод–жидкость 10 кВ, полярность напряжения на электроде отрицательная, расстояние между электродом и поверхностью жидкости ~3.5 мм. Схема эксперимента аналогична описанной в работах [1, 2]. Использованы сосуды из стекла объемом 0.5, 1, 2 и 3 л, закрытые полиэтиленовой пробкой с отверстиями для ввода никелевых электродов и продува газа. Толщина слоя обрабатываемой жидкости во всех экспериментах составляла 2 см. Объем жидкости при этом был: 100 мл в сосудах 0.5 и 1 л, 200 мл в сосуде 2 л и 300 мл в сосуде 3 л. Продув кислородом осуществлялся со скоростью 1 л/ч. Для экспериментов использовались дистиллированная вода и химически чистые реактивы.

Содержание озона в реакционном сосуде определялось следующим образом. Перед включением электрического разряда сосуд продувался кислородом в течение 0.5–3 ч в зависимости от его объема. Затем включалось высокое напряжение, и разряд поддерживался в течение 30 мин. После выключения разряда из сосуда удалялись электроды так, чтобы при этом не допустить утечки озона, и в сосуд заливались 1% KI (до 20 мл) и разбавленная (1 : 5) серная кислота. Сосуд закрывался крышкой, и жидкость в сосуде отстаивалась и взбалтывалась в течение 10–30 мин в зависимости от объема сосуда до исчезновения запаха озона. При этом весь озон, находящийся в сосуде как в жидкой, так и в газовой фазе, взаимодействовал с KI. Образовавшийся иод оттитровывался тиосульфатом натрия, при этом определялось суммарное содержание озона в реакционном сосуде: в жидкости и газе.

Для определения выхода пероксида водорода жидкость после обработки переливалась в открытый сосуд и выдерживалась на воздухе при периодическом взбалтывании не менее 2 ч, чтобы удалить растворенный озон. Содержание пероксида водорода измерялось после этого титрованием $KMnO_4$ в кислой среде.

В отдельном эксперименте измерялся выход иода в реакции рассматриваемого типа в сосуде 0.5 л при токе разряда 0.1 мА в среде кислорода. В качестве обрабатываемой жидкости использовался раствор KI в дистиллированной воде концентрацией 0.01 моль/л. Содержание иода после реакции определялось титрованием тиосульфатом натрия в кислой среде.

Измерялся выход окисления $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$. Реакцию проводили в стеклянном цилиндрическом сосуде объемом 36 $см^3$. В сосуд заливалось 20 мл испытываемого раствора. Через отверстие в дне сосуда вводился электрод из платиновой прово-

локи диаметром 0.2 мм, имеющий контакт с жидкостью (контактный электрод). Сосуд закрывался тефлоновой пробкой, имеющей отверстия для ввода разрядного электрода, располагавшегося над поверхностью жидкости, и двух стеклянных трубок для заполнения объема кислородом. Разрядный электрод из платиновой проволоки диаметром 0.2 мм монтировался на стеклянном изоляторе на высоте 3.5 мм от поверхности жидкости. Параметры разряда были те же, что и в других описанных здесь экспериментах. Температура реакционного сосуда поддерживалась на уровне 20–21°C.

Исследования проводились для раствора $FeSO_4$ в 0.4 моль/л H_2SO_4. Раствор готовился строго согласно методике [4], но без добавления NaCl. Концентрация $FeSO_4$ менялась в пределах 5×10^{-5}–0.1 моль/л. Время протекания реакции варьировалось от 1 до 10 мин в зависимости от выхода реакции с целью получения достаточной точности измерений. Проверялась зависимость выхода от времени реакции. Во всех случаях эта зависимость была линейной. Содержание в растворе ионов Fe^{3+}, образующихся в процессе реакции, определялось спектрофотометрически при $\lambda = 300$ нм, а при больших концентрациях – титрованием.

МОДЕЛЬ

Предполагалось, что под действием электрического разряда в смеси кислорода и паров воды (имело место насыщение кислорода парами воды из жидкой фазы, парциальное давление ~2.4 кПа при 20°C) образуются первичные радикалы OH, H, O и озон. Далее эти активные частицы взаимодействуют между собой в газовой фазе. Была составлена схема всех возможных реакций как между первичными радикалами, так и продуктами их превращений. Схема реакций представлена в табл. 1 (использованы данные по константам реакций в газовой фазе из справочника [5] и работ [6, 7]). Вторичными частицами, образующимися в процессе этих реакций, являются радикалы HO_2, пероксид водорода и молекулярный водород.

В рассматриваемой системе взаимодействия молекул происходят в газовой фазе, в жидкости и на границе раздела газ–жидкость. Основную роль в данном случае играют процессы на границе фаз. Взаимодействие примеси, растворенной в воде, с активными частицами, образующимися в газовой фазе, может происходить только после поглощения этих частиц жидкостью.

В рассматриваемом процессе могут участвовать два вида активных частиц: 1) медленно взаимодействующие с примесями воды, такие что во всех точках объема жидкости успевает установиться одна и та же концентрация активных частиц; 2) быстро взаимодействующие частицы, такие что они могут успеть до своей гибели участвовать в реакциях только в верхнем слое воды. К первому из названных выше типов активных частиц относятся озон и пероксид водорода, ко второму – активные радикалы R, например, OH.

Таблица 1. Константы скорости (k_{ij}, л/(моль/с)) реакций между активными частицами в газовой фазе при 293 K [5]

№	Реакция	k_{ij}
1	$OH + OH \longrightarrow H_2O_2$	1.3×10^{10}
2	$OH + OH \longrightarrow H_2O + O_2$	1.1×10^{9}
3	$OH + H \longrightarrow H_2O$	1.1×10^{10}
4	$OH + HO_2 \longrightarrow O_2 + H_2O$	6.6×10^{10}
5	$OH + O \longrightarrow O_2 + H$	1.8×10^{10}
6	$OH + O \longrightarrow HO_2$	2.2×10^{9}
7	$OH + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2$	4.0×10^{7}
8	$OH + H_2 \longrightarrow H + H_2O$	4×10^{6}
9	$OH + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + H_2O$	1.0×10^{9}
10	$H + H \longrightarrow H_2$	1.0×10^{9}
11	$H + HO_2 \longrightarrow 2OH$	4.3×10^{10}
12	$H + HO_2 \longrightarrow H_2 + O_2$	3.4×10^{9}
13	$H + HO_2 \longrightarrow H_2O + O$	1.4×10^{9}
14	$H + H_2O_2 \longrightarrow OH + H_2O$	2.2×10^{7}
15	$H + H_2O_2 \longrightarrow H_2 + HO_2$	2.6×10^{6}
16	$O + H_2O_2 \longrightarrow OH + HO_2$	1.0×10^{6}
17	$HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	1.3×10^{8}
18	$O_3 + H \longrightarrow OH + O_2$	5.4×10^{8}
19	$O_3 + HO_2 \longrightarrow OH + 2O_2$	1.2×10^{6}
20	$O + HO_2 \longrightarrow OH + O_2$	3.2×10^{9}
21	$H_2O_2 \longrightarrow 2OH$	1.33×10^{-7}
22	$O_3 \longrightarrow O_2 + O$	1.73×10^{-4}
23	$O + O_3 \longrightarrow 2O_2$	4.8×10^{6}
24	$O + H_2 \longrightarrow OH + H$	4.0×10^{3}
25	$HO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O + OH$	1.0×10^{3} [6]
26	$H_2 \longrightarrow H + H$	1.0×10^{-3}

Примечание. Для реакции (9) в жидкой фазе $k_{ij} = 4.07 \times 10^{7}$ [7].

В [8] путем решения уравнения диффузии получены выражения для различных случаев диффузии газа в жидкость и скорости реакции в жидкости. Предполагалось, что диффузия газа в жидкость не влияет существенно на физические свойства жидкости, в частности, температура и коэффициент диффузии у поверхности раздела фаз не должны сильно отличаться от соответствующих величин в основной массе жидкости. Для невзаимодействующих газов поглощение каждого будет происходить независимо, определяться его свойствами и парциальным давлением. Для скорости диффузии в перемешивающейся жидкости получено выражение

$$W \sim s(A^* - A^0/H)(D_A/\pi\theta)^{1/2}, \qquad (1)$$

где A^* – концентрация газа у поверхности раздела газ–жидкость; A_0 – средняя концентрация растворенного газа в жидкости, H – константа Генри, s – площадь поверхности раздела газ–жидкость, D_A – коэффициент диффузии частиц A, θ – коэффициент, характеризующий перемешивание.

Для случая расходования диффундирующих частиц в быстрой реакции второго порядка с веществом N и при продолжительном контакте газ–жидкость решение уравнений диффузии дает выражение для скорости реакции

$$W \sim k_{A,N} A^* N S D_A^{1/2}, \qquad (2)$$

где $k_{A,N}$ – константа реакции, N – концентрация примеси в воде. Таким образом, при всех условиях скорость поглощения водой частиц из газовой фазы пропорциональна концентрации этих частиц над поверхностью раздела фаз и зависит от коэффициента диффузии газа в жидкость, т.е. от вида диффундирующих частиц.

Запишем выражения для скорости реакции в случае фактического количества частиц в данном объеме газа $V_г$ и жидкости $V_ж$ (далее обозначено квадратными скобками). Расходование примеси жидкости и соответственно радикалов в реакции с примесью жидкости в соответствии с (2) примет вид

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{dN}{dt} \sim -k_{R,N} S \frac{[R]}{V_г} N D_R^{1/2}.$$

Скорости гибели радикалов при взаимодействиях между собой и с озоном будут равны соответственно $\frac{k_{R,R}}{V_г}[R]^2$ и $\frac{k_{R,O_3}}{V_г}[R][O_3]$. Примесь взаимодействует с озоном, поглощенным водой, со скоростью $\frac{k_{O_3,N}}{V_ж}[O_3]_w N$. Поглощение озона водой происходит со скоростью, пропорциональной

$$D_{O_3}^{1/2} s \left(\frac{[O_3]}{V_г} - \frac{[O_3]_w}{V_ж} \frac{1}{H} \right),$$

где коэффициент Генри для озона H = 1.7 [9]. Окончательно система уравнений примет вид

$$\frac{d[R_i]}{dt} = [R_i]_0 - \frac{k_{i,j}}{V_г}[R_i][R_j] - k_{i,N} a_1 D_{R_i}^{1/2} s \frac{[R_i]}{V_г} N - \frac{k_{O_3,i}}{V_г}[R_i][O_3] - V_{R_i}, \qquad (3)$$

$$\frac{dN}{dt} = -k_{R_i,N} a_1 D_{R_i}^{1/2} s \frac{[R_i]}{V_г} N - \frac{k_{O_3,N}}{V_ж}[O_3]_w N, \qquad (4)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = [O_3]_0 - s D_{O_3}^{1/2} a_2 \left(\frac{[O_3]}{V_г} - \frac{[O_3]_w}{V_ж} \frac{1}{H} \right) - \frac{k_{O_3,i}}{V_г}[R][O_3] - V_{O_3}, \qquad (5)$$

$$\frac{d[O_3]_w}{dt} = s D_{O_3}^{1/2} a_2 \left(\frac{[O_3]}{V_г} - \frac{[O_3]_w}{V_ж} \frac{1}{H} \right) - \frac{k_{O_3,N}}{V_ж}[O_3]_w N. \qquad (6)$$

Здесь $[R_i]_0$ и $[O_3]_0$ – скорости генерирования радикалов и озона; a_1 и a_2 – коэффициенты пропорциональности, зависящие от условий перемешивания жидкости и порядка реакции; $k_{i,j}$ – константа реакции радикалов (молекул) i и j; V_{R_i} и V_{O_3} – скорости уноса радикалов и озона при продуве сосуда кислородом. Динамика изменения содержания каждой активной частицы и вещества, растворенного в воде, рассчитывалась путем решения системы, составленной из уравнений вида (3)–(6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Роль озона. Активные частицы H, OH и HO_2 взаимодействуют с озоном (реакции (7), (18) и (19), табл. 1). Эти реакции будут преобладать, так как концентрация озона много больше концентрации других активных частиц. При этом частицы H, OH, HO_2 не погибают, а превращаются одна в другую:

$$H \longrightarrow OH \longleftrightarrow HO_2.$$

В стационарном состоянии устанавливается баланс между концентрациями радикалов OH и HO_2:

$$[OH]/[HO_2] = k_{19}/k_7 = 0.03,$$

т.е. в стационарном состоянии концентрация радикалов OH будет много меньше, чем HO_2.

Расходование примесей, растворенных в воде. Основными каналами гибели радикалов OH являются реакции (1)–(5), табл. 1. При малой концентрации активных частиц в газовой фазе и достаточно большой концентрации примеси воды, т.е. выполнении условия (7) радикалы OH будут расходоваться преимущественно в реакциях с веществом, растворенным в воде [2].

$$[OH] \ll A_0 N k_{OH,N}/k_{OH,OH}. \qquad (7)$$

Здесь $A_0 = a_1 D_{OH}^{1/2}$ (см. уравнение (3)), $k_{OH,N}$ – константа реакции радикалов OH с веществом N, растворенным в воде. Учитывая, что радикалы OH образуются в электрическом разряде со скоростью k_{OH} и в реакции (18) при взаимодействии озона с атомарным водородом, а расходуются при

выполнении условия (7) в реакции с примесью, то в стационарном состоянии получим

$$dN/dt = k_{OH,N}[OH]NsA_0 = k_{OH} + [H][O_3]k_{18}. \quad (8)$$

Основным каналом расходования атомов H является реакция (18), так как концентрация озона намного превышает концентрацию других частиц. Атомы водорода образуются в электрическом разряде со скоростью k_H. Тогда в стационарном состоянии $[H][O_3]k_{18} = k_H$, и соотношение (8) приобретает вид

$$dN/dt = k_{OH} + k_H,$$

т.е. при выполнении условия (7) скорость расходования примеси в реакциях с радикалами равна скорости образования радикалов, и практически все радикалы используются для осуществления процесса разложения веществ, растворенных в воде.

Выход радикалов OH и H и коэффициент диффузии радикалов OH. Измерялся выход окисления $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$. Этот процесс в принципе может происходить в реакции с радикалами, пероксидом водорода и озоном. Выход пероксида водорода в условиях настоящего эксперимента мал [1]. Константа реакции Fe^{2+} с озоном мала и составляет ~250 л/(моль с) [10]. К тому же за время эксперимента (до 10 мин) в системе, как будет показано ниже, еще не успевает установиться стационарная концентрация озона, концентрация озона в воде будет мала, и выход реакции с озоном будет пренебрежимо мал. В кислой среде озон стабилен и не инициирует образования радикалов OH [11].

Таким образом, основной вклад в окисление Fe^{2+} будут давать радикалы OH. Зависимость выхода Fe^{3+} от концентрации Fe^{2+} представлена на рис. 1. Видно, что экспериментальная зависимость выходит на плато, величина выхода в районе плато составляет 34 ± 2 моль/(моль электронов). Первичная оценка выхода активных частиц была сделана в предположении о подобии электрона с начальной энергией 10 кэВ и электрона, испущенного с коронирующего острия и прошедшего разность потенциалов 10 кВ, с точки зрения создаваемой ими ионизации. Были получены значения выходов $Y(OH) = 14.4$, $Y(H) = 18.0$ и $Y(O) = 2.5$ моль/(моль электронов) [12]. Суммарный выход активных частиц равен 32.4. Это в пределах ошибок соответствует экспериментально наблюдаемому максимальному выходу реакции, связанному с выполнением условия (7) расходования в реакции с примесью всех образующихся радикалов.

Результаты этого эксперимента использованы для определения произведения коэффициента диффузии радикалов OH и кинематического фактора. Для этого рассчитывалась зависимость выхода Fe^{3+} от концентрации Fe^{2+} при разных значениях коэффициента A_0 (см. соотношение (7)). При этом решалась система уравнений вида (3)–(6), описывающая возникновение и расходование активных частиц (OH, H, O, HO_2, H_2O_2 и озона) в реакциях между собой и для радикалов OH с Fe^{2+}. Константа реакции $k_{OH,Fe^{2+}} = 2 \times 10^9$ л/(моль с) [13]. Результаты расчета представлены на рис. 1. Видно, что большинство экспериментальных точек лежит между кривыми для значений A_0 от 1×10^{-4} до 3×10^{-4} см$^{-2}$, ближе к кривой $A_0 = 3 \times 10^{-4}$ см$^{-2}$. Поэтому коэффициент A_0 можно принять равным $(2–3) \times 10^{-4}$ см$^{-2}$.

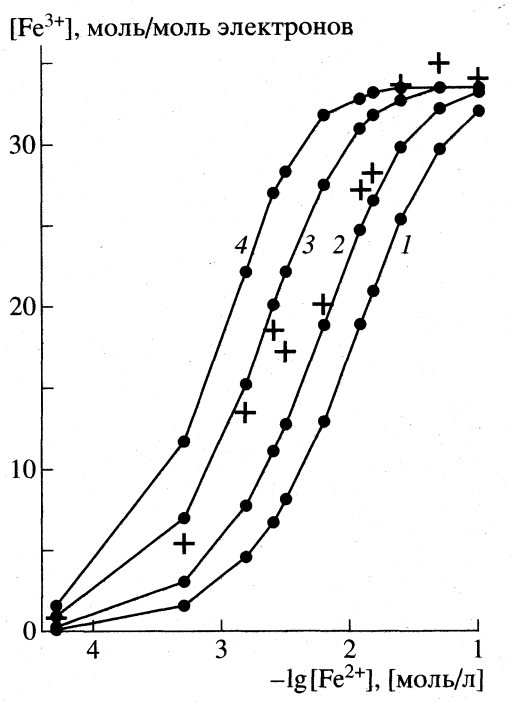


Рис. 1. Зависимость выхода Fe^{3+}, моль/(моль электронов) от концентрации Fe^{2+} в растворе, + – экспериментальные значения, ● – расчет. Выходы для одинаковых значений коэффициента A_0 соединены прямыми линиями; $A_0 = 5 \times 10^{-5}$ (*1*), 1×10^{-4} (*2*), 3×10^{-4} (*3*) и 7×10^{-4} см$^{-2}$ (*4*).

Выход озона и коэффициент диффузии озона в воде. Динамика установления равновесного содержания озона в используемых сосудах рассчитывалась и измерялась экспериментально. На рис. 2 представлены результаты для сосуда 0.5 л. Видно, что время установления стационарного состояния составляет ~15 мин. Содержание озона в сосудах, установившееся за время 30 мин, приведено в табл. 2. Содержание озона в стационарном состоянии рассчитывалось путем решения системы уравнений типа (3)–(6). Выход озона в электрическом разряде $[O_3]_0$ задавался при этом как параметр.

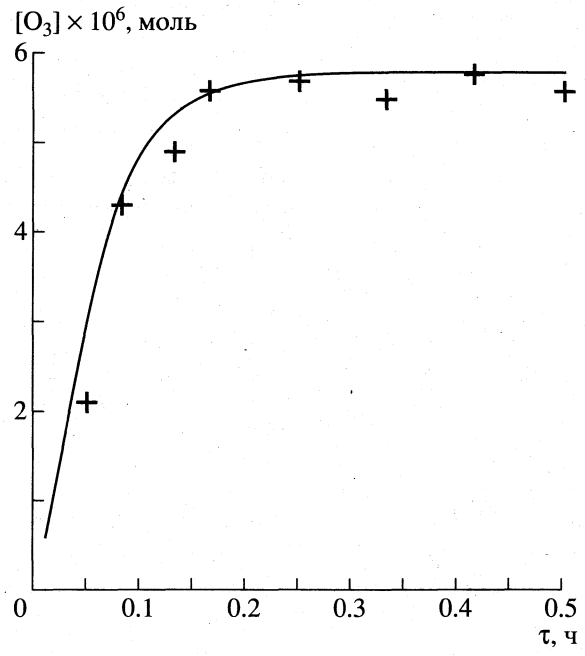


Рис. 2. Установление стационарной концентрации озона в сосуде с полным объемом 0.5 л (объем жидкости 0.1 л) в условиях данного эксперимента. Точки – эксперимент, линия – расчет для выхода озона 180 моль/(моль электронов).

В стационарном режиме распределение концентрации озона между жидкой и газообразной фазами определяется только константой Генри и геометрическими факторами, поэтому, сравнивая экспериментально определенное и рассчитанное содержание озона в реакционном сосуде, можно было определить выход озона в данных условиях электрического разряда. Полученный выход озона k_{O_3} = 180 моль/(моль электронов) соответствует затратам энергии ~31 Вт на образование 1 г озона (~30 г озона на 1 кВт ч). Расчетное содержание озона в разных сосудах приведено в табл. 2, рассчитанная зависимость содержания озона от времени реакции при k_{O_3} = 180 моль/(моль электронов) для сосуда 0.5 л дается на рис. 2. Из табл. 2 и рис. 2 видно, что расчет хорошо описывает экспериментальные значения, полученные в разных сосудах, и динамику установления концентрации озона.

Таблица 2. Содержание озона ($[O_3] \times 10^5$, моль) в установившемся режиме в сосудах разного объема (V_c) при вспышечном коронном электрическом разряде в промежутке электрод–поверхность жидкости ($V_ж$ – объем жидкости)

V_c, л	$V_ж$, л	Опыт	Расчет
0.5	0.1	2.0	1.9
1.0	0.1	2.4	2.43
2.0	0.2	3.9	3.4
3.0	0.3	4.2	4.1

Для расчета реакций с участием озона необходимо знать коэффициент его диффузии в воде при данных условиях эксперимента. Для этого измерялся выход иода для раствора KI в зависимости от времени реакции. Реакцию проводили в сосуде объемом 0.5 л. Выбор концентрации KI в данном случае имеет существенное значение. Время установления стационарной концентрации озона, найденное экспериментально и согласующееся с расчетом, составляет ~15 мин, поэтому время измерения выхода иода должно превышать это значение. Механизм реакций в растворе достаточно сложный, образующиеся продукты окисления I^- могут взаимодействовать с озоном и радикалами OH, усложняя картину. При концентрациях KI от 10^{-4} до 10^{-3} моль/л за время 0.5–1 ч расходуется почти все исходное количество ионов I^-, и начинает играть основную роль взаимодействие продуктов их окисления, что усложняет расчет процесса и вносит неопределенности, связанные с механизмом процесса окисления и константами отдельных реакций. При [KI] ~ 0.1 моль/л практически весь озон будет взаимодействовать с иодом на поверхности, не успевая смешиваться с водой. В этих условиях определить коэффициент диффузии будет невозможно. Поэтому была выбрана концентрация [KI] = 10^{-2} моль/л.

Зависимость выхода I_2 от времени реакции при [KI] = 10^{-2} моль/л представлена на рис. 3а. Видно, что расчет хорошо описывает экспериментальные данные, при этом величина, характеризующая диффузию и перемешивание ($a_2 D_{O_3}^{1/2}$) оказалась равной $(3.5 \pm 0.2) \times 10^{-5}$ см$^{-2}$. На рис. 3б приведены те же зависимости, но при концентрации [KI] = 10^{-3} моль/л. В 0.1 л такого раствора содержится 10^{-4} моль KI. Из рис. 3б видно, что до уровня расходования ~60% I^- (выход до ~6×10^{-5} моль) расчет хорошо описывает экспериментальные данные. Далее расчетная кривая стремится к уровню 10^{-4} моль (содержанию KI в воде), а фактически измеряемый титрованием тиосульфатом в кислой среде выход иода будет определяться образованием соединений с более высокой степенью окисления I^- (например, IO_3^-), не учитываемой схемой расчета.

Выход пероксида водорода. Результаты измерений выхода пероксида водорода за время реакции 30 мин представлены в табл. 3. Средний выход составляет 0.5–1 моль/(моль электронов) и превышает величину, полученную ранее для тех же условий электрического разряда, но в сосуде

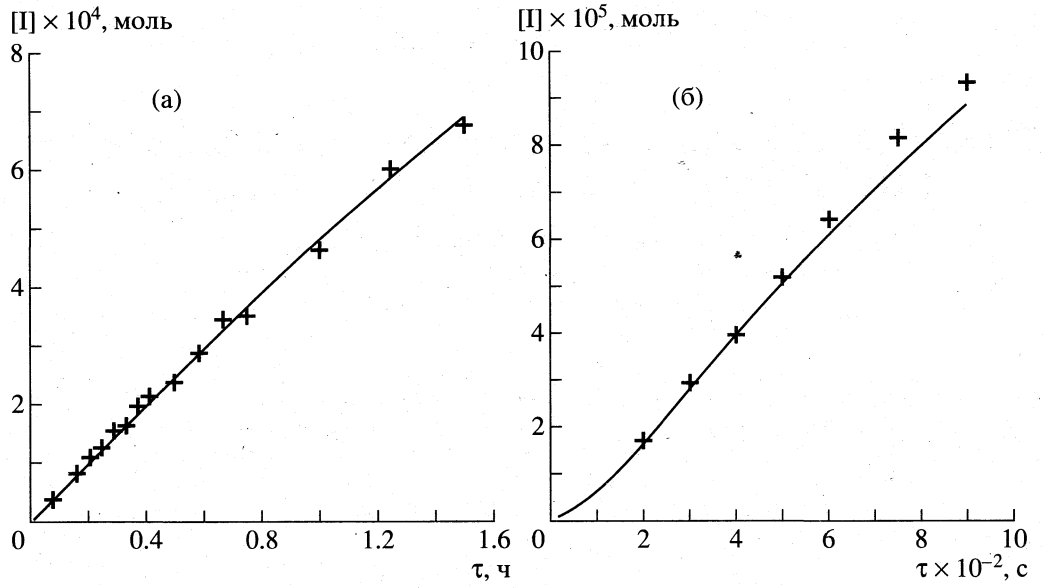


Рис. 3. Зависимости выхода I_2 от времени реакции для раствора с [KI] = 10^{-2} (а) и 10^{-3} моль/л (б); точки – эксперимент, линии – расчет.

объемом 36 см^3 с объемом жидкости 20 мл [1]. Это связано с увеличением вероятности гибели радикалов при увеличении их концентрации в условиях работы [1], т.е. с малым объемом сосуда.

Для расчета накопления пероксида водорода в воде необходимо задать коэффициент поглощения водой пероксида водорода, образующегося в газовой фазе. При малой концентрации в воде испарением H_2O_2 можно пренебречь, потому было предположено, что водой поглощаются все молекулы H_2O_2, которые попадают на ее поверхность, т.е. коэффициент поглощения равен отношению поверхности жидкости к полной поверхности газовой полости. Результаты расчета представлены в табл. 3. Видно, что в пределах ошибок эксперимента расчет воспроизводит наблюдаемые концентрации пероксида водорода.

Таким образом, предложенная модель правильно описывает все процессы, происходящие в системе кислород–вода при вспышечном коронном электрическом разряде между электродом и поверхностью жидкости.

Таблица 3. Содержание пероксида водорода в жидкости после обработки вспышечным коронным электрическим разрядом в течение 30 мин (ε – коэффициент поглощения H_2O_2)

V_c, л	ε	$[H_2O_2] \times 10^6$, М	
		опыт	расчет
0.5	0.166	2.0 ± 1	1.6
1.0	0.091	1.5 ± 0.8	0.5
2.0	0.12	1.5 ± 0.8	0.7
3.0	0.139	1.5 ± 0.8	0.8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пискарев И.М., Севастьянов А.И., Рылова А.Е.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 7. С. 895.
2. *Пискарев И.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1976.
3. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 536 с.
4. *Генералова В.В., Гурский Н.Н.* Дозиметрия в радиационной технологии. М.: Изд-во стандартов, 1981. С. 58.
5. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by R. Lide. David. 78th ed. 1997–1998. P. 5–113.
6. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. С. 420.
7. *Бугаенко В.Л., Бяков В.М.* // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 6. С. 407.
8. *Данквертс П.В.* Газо-жидкостные реакции. М:. Химия, 1973. 399 с.
9. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
10. *Бенько Е.М., Бокова М.Н., Митрофанова А.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1531.
11. *Hoigné J., Bader H.* // Water Research. 1976. V. 10. P. 377.
12. *Пискарев И.М., Севастьянов А.И.* // Тез. докл. Второго Межд. конгресса ЭКВАТЕК-96. М., 1996. С. 364.
13. *Пикаев А.К., Кабакчи С.А.* Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 201.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 552–559

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.74

ОСОБЕННОСТИ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ В ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ

© 2000 г. Д. А. Тихонов, Г. Н. Саркисов

Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино Московской области

Поступила в редакцию 18.12.98 г.

Переходная область газ–жидкость леннард-джонсовской системы исследована с помощью уравнения Орнштейна–Цернике при различных условиях его замыкания. Показано, что для всех замыканий на газовой ветви вблизи линий фазового равновесия существуют точки поворота, соединяющие физические и нефизические решения уравнения Орнштейна–Цернике. Обсуждена возможная связь точек сингулярности с линиями фазовых равновесий (бинодаль) и с границей механической устойчивости системы (спинодаль).

За последние годы с помощью теорий жидкого состояния, базирующихся на уравнении Орнштейна–Цернике (ОЦ), удалось получить не только богатые и разнообразные сведения о термодинамических и структурных свойствах жидких систем, но и описать и предсказать фазовые переходы первого рода газ–жидкость или жидкость–кристалл. Однако многие вопросы, связанные с исследованием переходной области, несмотря на многочисленные усилия, остаются нерешенными и по сей день. Одним из принципиальных является вопрос о том, в какой степени приближенные уравнения, которыми оперирует теория в настоящее время, способны предсказать фазовые переходы, и каким образом эта предсказательная способность может быть выявлена и реализована. Например, в какой степени термодинамическое описание, основанное на вычислении и сравнении термодинамических параметров μ, T, p сосуществующих фаз, коррелирует с особенностями решений уравнения ОЦ в переходной области.

Другой проблемой, кажущейся, на первый взгляд, чисто технической или вычислительной, является проблема численного решения уравнений ОЦ (заметим, что за редким исключением аналитических решений приближенных уравнений найти не удается). В регулярной области пространственно-однородных состояний вычислительной проблемы в настоящее время не существует, так как разработанные методы и алгоритмы решения уравнения ОЦ абсолютно устойчивы в этой области. Ситуация кардинально изменяется при приближении к точкам сингулярности уравнений. Итерационные процедуры поиска решений могут стать неустойчивыми, т.е. зависеть от начальных приближений или приводить к возникновению ложных решений и т.д. Поэтому часто возникает ситуация, "когда особенности ложного решения интерпретируются как математические особенности того или иного приближенного уравнения" [1], что приводит к неадекватной интерпретации и самой физической стороны дела. Именно в переходной области ситуация усугубляется и так называемой проблемой термодинамической согласованности приближенных уравнений. Так, например, спинодальная сингулярность характеризуется стремлением к бесконечности приведенной изотермической сжимаемости, которая в строгой статистической теории определяется как [2]

$$\xi = \frac{1}{1-\rho\tilde{C}(0)} = 1+\rho\tilde{h}(0), \qquad (1)$$

где ρ – плотность, $\tilde{C}(0)$ – нулевая фурье-компонента прямой корреляционной функции и $\tilde{h}(0)$ – нулевая фурье-компонента парной корреляционной функции. С другой стороны, изотермическая сжимаемость может быть выражена через производную плотности по давлению

$$\xi = k_Б T(\partial\rho/\partial p)_T, \qquad (2)$$

где T – температура, $k_Б$ – постоянная Больцмана, а давление p выражается через радиальную функцию распределения $g(r) = h(r) + 1$ и потенциал взаимодействия частиц $\Phi(r)$ [2]

$$p = \rho k_Б T - \frac{2\pi\rho^2}{3}\int_0^\infty r^3 \frac{\partial\Phi(r)}{\partial r} g(r)dr. \qquad (3)$$

Формулы (1) и (2) эквивалентны в случае точных решений уравнения ОЦ. В приближенных теориях эквивалентность нарушается. Расхождения между результатами, полученными по формулам (1) и (2), рассматриваются как мера точности приближенной теории. Именно в переходной

области это расхождение может оказаться наиболее значительным [3, 4], причем точка сингулярности, соответствующая одной формуле, может оказаться регулярной, в соответствии с другой. Все изложенное объясняет, почему исследование состояний в окрестности фазовых переходов является трудной задачей. В литературе накоплен значительный материал, посвященный данной проблеме. Разнообразие и противоречивость имеющихся результатов обусловлены не только указанными выше причинами, но и тем, что в конкретных исследованиях были использованы как различные приближенные уравнения, так и различные потенциалы взаимодействия между частицами.

В данной работе проводится сравнительное исследование особенностей переходной области газ–жидкость в леннард-джонсовской системе

$$\Phi(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6}]. \quad (4)$$

При этом рассмотрены как уже применявшиеся для этих целей приближенные уравнения, так и предложенные в последнее время и отличающиеся высокой термодинамической согласованностью. Численное решение уравнений основано на методах, предложенных в работе [5]. Настоящее исследование дополняет и обобщает исследование [6].

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ И ПРИБЛИЖЕНИЯ

Уравнение ОЦ для функцией распределения определяется следующим образом [2]:

$$\gamma(r_{12}) = \rho\int C(r_{13})[C(r_{23}) + \gamma(r_{23})]d\mathbf{r}_3, \quad (5)$$

где $\gamma(r) = h(r) - C(r)$. Для обеспечения разрешимости (5) необходимо дополнительное уравнение, связывающее корреляционные функции. Таким уравнением является уравнение замыкания:

$$C(r) = F[\gamma(r)] = \\ = \exp(-\Phi(r)/k_{\text{Б}}T + \gamma(r) + B[\gamma(r)]) - \gamma(r) - 1. \quad (6)$$

Функциональное уравнение (6) связывает корреляционные функции в координатном пространстве. Видно, что величина $C(r)$ в (6) определена с точностью до неизвестного функционала $B[\ldots]$, получившего название бридж-функционала. Бридж-функционал представляет собой сумму бесконечного ряда функционалов, и вместе с уравнением (5) – точный эквивалент распределения Гиббса [7]. Отметим, что уравнение (6) является попросту определением радиальной корреляционной функции

$$g(r) = h(r) + 1 = \\ = C(r) + \gamma(r) + 1 = \exp[-\Phi(r)/k_{\text{Б}}T + \omega(r)],$$

где термический потенциал $\omega(r) = \gamma(r) + B[\gamma(r)]$.

Как известно, распределение Гиббса строго справедливо в термодинамическом пределе ($N \longrightarrow \infty$, $V \longrightarrow \infty$, $\rho = \text{const}$), и, согласно теореме Ван-Хова [8], пределом однофазных состояний пространственно-однородной системы является линия фазового равновесия (бинодаль). Это означает, что точное уравнение ОЦ (вместе с точным бридж-функционалом) имело бы физические решения только для термодинамически устойчивых однофазных состояний. На линии фазового равновесия решения должны исчезать. Проверить данный вывод, однако, не представляется возможным, так как мы имеем дело только с приближенными уравнениями, в которых $B[\gamma(r)]$ аппроксимируется некоторыми функциями, исходя из тех или иных физических соображений и известных свойств функционалов ряда. Будем называть уравнение (5) вместе с приближенным выражением для бридж-функционала приближенным уравнением Орнштейна–Цернике. При этом можно предположить, что возможны следующие три ситуации.

1. Приближенное уравнение ОЦ по-прежнему соответствует термодинамическому пределу, но при этом линии исчезновения решений могут смещаться, образуя приближенные линии фазового равновесия, причем в решениях отсутствуют какие-либо особенности, отличающие их от регулярных решений [9].

2. Вторая гипотеза состоит в том, что приближенные уравнения уже не соответствуют термодинамическому пределу, и поэтому они могут описывать и метастабильные состояния вплоть до линий спинодали [10, 11]. При этом функции распределения для метастабильных состояний могут содержать особенности, отличающие их от регулярных решений, или не содержать их. В первом случае это позволило бы выделить некоторый признак, локализующий линию, разделяющую стабильную и метастабильную области.

3. Третий случай описывает решения, уже не соответствующие уравнению ОЦ и не имеющие физического смысла.

Нами были рассмотрены следующие приближения: гиперцепное (ГПЦ) [2]

$$B[\gamma(r)] = 0, \quad (7)$$

уравнение Перкуса–Йевика (ПЙ) [2]

$$B[\gamma(r)] = \ln(1 + \gamma(r)) - \gamma(r), \quad (8)$$

уравнение Мартынова–Саркисова (МС) [12]

$$B[\gamma(r)] = (1 + 2\gamma(r))^{1/2} - \gamma(r) - 1. \quad (9)$$

Все эти замыкания основаны на приближенном суммировании бридж-функционала и справедливы для любого потенциала взаимодействия. Дополнительно мы рассмотрим эмпирические формулы бридж-функционалов, полученные из ана-

лиза данных вычислительного эксперимента и справедливые для потенциала (4). К этому классу относится уравнение Верле [13]

$$B[\gamma(r)] = -0.5\gamma(r)^2/[1+0.8\gamma(r)], \qquad (10)$$

эмпирическое замыкание Ду–Хаймета–Гендерсона [14, 15]

$$B[\gamma(r)] = \frac{-(9+7t)t^2}{2(3+t)(3+5t)},$$
$$t = \gamma(r) + 4\frac{\varepsilon}{k_Б T}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \exp\left[-\frac{\sigma^3}{\rho r^6}\right], \qquad (11)$$

и, наконец, уравнение [16]

$$B[\gamma(r)] = (1+2t)^{1/2} - t - 1,$$
$$t = \gamma(r) - \frac{\rho\sigma^3}{k_Б T}\Phi^*(r), \qquad (12)$$

где Φ^* – часть потенциала взаимодействия, соответствующая притяжению:

$$\Phi^*(r) = \begin{cases}\Phi(r_{\min}), & r < r_{\min},\\ \Phi(r), & r > r_{\min},\end{cases} \qquad (13)$$

где $r_{\min} = \mathrm{argmin}(\Phi(r))$.

О ЧИСЛЕННОМ РЕШЕНИИ ПРИБЛИЖЕННЫХ УРАВНЕНИЙ

Применяя теорему о свертке функций, перепишем уравнение (5) в фурье-пространстве

$$\tilde{\gamma}(k) = \rho\tilde{C}(k)^2/[1-\rho\tilde{C}(k)]. \qquad (14)$$

Знак "~" будет указывать на фурье-представление. Мы приведем формулы прямого и обратного фурье-преобразования для произвольной функции x:

$$\tilde{x}(k) = \frac{4\pi}{k}\int_0^\infty x(r) r \sin(kr)\,dr,$$
$$x(r) = \frac{1}{2\pi^2 r}\int_0^\infty \tilde{x}(k) k \sin(rk)\,dk. \qquad (15)$$

Уравнение (14) совместно с (6) является нелинейным интегральным уравнением, которое в общем виде не имеет аналитического решения. Изложим схему его численного решения [5].

Выберем N узлов, равномерно распределенных в r- и k-пространствах, в соответствии со следующим выражением:

$$\Delta r \Delta k = \pi/N,$$
$$r_i = i\Delta r, \quad k_j = j\Delta k, \qquad (16)$$
$$i, j = 1 \ldots N.$$

Определим неизвестную функцию как вектор-столбец $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}$ размерности N с компонентами $\tilde{\Gamma}_j = k_j\tilde{\gamma}(k_j)$. Воспользуемся квадратурной формулой прямоугольников для приближенного вычисления интегралов (15), исходя из значений функций в узлах (16). Предположим дополнительно, что $k_N\tilde{\gamma}(k_N) = 0$ и $r_N\gamma(r_N) = 0$. Тогда, если в координатном представлении определим $\Gamma_i = r_i\gamma(r_i)$, то прямое и обратное фурье-преобразования теперь будут иметь вид

$$\tilde{\boldsymbol{\Gamma}} = (4\pi\Delta r)\hat{S}\boldsymbol{\Gamma},$$
$$\boldsymbol{\Gamma} = (\Delta k/2\pi^2)\hat{S}\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}, \qquad (17)$$

где $\hat{S}$ – квадратная матрица размерности N с компонентами

$$S_{ij} = \sin(ij\pi/N); \quad i, j = 1, \ldots, N.$$

Нелинейное интегральное уравнение (14) в дискретном представлении является системой N нелинейных алгебраических уравнений для определения неизвестных компонент вектора $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}$:

$$f_j(\tilde{\Gamma}_i) \equiv \tilde{\Gamma}_j - \rho\tilde{C}_j^2/(k_j - \rho\tilde{C}_j) = 0, \qquad (18)$$

где вектор столбец $\tilde{\mathbf{C}}$ выражается через неизвестный вектор $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}$ следующим образом:

$$\tilde{\mathbf{C}} = (4\pi\Delta r)\hat{S}\hat{r}F\left[\left(\frac{\Delta k}{2\pi^2}\right)\hat{r}^{-1}\hat{S}\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}\right]. \qquad (19)$$

Здесь $\hat{r}$ – диагональная матрица размерности N с компонентами r_i на главной диагонали. Стандартным способом решения системы (18) является метод Ньютона–Рафсона. Начиная с нулевого приближения $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}^{(0)}$, последующие уточнения проводятся при помощи итерационной процедуры:

$$\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}^{(l+1)} = \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}^{(l)} - \hat{J}^{-1}\mathbf{f}^{(l)}, \qquad (20)$$

где $\hat{J}$ – матрица Якоби, рассчитанная на l-м итерационном шаге, $\mathbf{f}$ – вектор невязки (18). Матрица Якоби системы (18) может быть легко получена:

$$\hat{J} = \hat{I} - \frac{2}{N}\hat{\psi}\hat{S}\hat{\phi}\hat{S}, \qquad (21)$$

где $\hat{I}$ – единичная матрица размерности N, $\hat{\psi}$, $\hat{\phi}$ – диагональные матрицы размерности N, компоненты которых выражаются следующим образом:

$$\psi_{jj} = \frac{k_j^2}{(k_j - \rho\tilde{C}_j)^2} - 1, \quad \phi_{ii} = \frac{\partial F[\gamma_i]}{\partial\gamma_i}. \qquad (22)$$

Итерации (20) проводятся до тех пор, пока норма вектора **f** не окажется меньше некоторой наперед заданной величины.

Отметим, что уравнение ОЦ (5) или (14) в данной форме зависят явным образом от параметра ρ. Описанная схема позволяет сопоставить с каждым значением ρ соответствующее решение, при этом двум разным решениям при разных значениях ρ_1 и ρ_2 может соответствовать одно и то же значение обратной сжимаемости $\kappa = 1/\xi$. Эта ситуация типична для закритической области.

Обычно для получения решения достаточно нескольких итераций метода Ньютона–Рафсона при условии, что нулевое приближение выбрано в окрестности искомого решения. Для обеспечения этого условия служат методы локализации, одним из них – метод продолжения по параметру [17]. Простейший вариант его – продвижение по параметру (плотности или температуре) с малым шагом; при этом в качестве нулевого приближения при поиске решения для текущего значения параметра используется решение, полученное для предыдущего значения параметра. Обсуждение этого метода для более сложных ситуаций применительно к решению уравнения ОЦ приведено в работах [5, 6]. Когда методы локализации не позволяют получить решение за приемлемое число итераций (даже при бесконечном дроблении шага в окрестности некоторого значения параметра), это означает, что матрица Якоби (21) близка к вырожденной, т.е. что данное значение параметра соответствует точке бифуркации решения. В этом случае необходим специальный анализ типа вырождения. Проведенные исследования показывают, что типичной бифуркацией уравнения ОЦ с большинством замыканий является складка, а точкой бифуркации – точка поворота.

При этом одному значению плотности соответствуют два или больше решений с разными значениями обратной сжимаемости. Эта ситуация характерна для области ниже критической точки. В таком случае для нахождения всех возможных решений и снятия вырождения необходимо перейти к формуле уравнения ОЦ с явной параметрической зависимостью уже от κ. Для этого, следуя [5], выразим плотность через обратную изотермическую сжимаемость $\kappa = 1/\xi$. Согласно (1), имеем

$$\rho = (1-\kappa)/4\pi\int_0^\infty C(r)r^2dr. \qquad (23)$$

После подстановки (23) в (14) в случае, если бридж-функционал явно не зависит от ρ, мы получим уравнение ОЦ, параметрами которого являются температура и обратная сжимаемость. Переходя к дискретному представлению такого уравнения, точно так же выразим плотность ρ через κ:

$$\rho = (1-\kappa)/(\mathbf{r}\cdot\tilde{\mathbf{C}}). \qquad (24)$$

Здесь точкой обозначено скалярное произведение вектора **r** с компонентами r_i (16) на вектор $\tilde{\mathbf{C}}$ (19). Теперь уравнения (18) вместе с определением скалярной величины ρ (24) и вектора $\tilde{\mathbf{C}}$ (19) являются системой нелинейных алгебраических уравнений относительно неизвестного вектора $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}$, параметры которой – обратная сжимаемость κ и температура *T*. Будем называть такую систему κ-параметрической. Численное решение такой системы осуществляется методом Ньютона–Рафсона. Аналогично (20) имеем

$$\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}^{(l+1)} = \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}^{(l)} - \hat{G}^{-1}\mathbf{f}^{(l)}, \qquad (25)$$

где $\hat{G}$ – матрица Якоби κ-параметрической системы, компоненты которой имеют вид

$$G_{ij} = J_{ij} + a_i b_j. \qquad (26)$$

Здесь J_{ij} – компоненты матрицы Якоби исходной системы (21). Векторы **a** и **b**, произведение которых дает одноранговую матрицу, выражаются следующим образом:

$$\mathbf{a} = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \rho}, \quad \mathbf{b} = -\frac{2}{N}\frac{\rho^2}{(1-\kappa)}\hat{S}\hat{r}\phi, \qquad (27)$$

где ϕ – вектор-столбец, компоненты которого совпадают с диагональю $\hat{\phi}$ (см. (22)), а компоненты вектора $\partial\mathbf{f}/\partial\rho$ вычисляются из (18):

$$a_j = -k_j\tilde{C}_j^2/(k_j - \rho\tilde{C}_j)^2.$$

Таким образом, введение κ-параметрического уравнения ОЦ – принципиальный шаг для решения задачи в тех случаях, когда обычная матрица Якоби $\hat{J}$ при достижении некоторых значений параметров (ρ*, *T**) становится вырожденной.

Относительно численного решения уравнения ОЦ отметим, что узким местом в методе Ньютона–Рафсона является то, что на каждом итерационном шаге необходимо решать систему линейных уравнений порядка *N*. Порядок этой системы чрезвычайно большой, поскольку число узлов *N*, необходимое для хорошей дискретизации неизвестной функции, должно быть ~1000. В существующих методах численного решения уравнения ОЦ метод Ньютона–Рафсона комбинируется с методом прямых итераций Пикарда. Это позволяет выделить главную часть решения, для нахождения которой в методе Ньютона–Рафсона необходимое число узлов уменьшается на порядок, а уточнение решения производится прямыми итерациями без снижения скорости сходимости

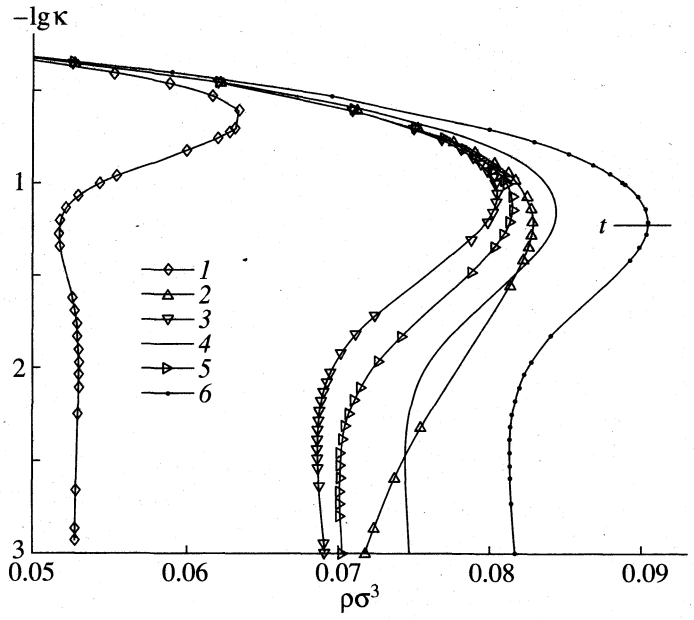


Рис. 1. Обратная приведенная изотермическая сжимаемость $\kappa = 1 - \rho\tilde{C}(0)$ при $T^* = 1.0$ для различных замыканий уравнения ОЦ: *1* – уравнение (7), *2* – (8), *3* (9), *4* – (12), *5* – (10), *6* – (11). Точка поворота (*t*) объединяет физические и нефизические ветви решения.

процедуры [18]. Мы, однако, использовали другой подход, основанный на нестационарных итерационных методах решения линейных систем, который дает значительные преимущества при больших значениях N [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все расчеты выполнены для $N = 2^{13}$ и $\Delta r = 0.02$. На рис. 1 представлена обратная приведенная сжимаемость κ, полученная при приведенной температуре $T^* = k_Б T/\varepsilon = 1$. Отметим, что по данным численного эксперимента [19, 20] критическая температура $T^*_{cr} = 1.32$, а критическая плотность $\rho_{cr} = 0.32$. Точка поворота решений обозначена на одной из кривых. Видно, что для всех исследованных приближенных уравнений существуют две ветви решений: физическая, расположенная выше точки поворота, и нефизическая, расположенная ниже. В точке поворота обе ветви сливаются. Кривая решений ГПЦ-уравнения находится в стороне от остального множества решений. Помимо первой точки поворота, все кривые содержат и другие точки поворота при меньших сжимаемостях. Отметим, что ГПЦ-уравнение наименее термодинамически согласованно в отличие от остальных, отличающихся высокой термодинамической согласованностью и близостью результатов к данным численного эксперимента.

На рис. 2 приведены линии точек поворота в плоскости T, ρ. Все кривые лежат в метастабильной области и не могут быть отнесены ни к линии бинодали, ни к линии спинодали. Отметим близость всех кривых, за исключением опять же кривой, соответствующей ГПЦ-уравнению. На рис. 3 приведены зависимости обратной сжимаемости в точках поворота от температуры. Все они, кроме ГПЦ-кривой, стремятся к точке нулевой обратной сжимаемости. Видно, что ГПЦ-теория не предсказывает критической точки. Действительно, критическая точка характеризуется стремлением κ к нулю. С другой стороны, критическая точка характеризуется максимумом $\rho = \rho(T)$ кривой фазового равновесия. Этот максимум должен соответствовать как точке вырождения якобиана ρ-параметрического уравнения ОЦ, так и вырождению κ-параметрического уравнения ОЦ. Однако при этом обратная сжимаемость κ не близка к нулю в случае ГПЦ-уравнения. Более того, жидкая и газовая ветви сжимаемости на той единственной изотерме, где наблюдается вырождение обоих якобианов (на рис. 4 они обозначены пунктиром), достигают своего минимума при разных плотностях, пересекаясь в точке, соответствующей седловой точке (рис. 5). В других случаях, как мы видели ранее, стремление к нулю наблюдается, однако в приближенных уравнениях предел, равный нулю, получить невозможно, т.е. максимум на кривой фазового равновесия может и не соответствовать точно нулевой обратной сжимаемости. В этом смысле остальные замыкания принципиально ничем не отличаются от гиперцепного. Полная поверхность (κ, ρ, T) приведена на рис. 5.

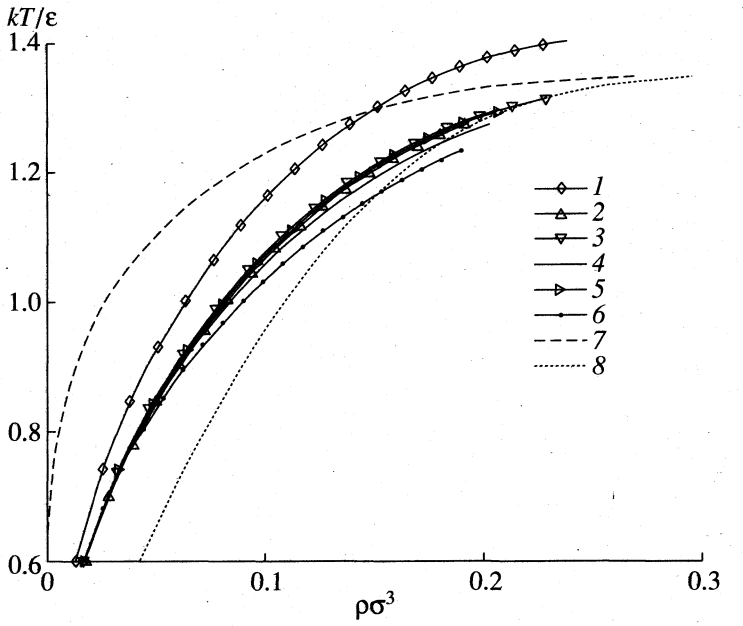


Рис. 2. Координаты первой точки поворота в плоскости (ρ, *T*) для всех замыканий; *1–6* – см. рис. 1, *7* – бинодаль, *8* – спинодаль [19, 20].

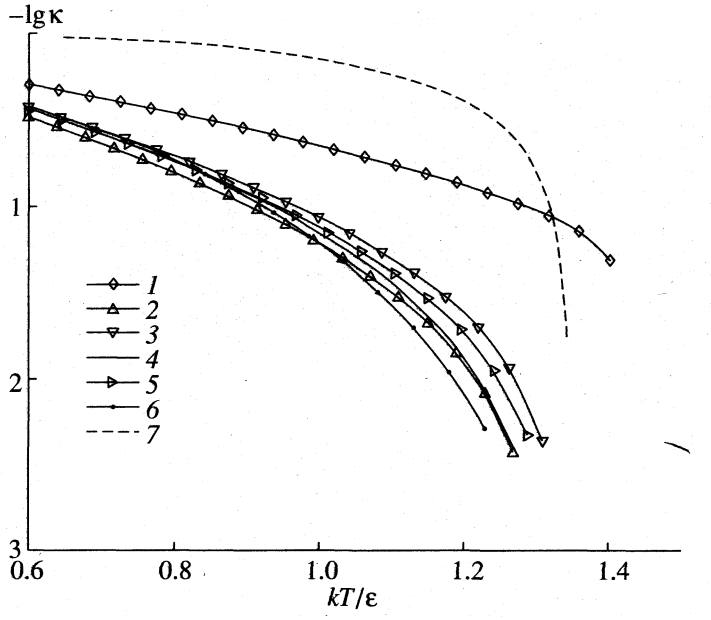


Рис. 3. Кривые обратной изотермической сжимаемости $\kappa = 1 - \rho C(k = 0)$ в первой точке поворота. Обозначения см. рис. 2.

В заключение отметим одно обстоятельство. Наши расчеты показывают, что для всех замыканий функции распределения, соответствующие физическим решениям, в метастабильной области не обладают видимыми качественными отличиями от функций распределения в стабильной области. Это означает, что в решениях уравнения ОЦ для переходной области газ–жидкость не существует критерия, указывающего на линии фазового равновесия. Существуют некоторые предположения о том, что эти различия могут иметь место в асимптотиках функций распределения [7], однако, данный вопрос требует специального рассмотрения. Таким образом, полученные результаты указывают на правдоподобность второй гипотезы, обсужденной выше, что весьма важно. В частности, процедура описания фазовых переходов первого рода опирается на термодина-

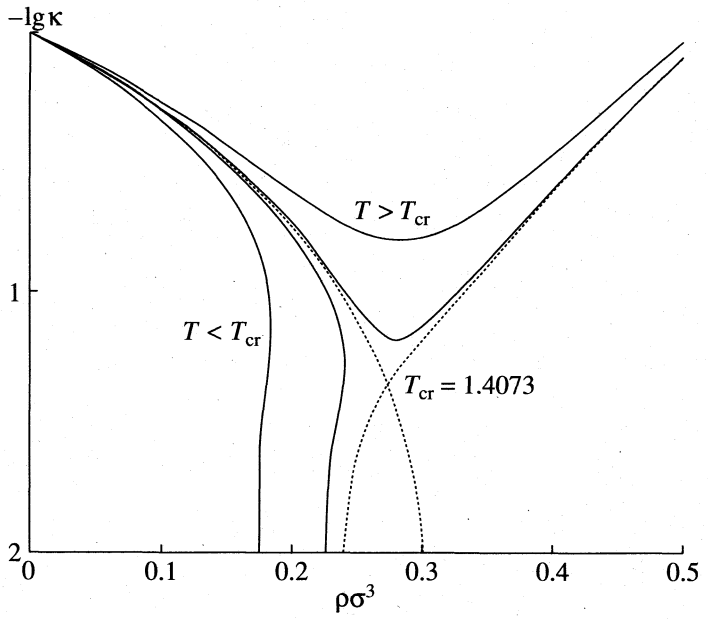


Рис. 4. Изотермы сжимаемости для температур выше и ниже критической. Пунктиром обозначена сжимаемость на критической изотерме.

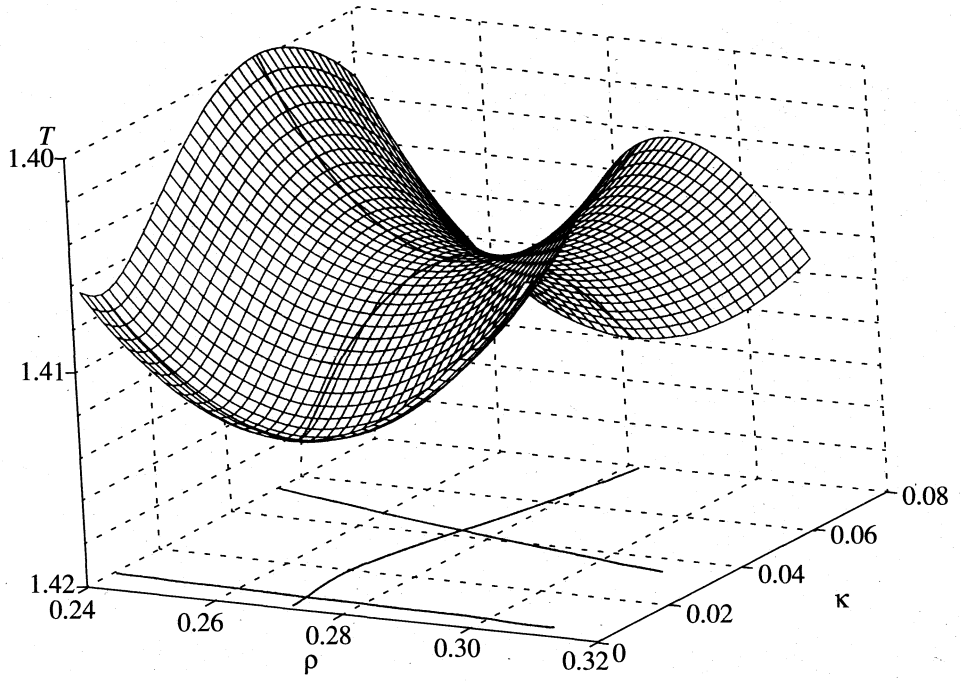


Рис. 5. Полная поверхность обратной изотермической сжимаемости κ для ГПЦ-замыкания. Пересечения кривых в плоскости (ρ, κ) соответствуют седловым точкам.

мические условия равенства давлений, температуры и химического потенциала сосуществующих фаз. Такой подход предполагает существование метастабильных состояний наряду с состояниями стабильными. Тогда пересечение кривых $\mu_1(p_1)$ и $\mu_2(p_2)$, найденных для фаз 1 и 2, определяет параметры фазового равновесия. Очевидно, что кривые состоят из двух ветвей – стабильной и метастабильной. Потому существование метастабильных решений на самом деле и позволяет реализовать термодинамическую процедуру нахождения кривых фазового равновесия.

Авторы выражают благодарность Э.Э. Шнолю за плодотворные обсуждения методов численного решения нелинейных уравнений (по существу, идея перехода к другой параметрической зависимости принадлежит ему). Мы искренне благодарны Е.Л. Никифорову за финансовую поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belloni L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 10. P. 8080.
2. *Hansen J.P., McDonald L.A.* Theory of Simple Liquids. N.Y.: Acad. Press, 1986.
3. *Schlijper A.G., Telo da Gama M.M., Ferreira P.G.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 1534.
4. *Ferreira P.G., Carvalho R.L., Telo da Gama M.M., Schlijper A.G.* // Ibid. 1994. V. 101. № 1. P. 594.
5. *Тихонов Д.А.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пущино: ИТЭБ, 1997.
6. *Тихонов Д.А.* Городская научная конференция молодых ученых. 15–17 мая 1996 г. Пущино / Сб. тр. Пущино, 1996. С. 72–79.
7. *Martynov G.A.* Fundamental Theory of Fluids. Bristol; N.Y.: Adam Hilger, 1992.
8. *Уленбек Дж., Форд Дж.* Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.
9. *Martynov G.A., Sarkisov G.N.* // Phys. Rev. 1990. V. 42. № 4. P. 2504.
10. *Lomba E., Lopez-Martin J.L.* // J. Stat. Phys. 1995. V. 80. № 3/4. P. 825.
11. *Cammings P.T., Monson P.A.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 9. P. 4303.
12. *Martynov G.A., Sarkisov G.N.* // Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1495.
13. *Verlet L.* // Ibid. 1981. V. 42. №. 4. P. 1291.
14. *Duh D.-M., Haymet A.D.J.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 7. P. 2625.
15. *Duh D.-M., Henderson D.* // Ibid. 1996. V. 104. № 17. P. 6742.
16. *Вомпе А.Г., Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н.* // Докл. РАН. 1998. № 3. С. 328.
17. *Федоренко Р.П.* Введение в вычислительную физику. М.: Изд-во Московского физико-технического института, 1994.
18. *Labic S., Malijevsky A., Vonka P.* // Mol. Phys. 1987. V. 56. № 3. P. 709.
19. *Nicolas J.J., Gubbins K.E., Street W.B., Tildesley J.* // Ibid. 1979. V. 37. № 5. P. 1429.
20. *Panagiotopoulos A.Z.* // Ibid. 1987. V. 61. № 3. P. 813.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 560–565

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.2

ДИФФУЗИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В МЕТИЛМОРФОЛИНЕ И МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ

© 2000 г. П. Н. Лавренко*, Н. П. Евлампиева, В. Н. Згонник*, Е. И. Рюмцев****

** Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

*** Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета*

Поступила в редакцию 12.01.99 г.

Конвекционным методом определены коэффициенты поступательной диффузии фуллерена C_{60} в органических растворителях при 295 K и рассчитаны радиусы Стокса–Эйнштейна гидродинамически эквивалентной недеформируемой сферы. Показано, что линейные размеры частиц, ответственных за массоперенос при изотермической диффузии, в метилморфолине и метилпирролидоне в 3 и 10 раз больше размеров молекул C_{60}. Обсуждена возможная роль эффектов сольватации и агрегации в наблюдаемом явлении.

К необычным свойствам фуллерена C_{60} относится его растворимость в органических растворителях с резкой и немонотонной (в некоторых из них) температурной зависимостью [1, 2]. Такое аномальное поведение связывается со специфически сильными взаимодействиями молекул фуллерена между собой и с молекулами растворителя, которые, вероятно, обусловлены необычно большой поверхностью взаимодействия молекулы фуллерена [3]. Уникальная структура молекулы C_{60}, представляющей собою полую внутри сферическую частицу, образованную 60 ковалентно связанными атомами углерода [4, 5], является, очевидно, одной из самых стабильных разновидностей фуллерена [6].

Уже первые данные о коэффициенте поступательной диффузии C_{60} в растворе, полученные методом тейлоровской дисперсии [7], показали, что в разных растворителях эффективные размеры частиц C_{60} существенно различны. Исследование рассеяния света [8] зафиксировало, например, наличие в бензольном растворе C_{60} частиц, на два порядка более крупных, чем молекула C_{60}, размеры которых медленно растут во времени. Это породило представление о том, что растворимость фуллерена связана не только с сольватацией его молекул (образованием кластеров фуллерен–растворитель) или образованием кристаллосольватов разного состава [9], но и с агрегацией молекул фуллерена (образованием кластеров фуллерен–фуллерен) в растворе [10]. При некоторых условиях наблюдали и полимеризацию молекул C_{60} [11] или частичную их димеризацию, наподобие обнаруженной методом газовой осмометрии в растворе C_{60} (c = 0.07–0.17 г/дл) в хлорбензоле при 343 K [12].

Понятно, таким образом, что определение эффективных размеров частиц фуллерена на молекулярном уровне может прояснить характер взаимодействий фуллерен–фуллерен и фуллерен–растворитель. Изучение свободной диффузии фуллерена в растворе классическим конвекционным методом представляется обоснованным и целесообразным, несмотря на известные методические трудности, связанные с изучением быстро диффундирующих частиц [13, 14], ограниченной растворимостью фуллерена и окрашенностью раствора. Использование данного метода уже позволило получить надежные экспериментальные данные о размерах частиц фуллеренов C_{60} и C_{70} в толуоле и декалине [15].

В настоящей работе конвекционным методом исследуется свободная диффузия фуллерена C_{60} в разбавленном растворе в 4-метилморфолине (ММ) и 1-метил-2-пирролидоне (МП), а результаты сравниваются с диффузионной подвижностью C_{60} в *м*-ксилоле (КС) и в *о*-дихлорбензоле (ДХБ). Специальный интерес к первым двум растворителям вызван спецификой их химического строения, позволяющей допустить возникновение достаточно сильного донорно-акцепторного взаимодействия между C_{60} (акцептором) и ММ и МП (донорами электронов), имеющими, в отличие от КС и ДХБ, функциональные группировки, включающие гетероатомы и несущие неподеленные электронные пары. Кроме того, МП можно рассматривать в качестве модели звена поливинилпирролидона в соответствующих комплексах с C_{60} [16, 17]. КС и ДХБ, в свою очередь, известны как ароматические растворители C_{60} с высокой растворяющей способностью [1].

Учитывая, что различные методы изучения диффузии фуллерена в растворе приводят к существенно различным и порой противоречивым результатам [7, 18–20], представим в необходимой форме применяемую в настоящей работе

экспериментальную методику и условия проведения эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали фуллерен C_{60} производства фирмы "Фуллереновые технологии" (Санкт-Петербург), содержание C_{60} в котором по масс-спектрометрическим данным составляло >99%, и растворители квалификации "ч.". Растворы готовили при 288 K в течение 2 сут непосредственно перед экспериментом. В ММ и МП наблюдали неполную растворимость C_{60}. Физико-химические характеристики использованных партий растворителей (плотность ρ_0, вязкость η_0 и показатель преломления n_D) определены нами при 295 K и приведены в табл. 1. Они удовлетворительно согласуются со справочными данными.

Свободную диффузию C_{60} в растворе исследовали в диффузометре Цветкова [21] с использованием специальной кюветы (h – длина кюветы по ходу светового луча) с дистанционным управлением с помощью сжатого воздуха [13]. Конструкция кюветы позволяла проводить быстрое наслаивание и (при необходимости) осуществлять искусственное обострение концентрационной границы в начальный момент времени, что оказалось принципиально важным при изучении таких быстро диффундирующих веществ, как фуллерен. Часть экспериментов выполняли с использованием аналитической ультрацентрифуги марки 3180 (модель МОМ, Венгрия) при малой скорости вращения ротора (1×10^4 мин$^{-1}$).

Регистрацию процесса диффузии выполняли с помощью высокочувствительной поляризационно-интерферометрической приставки, использующей оптическую схему интерферометра Лебедева [22]. В приставке использованы пары шпатов с двоением a = 0.10 и 0.020 см и компенсаторы типа Баббине с расстоянием между интерференционными полосами b = 0.15 и 0.097 см.

Условия наблюдения одномерной диффузии растворенных частиц в жидкости в данном диффузометре создаются классическим конвекционным методом. Резкая граница между растворителем и раствором (c_0 – концентрация раствора, г/дл) формируется путем наслаивания менее плотной жидкости на более плотную. Горизонтальная граница раздела гидродинамически поддерживается разностью плотностей двух соприкасающихся жидкостей, обусловленной разностью плотностей фуллерена C_{60} (1.69 г/см^3 [23]) и растворителя. В результате в начальный момент времени (t = 0) концентрация молекул C_{60} в вертикальном направлении x в области границы резко изменяется от нуля до значения c_0. Вызванное наличием градиента концентрации C_{60} осмотическое давление порождает макроскопический поток растворенных частиц, выравнивающий концентрацию (граница "размывается" во времени). Ниже под диффузионной границей подразумевается вся область переменной концентрации, а под ее формой – распределение градиента концентрации фуллерена $\partial c/\partial x(x)$ в направлении x. Ширину границы характеризовали вторым центральным моментом $\overline{\sigma^2}$ распределения $\partial c/\partial x(x)$.

Таблица 1. Характеристики использованных растворителей при 295 K

Растворитель	ρ_0, г/см^3	η_0, сП	n_D
1-Метил-2-пирролидон	1.032	2.01	1.4705
4-Метилморфолин	0.920	1.02	1.4349
м-Ксилол	0.865	0.64	1.4960
о-Дихлорбензол	1.305	1.47	1.5494

Распределение $\partial c/\partial x(x)$ регистрировали оптическим методом, основанным на различии показателей преломления раствора (n) и растворителя (n_0), обусловленном различием показателей преломления фуллерена (2.1 [24]) и растворителя. Оптическая плотность среды в области диффузионной границы изменяется в вертикальном направлении пропорционально концентрации раствора, и распределение $\partial n/\partial x$ пропорционально распределению $\partial c/\partial x$:

$$\partial n/\partial x = (dn/dc)\partial c/\partial x.$$

Здесь dn/dc – инкремент показателя преломления системы фуллерен–растворитель. В сдвиговом интерферометре Лебедева (a – величина сдвига) смещение интерференционной полосы δ в точке x, отсчитываемое от исходного положения, определяется различием оптической плотности среды в точках x и $x - a$:

$$\delta = \frac{h}{\lambda}\int_{x-a}^{x}(\partial n/\partial x)dx,$$

где λ – длина световой волны, h – длина кюветы по ходу светового луча. Площадь m_0 под кривой $\delta(x)$ пропорциональна разности ($n - n_0$), что использовали для оценки dn/dc:

$$dn/dc = (\lambda/abh)m_0/c_0$$

(λ = 546.1 нм, h = 1.2 см).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Контур интерференционной полосы $\delta(x)$ и его изменение во времени представлены на рис. 1. Экспериментальные кривые достаточно симметричны, что наблюдается обычно при концентрационно-независимой диффузии, а их форма изме-

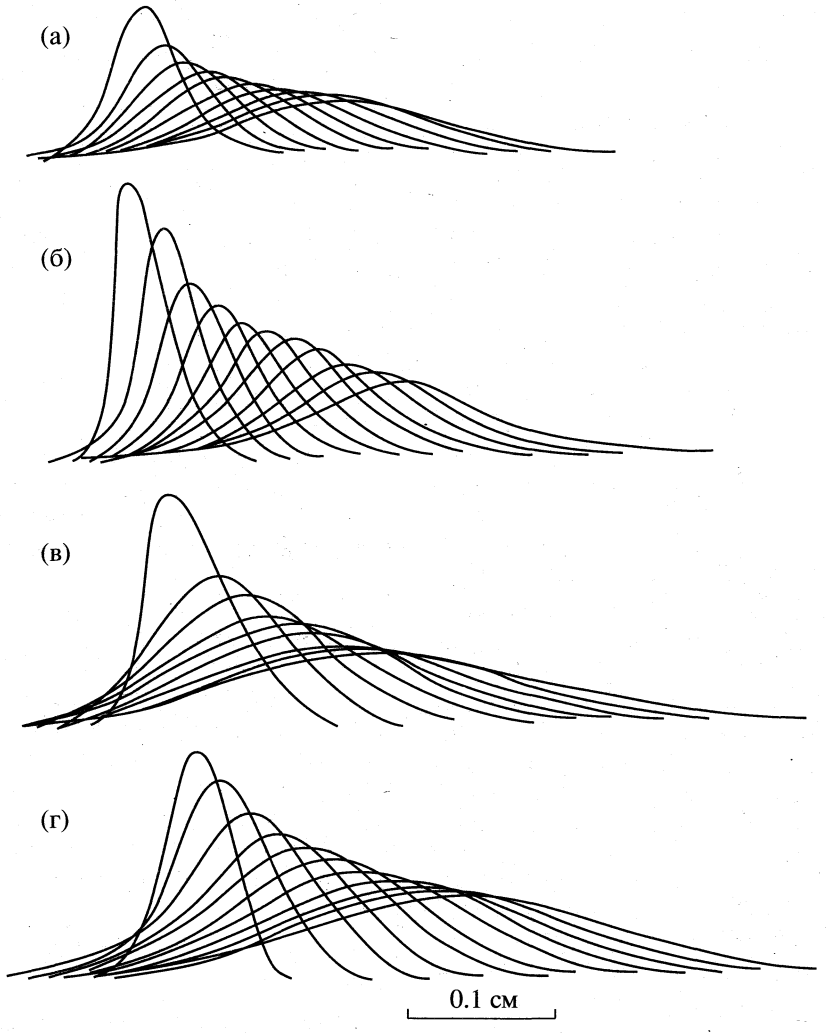


Рис. 1. Контур интерференционной кривой $\delta(x)$ и его изменение во времени в процессе диффузии C_{60} в ММ (а), МП (б), КС (в) и ДХБ (г). Концентрация раствора $c_0 \le 0.094$ (а), ≤ 0.089 (б), 0.109 (в) и 0.125 г/дл (г). Время регистрации: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12 (а), 6, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70 (б), 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 (в), 1, 2, 3, 4, 5.5, 7, 9, 11, 13, 15, 18 мин (г). Для наглядности ось абсцисс каждой последующей кривой смещена по горизонтали вправо на 0.016 см.

няется достаточно сильно для регистрации изменения ширины границы во времени и надежного определения коэффициента диффузии D. Следовательно, упомянутые выше методические трудности в настоящей работе были преодолены.

Дисперсию $\overline{\sigma^2}$ распределения $\partial c/\partial x$ рассчитали по формуле [21]

$$\overline{\sigma^2} = (a^2/2^3)\{\text{argerf}[a(2\pi\overline{\Delta^2})^{-1/2}]\}^{-2},$$

где argerf – аргумент интеграла вероятности, $\overline{\Delta^2}$ – дисперсия распределения $\delta(x)$, вычисленная методом моментов:

$$\overline{\Delta^2} = (m_2/m_0) - (m_1/m_0)^2, \quad m_i = \int_{-\infty}^{\infty} x^i \delta(x)dx,$$

или методом площадей и максимальных ординат (δ_{max}):

$$\overline{\Delta^2} = (m_0/\delta_{max})^2/2\pi.$$

По наклону зависимости $\overline{\sigma^2}$ от времени рассчитали коэффициент диффузии [25]

$$D = (1/2)\partial\overline{\sigma^2}/\partial t.$$

Ниже символами D_w и D_A обозначены величины D, определенные первым и вторым методами соответственно.

Изменение $\overline{\sigma^2}$ во времени представлено на рис. 2 для C_{60} в ММ, МП, КС и ДХБ. По-разному обозначенные точки соответствуют различным средним значениям концентрации, которую рас-

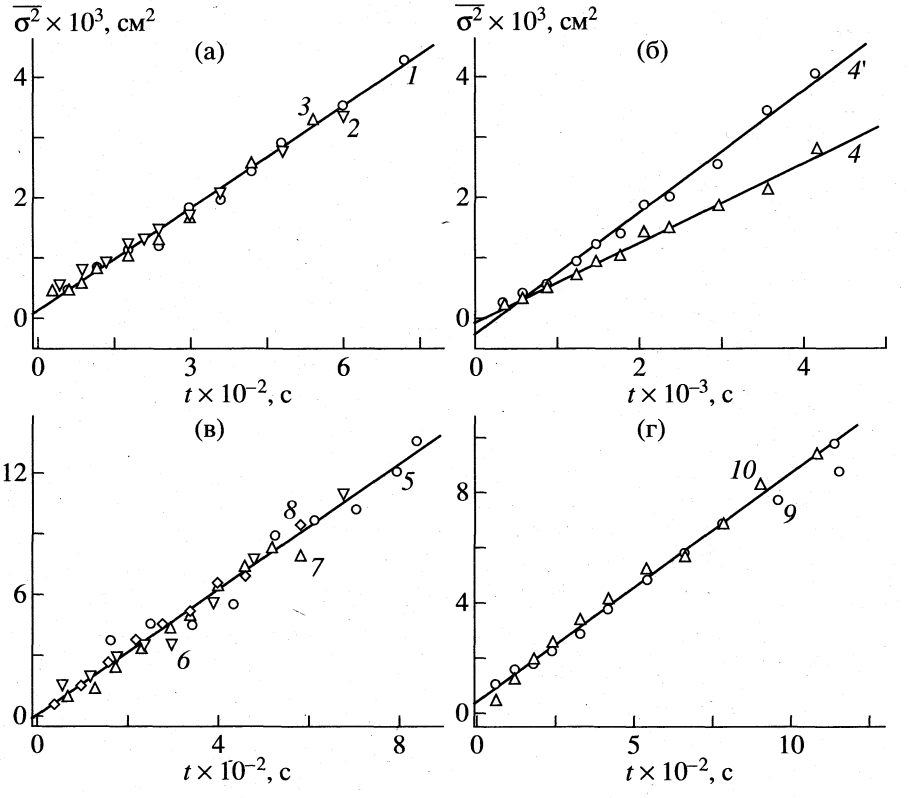


Рис. 2. Зависимости дисперсии $\overline{\sigma^2}$ диффузионной границы от времени t для фуллерена C_{60} в ММ (а), МП (б), КС (в) и ДХБ (г). Средняя концентрация фуллерена в растворе $\bar{c}$ = 0.047 (*1*), 0.020 (*2*), 0.013 (*3*), 0.044 (*4*), 0.164 (*5*), 0.137 (*6*), 0.082 (*7*), 0.054 (*8*), 0.100 (*9*) и 0.062 г/дл (*10*). Зависимости *4* и *4'* определены методом площадей и максимальных ординат и методом моментов соответственно.

считывали как $\bar{c} = (c_1 + c_2)/2$ (c_1 и c_2 – концентрации растворов, между которыми формируется граница). Видно, что различные точки в пределах разброса укладываются на общую линейную зависимость $\overline{\sigma^2}$ от t, демонстрируя отсутствие зависимости $D(c)$ в области $\bar{c} < 0.16$ г/дл. Теории вводят концентрационную поправку к D для недеформируемых сфер в виде $D = D_0(1 - 3.06\phi)$ ($D_0 = \lim(c \longrightarrow 0)D$, ϕ – объемная доля растворенного вещества [26]). Легко показать, что при используемых ϕ и теоретически ожидаемое отличие D от D_0 не превышает 0.3%, т.е. лежит далеко за пределами экспериментального обнаружения.

В разных растворителях полученные значения коэффициента диффузии D (табл. 2) отличаются друг от друга. Первая причина этого – в различии вязкости растворителей, так как известно, что подвижность частицы обратно пропорциональна вязкости окружающей среды. Однако различие значений D превышает различие в вязкостях растворителей. Поэтому причину искали также в различии размеров диффундирующих частиц. Для их оценки воспользовались уравнением Эйнштейна [27] $f = kT/D$ (f – коэффициент поступательного трения частицы, kT – тепловая энергия)[1].

Для сферической частицы, движущейся с постоянной скоростью в непрерывной среде, согласно закону Стокса, $f = 6\pi\eta_0 r$ (r – радиус сферы). Использование здесь численного коэффициента 6π предполагает "сцепление" поверхности частицы с окружающим растворителем (отсутствие проскальзывания). Правомочность использования недеформируемой сферы в качестве модели диффундирующих частиц и сделанных предположений о непрерывности окружающей среды и отсутствии проскальзывания подтверждается тем фактом, что определенные таким образом значения r (табл. 2) не опускаются ниже радиуса молекулы C_{60} [5].

В ДХБ и КС гидродинамический радиус r равен 0.35 и 0.42 нм соответственно, что практически не отличается от размеров молекулы C_{60} в кристаллическом состоянии (r_0 = 0.351 нм по данным рентгеноструктурного анализа [28–30]). Для всех выбранных растворителей возможно взаимодействие между π-электронными системами

[1] Применимость подхода показана в [18].

Таблица 2. Гидродинамические свойства фуллерена C_{60} в растворе при 295 K

Растворитель	$D \times 10^7$, см^2/с	dn/dc, см^3/г	r, нм
1-Метил-2-пирролидон	3.2 ± 0.2	≥0.26	3.4 ± 0.2
4-Метилморфолин	28 ± 2	≥0.19	0.8 ± 0.1
м-Ксилол	80 ± 3	0.33 ± 0.02	0.42 ± 0.02
о-Дихлорбензол	42 ± 2	0.35 ± 0.03	0.35 ± 0.03

соответствующих пяти- и шестичленных циклов C_{60} и π-электронными системами циклов растворителей. В этом плане несколько большее значение r, полученное для C_{60} в КС, может быть приписано ожидаемому эффекту: шестичленный цикл с двумя метильными группами (КС) проявляет электронодонорный характер в большей степени, чем тот же цикл с двумя атомами хлора (ДХБ). В результате молекула C_{60} в КС может быть сольватирована заметнее, чем в ДХБ.

В ММ и МП получили $r = 0.8 \pm 0.1$ и 3.4 ± 0.2 нм соответственно, что превышает величину, известную для C_{60} в кристаллическом состоянии (0.351 нм [28–30]), ван-дер-ваальсов радиус (r_{BB} = = 0.51 нм [19, 31]) и радиус молекулы C_{60} в пленке (0.56 ± 0.07 нм [32]). Эффективный объем частицы C_{60} в растворе в ММ и МП в $(r/r_{BB})^3 = 4$ и 300 раз соответственно превышает объем молекулы фуллерена.

Небольшое превышение объема частиц C_{60}, диффундирующих в растворе в ММ (в 4 раза), можно объяснить сольватацией молекул C_{60} (удивительно слабо заметной в ДХБ и КС). Кажущееся число сольватации n_s оценили как отношение объема сольватной оболочки $(4/3)\pi(r^3 - r_{BB}^3)$ к объему молекулы растворителя V ($V = m/N_A\rho_0$, m – молекулярная масса растворителя, N_A – число Авогадро). Для C_{60} в ММ получили $n_s \approx 9$.

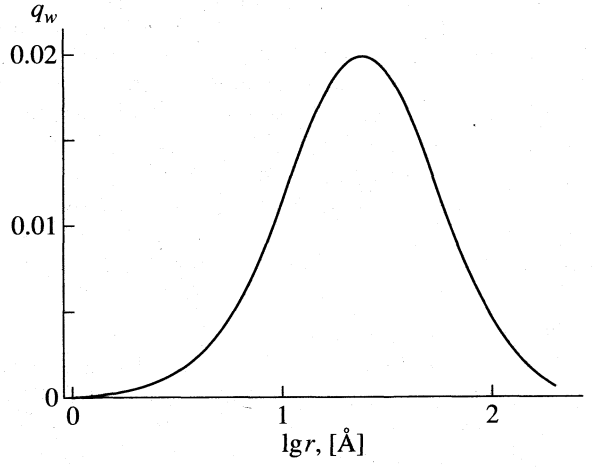


Рис. 3. Логарифмически-нормальное весовое распределение частиц фуллерена в растворе C_{60} в МП по размерам (r – гидродинамический радиус). Параметры распределения соответствуют экспериментальному значению $D_w/D_A = 1.56$.

В МП превышение размеров более значительно и отражает, скорее всего, агрегированное состояние C_{60} в растворе (маловероятна сольватация с $n_s > 1 \times 10^3$). Для характеристики явления проанализируем детальнее форму диффузионных кривых (рис. 1). Известно, что неоднородность диффундирующих частиц по размерам (подвижности) приводит к искажению профиля диффузионной границы, в результате чего его форма отличается от гауссовой, и различные способы обработки кривых (методом площадей и максимальных ординат и методом моментов) должны приводить к различным значениям D (D_A и D_w, соответственно) [33]. Такой эффект наблюдали в настоящей работе только для раствора C_{60} в МП. Результаты соответствующей обработки кривых (б) на рис. 1 представлены на рис. 2б. Видно, что точки *4'* расположены выше точек *4* и наклон кривой *4'* больше наклона кривой *4*. Значит, метод моментов приводит к более высоким значениям дисперсии границы (верхняя кривая) и коэффициента диффузии: $D_w > D_A$. Для C_{60} в МП получили $D_w/D_A = 1.56$.

Отношение D_w/D_A является мерой неоднородности диффундирующих частиц по подвижности, обратно пропорциональной (для сферических частиц) их линейным размерам. Аппроксимируя весовое распределение частиц по размерам логарифмически нормальной функцией Крэмера–Лансинга (см., например, [33]), для частиц, диффундирующих в растворе C_{60} в МП, получили $r_w/r_n \approx 2$ (r_w и r_n – средневесовое и среднечисленное значения r соответственно) и распределение типа представленного на рис. 3.

В явлении диффузии C_{60} в ММ, ДХБ и КС неоднородности диффундирующих частиц обнаружено не было: величина D_w, рассчитанная по кривым рис. 1а, 1в, 1г, в пределах экспериментальной погрешности не превышала значения D_A. Можно заключить, что наблюдаемая в растворе в МП неоднородность есть неоднородность агрегатов молекул C_{60}, существующих в данном растворителе,

и распределение, представленное на рис. 3, есть распределение этих агрегатов по размерам.

Таким образом, C_{60} в МП находится в агрегированном состоянии, а в ДХБ и КС образует молекулярно дисперсные растворы. Остаются пока что открытыми вопросы об устойчивости обнаруженных агрегатов и их происхождении: 1) не изменяются ли их параметры во времени, 2) являются ли они продуктом неполного растворения фуллерена вследствие недостаточной растворяющей способности растворителя или они образуются из исходно молекулярного раствора C_{60} путем самоорганизации (зарождения и роста кластеров фуллерен–растворитель и фуллерен–фуллерен [10]). Предметом дальнейших исследований может быть и сольватация кластеров, и роль гидрофобных взаимодействий частиц фуллерена, так как на процессы агрегирования фуллерена C_{60} в ММ и МП может существенно влиять увеличение гидрофильности его поверхности [18, 32] вследствие частичного окисления.

В начале работы было отмечено, что различные методы определения подвижности частиц фуллерена C_{60} в растворе приводят к существенно различным результатам. Так, в работе [18] по электроподвижности C_{60} в ДХБ (содержащем 0.5 М $(ТБА)ClO_4$, ТБА = тетрабутиламмоний) при 295 К получено значение $D = (11 \pm 2) \times 10^{-7}$ см^2/с, что в 4 раза ниже коэффициента диффузии, определенного при той же температуре в ДХБ в настоящей работе (табл. 2). Представленное сравнение подчеркивает необходимость продолжения исследований свойств C_{60} в растворе различными методами (включая метод свободной диффузии), с целью устранения отмеченных разногласий в решении задачи определения размеров частиц данного фуллерена в растворенном состоянии.

Работа поддержана научно-технической программой "Фуллерены и атомные кластеры" (код проекта № 94053) и Федеральной целевой программой "интеграция" (код проекта 326.38).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ruoff R.S., Tse D.S., Malhota R., Lorents D.C.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 13. P. 3379.
2. *Chen W., Xu Z.* // Fullerene Sci. & Tech. 1998. V. 6. № 4. P. 695.
3. *Murray J.S., Gagarin S.G., Politzer P.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 32. P. 12081.
4. *Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 3. С. 610.
5. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.* // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
6. *Wang Z., Li X., Wang W. et al.* // Fullerene Sci. & Tech. 1998. V. 6. № 4. P. 715.
7. *Castillo R., Garza C., Ramos S.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 4188.
8. *Ying Q., Marecek J., Chu B.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 219. P. 214.
9. *Smith A.L., Walter E., Korobov M.V. et al.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 16. P. 6775.
10. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Степанов Е.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 735.
11. *Rao A.M., Zhou P., Wang K.L. et al.* // Sci. 1993. V. 259. P. 955.
12. *Honeychuck R.V., Cruger T.W., Milliken J.-A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 7. P. 3034.
13. *Лавренко П.Н., Окатова О.В., Хохлов К.С.* // Приборы и техн. экспер. 1977. № 5. С. 206.
14. *Phillies G.D.J.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 199. P. 2838.
15. *Мельников А.Б., Лезов А.В., Рюмцев Е.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 946.
16. *Molyneux B.P., Frank H.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 83. P. 3169.
17. *Киселев О.И., Козелецкая К.Н., Меленевская Е.Ю. и др.* // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 4. С. 547.
18. *Dubois D., Moninot G., Kutner W. et al.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 17. P. 7137.
19. *Kato T., Kikuchi K., Achiba Y.* // Ibid. 1993. V. 97. № 7. P. 10251.
20. *Lim S.K., Burba M.E., Albrecht A.C.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 216. № 3–6. P. 405.
21. *Цветков В.Н.* // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. С. 701.
22. *Лебедев А.А.* // Труды Гос. опт. ин-та. Л. 1931. Т. 5. № 53. С. 1.
23. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977.
24. *Kelly M.K., Etchegoin P., Fuchs D. et al.* // Phys. Rev. 1992. V. B46. № 8. P. 4963.
25. *Gosting L.J.* // Adv. Protein Chem. 1956. V. 11. P. 429.
26. *Pusey P.N., Tough R.J.A.* // Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy / Ed. by Pecora R. N.Y.: Plenum Press, 1985. P. 85.
27. *Einstein A.* // Ann. Phys. (Leipzig). 1905. B. 17. S. 549.
28. *Heiney P.A., Fisher J.E., McGhie A.R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 22. № 8. P. 2911.
29. *Stephens P.W.* // Nature. 1991. V. 351. P. 632.
30. *Hawkins J.M., Meyer A., Lewis T.A. et al.* // Sci. 1991. V. 252. P. 312.
31. *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al.* // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
32. *Obeng Y.S., Bard A.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 16. P. 6279.
33. *Нефедов П.П., Лавренко П.Н.* Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979. С. 102, 118.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 566–574

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 534.6

ДИНАМИКА ОДИНОЧНОГО КАВИТАЦИОННОГО ПУЗЫРЬКА

© 2000 г. И. М. Маргулис, М. А. Маргулис

Государственный научный центр Российской Федерации "Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева"

Поступила в редакцию 08.04.99 г.

Предложено новое уравнение, описывающее динамику одиночного кавитационного пузырька, находящегося в поле сферической гармонической звуковой волны, с учетом фокусировки звукового поля, неидеальности газа внутри пузырька, а также частичного поглощения пузырьком энергии падающей на него звуковой волны. (Согласно этому уравнению, однопузырьковую кавитацию от многопузырьковой отличает значительно большее количество поглощенной одним кавитационным пузырьком акустической энергии.) Установлено, что уравнения, предполагающие полное отражение пузырьком падающей на него звуковой волны в сферическом резонаторе, могут описывать многопузырьковую кавитацию при звуковых давлениях ~1–1.5 атм, однако они не позволяют объяснить основные экспериментальные данные по однопузырьковой кавитации, в частности высокую скорость стенки кавитационного пузырька (~1300 м/с), высокие температуры внутри кавитационного пузырька в момент его наибольшего сжатия (~10^5 K) и т.д. Как показано численным анализом предложенных уравнений динамики пузырька, резонансного поглощения акустической энергии и уточненных уравнений равновесия на границе пузырька, в моменты времени, когда одиночный кавитационный пузырек резонансно поглощает часть падающий на него волны, звуковое давление на его поверхности может достигать 10^2–10^3 атм, что естественно объясняет экспериментальные результаты.

Открытый в 1991 г. эффект устойчивых синхронных колебаний одиночного кавитационного пузырька [1, 2] в фокусированном (сферическом [3] или цилиндрическом [2]) акустическом поле поставил перед исследователями кавитации ряд новых вопросов: какова природа наблюдаемых эффектов, являются ли физические и физико-химические процессы, происходящие в одиночном кавитационном пузырьке, такими же, как и в "обычном" кавитационном пузырьке, а также наметить пути применения однопузырьковых систем. Принципиальные отличия однопузырьковой кавитации от многопузырьковой состоят в следующем.

– Спектры сонолюминесценции (СЛ) простираются от 700 до 190 нм и далее в УФ-область [4] и во многом напоминают свечение черного тела.

– Интенсивность эмиссионного спектра одиночного кавитационного пузырька, содержащего He, Ne, Ar, непрерывно возрастает по мере уменьшения длин волн λ до 200 нм [4].

– В спектрах однопузырьковой СЛ воды, в которой растворены He или Ar, наблюдается монотонное возрастание интенсивности пропорционально $\lambda^{-2.5}$; а для раствора Xe зарегистрирован широкий максимум при ~300 нм [5].

– В спектре однопузырьковой СЛ воды в отличие от многопузырьковой при разрешении 1 нм отсутствуют какие-либо линии: OH*, рекомбинационные полосы H + OH и др. [4].

– В спектре однопузырьковой СЛ при сонолизе водного раствора NaCl отсутствует наиболее сильная полоса – *D*-линия Na [6].

– В спектре однопузырьковой СЛ додекана, насыщенного ксеноном, (в отличие от многопузырьковой СЛ [7]) отсутствуют полосы Свана [8], которые излучаются возбужденными молекулами углерода [9].

– Длительность соновспышки весьма мала – ~100–350 пс [10].

– Свечение СЛ одиночного кавитационного пузырька значительно интенсивнее, чем свечение поля кавитационных пузырьков при многопузырьковой СЛ, оно имеет синий цвет, и его можно наблюдать неадаптированным глазом [11].

– Однопузырьковая кавитация чувствительна к добавкам минимальных количеств благородных газов, характер их действия отличается от наблюдаемого в многопузырьковых кавитационных полях [11].

Можно полагать, что механизм возникновения СЛ в однопузырьковой системе в принципе отличается от характерного для многопузырьковой. Для объяснения основных особенностей однопузырьковой СЛ необходимо прежде всего понять причину возникновения весьма высоких максимальных температур – ~50000 K [11], 130000 K [12], 300000 K [13] или даже выше. В данной работе предпринята попытка теоретически обосновать механизм весьма эффективного концентрирования акустической энергии при однопузырьковой СЛ.

При рассмотрении динамики одиночного кавитационного пузырька в настоящее время используют уравнения динамики кавитации, полученные для многопузырьковой кавитации, так как другие уравнения отсутствуют. Однако возникает парадоксальная ситуация: максимальное звуковое давление на поверхности однопузырьковой камеры не может превышать 1.5 атм (или 0.7 Вт/см^2), так как это – предел устойчивости кавитационного пузырька в однопузырьковой камере [2]. В то же время необходимо объяснять высокотемпературные эффекты, происходящие при температурах, которые в принципе недостижимы при 0.3–0.7 Вт/см^2 (например, согласно расчетам Крама с сотр. [2], максимальная температура в кавитационном пузырьке ~2500–7000 K, даже если пренебречь теплопроводностью и вязкостью, жидкости, неидеальностью парогазовой смеси и более точной зависимостью давления пара от радиуса кавитационного пузырька при его сжатии (см. формулы (16) и (17))). Согласно многочисленным публикациям, величины интенсивности 0.3–0.7 Вт/см^2 оказываются ниже порога кавитации в отстоявшейся воде (порядка нескольких атмосфер) и, тем более, в дегазированной [14, стр. 171–173]. Ссылки на то, что при звуковом давлении 0.9–1.5 атм (это соответствует интенсивности ультразвука 0.3–0.7 (!) Вт/см^2) создаются ударные волны, нереальны [15], так как для возникновения ударных волн в воздушном кавитационном пузырьке необходимы звуковые давления более 3.5–6 атм [16]. Ситуация осложняется еще и тем обстоятельством, что если бы удалось расчетным путем получить при 0.7 Вт/см^2 столь высокие температуры, давления, ударные волны и т.д. для однопузырьковой системы, те же параметры должны были бы получиться и для каждого из 10^3–10^5 (!) пузырьков в 1 см^3 обычного кавитационного поля, и, следовательно, должны были бы наблюдаться те же эффекты, которые перечислены в начале статьи, что коренным образом противоречит всем имеющимся экспериментальным результатам. При этом невозможно объяснить перечисленные выше особенности однопузырьковой СЛ. Кроме того, при многопузырьковой кавитации ударные волны в жидкости обнаружены только в мощных ультразвуковых полях (с амплитудой $p_m > 15$ атм) [17, 18].

При многопузырьковой кавитации каждый пузырек пульсирует в течение i периодов, вырастает до резонансного размера и расщепляется. Поэтому, если стационарная концентрация кавитационных пузырьков n_∞, стационарная концентрация резонансных пузырьков равна n_∞/i. Величина $i \geq 1$; например, при звуковых давлениях порядка нескольких атмосфер $i \approx 10$ [19]. В однопузырьковой системе длительно пульсирует всего один пузырек, который высвечивает каждый период, и $i = 1$.

Отношение акустической энергии, подведенной к одному кавитационному пузырьку в одно- и в многопузырьковой системах, соответственно равно

$$E_1^1/E_1 = n_\infty V_к/i, \qquad (1)$$

где $V_к$ – объем кавитационного поля (линейным поглощением акустической энергии по сравнению с поглощением кавитационными пузырьками можно пренебречь, а основная доля акустической энергии поглощается кавитационными пузырьками резонансного размера). В обычных полях значение n_∞ может изменяться от 10^3 до 10^6 см$^{-3}$ [14] в зависимости от условий. Объем кавитационной области при обычных экспериментальных условиях составляет несколько децилитров. Поэтому отношение энергий, подведенных к одному кавитационному пузырьку в одно- и многопузырьковой системах, характеризующееся величиной E_1^1/E_1, может составлять 4–6 порядков и более [20].

В данной работе предпринята попытка вывести уравнение динамики одиночного кавитационного пузырька, находящегося в поле сферической гармонической звуковой волны, с учетом фокусировки звукового поля, неидеальности газа внутри пузырька и неполного поглощения пузырьком энергии падающей на него звуковой волны. Рассмотрим колебания кавитационного пузырька в поле, создаваемом акустическим излучателем с круговой частотой ω, причем давление на поверхности излучателя изменяется по гармоническому закону:

$$p_{изл} = p_h + p_{0m}\sin\omega t \qquad (2)$$

(здесь p_h – гидростатическое давление, а p_{0m} – амплитуда звукового давления на поверхности излучателя).

В отличие от "обычной" кавитации, когда амплитуда звукового давления в жидкости и на поверхности пузырька $p_m = p_{0m} = \text{const}$, при однопузырьковой кавитации величина p_m является функцией расстояния от центра кавитационного пузырька до точки наблюдения. Пусть на одиночный пузырек действует сферически симметричная сходящаяся звуковая волна. Взаимодействие нелинейно пульсирующего одиночного кавитационного пузырька с волной является сложной задачей, от решения которой зависит эффективность физических и физико-химических процессов, происходящих в однопузырьковой системе. Волновое уравнение для рассматриваемой волны в сферических координатах $p(\rho, t)$ можно представить в виде:

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho^2\frac{\partial p}{\partial\rho}\right) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 p}{\partial\rho^2} = 0.$$

Решение его выражается суммой:

$$p(\rho) = [g_1(\rho - t/c) + g_2(\rho + t/c)]/\rho, \quad (3)$$

где c – скорость звука в жидкости, ρ – сферическая координата, g_1 и g_2 – функции, которые соответствуют сходящейся и расходящейся частям сферически-симметричной волны и определяются начальными условиями, условиями на границе стенки камеры и у стенки пузырька, а также направлением движения волны.

В линейном приближении пренебрегают изменением формы падающей на пузырек звуковой волны при изменении объема пузырька. Тогда волна, падающая на кавитационный пузырек и удовлетворяющая на стенке камеры условию (2), является гармонической. Суммарное поле падающей и отраженной волн на поверхности одиночного кавитационного пузырька запишем следующим образом:

$$p_m(\rho) = \text{const}(\exp(-ikr)/r + V_0\exp(ikr)/r), \quad (4)$$

где V_0 – коэффициент отражения при линейных колебаниях пузырька радиуса r, $k = \omega/c$ – волновое число, ω – круговая частота. В гармонической волне колебательная скорость $v_m = [(i\rho_ж c\omega)^{-1}]\partial p_m/\partial\rho$, где $\rho_ж$ – плотность жидкости. На поверхности пузырька $(p_m/v_m) = -\rho_ж c\xi$, где ξ – относительный входной импеданс пузырька. Тогда

$$V_0 = \frac{ikr\xi - (ikr - \xi)}{ikr\xi + (ikr - \xi)}\exp(-2ikr). \quad (5)$$

Считая пузырек упругой безмассовой сферой, имеем

$$\xi = \frac{\chi}{-i\omega\rho_ж c} = \frac{3i}{r\omega\rho_ж c\beta}, \quad (6)$$

где χ – коэффициент упругости парогазовой смеси в пузырьке, $\beta = (\gamma p_{gv})$ – сжимаемость газа, γ – показатель адиабаты, p_{gv} – давление парогазовой смеси в пузырьке. Поэтому относительный импеданс кавитационного пузырька равен

$$\xi = ikr(\omega_0/\omega)^2, \quad (7)$$

где ω_0 – частота собственных колебаний кавитационного пузырька, которую можно определить по формуле Минаэрта [21]:

$$\omega_0(r) = (3\gamma p_{gv}/\rho_ж r^2)^{1/2}. \quad (8)$$

Подставляя ξ в формулу (5), получим

$$V_0 = \frac{ikr - [(\omega/\omega_0)^2 - 1]}{ikr + [(\omega/\omega_0)^2 - 1]}\exp(-2ikr). \quad (9)$$

При $\omega \approx \omega_0$ коэффициент отражения по модулю равен 1, и поле давления при малых колебаниях резонансного пузырька принимает вид

$$p_m(r) \approx \text{const} \times 2\exp(-2ikr)/r \approx 2p_{m0}R_к/r, \quad (10)$$

где $R_к$ – радиус однопузырьковой камеры. Таким образом, звуковое давление на поверхности резонансного кавитационного пузырька в сферическом резонаторе в линейном приближении представляет собой волну с особенностью при $r \longrightarrow 0$.

Согласно формулам (4) и (9), в линейном приближении при $\xi \ll ikr$ и при $\xi \gg ikr$ поле давления описывается функцией вида $\sin(kr)/r$ и не имеет особенности. Только когда кавитационный пузырек оказывается резонансным и $\xi \approx ikr$, сферически симметричное поле имеет особенность вида $\cos(kr)/r$ или $\exp(\pm ikr)/r$ (при $kr \ll 1$ значение $\cos kr \approx \exp(\pm ikr) \approx 1$). Поэтому поле давления, в принципе, можно приближенно представить как суперпозицию этих двух полей: поля с особенностью с весом $G(r)$ и поля без особенности с весом $(1 - G(r))$:

$$p_m(r) = p_{m0}R_к\left[(1 - G(r))\frac{\sin kr}{r} + G(r)\frac{\cos kr}{r}\right]. \quad (11)$$

Параметр $G(r)$ пока неизвестен. Его можно определить, только решая нелинейную задачу или непосредственно экспериментально. В случае малых колебаний $G \longrightarrow 1$, и получается формула (10). При нелинейных пульсациях $G(r) < 1$.

Для объяснения большого объема информации по особенностям однопузырьковых кавитационных систем нам представляется целесообразным сделать следующее предположение: *одиночный кавитационный пузырек может поглощать большую часть подводимой к нему акустической энергии в момент, когда его размер близок к резонансному (или когда собственная частота колебаний пузырька близка к частоте поля).* При этом $G \longrightarrow 1$. Формулу (11) с учетом того, что $kr \ll 1$, представим в виде

$$p_m(r) = p_{ms} + p_{m0}R_к G(r)/r, \quad (12)$$

где введено обозначение для составляющей звукового давления, не зависящей от радиуса кавитационного пузырька:

$$p_{ms} \equiv p_{m0}R_к(1 - G(r))k. \quad (13)$$

Таким образом, при однопузырьковой кавитации, в отличие от "обычной", амплитуду звукового давления можно приближенно описать суммой двух слагаемых, одно из которых является функцией отношения $(R_к/r)$. При обычных экспериментальных условиях (радиус камеры ~3 см, $\omega \sim 10^5$ с$^{-1}$) величины p_{ms} и p_{m0} оказываются одного порядка при $(1 - G) \sim 0.1$. В то же время, даже когда радиус кавитационного пузырька приближается к резонансному, второе слагаемое в выражении для звукового давления на поверхности одиночного кавитационного пузырька при $G \approx 1$ оказывается значительно больше, чем амплитуда звукового давления на поверхности камеры.

Согласно формуле (11), давления p_∞ на кавитационный пузырек со стороны жидкости при одно- и многопузырьковой кавитации различаются: при многопузырьковой

$$p_\infty = p_{изл} = p_h - p_{m0}\sin\omega t, \qquad (14)$$

а при однопузырьковой –

$$p_\infty = p_h - (p_{ms} + p_{m0}R_к G(r)/r)\sin\omega t, \qquad (15)$$

причем коэффициент поглощения G зависит от текущего радиуса кавитационного пузырька. В однопузырьковой камере звуковое давление у поверхности пузырька оказывается значительно больше, чем у стенки камеры. Это приводит не только к количественным, но и качественным отличиям параметров однопузырьковой кавитации от "обычной", многопузырьковой.

Рассмотрим движение стенки одиночного кавитационного пузырька с момента времени, когда радиус пузырька равен начальному r_0. При изотермическом расширении ($\gamma = 1$) он достигает максимального радиуса R_m и при быстром адиабатическом сжатии сжимается до минимального радиуса r_m. При рассмотрении динамики кавитационного пузырька дополнительно будем учитывать, во-первых, неидеальность газа внутри пузырька [22], и, во-вторых, то, что при сжатии пузырька по адиабатическому закону изменяется не только давление газа, но и давление насыщенных паров [23]. Ранее считалось, что суммарное давление газа и насыщенного пара и при расширении, и при адиабатическом сжатии пузырька изменяется по закону [24]:

$$p_{gv}(r) = (p_{g0} + 2\sigma/r_0)(r_0/r)^{3\gamma} + p_v, \qquad (16)$$

где p_{g0} и p_v – давления газа и насыщенного пара внутри пузырька начального радиуса r_0, σ – коэффициент поверхностного натяжения. В формуле (16) предполагается, что скорость процессов испарения и конденсации бесконечно велика. Однако в работах [25, 26] показано, что критическая скорость стенки $v_{кр}$, выше которой испарением и конденсацией можно пренебречь, при $T_\infty = 293$ K равна 6–7 м/с. В средней стадии расширения скорость стенки может достигать 4 м/с и выше. В то же время средняя скорость расширения равна $2R_{max}f$, где f – частота акустических колебаний, и при $R_{max} = 40$ мкм и $f = 26$ кГц не превышает 2 м/с. Поэтому в точке наибольшего расширения давление пара внутри него равно давлению пара при заданной температуре жидкости. *При сжатии* же кавитационного пузырька скорость его стенки значительно превышает $v_{кр}$, т.е. процессы испарения и конденсации не успевают происходить, и *пар ведет себя как идеальный газ*. Поэтому, как показано в [22, 23], формула (16) для p_{gv} приближенно справедлива только на стадии расширения кавитационного пузырька, а при его сжатии более точной является следующая формула:

$$p_{gv}(r) = \left(\left(p_{g0} + \frac{2\sigma}{r_0}\right)\left(\frac{r_0}{R_m}\right)^3 + p_v\right)\left(\frac{R_m^3}{r^3 - b_1^3}\right)^\gamma, \qquad (17)$$

где произведение в первой скобке равно давлению газа в пузырьке радиуса R_m, и мы это давление обозначим $p_{gv\,min}$. Учет неидеальности парогазовой смеси внутри кавитационного пузырька осуществляется при использовании уравнения Ван-дер-Ваальса и минимального радиуса пузырька, при котором молекулы газа и пара наиболее плотно упакованы:

$$b_1^3 \equiv 3\pi nb/4. \qquad (18)$$

Здесь b – константа Ван-дер-Ваальса, n – число молей парогазовой смеси в кавитационном пузырьке.

С учетом этих факторов, вместо уравнений Нолтинга–Непайраса [24], Кирквуда–Бете [27] и Келера [28] для описания однопузырьковой кавитации необходимо использовать соответственно следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{1}{2r^2\dot r}\frac{d}{dt}(r^3\dot r^2) = \frac{1}{\rho_ж}\Big[p_h - \Big(p_{m0}R_к(1 - G(r)) + p_{m0}R_к G(r)/r\Big)\sin\omega t + \frac{2\sigma}{r} + \frac{4\mu\dot r}{r} - p_{gv}(r)\Big] \qquad (19)$$

(где μ – динамический коэффициент вязкости, а $p_{gv}(r)$ выражается формулами (16) и (17) при растяжении и сжатии соответственно);

$$r\ddot r(1 - M) + \frac{3(1 - M/3)(\dot r)^2}{2} - (1 + M)H - M(1 - M)r\frac{\partial H}{\partial r} = 0 \qquad (20)$$

(где $M = \dot r(c_0^2 + (n-1)H)^{-1/2}$ – число Маха, c_0 – скорость звука в невозмущенной жидкости, H – энтальпия на поверхности пузырька:

$$H = \frac{L^{1/n_0}}{\alpha\rho_ж}\left\{\left[p_{gv} - \frac{2\sigma}{r} - \frac{4\mu\dot r}{r} + B\right]^\alpha - [p_h - (p_{m0}R_к(1 - G(r)) + p_{m0}R_к G(r)/r)\sin\omega t + B]^\alpha\right\},$$

здесь $\alpha = n_0/(n_0 - 1)$, а константы L, B и n_0 – коэффициенты в уравнении состояния жидкости Тэта);

$$r\ddot{r}(1 - M) + \frac{3(1 - M/3)(\dot{r})^2}{2} =$$

$$= \frac{r}{\rho_ж c}\frac{d(p_{gv} - 2\sigma/r - 4\mu\dot{r}/r)}{dt} +$$

$$+ \frac{1 + M}{\rho_ж}\left\{p_{gv} - \frac{2\sigma}{r} - \frac{4\mu\dot{r}}{r} - [p_h - (p_{m0}R_к(1 - G(r)) + \right. \quad (21)$$

$$\left. + p_{m0}R_к G(r)/r)\sin\omega(t + r/c)]\right\}.$$

Рассмотрим, какова зависимость $G(r)$. Резонансный характер поглощения звука пузырьками в настоящее время общепринят. Согласно [29], резонансные кавитационные пузырьки поглощают звук значительно сильнее, чем рассеивают. Анализ экспериментальных данных [29] показал, что эффективное сечение поглощения акустической энергии одиночного пузырька от частоты можно описать гауссовской кривой с максимумом, соответствующим резонансной частоте пузырька с полушириной распределения $\sim\omega_0/20$. Ультразвуковое свечение всплывающих одиночных кавитационных пузырьков в цилиндрическом резонаторе исследовали Саксена и Найборг [30]. Согласно результатам их экспериментов, наибольшее свечение давали пузырьки, собственная частота которых ω_0 совпадала с частотой акустического поля ω. При увеличении радиуса кавитационного пузырька вдвое интенсивность свечения уменьшалась в 1.5–3 раза, а при радиусе в 4 раза больше резонансного свечение практически отсутствовало. Согласно результатам [30], можно полагать, что полуширина распределения составляет $\sim\omega_0/2$. Будем считать, что при изменении радиуса кавитационного пузырька его резонансная частота ω_0 изменяется согласно формуле Минаэрта (8). При $\omega_0 = \omega$ величина $G(r) \approx 1$. Для согласия с экспериментами мы аппроксимируем $G(\omega/\omega_0)$ в общем виде экспонентой с максимумом при $\omega_0 = \omega$ и полушириной распределения (ω_0/β):

$$G(\omega/\omega_0) \approx 1\exp\left(-\frac{\beta|\omega - \omega_0|}{\omega_0}\right) \approx$$

$$\approx 1\exp\left(-\beta\left|\frac{r\omega}{\sqrt{3\gamma p_{gv}/\rho}} - 1\right|\right) \quad (22)$$

(давление парогазовой смеси в пузырьке p_{gv} описывается для растяжения и сжатия, соответственно, формулами (16) и (17)).

При расчете резонансного поглощения акустической энергии одиночным кавитационным пузырьком и резонансного размера пузырька по формуле Минаэрта необходимо исключить из рассмотрения пузырьки малого радиуса. Действительно, как показано Акуличевым [31], формулу (8) можно приближенно применять, только если радиус кавитационного пузырька больше толщины термодиффузионного слоя в жидкости (при $T_\infty = 20°C$ в воде он равен 11 мкм [31]).

Таким образом, уравнения динамики кавитационного пузырька для одно- и многопузырьковой кавитации существенно различаются.

1. При многопузырьковой кавитации амплитуда звукового давления на поверхности каждого пузырька равна p_{m0}, а при однопузырьковой амплитуда в фазе колебаний, когда $\omega_0 \sim \omega$ и $G \sim 1$, в $R_к/r$ раз больше и может достигать нескольких сот и даже тысяч атмосфер. Поэтому механизмы физических и химических процессов в одиночном кавитационном пузырьке оказываются существенно иными, чем в "обычном" кавитационном поле.

2. При многопузырьковой кавитации амплитуда звукового давления не зависит от радиуса кавитационного пузырька, а при однопузырьковой кавитации существует эффект дополнительного "поджатия" пузырька при его схлопывании, что приводит к значительно более сильному сжатию кавитационного пузырька.

Точное решение уравнений (19)–(21) можно получить только численными методами. На рис. 1 приведены экспериментальные и теоретические зависимости радиуса одиночного пузырька от времени, полученные Крамом с сотр. [2] (расчет по уравнению Келера–Миксиса, давление газа в пузырьке p_{gv} – по не уточненной формуле (16) и для фазы расширения, и сжатия). На рис. 2 приведены полученные нами теоретические зависимости радиуса одиночного кавитационного пузырька, коэффициента поглощения G, суммарного давления, действующего на кавитационный пузырек p_m, максимальной температуры T_{max} и скорости стенки пузырька $\dot{r}$ от времени. Расчет проводили по модифицированному уравнению РП (19) с учетом поверхностного натяжения, зависимости (16) и (17) для $p_{gv}(r)$ для фазы растяжения и сжатия одиночного кавитационного пузырька [23], а также формулы (22) для коэффициента поглощения $G(r)$ при $\beta = 2$.

Согласно рис. 2а, полученные с использованием предложенной теории зависимости радиуса одиночного кавитационного пузырька от времени хорошо описывают экспериментальные данные для фазы расширения кавитационного пузырька и особенно для фазы сжатия. Получен-

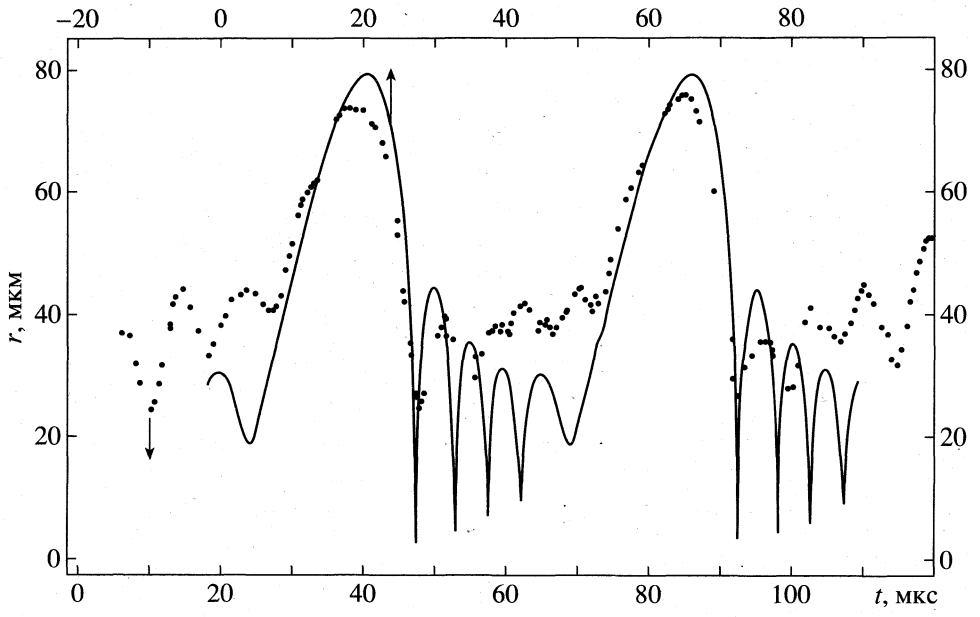


Рис. 1. Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальная (пунктир) зависимости радиуса одиночного кавитационного пузырька от времени в 21%-ном растворе глицерина при p_{m0} = 1.22 атм и частоте f = 22.3 кГц [2].

ный нами максимальный теоретический радиус $R_m \approx 86$ мкм (рис. 2а) оказался близок к экспериментальному (≈80 [2] и ~70 мкм [11]). Полученная теоретически максимальная скорость стенки одиночного кавитационного пузырька 1400 м/с (рис. 2д) оказалась близка к максимальной скорости, зарегистрированной авторами работы [11] (1300 м/с). Коэффициент поглощения достигает максимальной величины $G(r) \sim 1$ дважды за период колебаний при $\omega \sim \omega_0$ (рис. 2б). Минимальное звуковое давление (в жидкой фазе) соответствует фазе расширения пузырька, а максимальное давление – фазе максимального сжатия и достигает 360 атм (рис. 2в). Максимальная температура достигается в момент наибольшего сжатия пузырька и достигает 210000 K (рис. 2г).

На рис. 3 приведены результаты расчета зависимости $r(t)$ при коэффициенте $\beta = 20$, что соответствует, согласно формуле (22), более кратковременному действию $G(r)$ при резонансном поглощении акустической энергии. При начальном радиусе одиночного кавитационного пузырька 4.5 мкм зависимость $r(t)$ полностью совпадает с экспериментальными результатами [3]. Для сравнения на рис. 3а и 3б представлены теоретические зависимости $r(t)$ и $\dot{r}(t)$, полученные на основании расчетов по не уточненному уравнению РП (пунктирные линии) для тех же условий, что и в работе [3], а также по уравнению (19) (сплошные линии). При расчете дифференциального уравнения РП, а также резонансного поглощения одиночным пузырьком энергии акустического поля по формуле (22) исключались резонансные пузырьки менее 15 мкм. Кривые $r(t)$ совпадают с высокой точностью, однако ход $r(t)$ по предложенному уравнению (19) осуществляется с гораздо большей скоростью. Особенно наглядна зависимость скорости от радиуса кавитационного пузырька $\dot{r}(r)$: согласно предложенной модели, на кавитационный пузырек воздействует кратковременный импульс давления ~100 атм вследствие резонансного поглощения акустической энергии кавитационным пузырьком. Даже столь кратковременнного ударного действия достаточно для получения 9000 м/с (рис. 3б) и, в принципе, создания ударных волн (при расчете процессов со столь высокими скоростями, естественно, необходимо учитывать сжимаемость жидкости).

В заключение для сравнения приведем в качестве примера аналитический расчет *максимально достижимых* параметров в пузырьке при его сжатии при тех же условиях, что были рассмотрены выше, если считать, что $G = 0$. Тогда пузырек отражает всю подведенную к нему энергию, и звуковое давление в жидкости на поверхности пузырька $p_{ms} = p_{m0}R_к\sin(kr)/r$ примем равным 1.3 атм. Расчет давления в пузырьке будем производить в фазе растяжения по формуле (16), а в фазе сжатия – по более точной формуле (17) (а не по (16), как считают обычно). Пренебрегая изменением звукового давления за время сжатия пузырька, вязкостью, поверхностным натяжением и сжимаемостью жидкости, а также теплопередачей, что заведомо завышает максимальные параметры в пузырьке, можно проинтегрировать модифицированное уравнение РП (уравнение (19)) при $G = 0$. Тогда для скорости стенки кавитационного пу-

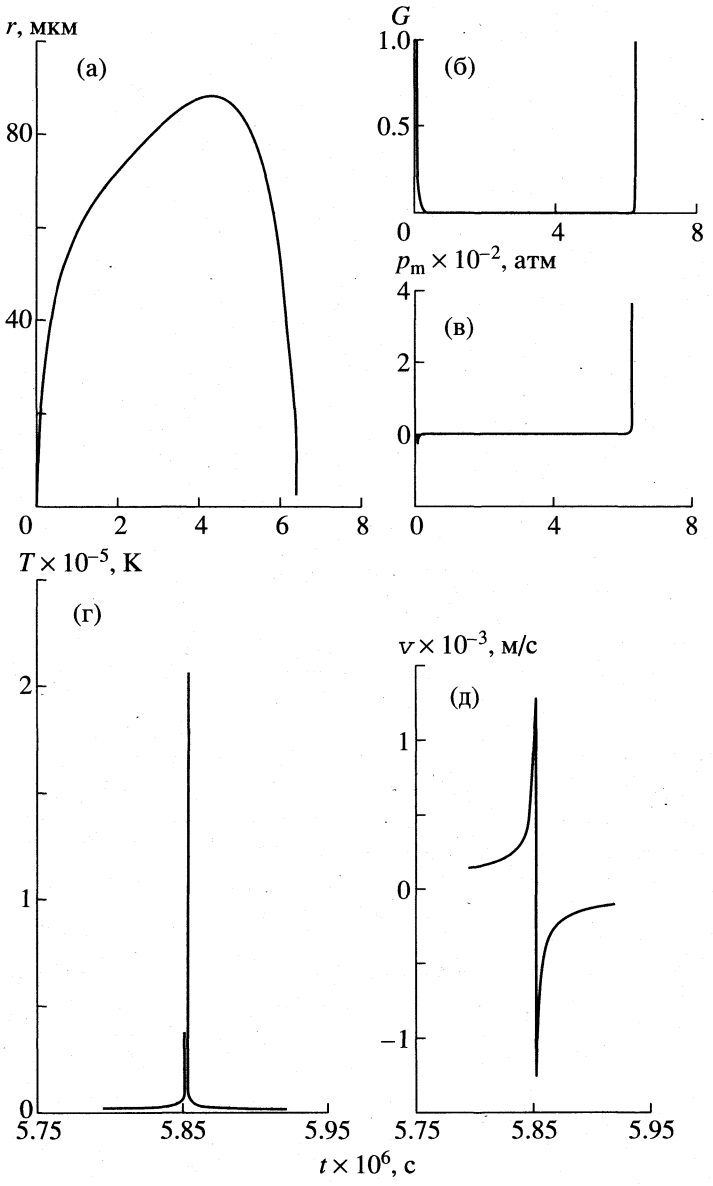


Рис. 2. Теоретические зависимости параметров одиночного кавитационного пузырька в воде при $p_h = p_{m0} = 1$ атм, $r_0 = 2$ мкм, $f = 26$ кГц, $R_к = 2.9$ см, $\gamma = 4/3$, $T_\infty = 300$ K, $p_v = 0.025$ атм (а – радиуса, б – коэффициента отражения (формула (22)), в – суммарного звукового давления, г – температуры внутри пузырька, д – скорости стенки пузырька) от времени в фазе расширения и сжатия. Использовали уравнение (19) для одиночного кавитационного пузырька, уравнение (22) – для коэффициента поглощения, давление в пузырьке рассчитывали по формулам (16) и (17).

зырька при его сжатии получим следующее выражение:

$$\dot{r}^2 = \frac{2(p_h + \langle p_{ms} \rangle)}{3\rho_ж}\left[\left(\frac{R_m}{r}\right)^3 - 1\right] - \frac{2(p_{g\,min} + p_v)}{3(\gamma - 1)\rho_ж}\left(\frac{R_m}{r}\right)^3\left[\left(\frac{R_m^3}{r^3 - b_1^3}\right)^{\gamma - 1} - 1\right], \quad (23)$$

где $\langle p_{ms} \rangle$ – среднее за время сжатия одиночного кавитационного пузырька звуковое давление. Как видно из рис. 1, пузырек начинает сжиматься, когда звуковое давление ~0, а в момент наибольшего сжатия не превосходит 0.3 атм. Поэтому, заведомо завышая результат, примем $\langle p_{ms} \rangle = 0.3$ атм.

Минимальный радиус кавитационного пузырька получим, приравнивая скорость его стенки нулю:

$$r_m = (b_1^3 + R_m^3 / A^{1/(\gamma - 1)})^{1/3}, \quad (24)$$

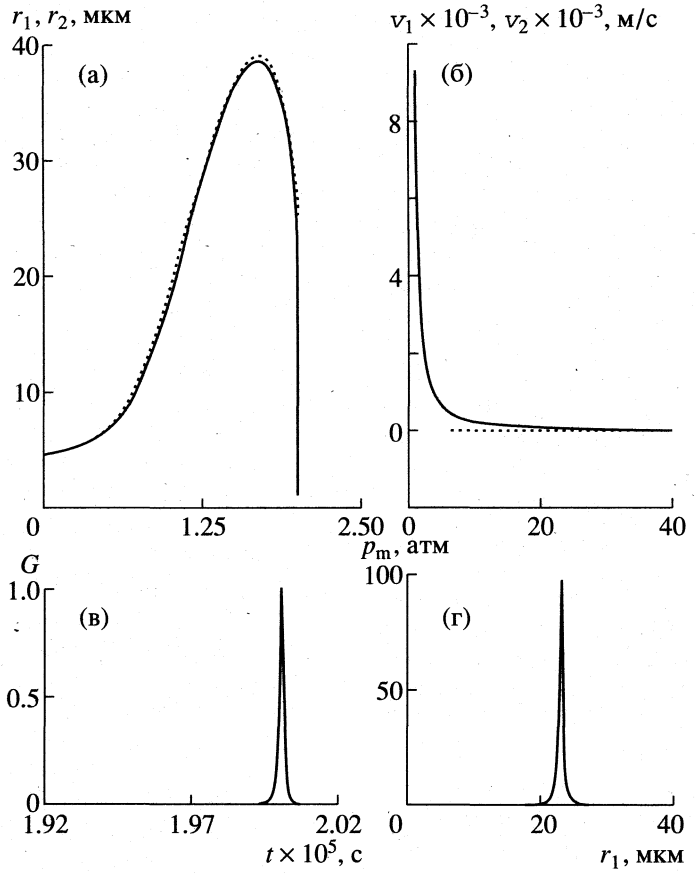


Рис. 3. Теоретические зависимости параметров одиночного кавитационного пузырька в воде при p_h = 1 атм, p_{m0} = = (1.325/π) атм, r_0 = 4.5 мкм, f = 26 кГц, $R_к$ = 2.9 см, γ = 4/3, T_∞ = 300 K, p_v = 0.025 атм (а – радиуса пузырька от времени, б – скорости от радиуса пузырька, в – коэффициента поглощения от времени, г – максимального звукового давления от радиуса пузырька). Пунктирные линии – расчет по уравнению РП [3], сплошная линия – расчет по уравнению (19) для одиночного кавитационного пузырька, уравнению (22) для коэффициента поглощения; давление в пузырьке рассчитывали по формулам (16) и (17).

где величина A характеризует интенсивность звукового поля:

$$A = 1 + \frac{p_h + \langle p_{ms} \rangle}{(p_{g\,min} + p_v)}(\gamma - 1) \approx \frac{p_h + \langle p_{ms} \rangle}{3(p_{g\,min} + p_v)}. \quad (25)$$

При T_∞ = 293 K, p_h = 1 атм, $\langle p_{ms} \rangle$ = 0.3 атм и p_v = = 0.025 атм получим $A \leq 17.3$. Максимально достижимая температура в пузырьке равна

$$T_{max} = T_\infty \left(\frac{R_m^3}{r_m^3 - b_1^3} \right)^{\gamma - 1} = AT_\infty \quad (26)$$

и в пузырьке без газа при звуковом давлении 1.3 атм не может превысить 5070 K, что соответствует результатам расчетов [2] и всем экспериментальным данным для многопузырьковой кавитации.

Учет только теплопроводности занижает T_{max} в ≥2 раз [32]. Заметим, что учет давления газа внутри пузырька радиуса R_m (оно может быть больше p_v) значительно занижает T_{max}. При дополнительном учете сжимаемости жидкости, вязкости и т.д. величина T_{max} должна быть не более 2000 K.

Максимальная скорость стенки пузырька при звуковых давлениях ~1 атм оказывается меньше скорости звука $c_г$ в газовой фазе в начальный момент времени, и тем более скорости звука в пузырьке при его сжатии (так как $c_г \sim T^{1/2} \sim r^{-3(\gamma-1)}$ и при $\gamma = 4/3 c_г \sim r^{-1/2}$). Действительно, согласно (23), получим

$$(\dot{r})^2_{max} \approx \frac{2(p_{g\,min} + p_v)}{3\rho_ж}(3A/4)^4. \quad (27)$$

Таким образом, максимально возможная скорость стенки пузырька (т.е. при $p_{g\,min}$ = 0), при p_{ms} = 0.3 атм равна 217 м/с. Учет только теплопроводности занижает максимальную скорость стенки пузырька в ≥2 раза [32]. Дополнительный учет вязкости, неидеальности парогазовой смеси и т.д.

приводит к тому, что *максимальная скорость стенки пузырька при p_m = 1.3 атм не превосходит 100 м/с*. Это недостаточно для возникновения ударных волн внутри кавитационного пузырька. Экспериментально зарегистрирована максимальная скорость стенки одиночного кавитационного пузырька ~1300 м/с [3] (скорость звука в воде 1500 м/с, и сжимаемость жидкости в этих условиях значительна и существенно занижает максимальную скорость, температуру и т.д.), что невозможно объяснить с помощью используемых уравнений динамики кавитации (например, с помощью уравнения (19), которое к тому же не учитывает сжимаемость жидкости). Поэтому при звуковом давлении 1.3 атм *невозможно получить ударные волны*, а, следовательно, и температуры выше 2000 K внутри кавитационного пузырька.

Из приведенного примера видно, что температуры в однопузырьковой системе по имеющимся уравнениям динамики кавитации оказываются *на 2(!) порядка ниже необходимых для объяснения экспериментальных данных для однопузырьковой СЛ*. В то же время полученные результаты хорошо описывают экспериментальные данные по многопузырьковой кавитации.

Таким образом, с помощью предлагаемой теоретической модели можно объяснить многие экспериментальные результаты исследования однопузырьковых систем, в том числе максимальную скорость стенки пузырька 1300 м/с и температуру ~10^5 K внутри одиночного кавитационного пузырька в момент его наибольшего сжатия. Предложенная модель показывает, что при рассмотрении однопузырьковой кавитации необходимо учитывать факторы, которые при обычной кавитации играют малую роль: неполное поглощение кавитационным пузырьком подводимой к нему акустической энергии, негармоничность падающей волны, зависимость коэффициента поглощения звуковой энергии от радиуса пузырька и др. Кроме того, несмотря на быстрое сжатие, "схлопывание" кавитационного пузырька в однопузырьковой системе нельзя считать адиабатическим, поскольку уже при ~50–100 кK становится существенным влияние нелинейной теплопроводности.

Авторы благодарят М.А. Миронова за обсуждение работы и ряд полезных советов.

Работа поддержана грантом Коперникус (контракт ERB IC15-CT98-0808).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gaitan D.F., Crum L.A.* // J. Acoust Soc. Amer. 1990. Suppl. 1. V. 87. P. 141.
2. *Gaitan D.F., Crum L.A., Roy R.A.* // Ibid. 1992. V. 91. P. 3166.
3. *Barber B.P., Putterman S.J.* // Nature. 1991. V. 352. P. 31.
4. *Hiller R., Putterman S.J., Barber B.P.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 1182.
5. *Hiller R., Weninger K., Putterman S.J., Barber B.P.* // Sciences. 1994. V. 266. P. 248.
6. *Crum L.* // Ultrasonics World Congress. Berlin, 1995. V. 1. P. 63.
7. *Flint E.B., Suslick K.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 6987.
8. *Weninger K., Hiller R., Barber B.P. et al.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 1495.
9. *Suslick K.S., Flint E.B.* // Nature. 1987. V. 330. P. 554.
10. *Gompf B., Gunte R., Nick G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1405.
11. *Barber B.P., Hiller R.A., Lofstedt R. et al.* // Phys. Reports. 1997. V. 281. P. 65.
12. *Lohse D., Brenner M.P., Dupont T.F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1359.
13. *Wu C.C., Roberts P.H.* // Ibid. 1993. V. 70. P. 3424.
14. *Сиротюк М.Г.* // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 197–202.
15. *Vogan P.W., Leeman S.* // Acustica. 1970. V. 59. P. 1722.
16. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon and Breach, 1995. P. 543.
17. *Гривнин Ю.А., Зубрилов А.С., Зубрилов С.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 927.
18. *Lauterborn W., Ohl C.-D.* // Ultrasonics Sonochemistry. 1997. V. 4. P. 65.
19. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 287 с.
20. *Margulis M.A.* // Ultrasonics World Congress. Berlin, 1995. V. 2. P. 639.
21. *Minnaert M.* // Phil. Mag. 1933. V. 16. P. 235.
22. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. В печати.
23. *Маргулис М.А., Максименко Н.А.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. С. 656.
24. *Noltingk B.E., Neppiras E.A.* // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 674.
25. *Флинн Г.* // Физическая акустика. М.: Мир, 1967. Т. 1. С. 7.
26. *Plesset M.S.* Bubble dynamics. Cavitation in Real Fluids. N.Y., 1965.
27. *Акуличев В.А.* // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 137.
28. *Keller J.B., Miksis M.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1980. V. 68. P. 628.
29. *Гаврилов Л.Р.* // Физические основы ультразвуковой технологии / Под ред. Розенберга Л.Д. М.: Наука, 1970. С. 393.
30. *Saksena T.K., Nyborg W.L.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1722.
31. *Акуличев В.А.* Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях. М.: Наука, 1978. С. 216.
32. *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 875.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 3, с. 575–576

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия "Журнала физической химии" принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – "Электрохимия", "Кинетика и катализ", "Журнал структурной химии", "Высокомолекулярные соединения", "Коллоидный журнал" и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел "Краткие сообщения", не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку. Желательно выделить одного из авторов (с указанием его паспортных данных) для начисления на его имя всего гонорара (заявление об этом должно быть подписано всеми авторами).

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Текст статьи печатается без помарок и вставок на белой бумаге обязательно на непортативной машинке (или на компьютере) через два интервала на одной стороне листа стандартного формата, с полями 4 см с левой стороны. На странице не более 28–30 строк по 60–65 знаков в строке. В тексте нельзя допускать рукописные вставки и вклейки.

В начале статьи после заголовка, фамилий авторов и названия института печатается аннотация (не более 150 слов).

Каждая таблица должна быть напечатана на отдельной странице. Подписи под рисунками, а также список литературы печатается на отдельной странице. Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. В тексте ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Ссылки должны быть пронумерованы строго по порядку упоминания в тексте.

Страницы рукописей должны иметь единую нумерацию, включая таблицы, подписи под рисунками и список литературы.

Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или кальке тушью. На рисунке должно быть минимальное количество словесных обозначений, все пояснения следует вносить в подрисуночные подписи. В подписях под рисунками не допускается воспроизведение небуквенных и не цифровых знаков, например кружков, трёугольников и т.д., использованных на рисунке. Фотографии размером не более 6 × 6 см принимаются в четырех экземплярах только на глянцевой бумаге, на обороте указывается "верх", "низ" и масштаб. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На полях каждого рисунка должны быть поставлены фамилия первого автора и номер рисунка.

Химические и математические формулы и символы в тексте должны быть вписаны четко и ясно от руки. Следует избегать громоздких математических обозначений, применяя, например дробные показатели степени вместо корней, а также exp – для экспоненциальной зависимости. Занумерованные формулы обязательно выключаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которых имеются ссылки. Подстрочные и надстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом дугами снизу и сверху: $R^{(n)}$, $r_{(n)}$.

Греческие буквы необходимо подчеркивать красным карандашом, векторные величины – синим (без стрелки над буквой), буквы латинского рукописного шрифта – желтым и отмечать на полях (например, $\mathcal{H}$ рукоп.), на поля необходимо выносить также математические знаки (например, <, ^, ∅).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные) и строчные буквы латинского и греческого алфавитов, имеющие сходные начертания (C, c; K, k; P, p; O, o; S, s; U, u; V, v и т.д.) буквы I(i) и J(j), букву I и римскую I, а также арабскую цифру 1 и римскую I, | (вертикальная черта), 1 и штрих в индексах, l (латинское эль) и e. Прописные буквы подчеркивают карандашом двумя черточками снизу ($\underline{\underline{C}}$), а строчные – сверху ($\overline{\overline{c}}$).

Математические символы типа sin, sh, Re, lim, inf, lg, min, exp, нуль, а также химические элементы необходимо отмечать квадратной скобкой снизу (например, $\underline{\lg}\, l = \underline{0}$, $\underline{Fe}$).

В случае направления автору статьи для изменений в соответствии с рецензией сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию при условии, если она возвращается в редакцию не позднее чем через три месяца.

В связи с изданием журнала на английском языке авторы должны дублировать на языке оригинала фамилии авторов и названия монографий в списке литературы, а также фамилии иностранных ученых, упоминаемых в тексте статьи (на отдельной странице).

Корректура должна быть подписана авторами и **срочно** возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе.

Редакция высылает автору бесплатно 5 отдельных оттисков статьи.

СХЕМА ПОСТРОЕНИЯ СТАТЬИ ДЛЯ ЖУРНАЛА

УДК (в левом углу)

Заглавие статьи

Авторы (И. О. Фамилия)

Институт

Поступила в редакцию

Аннотация статьи

Содержание статьи

Подписи к рисункам (на отдельной странице)

Список литературы (на отдельной странице)

Если авторы работают в различных учреждениях, просьба поставить одинаковый значок около фамилии автора и соответствующего института.

Все величины, приведенные в статье, должны быть выражены в СИ.

Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания):

КНИГИ

Петров Н.И., Лифшиц К.Л. Заглавие (обязательно полное). 4-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1962. С. 222.

Быков В.М. Назв. книги. М.: Медгиз, 1954. С. 48.

Физическая химия / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Наука, 1970. С. 170–175.

ДИССЕРТАЦИИ

Петров К.М. Назв. диссертации: Автореф. дис. … канд. хим. наук. М.: Ин-т, 1962. 49 с.

Иванов Л.С. Назв. диссертации: Дис. … докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т, 1967. 190 с.

СТАТЬИ

Реутов Н.К., Кан Т.В. // Назв. журнала (сокращенное, без кавычек). 1987. Т. 61. № 3. С. 834.

Если авторов более четырех, то указываются три и др. (et al.).

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

Симонов Ю.М., Суворов Н.В. Название: А. с. 163514 СССР // Б. И. 1986. № 16. С. 44.

ДЕПОНИРОВАНИЕ

Иванов А.И. Адсорбция водорода на платиновых металлах. М., 1984. 24 с. – Деп. в ВИНИТИ 27.09.84, № 18391.